

ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ  
В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Терехов С.В.

#  
#

С.В. ТЕРЕХОВ

# ЯВЛЕНИЯ И ПРОЦЕССЫ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Донецк  
2022

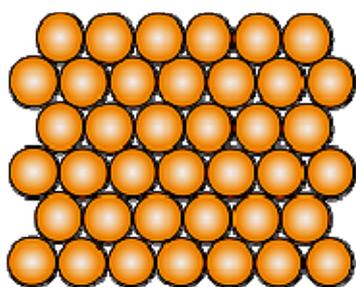
*С.В. Терехов*



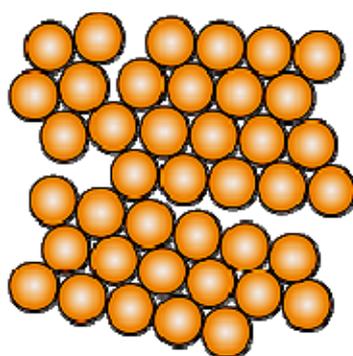
*Лента с аморфной структурой*

# *Явления и процессы в аморфных сплавах*

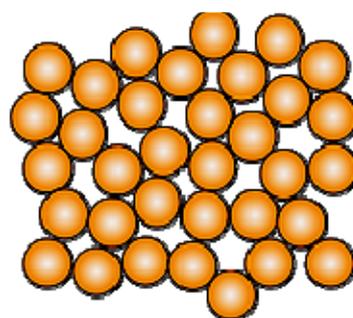
*Кристалл*



*Поликристалл*



*Аморфный сплав*



*Донецк-2022*

УДК 536.423.4; 539.213.32; 620.22(075); 669.018

Т35

ББК 22.37; 30.3я7

**Терехов С.В. Явления и процессы в аморфных сплавах.** – Донецк: ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», 2022. – 171 с.

**Terekhov S.V. Phenomena and processes in amorphous alloys.** – Donetsk: State Institution "Donetsk Institute of Physics and Technology named after A.A. Galkina", 2022. – 171 p.

Монография состоит из статей автора, посвященных теории аморфных сплавов и опубликованных, в основном, в журнале “Физика и техника высоких давлений” (ФТВД). Исследованы вопросы, связанные с: зародышеобразованием; формированием межфазной границы и ее свойствами; термическими изменениями металлических стекол; фазовыми переходами в аморфных сплавах; моно- и мультитстадийностью процесса кристаллизации.

Монография предназначена для специалистов в области физики конденсированного состояния, аспирантов, преподавателей и физиков-теоретиков.

**Рецензенты:** д. ф.-м. н., проф. *В.В. Румянцев*  
д. ф.-м. н., проф. *В.В. Малашенко*

© Терехов С.В., 2022

© ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», 2022

## Содержание

	Стр.
<b>Введение</b> .....	7
<b>Глава 1. Зародыши кристаллов и межфазная граница</b> .....	11
<i>Статья 1. СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША И ЕГО ГРАНИЦЫ</i> .....	11
1.1. Введение.....	11
1.2. Тепловое изменение нанокристаллита со сферической симметрией.....	13
1.3. Характеристики межфазной границы.....	15
1.4. Адсорбционная оболочка и послойный рост зародыша..	16
1.5. Решеточная модель межфазной границы.....	19
1.6. Фрактальная природа межфазной поверхности .....	21
1.7. Заключение .....	23
<i>Статья 2. СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ГРАНИЦЫ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ</i> .....	25
2.1. Введение.....	25
2.2. Изотропная поверхность раздела фаз.....	26
2.3. Неизотропная упругая граница $q$ -компонентной системы .....	28
2.4. Поверхностное натяжение и критическая температура..	30
2.5. Заключение.....	32
<b>Глава 2. Размытый фазовый переход в металлических стеклах</b> .....	35
<i>Статья 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СПЕКЛЕ <math>Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6</math></i> .....	35
3.1. Введение.....	36
3.2. Температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы. ....	37
3.3. Заключение.....	41
<i>Статья 4. «ФАЗА ПУСТОТЫ» И РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД</i> .....	43
4.1. Введение.....	43
4.2. Связь модели идеальных фаз [13] с теоретическим по-	

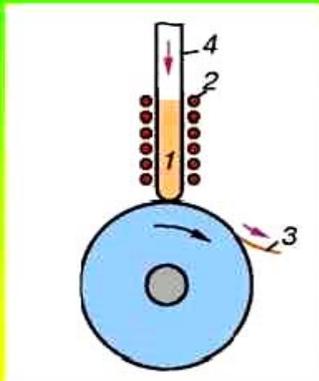
строением КДМЯ (Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами).	44
4.3. Влияние «фазы пустоты» на упорядочение аморфной матрицы.....	46
4.4. Заключение.....	51
Статья 5. РАЗМЫПТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ : ПЕРМОДИНАМИКА ФАЗ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	53
5.1. Введение.....	53
5.2. Полная энергия Гиббса системы и энергия различия фаз	55
5.3. Объемная доля кристаллической фазы и параметры модели .....	56
5.4. Кинетика процесса кристаллизации.....	59
5.5. Рост сферического зародыша.....	62
5.6. Заключение.....	65
Статья 6. ПЕРМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЕКОЯ.....	68
6.1. Введение.....	69
6.2. Влияние температуры на параметры и характеристики аморфных сплавов.....	70
6.3. Заключение.....	79
Статья 7. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ РАЗМЫПТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ.....	82
<b>Глава 3. Критический размер наносферы зародыша.....</b>	<b>89</b>
Статья 8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПОЛМЕНА.....	89
8.1. Введение.....	89
8.2. Энергии упорядочения и адсорбции.....	91
8.3. Критический размер наносферы зародыша.....	94
8.4. Скорость кристаллизации аморфного сплава.....	96
8.5. Виды кристаллизации неупорядоченной среды.....	98
8.6. Заключение .....	100
Статья 9. СОПУПСЛВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ «РАЗМЫПТОМ» ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ.....	102
9.1. Введение.....	103
9.2. Протiwодействие аморфной матрицы росту сферического зародыша .....	105
9.3. Размерный эффект и пороговый радиус сферического зародыша.....	108

9.4. Влияние свободного объема на эволюцию аморфного сплава.....	111
9.5. Заключение.....	116
<b>Глава 4. Термическая устойчивость аморфных сплавов. ....</b>	<b>119</b>
<i>Статья 10. ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ.....</i>	
10.1. Введение.....	119
10.2. Описание аморфной среды в приближении среднего поля	121
10.3. «Диффузионная» спинодаль (спинодаль упорядочения)	123
10.4. Заключение.....	125
<i>Статья 11. ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. II. СУБРЕГУЛЯРНАЯ СОВОКУПНОСТЬ ФАЗ.....</i>	
11.1. Введение.....	128
11.2. Коэффициент эффективной диффузии (коэффициент упорядочения).....	129
11.3. Субрегулярное смешение фаз.....	130
11.4. Заключение.....	134
<b>Глава 5. «Диффузия» порядка. Сегрегация примесей.....</b>	<b>137</b>
<i>Статья 12. КИНЕТИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ ОТРАЖИТЕЛЬНЫХ ДИФФУЗИИ.....</i>	
12.1. Введение.....	137
12.2. Кинетическая область линейных законов: модель Фика-Онзагера.....	138
12.3. Нелинейная неравновесная термодинамика: модель Де Донде-Бахаревои. Вероятностная трактовка фазовых состояний локальных областей.....	142
12.4. «Диффузия» фаз как марковский процесс: модель Фоккера-Планка.....	145
12.5. Кинетико-динамическая модель процесса упорядочения. «Волны» кристаллизации.....	149
12.6. Заключение.....	150
<i>Статья 13. СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША. I. ФРАКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИРОДА И УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНИЦЫ.....</i>	
13.1. Введение.....	153
13.2. Модель жестких посадочных мест.....	155

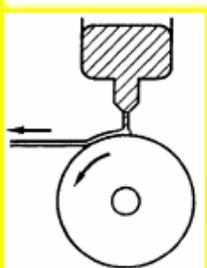
13.3. Фрактальная энергия адатома. Устойчивость границы.....	158
13.4. Заключение.....	161
Статья 14. СЕТРЕТАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША. II. ВЫТЭСНЕНИЕ ПРИМЕСИ С МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	
14.1. Кинетика вытеснения примеси с границы.....	164
14.2. Термодинамические условия вытеснения примеси.....	168
14.3. Заключение.....	170

### Исследовательская схема спиннингования

**Получение сплава  
закалкой из жидкого состояния (спиннингованием)**



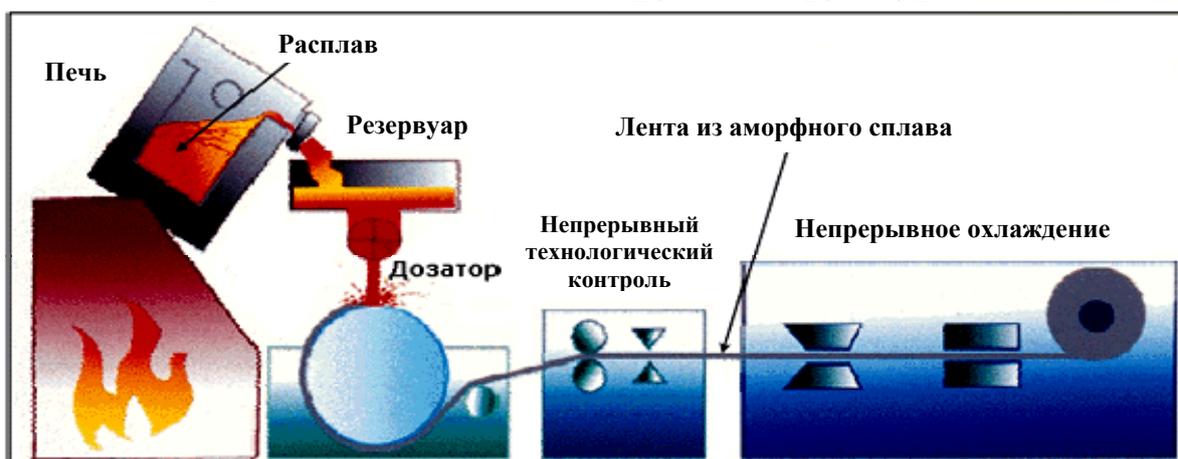
Одновалковая схема: 1 – расплав; 2 – нагревательное устройство (индукционная печь); 3 – лента аморфного сплава; 4 – кварцевая трубка



Двухвалковая схема спиннингования



### Производство лент с аморфной структурой





# Введение

Аморфные сплавы (металлические стекла) представляют собой гомогенный, неупорядоченный, пересыщенный твердый раствор с атомной структурой переохлажденной жидкости. Металлические стекла не содержат включения избыточной фазы и локальные области с различающимся химическим составом, т.е. отсутствуют ликвация и сегрегация примесных атомов, а также дальний порядок в расположении атомов (трансляционная симметрия). Из-за этого они лишены специфических дефектов кристаллических тел таких, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойники и дефекты упаковки. Эти особенности приводят к тому, что аморфные сплавы обладают совершенно новыми уникальными физическими и механическими свойствами в отличие от традиционных кристаллических структур.

Вне зависимости от состава аморфные сплавы имеют высокие прочностные свойства (большое упругое удлинение, меньший упругий модуль в сравнении с кристаллическими аналогами, формуемость в состоянии переохлажденной жидкости), удельное электросопротивление, повышенную стойкость к воздействию облучения и биосовместимость. Химические компоненты металлических стекол могут формировать требуемые для практических целей функциональные характеристики: гистерезисные магнитные свойства магнито-мягких аморфных материалов, высокая прочность и коррозионная стойкость, инварные и элинварные свойства, особое поведение в электрическом поле. Эти свойства определяют области применения аморфных сплавов в: микроэлектронике (микроэлектромеханические системы), оборонной промышленности (бронебойные снаряды, детали брони), спорте (разнообразный инвентарь), медицине (хирургическое оборудование, импланты) и т.д. Основными факторами, которые определяют практическую ценность и существенную эффективность применения аморфных сплавов, являются:

- аморфные сплавы характеризуются более высокой служебной функциональностью, чем материалы традиционного направления;
- металлические стекла, изготовленные из менее дорогих и широко доступных элементов, экономически более выгодны, чем кристаллические сплавы;
- технология получения аморфных сплавов, напр., методом спиннингования (сверхбыстрая закалка струи жидкого расплава) относится к материало- и энер-

госберегающим технологиям, замещает традиционный многоступенчатый, трудоемкий и энергозатратный способ получения конечного продукта.

Следовательно, разработка новых и совершенствование ранее полученных аморфных сплавов, расширение их ассортимента и улучшение свойств определяет дальнейшее развитие целого ряда ключевых отраслей современной промышленности.

Самым распространенным промышленным методом получения аморфных сплавов является метод закалки расплава на поверхности быстровращающегося металлического диска (метод спиннингования струи расплава). Он обеспечивает высокую скорость охлаждения жидкого металла (порядка  $10^6$  К/с), что вызывает полную остановку процесса кристаллизации и сохраняет металлическую ленту в аморфном состоянии. Переход жидкого расплава в твердую стеклообразную фазу происходит в соответствии с практически линейным законом изменения энтропии, энтальпии и удельного объема системы с уменьшением температуры. Достижение расплавом температуры стеклования сопровождается появлением изломов на указанных зависимостях. Это означает, что в окрестности этой температуры скачком изменяются теплоемкость и тепловой коэффициент линейного расширения, а теплопроводность системы достигает максимума. Таким образом, стеклообразование можно рассматривать как фазовый переход второго рода. Это связано со сверхбыстрым охлаждением жидкого расплава, который сохраняет почти ту же структуру в твердом состоянии.

Согласно кинетическому подходу практически любой чистый металл с малым количеством примеси второго компонента можно перевести в аморфное состояние, но для этого требуется очень большая скорость охлаждения жидкого металла (вплоть до  $10^{13}$  К/с). Роль второго компонента сводится к предотвращению спонтанной кристаллизации и стабилизации аморфного состояния. Увеличение содержания легирующего элемента вызывает рост температуры стеклования и ее сближение с температурой кристаллизации. Экспериментально установленным фактом\* является влияние разности размеров атомов и их валентностей на взаимодействие компонентов сплава. Сильные взаимодействия разноименных частиц приводят к образованию стабильных интерметаллидов, диаграммы состояния которых при низких температурах характеризуются наличием эвтектики. Для легко аморфизирующихся систем типа металл-металл, такие стехиометрические интерметаллиды зачастую представляются фазами Франка-Каспера ( $\sigma$ -фазы и фазы Лавеса), а для систем типа металл-металлоид – цементитными фазами.

---

\*Аморфные металлические сплавы: Пер. с англ. / Под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия. 1987. 584 с.

---

В настоящее время не существует единого подхода к пониманию механизма аморфизации, а также к оценке способности той или иной системы к сохранению неупорядоченного состояния при спиннинговании жидкого расплава\*. На формирование метастабильного, термодинамически неравновесного состояния вещества оказывают влияние взаимосвязанные между собой условия получения и свойства аморфных сплавов, определяемые совокупностью сложно контролируемых факторов. К основным из них относятся химический состав, термодинамические и кинетические параметры процесса получения металлического стекла. Аморфное состояние также тесно связано с методом получения сплава, оно может изменяться в зависимости от дальнейшей механической обработки. Отметим, что поиск легко аморфизирующихся сплавов идет по пути усложнения химического состава на основе многокомпонентных систем. В настоящее время наиболее изученными сплавами являются системы переходных металлов (железо, кобальт, никель) с металлоидами (углерод, бор, кремний, фосфор). Исследования сплавов типа металл-металл привели к получению металлических стекол при скоростях охлаждения  $\sim 100$  К/с, напр., цирконий-медь с двумя и более легирующими элементами. В частности, для сплава  $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$  были получены ленты с критической толщиной аморфного слоя 75 мкм\*\*.

Образование метастабильного аморфного состояния происходит под влиянием кинетических факторов. К ним относятся такие технологические параметры, как скорость и условия охлаждения расплава, термовременная обработка расплава, кристаллическая структура исходной заготовки, наличие неметаллических включений и растворенных газов. В связи с высокой диффузионной подвижностью атомов вязкость переохлажденных металлических расплавов практически не зависит от температуры. Этот эффект наблюдается в неупорядоченных металлах ввиду слабой связи между атомами и их способностью к быстрому перемещению. Поэтому в жидких металлах межатомное взаимодействие с понижением температуры остается слабым, и по этой причине технологические параметры играют ведущую роль при формировании аморфного состояния. Основным параметром является скорость охлаждения, при больших значениях которой не происходит зарождения кристаллов и жидкое состояние сохраняется вплоть до температуры стеклования, при которой расплав превращается в стекло, при этом динамическая вязкость увеличивается до значения  $10^{13}$  Па·с.

---

\*Щерецкий А.А., Шумихин В.С., Сергиенко Р.А. Физико-химические аспекты получения аморфных металлических сплавов при низких скоростях охлаждения // Процессы литья. 2003. № 4. С. 62-70.

\*\*Inoue A. Stabilization and high strain-rate super plasticity of metallic super cooled liquid // Materials Science and Engineering. A. 1999. V. 267. № 2. P. 171-183.

---

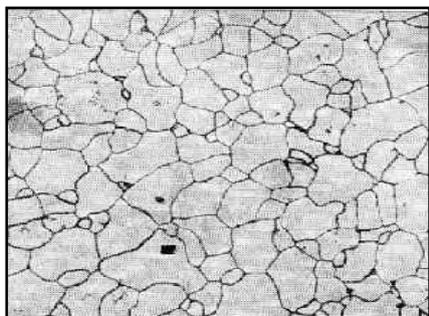
Принципиально существуют три основные группы факторов, определяющих образование металлических стекол\*:

- особенности диаграмм состояния, необходимых для определения состава равновесных фаз и выбора температуры нагрева под закалку для получения сплавов в аморфном состоянии;
- целесообразно использовать «метастабильную диаграмму для определения концентрационных интервалов существования аморфных, аморфно-кристаллических фаз и пересыщенных твердых растворов, а также для определения температуры перехода сплавов в аморфное состояние» \*\*;
- физико-химические свойства компонентов\*;
- особенности образующихся фаз\*.

В настоящее время отсутствует признанная теория, которая однозначно объясняет взаимосвязь комплекса физико-химических свойств металлических систем с их склонностью к образованию аморфной фазы. Также исследуются:

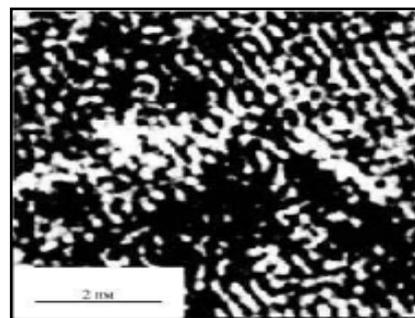
- количественные составы расплавов, необходимые для обеспечения основных технологических и эксплуатационных свойств полуфабрикатов из аморфных металлических материалов;
  - разновидности кристаллизационных процессов;
  - зарождение и рост новых фаз в аморфном материале;
  - сопутствующие явления при «размытых» фазовых переходах;
  - кинетика атомарной перестройки стекол, –
- а также другие явления и процессы.

В связи с большой практической значимостью аморфных металлов изложенный ниже материал может заинтересовать не только физиков, исследующих методы получения и физико-механические свойства металлических стекол, но и технологов промышленного производства, производящего полуфабрикаты из аморфных металлов.



*Техническое железо Fe*

*Микроструктура*



*Аморфный сплав Fe<sub>74</sub>B<sub>26</sub>*

---

\*Полк Д.Е., Гиссен Б.К. Металлические стекла: Пер. с англ. М.: Металлургия. 1984. С. 12-39.

\*\*Аморфные металлические материалы. М.: Наука. 1984. 158 с.

---



# Глава 1. Зародыши кристаллов и межфазная граница

## Статья 1. СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША И ЕГО ГРАНИЦЫ

Т.Н. Мельник, С.В. Терехов, В.И. Ткач, В.М. Юрченко

*Исследованы свойства сферического зародыша кристаллической фазы и его окрестности. Установлен вид функций, определяющих рост кристаллита и температурное изменение его поверхностного натяжения. Найдены соотношения, связывающие между собой объемную долю кристаллической фазы и ее производную по температуре с радиусом зародыша и его производной по температуре в точке стеклования. Показаны различия влияния поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ на границу между фазами. Введена в теорию новая характеристика для описания процессов упорядочения-хаотизации частиц на поверхности. Проанализировано строение окрестности сферического зародыша и описан процесс послойного роста кристаллита при положительном и отрицательном значении энергии смешения адатомов. В рамках модели «решеточного газа» установлена связь адсорбции с давлением в системе, указано на фрактальную природу границы.*

### 1.1 Введение

Изменение механического состояния материи можно представить в виде совокупности локального, градиентного и вихревого движений [1; 2, с. 25], осуществляемых физическими объектами на кинетическом и динамическом уровнях. Кинетический уровень отображается законами сохранения физической величины при нулевом значении ее производства (или утилизации) в выделенной области, в противном случае происходит локальное накопление (расход) вещества. Динамический уровень описывается уравнениями деформационного, поступательного или вращательного движения частиц, образующих объект исследования.

Любой поток (тепловой, концентрационный и т.п.), возникающий в среде пространства, вызывает появление завихренности. Вращательные движения компонентов системы могут приводить к структурам различного вида [2-4], в

частности, к сферическим вихрям Хилла [2, с. 138; 4, с. 521] и Хикса [2, с. 141]. Отличительной чертой вихря Хилла является нулевое значение составляющей скорости частицы по нормали к сферической поверхности при нетривиальности остальных проекций скорости. Следовательно, некоторая область вещества отделяется от материнской фазы сферической поверхностью.

При больших скоростях охлаждения жидкого аморфизирующегося расплава переход в состояние металлического стекла вызывает образование в твердом сплаве закалочных центров [5] или запускает начальную стадию зародышеобразования [6,7]. Эти структуры наблюдают в виде наносфер, что может быть связано с замораживанием вихрей Хилла и Хикса при резком охлаждении жидкого расплава.

Механическое равновесие наносфер с окружающей средой описывается уравнением Лапласа (см., напр., [8, с. 32]; [9, с. 13])

$$\gamma = \frac{1}{2} rP, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $r$  – радиус сферы,  $P = P_1 - P_2$  – разность давлений в соприкасающихся фазах. Радиус сферического кристаллита зависит от давления  $P$  и температуры  $T$ , а в нестационарном случае – и от времени  $t$ . Изменение поверхностного натяжения сферической границы связано с непостоянством температуры и химического потенциала поверхностных частиц. В работе [10] дифференциал поверхностного натяжения задаётся формулой

$$d\gamma(T, \mu) = jdT - Gd\mu, \quad (2)$$

здесь  $j$  – термодинамическая информация, приходящаяся на единицу поверхности,  $G$  – адсорбция,  $\mu$  – химический потенциал компонента системы.

Согласно [11] объем аморфной матрицы вычисляется по формуле

$$V(T, q) = V(T_x)[1 + \alpha(T, q)(T - T_x(q))], \quad (3)$$

где  $V(T_x)$  – объем сплава при температуре стеклования  $T_x$ ,  $\alpha(T, q)$  – коэффициент теплового расширения сплава, зависящий от температуры  $T$  и скорости нагрева  $q$ . Он вычисляется по соотношению

$$\alpha(T, q) = \alpha_1 x(T, q) + \alpha_2 (1 - x(T, q)), \quad (4)$$

здесь  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2$ ) – коэффициенты теплового расширения кристаллитов (фаза 1) и аморфной матрицы (фаза 2),  $x(T, q)$  – объемная доля закристаллизовавшегося вещества, вычисляемая по формулам [12,13]

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

$$a(q) = -2 \cdot T_x(q) \cdot u(T_x),$$

$u(T_x) = (dx/dT)|_{T=T_x}$  – максимальная скорость кристаллизации. Отметим, что формулы (3) и (4) описывают относительное изменение объема сплава и его фаз (см. ниже (5)) при стекловании.

Формулы (1)-(4) и другие термодинамические соотношения позволяют установить ряд новых связей между характеристиками кристаллических наносфер и компонентов системы, что и является целью данной работы.

## 1.2 Тепловое изменение нанокристаллита со сферической симметрией

Рассмотрим кристаллизацию в металлическом стекле при постоянных значениях скорости нагрева  $q$  и давлении  $P$ . Установившийся режим роста сферических зародышей характеризуется неизменностью их числа  $N_{cr}$ , т.е. скорость зарождения новых центров кристаллизации крайне мала. Кроме того, выделение скрытой теплоты кристаллизации при «размытом» фазовом переходе первого рода вызывает тепловое расширение объекта исследования.

Используя формулы (3) и (4), можно записать, что объем, приходящийся на один нанокристаллит, с учетом теплового расширения сплава равен

$$v_1(T, q) = x(T, q) \frac{V(T, q)}{N_{cr}} = x(T, q)v(T_x)[1 + \alpha(T, q)(T - T_x(q))]. \quad (5)$$

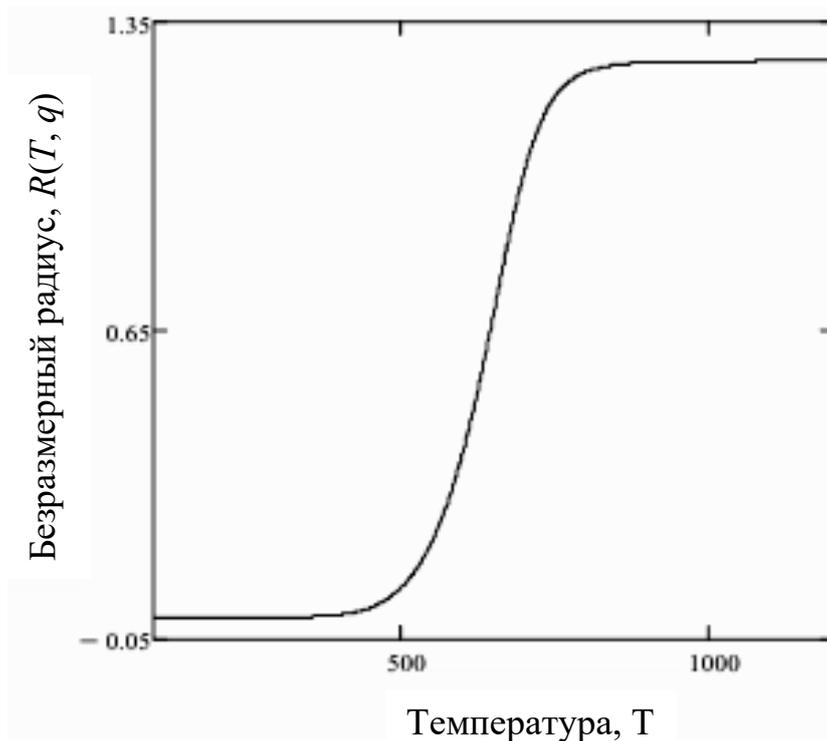
С геометрической точки зрения объем сферы задается формулой

$$v_1(T, q) = \frac{4}{3}\pi r^3(T, q). \quad (6)$$

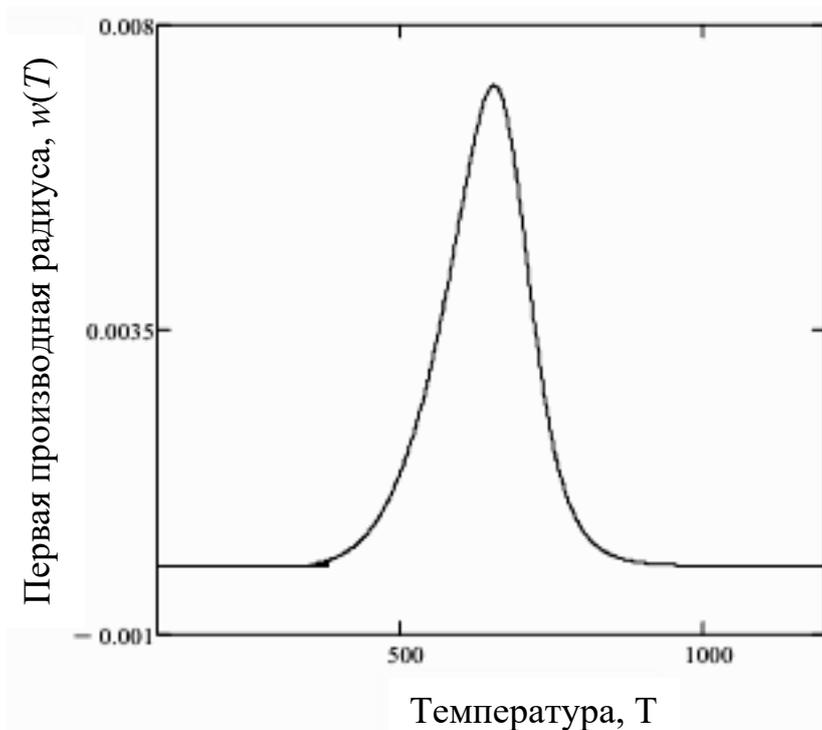
Приравнивая (5) к (6) получаем с использованием (1)

$$\frac{x(T, q)}{x(T_x)} [1 + \alpha(T, q)(T - T_x(q))] = R^3(T, q) = \left( \frac{\gamma(\mu, T)}{\gamma(T_x)} \right)^3. \quad (7)$$

здесь  $R(T, q) = r(T, q)/r(T_x)$ ,  $r(T_x) = \sqrt[3]{\frac{3x(T_x)v(T_x)}{4\pi}}$  и  $\gamma(T_x) = r(T_x)P/2$  – радиус зародыша и поверхностное натяжение его границы при температуре стеклования соответственно. На рис. 1 показан график безразмерной функции  $R(T, q)$  для модельного аморфного сплава ( $T_x = 697.5$ ;  $u(T_x) = 0.008$ ;  $\alpha_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_2 = 3.571 \cdot 10^{-5}$ ) при скорости нагрева образца  $q = 10$  К/мин. Рис. 1 отображает двумерное зародышеобразование, когда на растущей грани кристалла образуется островок из адсорбированных частиц. Первая производная по температуре от безразмерного радиуса показана на рис. 2.



**Рис. 1.** Температурное изменение безразмерного радиуса  $R(T, q)$  сферического зародыша кристалла в модельном аморфном сплаве



**Рис. 2.** Первая производная от безразмерного радиуса зародыша кристалла  $w(T)$  по температуре в имитационном металлическом стекле

Изменение размеров кристаллита при росте температуры описывается производными от (5) и (6)

$$\frac{r^3(T_x)}{x(T_x)} \left\{ \frac{dx}{dT} [1 + \alpha(T - T_x)] + x \left[ \alpha + \frac{d\alpha}{dT} (T - T_x) \right] \right\} = 3r^2 \frac{dr}{dT} = 3r^2 w. \quad (8)$$

При температуре  $T_x$  равенство (8) приводит к соотношению

$$\frac{r(T_x)}{3x(T_x)} \left[ \frac{dx}{dT} \Big|_{T=T_x} + x(T_x) \alpha(T_x) \right] = w(T_x). \quad (9)$$

Отметим, что величина  $u(T_x)/w(T_x) = 1.498$ . Учет выражения (1) для поверхностного натяжения преобразовывает (9) к виду

$$\frac{w(T_x)P}{2} = \frac{d\gamma}{dT} \Big|_{T=T_x}. \quad (10)$$

Из (7)-(10) видно, что тепловое изменение размера нанокристаллита и поверхностного натяжения его границы определяются как температурой системы, так и кинетической характеристикой – объемной долей закристаллизовавшегося вещества  $x(T, q)$ . Величины (9) и (10) определяют максимальные значения указанных производных.

### 1.3 Характеристики межфазной границы

Рост сферического зародыша сопровождается не только изменением его размеров, но и поверхностного натяжения межфазной границы, а также ее состава за счет подвижности границы, адсорбции, сегрегации и т.д. Бесконечно малое изменение поверхностного натяжения по (1) и (2) равно

$$d\gamma = \frac{1}{2}(Pdr + rdP) = jdT - \Gamma d\mu, \quad (11)$$

при этом дифференциал радиуса наносферы задается равенством

$$dr = \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial r}{\partial P} \right)_T dP. \quad (12)$$

Найдем из (11) выражение для дифференциала химического потенциала частиц на поверхности раздела фаз

$$d\mu = \frac{-d\gamma + idT}{\Gamma} = -\frac{1}{2\Gamma} \left( r + P \frac{\partial r}{\partial P} \right) dP + \left( i - \frac{P}{2\Gamma} \frac{\partial r}{\partial T} \right) dT = \omega dP - s dT, \quad (13)$$

где  $i = j/\Gamma$ ,

$$\omega = -\frac{1}{2\Gamma} \left( r + P \frac{\partial r}{\partial P} \right) \quad (14)$$

– средний объем, приходящийся на одну частицу межфазной поверхности, а

$$-s = i - \frac{P}{2\Gamma} \frac{\partial r}{\partial T} \quad (15)$$

– ее вклад в энтропию границы.

В силу положительности величины (14) частная производная  $\partial r/\partial P$  будет принимать разные значения для поверхностно-активных (ПАВ,  $\Gamma > 0$  [8]) и поверхностно-инактивных (ПИВ,  $\Gamma < 0$  [8]) веществ

$$\begin{cases} \frac{\partial r}{\partial P} < -\frac{r}{P}, \Gamma > 0 \\ \frac{\partial r}{\partial P} > -\frac{r}{P}, \Gamma < 0 \end{cases}. \quad (16)$$

Независимость радиуса растущего зародыша от давления по (14) возможна только для ПИВ, которые повышают поверхностное натяжение.

Из (15) следует, что характеристика

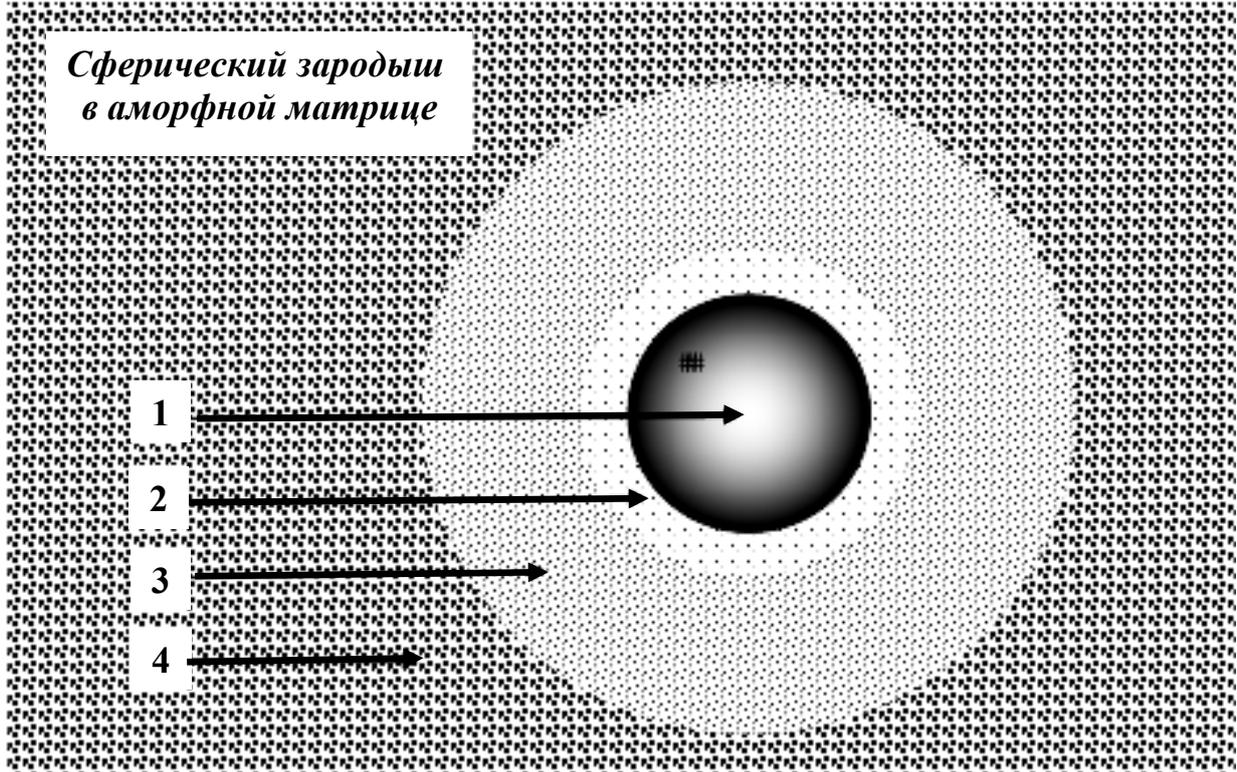
$$i + s = \frac{P}{2\Gamma} \frac{\partial r}{\partial T}. \quad (17)$$

При обращении суммы (17) в нуль граница находится в динамическом равновесии, а при равенстве правой части константе – достигает стационарного состояния. При отрицательности правой части (ПИВ) происходит хаотизация частиц на границе, а при положительности (ПАВ) – их упорядочение.

#### 1.4 Адсорбционная оболочка и послыйный рост зародыша

Окрестность сферического зародыша кристаллической фазы состоит из адсорбционной оболочки, диффузионной зоны и материнской матрицы. Рост зародыша определяется свойствами кристаллической фазы, поверхности раздела фаз, энергетикой присоединения ростового вещества, особенностями тепло- и массопереноса в диффузионной зоне и аморфной матрице. Частицы из материнской фазы переходят в диффузионную зону, которая является питательной средой для адсорбционной оболочки, окружающей кристаллический анклав (рис. 3). Из области адсорбции частицы (адатомы) осаждаются на границу зародыша с выделением скрытой теплоты фазового перехода, которая отводится в окружающую среду.

Метастабильное состояние металлического стекла ограничено границами абсолютной (сплав неустойчив по отношению к бесконечно малым флуктуациям параметров состояния) и относительной (конечные флуктуации параметров состояния вызывают неустойчивость системы) устойчивости по отношению к внешним изменениям. Это приводит к «размытости» фазового перехода, скачкообразному росту зародыша (рис. 1) и непрерывному выделению скрытой теплоты в указанном интервале. Тепло способствует перераспределению частиц по скоростям, в результате чего «быстрые» частицы с направлением движения в сторону границы зародыша могут двигаться по баллистическим траекториям.



**Рис. 3.** Области вокруг сферического зародыша (1) кристаллической фазы: 2 – адсорбционная оболочка; 3 – диффузионная зона; 4 – аморфный сплав

Этот процесс приводит к обеднению адсорбционной оболочки адатомами, подвод которых из диффузионной зоны осуществляется довольно медленно. Поэтому рост зародыша лимитируется диффузией.

Разобъем сферическую поверхность зародыша на  $N$  посадочных мест, из которых на  $N_1$  местах со средней площадью  $s_1$ , занимаемой одной частицей, расположены адатомы. Остальные  $N_0 = N - N_1$  мест являются вакантными, одна пустая ячейка характеризуется средней площадью  $s_0$ . Тогда выполняются равенства

$$\begin{cases} N_1 + N_0 = N \\ s_1 N_1 + s_0 N_0 = S \end{cases} \quad (18)$$

где  $S = 4\pi r^2$  – площадь сферической поверхности. Используя (18) и равенства из [10]

$$\Gamma_1 = c\Gamma_s; \Gamma_0 = (1-c)\Gamma_s, \quad (19)$$

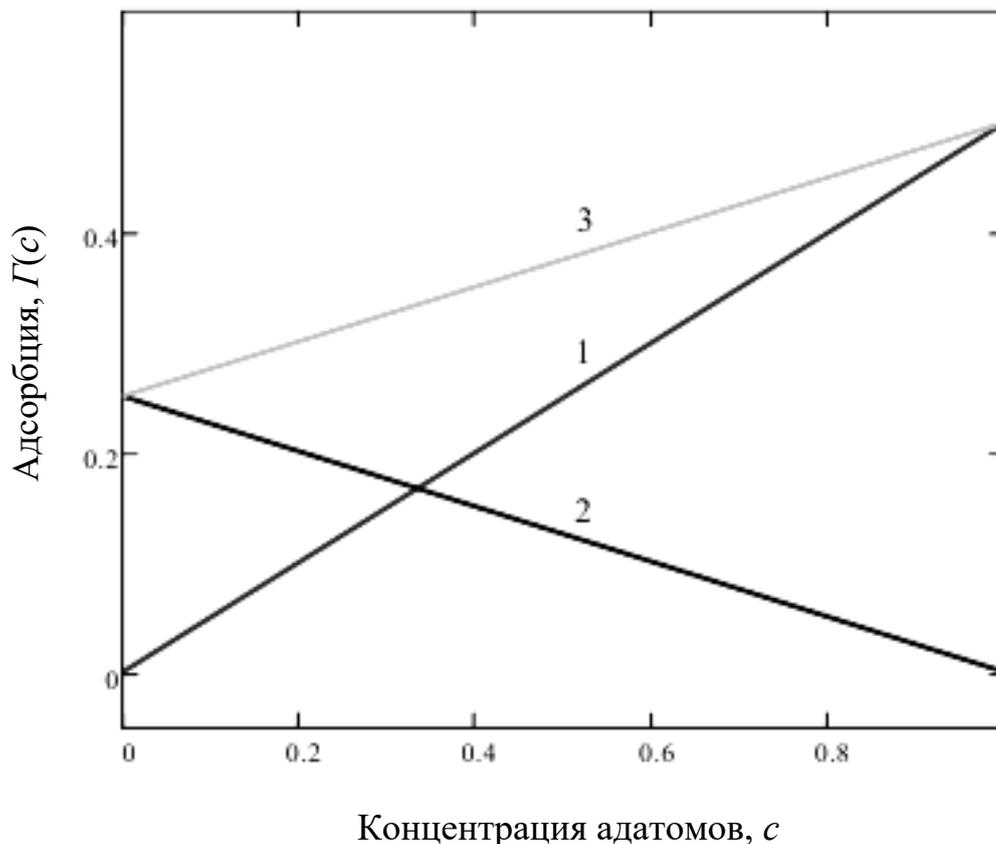
(здесь  $\Gamma_1 = N_1/S$ ;  $\Gamma_0 = N_0/S$ ;  $\Gamma_s = N/S$ ;  $c = N_1/N$ ;  $1-c = N_0/N$ ), найдем адсорбцию поверхности раздела фаз

$$\Gamma_s(c) = \frac{1}{s_1 c + s_0 (1-c)}; \Gamma_s(0) = \frac{1}{s_0}, \Gamma_s(1) = \frac{1}{s_1}, \quad (20)$$

число осаждающихся частиц и их адсорбцию

$$N_1 = \frac{Sc}{s_1c + s_0(1-c)}, \quad \Gamma_1(c) = \frac{c}{s_1c + s_0(1-c)} = \Gamma_s(1) \frac{Kc}{1 + (K-1)c}, \quad K = \frac{s_1}{s_0}. \quad (21)$$

Формулы (21) описывает изотерму Ленгмюра (рис. 4). Из (21) видно, что при малой концентрации адатомов ( $c \ll 1$ ) их число на границе невелико, т.е. нарастаю-



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции Ленгмюра: 1 — адсорбция частиц; 2 — десорбция атомов; 3 — суммарная адсорбция

щий кристаллический слой представляет собой или агломерат (островок; при положительной энергии смешения адатомов, когда каждый из них стремится окружить себя подобными соседями), или при отрицательности энергии смешения частиц они хаотически располагаются по сфере. При концентрации адатомов, близкой к единице, адсорбционный слой практически покрывает всю сферу зародыша, после заполнения которого начинается рост нового слоя. В обоих случаях наблюдается поверхностная диффузия частиц, которые стремятся присоединиться к островку или занять энергетически более выгодное положение. Таким образом, несмотря на знак энергии смешения адатомов, кристаллический зародыш увеличивается в размерах по механизму послойного роста.

Формулы системы равенств позволяют выразить числа, задающие количества пустых мест (кавитонов [14]) и всех ячеек на поверхности через площадь границы и число адатомов

$$N_0 = \frac{S - s_1 N_1}{s_0}, \quad N = \frac{S + (s_0 - s_1) N_1}{s_0}. \quad (22)$$

Применение (22) позволяет легко получить выражение для концентрации частиц, адсорбированных на межфазной поверхности,

$$c = \frac{s_0 \Gamma_1}{1 + (s_0 - s_1) \Gamma_1}. \quad (23)$$

### 1.5. Решеточная модель межфазной границы

На формирование разделяющей фазы поверхности затрачиваются избыток внутренней энергии  $\Delta U$  контактирующих структурно-агрегатных систем и выделяющееся при фазовом переходе первого рода тепло  $\Delta Q$ . Первая величина описывает создание геометрической поверхности с поверхностным натяжением на бесконечности  $\gamma_\infty$ , а второе – хаотический тепловой барьер между фазами. Поэтому в рамках «решеточной» модели [15-17] указанные избытки определим формулами, приняв энергию кавитонов нулевой,

$$\Delta U = \gamma_\infty S + \varepsilon_1 N_1, \quad \Delta Q = \sigma \Delta T, \quad \Delta T = T - T_{cr}, \quad (24)$$

где  $\varepsilon_1$  – энергия частиц границы,  $\sigma$  – энтропия смешения частиц и кавитонов,  $T_{cr}$  – температура кристаллизации. Свободная энергия границы равна

$$F_S = \Delta U - \sigma \Delta T. \quad (25)$$

Пусть энергия связанного адатома  $\varepsilon_1$  линейно зависит только от концентрации кавитонов  $c_0$

$$\varepsilon_1 = -W_{10} c_0 / 2 = -W_{10} (1 - c) / 2 \quad (27)$$

(здесь  $W_{10} > 0$  – энергия смешения адатомов и кавитонов; другими словами – энергия ненасыщенных связей частиц), а энтропия смешения [15] –

$$\sigma = -k_B N [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad (28)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана. Следовательно, свободная энергия равна

$$F_S = \gamma_\infty S + f_S N, \quad (29)$$

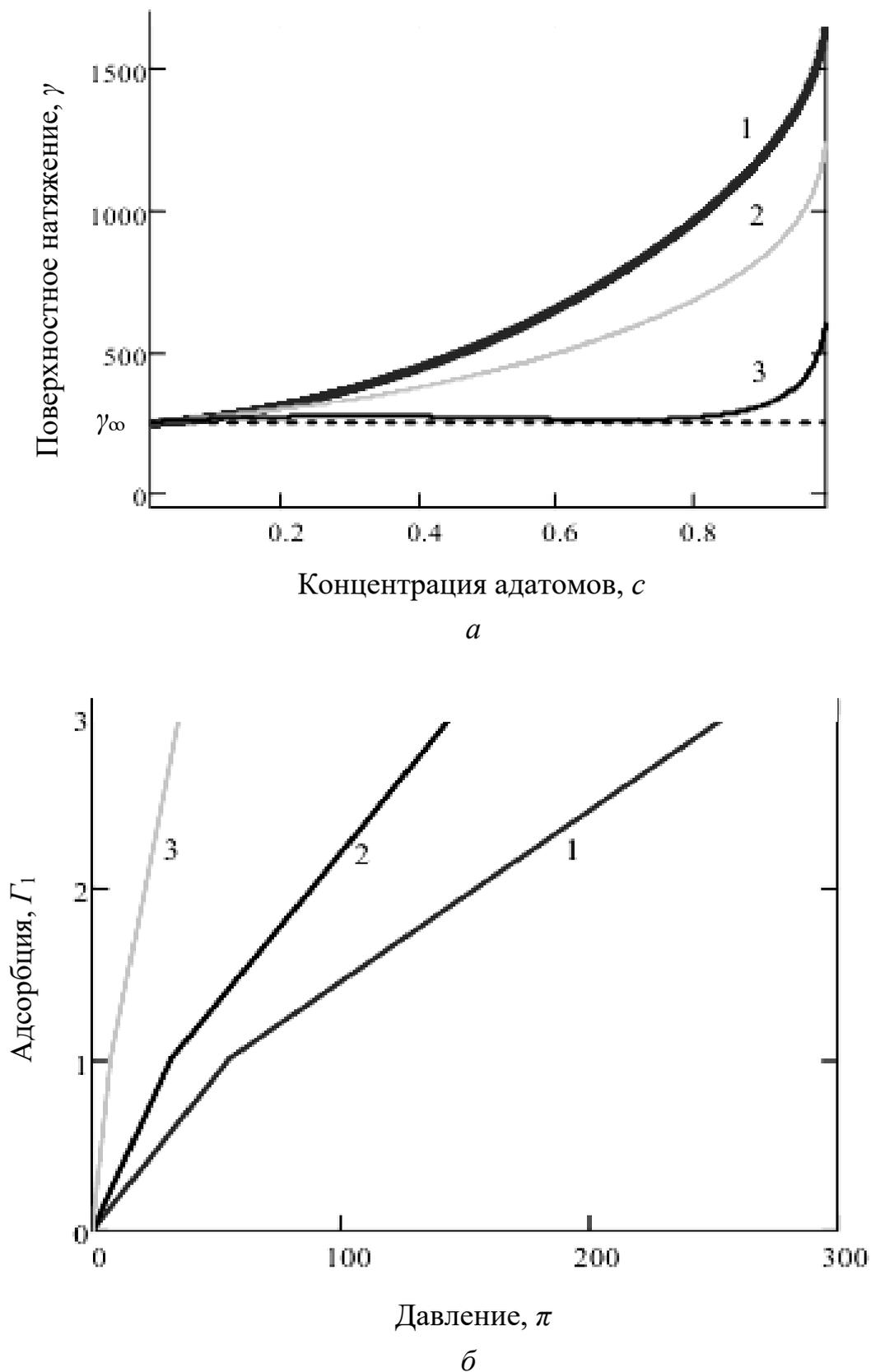
здесь

$$f_S = -\frac{1}{2} W_{10} c (1 - c) + \Delta \theta [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)], \quad \Delta \theta = k_B \Delta T. \quad (30)$$

Поверхностное натяжение  $\gamma$  определяется по формуле

$$\gamma = \left( \frac{\partial F_S}{\partial S} \right)_{N_1, T} = \gamma_\infty - \frac{W_{10}}{2s_0} c^2 + \frac{\Delta \theta}{s_0} \ln(1 - c), \quad (31)$$

график которой показан на рис. 5, а. Рисунок демонстрирует описание решеточной моделью поведения ПИВ вне зависимости от величины энергии смешения в интервале параметра  $B = 0.5W_{10}/s_0$  не более 350 ( $\gamma_\infty = 250$ ;  $\Delta \theta/s_0 = -150$ ;  $s_0 = 0.5$ ;



**Рис. 5.** Зависимость поверхностного натяжения границы  $\gamma$  от концентрации частиц  $c$  (а, параметр  $B$ : 1 – (–750); 2 – (–300); 3 – 350) и адсорбции частиц  $\Gamma_1$  от приведенного давления  $\pi$  в «решеточной» модели (б, параметр  $G$ : 1 – (–350); 2 – (–200); 3 – (–50))

Применение формул (1) и (23) дает функциональную зависимость приведенного  $s_1 = 0.25$ ). При температуре кристаллизации  $T_{cr}$  этот параметр не превышает нулевого значения.

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{W_{10}}{2s_0}c^2 + \frac{\Delta\theta}{s_0}\ln(1-c). \quad (32)$$

давления от адсорбции частиц (рис. 5, б)

$$\pi = \frac{P}{P_r} = E - Gc^2 + \ln(1-c), \quad (33)$$

где величина  $P_r = \frac{2\Delta\theta}{s_0r}$ ,  $E = \frac{\gamma_{\infty}s_0}{\Delta\theta}$ ,  $G = \frac{W_{10}}{2\Delta\theta}$ .

## 1.6 Фрактальная природа межфазной поверхности

Зачастую внешнее и внутреннее строение реальных объектов существенно отличается от правил геометрии Евклида. Природные системы создаются из подобных и масштабированных эталонов, что приводит к реализации фрактальной геометрии [18, 19]. Поэтому представление о межфазной границе (особенно на наноскопическом уровне изучения) как об атомарно-гладкой поверхности слишком идеализированно. Его следует заменить на алгоритм образования шероховатой  $d$ -мерной структуры ( $d$  отличается от 2, но близка к этой величине), построенной из фрактальных частей. Кроме того, осаждение частиц на границу (адсорбция) и их уход с межфазной поверхности (десорбция адатомов эквивалентна адсорбции кавитонов) фрактализируют энергетический «ландшафт» границы. Это связано с тем, что внутренняя энергия возникающего слоя кристаллической фазы структурируется ненасыщенными межчастичными связями, подвижностью адатомов по поверхности и другими причинами.

Выберем в качестве эталона энергию из расчета на одну частицу, которую определим формулой

$$\varepsilon_1 = Q_{11}(\Gamma_1)^{\psi-1}/2, \quad (34)$$

где  $Q_{11}$  – энергетический параметр взаимодействия частиц, осажденных на границу (нижние индексы указывают на то, что рассматривается взаимодействие адатомов только между собой; множитель  $1/2$  в (24) учитывает возможность обмена частиц местами). Форма показателя степени адсорбции, который является действительным числом, выбрано в специальном виде с целью упрощения записи получаемых соотношений.

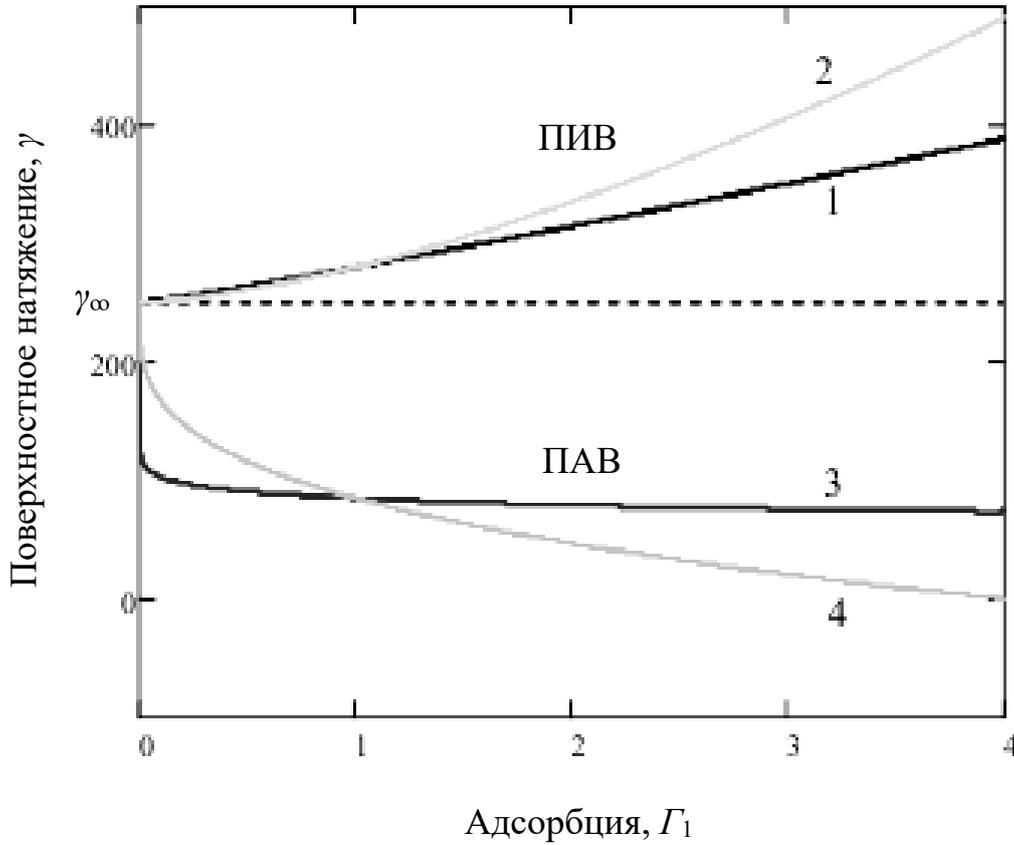
Свободная энергия (25) нового слоя кристаллической фазы

$$F_S = \gamma_{\infty}S + \varepsilon_1N_1 + \Delta\theta \left[ N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right]. \quad (35)$$

Используя формулы (21) и (22), вычислим поверхностное натяжение (31) (рис. 6)

$$\gamma = \left( \frac{\partial F_s}{\partial S} \right)_{N_1, T} = \gamma_\infty - \frac{Q_{11}(\psi - 1)}{2} \Gamma_1^\psi + \frac{\Delta\theta}{s_0} \ln \left( \frac{1 - s_1 \Gamma_1}{1 + (s_0 - s_1) \Gamma_1} \right). \quad (36)$$

Из рис. 6 видно, что при значении параметра  $L = \frac{Q_{11}(\psi - 1)}{2} > 0$  и показателе степени  $\psi < 1$  кривые описывают ПАВ, а при  $L = \frac{Q_{11}(\psi - 1)}{2} < 0$  и  $\psi > 1$  – ПИВ (параметры  $\gamma_\infty = 250$  и  $M = \frac{\Delta\theta}{s_0} = -0.1$ ).



**Рис. 6.** Зависимость поверхностного натяжения границы  $\gamma$  от адсорбции частиц  $\Gamma_1$  при значениях параметров:  $L = -30$ ;  $\psi$  1 – 1.1; 2 – 1.5;  $L = 165$ ;  $\psi$  3 – 0.05; 4 – 0.3

Равенства (1) и (6) позволяют установить связь давления с адсорбцией частиц (уравнение изотермы адсорбции)

$$P = P_r \left[ E - H \Gamma_1^\psi + \ln \left( \frac{1 - s_1 \Gamma_1}{1 + (s_0 - s_1) \Gamma_1} \right) \right], \quad (37)$$

где коэффициенты  $P_r = \frac{2\Delta\theta}{s_0 r}$ ,  $H = \frac{Q_{11} s_0}{2\Delta\theta}$ .

## 1.7 Заключение

Зарождение центров кристаллизации определяется предысторией получения аморфного сплава. Геометрическая форма растущего зародыша связана с энергетическим «ландшафтом» его границы и наличием необходимых компонентов в его окрестности. Стадии роста можно разбить на быструю, когда частицы осаждаются вследствие физической адсорбции, и медленную, когда адатомы диффундируют из материнской фазы в адсорбционную оболочку. Взаимодействие частиц на межфазной границе определяет ее поверхностное натяжение и другие характеристики. Снижение поверхностного натяжения происходит при формировании границы раздела фаз поверхностно-активными веществами, а его увеличение – поверхностно-инактивными компонентами. Для совместного описания поведения этих веществ наиболее подходящим является подход на базе фрактальной геометрии.

1. С.В. Терехов, Механика для теоретиков, ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина», Донецк (2020).
2. С.В. Алексеенко, П.А. Куйбин, В.Л. Окулов, Введение в теорию концентрированных вихрей, Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск (2003).
3. Г. Гельмгольц, Основы вихревой теории, Институт компьютерных исследований, Москва-Ижевск (2002).
4. Л.М. Милн-Томсон, Теоретическая гидродинамика, Мир, Москва (1964).
5. J.Q. Wang, H.W. Zhang, X.J. Gao, K. Lu, F. Sommer, E.J. Mittemeijer, Materials Science and Engineering A **375–377**, 980 (2004).
6. T. Watanabe, M. Scott, Journal of materials science **15**, 1131 (1980).
7. D.G. Morris, Scripta metallurgica **16**, 585 (1982).
8. В.Н. Захарченко, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
9. М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудникова, Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2011).
10. Т.Н. Мельник, С.В. Терехов, В.М. Юрченко, ФТВД **31**, 1, 28 (2021).
11. С.В. Терехов, ФТВД **30**, 1, 5 (2020).
12. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
13. С.В. Терехов, ФММ **121**, 7, 731 (2020).
14. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
15. Н.А. Смирнова, Решеточные модели жидкостей и растворов, В кн.: Физическая химия. Современные проблемы (ежегодник), с. 6, Химия, Москва (1984).
16. Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко, Решеточный газ, Наукова думка, Киев (1981).
17. С.В. Терехов, ФТВД **15**, 3, 47 (2005).

18. Б. Мандельброт, Фрактальная геометрия природы. Институт компьютерных исследований, Москва (2002).

19. С.В. Терехов, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).

2021 г.

*T.N. Melnik, S.V. Terekhov, V.I. Tkatch, V.M. Yurchenko*

## PROPERTIES OF A SPHERICAL EMBRYO AND ITS BOUNDARIES

*The properties of a spherical crystal phase embryo and its surroundings are investigated. The type of functions that determine the growth of the crystallite and the temperature change in its surface tension is determined. The relations connecting the volume fraction of the crystal phase and its temperature derivative with the radius of the embryo and its temperature derivative at the glass transition point are found. The differences in the effect of surfactants and surfactants on the phase boundary are shown. A new characteristic for describing the processes of ordering-the randomization of particles on the surface-is introduced into the theory. The structure of the neighborhood of a spherical embryo is analyzed and the process of layer-by-layer growth of a crystallite at positive and negative values of the mixing energy of ad atoms is described. In the framework of the "lattice gas" model, the relationship of adsorption with the pressure in the system is established, the fractal nature of the boundary is indicated.*

**Fig. 1.** Temperature variation of the dimensionless radius  $R(T, q)$  of a spherical crystal embryo in a model amorphous alloy

**Fig. 2.** The first derivative of the dimensionless radius of the crystal embryo  $w(T)$  with respect to the temperature in the simulated metal glass

**Fig. 3.** Areas around the spherical embryo (1) of the crystal phase: 2 – the adsorption shell; 3 – the diffusion zone; 4 – the amorphous alloy

**Fig. 4.** Langmuir adsorption isotherms: 1 – particle adsorption; 2 – atom desorption; 3 – total adsorption

**Fig. 5.** Dependence of the surface tension of the boundary  $\gamma$  on the concentration of particles  $c$  ( $a$ , parameter  $B$ : 1 – (-750); 2 – (-300); 3 – 350) and the adsorption of particles  $\Gamma_1$  from the reduced pressure  $\pi$  in the "lattice" model ( $b$ , parameter  $G$ : 1 – (-350); 2 – (-200); 3 – (-50))

**Fig. 6.** Dependence of the surface tension of the boundary  $\gamma$  on the adsorption of  $\Gamma_1$  particles at the values of the parameters:  $L = -30$ ;  $\psi$  1 – 1.1; 2 – 1.5;  $L = 165$ ;  $\psi$  3 – 0.05; 4 – 0.3

## **Статья 2. СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ГРАНИЦЫ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ**

Т.Н. Мельник, С.В. Терехов, В.М. Юрченко

*Проведено термодинамическое исследование свойств твердой межфазной поверхности. Получены зависимости концентрации вещества от температуры, дифференциала поверхностного натяжения от дифференциалов температуры и химического вещества на границе раздела, адсорбции от производной поверхностного натяжения по концентрации и другие, а также следствия из установленных соотношений. Найдены условия на величину поверхностного натяжения для равенства относительных и абсолютных значений внутренних энергий границы и твердой объемной фазы. Выдвинута гипотеза о зависимости поверхностного натяжения границы раздела фаз от адсорбции, химического потенциала вещества и линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Самосогласованность установленных выражений указывает на непротиворечивость предложенной гипотезы.*

### **2.1 Введение**

Межфазная граница представляет собой вещество в слое малой толщины  $\delta$ , образующего поверхность раздела фаз и находящимся в особом термодинамическом состоянии [1-6]. Если эта толщина совпадает с диаметром частиц, составляющих систему, то говорят о монослое Гиббса. Малость величины  $\delta$  позволяет исключить из рассмотрения объемные свойства пограничной области. Поверхность раздела фаз характеризуется ненасыщенностью физических и химических связей частиц, для кристаллов она зависит от их типа и т.д. Для большинства конденсированных фаз поверхностные силы возникают из-за специфических и слабо насыщаемых ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Действуют эти силы на больших расстояниях и определяются объемными свойствами сосуществующих фаз. Другими словами, пограничная область:

- появляется при достижении критической температуры при фазовом переходе I рода;
- существует за счет равенства встречных потоков энергии, вещества и энтропии из фазы в фазу;
- подвергается деформации при изменении механических, тепловых или других условий сосуществования фаз;
- при достижении внешними воздействиями пороговых значений изменяет агрегатное состояние (например, появление ледовой корки на водной поверхности при достижении температуры замерзания воды) или исчезает (например, переход системы во флюидное состояние);

- является хранилищем информации [7] о соприкасающихся фазах;
- действующие в области силы определяются свойствами объемов фаз и приводят к возникновению вышеуказанных связей между частицами вещества. Например, при разрушении твердой фазы с атомной кристаллической решеткой поверхностные силы обусловлены разрывом ковалентных связей, реакционная способность границы при этом очень велика, а связи обладают высокой энергией.

На границе раздела фаз протекают разнообразные поверхностные явления: адсорбция, адгезия, смачивание, растекание, сегрегация, коагуляция, седиментация, капиллярные и электрические процессы. Перечисленные и другие поверхностные явления происходят при получении, транспортировке, эксплуатации и хранении промышленных сплавов, технических изделий и механизмов.

В связи с этим целью данной работы является проведение термодинамического анализа состояния межфазной поверхности при наличии изотропных или разнонаправленных напряжений.

## 2.2 Изотропная поверхность раздела фаз

**Поверхностная концентрация вещества и вакантных мест.** При фазовом переходе I рода (например, кристаллизации расплава) формирование физической поверхности раздела осуществляется объемными свойствами вещества в каждой из сосуществующих фаз. Межфазная граница называется изотропной, если ее свойства в любой точке не зависят от направления перемещения по поверхности. Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему, содержащую концентрацию вещества  $c$  и вакантных мест  $c_0 = 1 - c$  на площади  $\Pi$  поверхности раздела фаз и находящуюся в термодинамическом равновесии при температуре  $T$ . Другими словами, концентрации вещества и свободных мест связаны между собой соотношением

$$c + c_0 = 1. \quad (1)$$

Будем считать, что вещество состоит из частиц, энергия взаимодействия которых значительно меньше их тепловой энергии.

Химический потенциал вещества  $\mu$  на границе равен

$$\mu(\gamma, T) = \mu_{\text{н.о.}}(\gamma, T) + RT \ln c, \quad (2)$$

а незаполненных мест на поверхности равен нулю, т.е. вакансии находятся в тепловом равновесии с фазами,

$$\mu_0(\gamma, T) = \mu_{0,\text{см.}}(\gamma, T) + RT \ln(1 - c) = 0, \quad (3)$$

здесь  $\mu_{cm}(\gamma, T)$  и  $\mu_{0,cm}(\gamma, T)$  – значения химических потенциалов вещества и вакансий в стандартном состоянии соответственно,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Из (3) находим, что

$$c = 1 - \exp[-\mu_{0,cm}(\gamma, T)/RT]. \quad (4)$$

При критической температуре  $T_{кр.}$  фазового перехода I рода граница между фазами размывается, т.е. величина  $c = 0$ . Следовательно, можно записать

$$-\mu_{0,cm}(\gamma, T)/R = H_{ф.н.}(T - T_{кр.})/R = g(T - T_{кр.}), \quad (5)$$

здесь  $H_{ф.н.}$  – скрытая теплота фазового перехода, коэффициент  $g = H_{ф.н.}/R$ . Таким образом, концентрация вещества на границе изменяется по формуле

$$c = 1 - \exp\left[g\left(1 - \frac{T_{кр.}}{T}\right)\right]. \quad (6)$$

**Внутренняя энергия границы раздела фаз.** Запишем внутреннюю энергию  $U_{\Pi}$  границы в виде [1]

$$U_{\Pi}(\Pi, I, n) = \gamma\Pi + S_{\Pi}T + \mu c = \gamma\Pi - IT + \mu n, \quad (7)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $-S_{\Pi} = I$  – термодинамическая информация, противоположная по знаку энтропии межфазной границы,  $n = c\Pi$  – количество молей вещества, размещенного на границе, на которой может уместиться  $n_{\Pi}$  молей. Внутренняя энергия на единицу площади  $U_{\Pi}(\Pi, I, n)/\Pi = u_{\Pi}$  равна

$$u_{\Pi}(i, \Gamma) = \gamma - iT + \mu\Gamma, \quad (8)$$

здесь  $i = I/\Pi$  – термодинамическая информация, приходящаяся на единицу поверхности,  $\Gamma = n/\Pi$  – адсорбция. Бесконечно малое изменение свободной энергии  $dU_{\Pi}$

$$dU_{\Pi}(\Pi, I, n) = \gamma d\Pi - TdI + \mu dn + \Pi d\gamma - IdT + nd\mu. \quad (9)$$

**Термодинамическая информация.** По методу Гиббса подчеркнутое выражение в (9) равно нулю, тогда для дифференциала поверхностного натяжения получаем известное из курса коллоидной химии [8] выражение с точностью до определения термодинамической информации

$$\begin{cases} dU_{\Pi}(\Pi, I, n) = \gamma d\Pi - TdI + \mu dn \\ d\gamma(T, \mu) = idT - \Gamma d\mu \end{cases}, \quad (10)$$

т.е.  $i = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\mu}$ ,  $\Gamma = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu}\right)_{T}$ . Например, согласно [9, с. 9] для дисперсных систем термодинамическая информация равна

$$i = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\mu} = \alpha\gamma(T_0), \quad (11)$$

где коэффициент  $\alpha$  для жидкостей принадлежит интервалу  $0,002..0,004 \text{ K}^{-1}$ ,  $\gamma(T_0)$  – поверхностное натяжение при выбранной начальной температуре  $T_0$ . Непрерывность функции, описывающей поверхностное натяжение  $\gamma$ , задается равенством

$$\frac{\partial i}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T}. \quad (12)$$

Второе уравнение системы (10) указывает на связь поверхностного натяжения с химическим потенциалом вещества на межфазной границе (см., напр., [10]) и температурой системы. Следовательно, возникновение равновесия фаз определяется также особым значением поверхностного натяжения.

**Адсорбция Гиббса.** При  $T = \text{const}$  из второго уравнения системы (10) получаем известное уравнение адсорбции Гиббса

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \Rightarrow d\gamma = -\Gamma RT \frac{dc}{c} \Rightarrow \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}. \quad (13)$$

Следствиями последнего уравнения являются соотношения

$$\Gamma_{II} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{dc}; n_{II} = \Gamma_{II} \Pi; \quad (14)$$

$$\Gamma = c\Gamma_{II}; \Gamma_0 = (1-c)\Gamma_{II}. \quad (15)$$

### 2.3 Неизотропная упругая граница $q$ -компонентной системы

**Тензор поверхностных напряжений и поверхностное натяжение.** Внутренняя энергия  $U_{II}$  неизотропной границы раздела фаз для  $q$ -компонентной системы равна

$$U_{II}(\Pi, I, n) = \Pi \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - I\Pi + \sum_{i=1}^q \mu_i n_i, \quad (16)$$

здесь  $\sigma_{\alpha\beta}$ ,  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  – тензора поверхностных напряжений и деформаций соответственно. Тензор поверхностных напряжений равен [2, с. 21; 4, с. 197]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}, \quad (17)$$

где  $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$  – символ Кронекера. Уравнение (17) является обобщением

Херринга соотношения Шаттлворса на анизотропный случай [10, с. 62]. Для изотропной границы раздела фаз шаровая часть тензора напряжений

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta}, \quad (18)$$

а сумма, определяющая относительное изменение энергии упругой составляющей (энергия отнесена к единице площади межфазной поверхности),

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_o \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_o d\varepsilon_{(1)} = \gamma_o \frac{d\Pi}{\Pi}, \quad (19)$$

здесь  $d\varepsilon_{(1)}$  – дифференциал линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Для упругой твердой фазы шаровая составляющая тензора напряжения равна (первое слагаемое из формулы (3.46) работы [11])

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda E_{(1)} dE_{(1)} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V}, \quad (20)$$

где  $\lambda$  – коэффициент упругости (коэффициент Ламе),  $E_{(1)}$  – линейный инвариант тензора объемных деформаций,  $V$  – объем конденсированной фазы. Так как межфазная поверхность находится в механическом равновесии, то при равенстве относительных бесконечно малых изменений поверхностной (19) и объемной (20) величин внутренней энергии, связанной с поверхностным натяжением выполняется соотношение

$$\gamma_o \frac{d\Pi}{\Pi} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V} \Rightarrow \gamma_o = \frac{\lambda E_{(1)} \Pi}{V} \frac{dV}{d\Pi}. \quad (21)$$

Равенство абсолютных величин для (19) и (20)

$$\gamma_a \Pi \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda V \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (22)$$

приводит к условию

$$\gamma_a d\Pi = \lambda E_{(1)} dV \Rightarrow \gamma_a = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{d\Pi}. \quad (23)$$

В случае сферической границы равенства (21) и (23) принимают вид

$$\gamma_o = \frac{3}{2} \lambda E_{(1)} \text{ и } \gamma_a = \frac{1}{2} \lambda E_{(1)} r = \frac{1}{3} \gamma_o r \quad (24)$$

соответственно,  $r$  – радиус сферической поверхности.

**Неизотропная граница.** В случае неизотропной межфазной границы сумма (23) с учетом (17) равна

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta} \left( \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma \frac{d\Pi}{\Pi} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} d\varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (25)$$

Внутренняя энергия на единицу площади

$$U_{\Pi}(\Pi, I, n) / \Pi = u_{\Pi} = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - iT + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i, \quad (26)$$

а ее бесконечно малое изменение

$$du_{\Pi} = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - T di + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i, \quad (27)$$

при этом подчеркнутое выражение равно нулю, т.е.

$$\begin{cases} du_{\Pi} = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - Tdi + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i \\ \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0 \end{cases} \quad (28)$$

Из второго равенства системы получаем

$$\left[ \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} \right] d\gamma - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (29)$$

При выполнении равенства

$$\sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} = 1 \quad (30)$$

бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma = idT - \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i. \quad (31)$$

## 2.4 Поверхностное натяжение и критическая температура

**Линейный инвариант тензора поверхностных деформаций и термодинамическая информация.** Предположим, что поверхностное натяжение изотропной межфазной границы задается выражением

$$\gamma(T, \mu) = -\Gamma\mu + \frac{1}{2} \lambda \varepsilon_{(1)}^2, \quad (32)$$

Бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma(T, \mu) = -\Gamma d\mu - \mu d\Gamma + \lambda \varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)} = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \frac{d\Pi}{\Pi}. \quad (33)$$

При  $n_{\Pi} = const$  имеем

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \left( \frac{dc}{c} - \frac{d\Gamma}{\Gamma} \right) = \left( \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} \right) dc - \left( \mu + \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) d\Gamma.$$

Следовательно,

$$\frac{d\gamma}{dc} = \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} - \left( \mu + \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc}. \quad (34)$$

Если выполняется условие

$$\frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{c} - \left( \mu + \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc} = 0, \quad (35)$$

то наблюдается адсорбция Гиббса (13), при этом упругая составляющая равна

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \frac{\mu c \frac{d\Gamma}{dc}}{1 - \frac{c}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dc}} = \frac{\mu \Gamma \xi}{1 - \xi}, \quad (36)$$

где  $\xi = \frac{d \ln \Gamma}{d \ln c}$ . При  $\xi \rightarrow 0$  поверхностное натяжение определяется адсорбцией и химическим потенциалом вещества. Стремление величины  $\xi$  к единице приводит к неограниченному росту поверхностной деформации, что неизбежно ведет к разрушению межфазной границы.

Сравнение второго уравнения системы (10) и (33) приводит к равенству

$$i dT = -\mu d\Gamma + \lambda\varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)}, \quad (37)$$

отсюда находим, что термодинамическая информация

$$i = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \lambda\varepsilon_{(1)} \frac{d\varepsilon_{(1)}}{dT} = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{\Pi} \frac{d\Pi}{dT}. \quad (38)$$

Следовательно, термодинамическая информация определяется производными адсорбции и площади межфазной границы по температуре. Ее обнуление также является условием существования адсорбции Гиббса, т.е. при

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \mu \Pi \frac{d\Gamma}{d\Pi}. \quad (39)$$

Использование (36) приводит к равенству

$$\frac{d \ln \Gamma}{d \ln \Pi} = \frac{\xi}{1 - \xi}, \quad (40)$$

которое отображает ранее сделанное допущение  $n_{\Pi} = const$ . Самосогласованность полученных соотношений указывает на истинность выдвинутой гипотезы о функциональной связи поверхностного натяжения (32) с характеристиками межфазной границы.

**Фазовый переход I рода во флюидное состояние.** При достижении критической температуры  $T_{кр.}$  межфазная граница при переходе вещества во флюидное состояние исчезает, т.е. обнуляются значения внутренней энергии и поверхностного натяжения

$$\begin{cases} U_{\Pi}(\Pi, I, n) / \Pi = u_{\Pi} = 0 \Rightarrow \gamma - iT_{кр.} + \mu\Gamma = 0 \\ \gamma(T, \mu) = 0 \Rightarrow -\mu\Gamma + \frac{1}{2} \lambda\varepsilon_{(1)}^2 = 0 \end{cases}. \quad (41)$$

Из системы (41) следует, что критическая температура  $T_{кр.}$  задается формулой

$$T_{кр.} = \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}^2}{2i}. \quad (42)$$

Полученные соотношения легко обобщаются на случай неизотропной поверхности раздела фаз (см. Приложение).

## 2.5 Заключение

Проведенное исследование показало, что поверхностное натяжение межфазной границы является функцией температуры и химического потенциала вещества на поверхности раздела фаз. Производные от поверхностного натяжения по этим переменным определяют термодинамическую информацию и адсорбцию. Представление поверхностного натяжения в виде суммы адсорбционной и деформационной энергий из расчета на единицу площади границы позволило определить термодинамическую информацию и критическую температуру фазового перехода I рода. Самосогласованность полученных соотношений указывает на допустимость принятой гипотезы.

Приложение

$$\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu}, \quad (32')$$

где  $\lambda_{\alpha\beta\chi\nu} = \Lambda_{\alpha\beta\chi\nu} / \ddot{I}$  – тензор поверхностных упругих модулей.

$$d\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i - \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\chi\nu} d\varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (33')$$

следовательно, термодинамическая информация

$$i = -\sum_{i=1}^q \mu_i \frac{d\Gamma_i}{dT} + \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\chi\nu} \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dT}. \quad (38')$$

$$\begin{cases} U_{\Pi}(\Pi, I, n) / \Pi = u_{\Pi} = 0 \Rightarrow \gamma - iT_{кр.} + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i = 0 \\ \gamma(T_{кр.}, \mu_i) = 0 \Rightarrow -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i(\Gamma_i, T_{кр.}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu} = 0 \end{cases}. \quad (41')$$

$$T_{кр.} = \frac{\sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu}}{2i}. \quad (42')$$

1. А. Адамсон, Физическая химия поверхностей, Мир, Москва (1979).
2. Э. Зенгуил, Физика поверхности, Мир, Москва (1990).
3. В.Ф. Кисилев, С.Н. Козлов, С.Н. Козлов, Основы физики поверхности твердого тела, Физический факультет МГУ, Москва (1999).
4. М. Праттон, Введение в физику поверхности, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2000).

5. Z.Kh. Kalazhokov, Kh.Kh. Kalazhokov, Kh.B. Khokonov // Technical Physics **48**, 2, 272 (2003).
6. Т.М. Таова, Б.С. Карамурзов, Ф.М. Мальсурганова // Изв. РАН. Серия физическая **75**, 5, 668 (2011).
7. С.В. Терехов, ФТВД **22**, 2, 22 (2012).
8. В.Н. Захарченко, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
9. Н.С. Громаков, Поверхностные явления в дисперсных системах, КГАСУ, Казань (2008).
10. А.И. Русанов, Лекции по термодинамике поверхностей, Лань, Санкт-Петербург (2013).
11. С.П. Демидов, Теория упругости, Высшая школа, Москва (1979).

2021 г.

T.N. Melnik, S.V. Terekhov, V.M. Yurchenko

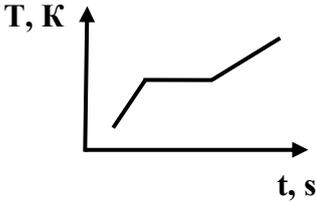
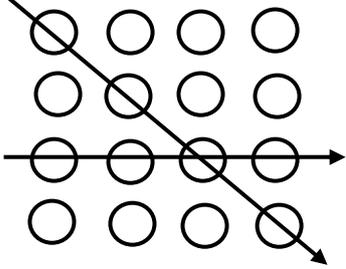
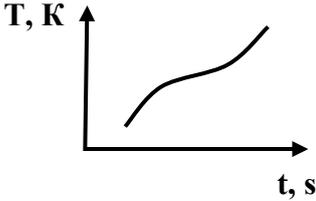
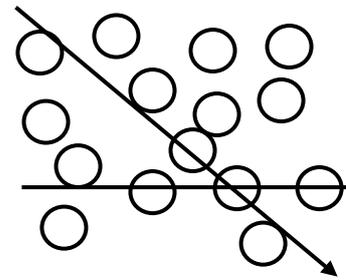
#### PROPERTIES OF HARD BORDER OF COEXISTING PHASES

*Thermodynamics research of properties of hard межфазной surface is conducted. Dependences of concentration of substance from a temperature, differential of surface-tension are got on the differentials of temperature and chemical substance on the border of division, to adsorption from the derivative of surface-tension on a concentration et al, and also consequence from the set correlations. Terms are found on the size of surface-tension for equal of relative and absolute values of internal energies of border and hard by volume phase. A hypothesis is suggested about dependence of surface-tension of border of division of phases from adsorption, chemical potential of substance and linear invariant of tensor of superficial deformations. Self co-ordination of the set expressions specifies on uncontradiction of the offered hypothesis.*

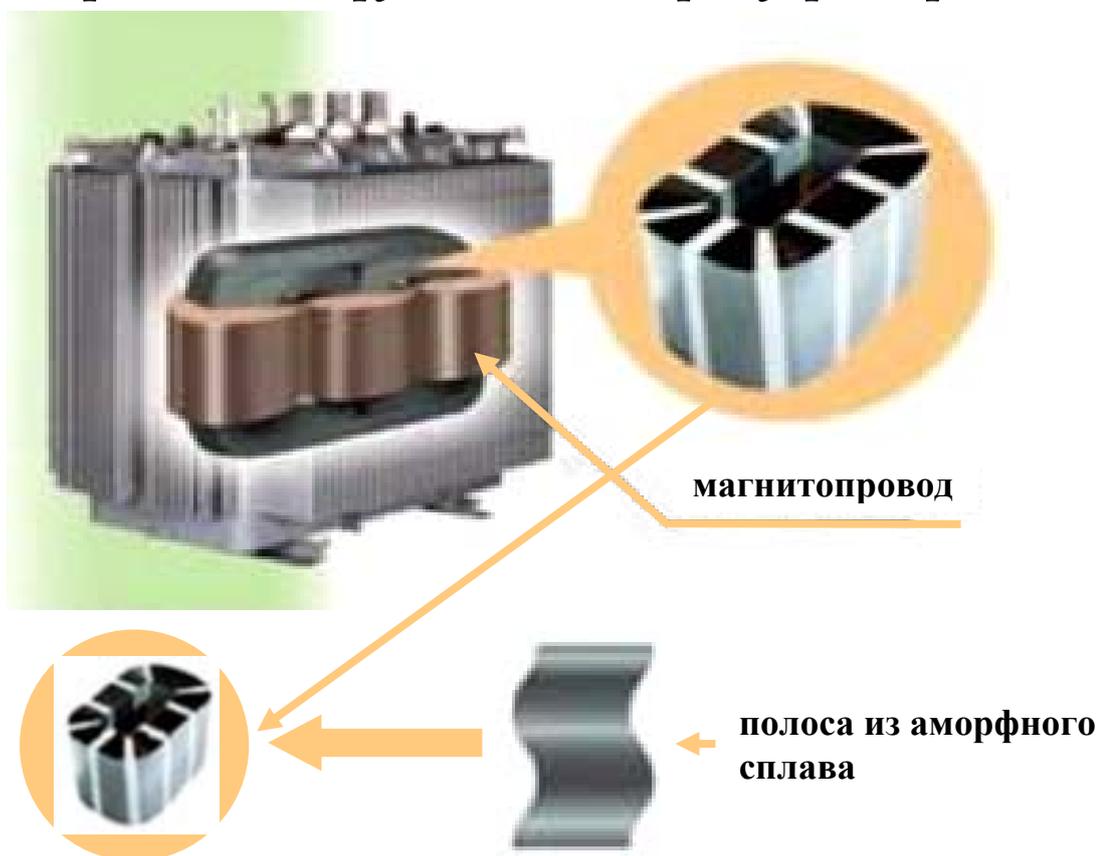
#### Свойства аморфных тел:

- не имеют постоянной температуры плавления;
- отсутствует дальний порядок в размещении атомов;
- наблюдается только ближний порядок в расположении частиц;
- изотропны;
- обладают текучестью;
- способны переходить в жидкое и кристаллическое состояния.

## Различия между кристаллическими и аморфными сплавами

Фаза	Особенности строения	Фазовый переход	Изотропия и свойства
Кристаллический материал	<p>Упорядоченное и периодическое расположение частиц в пространстве. Атомы колеблются вблизи своих положений равновесия, но редко покидают их окрестность. Взаимодействие частиц происходит в соответствии со строго определенным законом.</p>	<p>Для разрушения периодического расположения частиц и связей между ними необходимо внесение извне энергии при определенной температуре.</p> 	<p>Расположение частиц носит анизотропный характер, что вызывает анизотропию свойств.</p> 
Аморфный сплав	<p>Наблюдается только ближний порядок в расположении частиц. Колебания частиц время от времени вызывает их миграцию по сплаву. Взаимодействие частиц не подчиняется определенному правилу.</p>	<p>При нагреве увеличивается межатомное расстояние, ослабевают связи, усиливается миграция частиц, уменьшается вязкость.</p> 	<p>Аморфный сплав изотропен по направлениям и своим свойствам.</p> 

### Применение аморфного сплава в трансформаторе





## Глава 2. Размытый фазовый переход в металлических стеклах

### Статья 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СПЕКЛЕ $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$

С.В. Терехов

*Рассмотрена простейшая термодинамическая модель локально-равновесной области неравновесной системы (метглас  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ). Аморфный сплав представлен в виде двух сосуществующих конденсированных фаз с пренебрежимо малым свободным объемом по сравнению с объемом самой системы, что позволяет не учитывать его при построении модели. Исследованы температурные и временные изменения объемной доли кристаллической фазы в сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . Показано, что в случае температурного изменения объемной доли кристаллической фазы параметры модели зависят от скоростей нагрева аморфного сплава. Продемонстрирована адекватность теоретических представлений экспериментальным данным для «изотермической» кристаллизации металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ .*

**Ключевые слова:** энергия Гиббса, химический потенциал, температура, время, параметр порядка, объемная доля, фаза, металлическое стекло

### 3.1 Введение

Теоретические представления о зарождении, росте кристаллов и кинетике процессов в стеклах были развиты в середине XX века [1,2]. Одной из актуальных задач термодинамики аморфных материалов является определение температурно-временных границ существования систем в метастабильном состоянии [3, 4]. В этой связи возникает необходимость развития теории размытых фазовых переходов (см., напр., [5,6]) и разработки термодинамической модели металлических стекол. Целью работы является создание теоретического построения, адекватно описывающего температурные и временные зависимости экспериментальных величин в метгласе  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ .

---

Термодинамические методы позволяют исследовать предельные состояния различных гетерофазных систем. При моделировании неравновесных систем часто используют приближение локально-равновесных областей (напр., [7,8]). В них справедливы все термодинамические соотношения, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени  $t$ .

### 3.2 Температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы

Рассмотрим локально-равновесную двухфазную область, содержащую кристаллическую фазу (фаза 1) и аморфную матрицу (фаза 2). Отметим, что спонтанное зарождение и рост кристаллитов критического размера в аморфной матрице подробно изложено в работах [3,4]. Установим зависимость объемной доли кристаллической фазы от температуры  $T$  и времени  $t$ . Если фаза 1 занимает объем  $V_1$ , а фаза 2 –  $V_2$ , то объем системы  $V$  равен

$$V_1 + V_2 = V. \quad (1)$$

Разделив равенство (1) на объем  $V$ , получим соотношение

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

где  $x_i = V_i / V$  – объемная доля фазы  $i=1,2$ .

Введем в рассмотрение параметр порядка  $\eta$  по формуле

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

Из (2) и (3) следует, что

$$x_1 = 0,5(1 + \eta), \quad x_2 = 0,5(1 - \eta). \quad (4)$$

При нагреве аморфного материала происходит рост кристаллитов по всему объему, при этом объемная доля фазы 1 изменяется в пределах от 0 до 1, что соответствует заполнению всего объема системы. В связи с этим из первой формулы (4) следует, что параметр порядка  $\eta$  принимает значения из интервала от  $-1$  до  $+1$ .

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема двухфазной системы равна

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2, \quad (5)$$

где  $\mu_i$  – химические потенциалы невзаимодействующих между собой фаз (отсутствие взаимного влияния фаз друг на друга (напр., в приближении теории среднего поля) приводит к тому, что коэффициенты активности фаз равны 1) задаются формулами

$$\mu_i(P, T, t) = \mu_{i0}(P, T, t) + k_B T \ln x_i(T, t), \quad (6)$$

$\mu_{i0}(P, T, t)$  – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз,  $P$  – давление,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Подстановка (6) в (5) приводит к сле-

дующим выражениям для энергии Гиббса

$$g = \mu_{10}x_1 + \mu_{20}x_2 + k_B T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = h - sT, \quad (7)$$

энтальпии Камерлинг-Оннеса  $h = \mu_{10}x_1 + \mu_{20}x_2$  и конфигурационной энтропии Больцмана  $s = -k_B(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ .

Замена в первом равенстве (7) значений объемных долей фаз  $x_i$  через параметр порядка  $\eta$  по равенствам (4) приводит к энергии Гиббса вида

$$g = g_0 + \frac{1}{2} \{g_1 \eta + k_B T[(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)]\}, \quad (8)$$

здесь параметры  $g_0 = \frac{1}{2}(\mu_{10} + \mu_{20} - 2k_B T \ln 2)$ ,  $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$ .

Найдем экстремум энергии Гиббса (8) по аргументу  $\eta$ , которому отвечает локально-равновесное значение параметра порядка

$$\left( \frac{dg}{d\eta} \right) \Big|_{\eta=\eta_0} = 0 \Rightarrow g_1 + k_B T \ln \left( \frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \right) = 0 \Rightarrow \eta_0(T, t) = -\text{th} \left( \frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right). \quad (9)$$

Следовательно, равновесная доля кристаллической фазы равна

$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{th} \left( \frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right) \right], \quad (10)$$

а скорость изменения по температуре –

$$v_1(T, t) = \frac{dx_1}{dT} = \frac{x_1(1 - x_1)}{k_B T^2} \left( g_1 - T \frac{dg_1}{dT} \right). \quad (11)$$

При протекании фазового перехода в неравновесной среде параметр  $g_1 / (2k_B) = f(T, t)$

запишем в виде ряда Тейлора с ограничением линейными членами

$$f(T, t) = f(T_x, t_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T} (T - T_x) + \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t} (t - t_x), \quad (12)$$

где  $T_x$  и  $t_x$  – температура и время, при которых на соответствующих кривых, описывающих объемную долю кристаллической фазы  $x_1(T, t)$ , имеется точка перегиба. При этих значениях указанных величин соответствующие скорости изменения функции  $x_1(T, t)$  по температуре и времени имеют максимумы.

Так как при фиксированном давлении разность стандартных значений химических потенциалов фаз связана с теплотой фазового перехода и его температурой, то разложение (12) представляет собой линейный закон изменения теплоты фазового перехода первого рода от температуры и времени. Это приводит к тому, что фазовый переход первого рода происходит в определенных температурных и временных диапазонах, что позволяет говорить о его размытости. Наличие таких диапазонов, по-видимому, связано с устойчивостью системы по отношению к бесконечно малым или конечным флуктуациям плотности частиц вблизи зародышей кристаллической фазы, приводящих к изменению их размеров.

В силу того, что металлическое стекло представляет собой замороженное метастабильное состояние сплава, то это состояние ограничено границами абсолютной и относительной устойчивости по отношению к внешним изменениям. Поэтому наличие температурного гистерезиса можно объяснить следующим образом. При достижении температуры стеклования (за счет высокой скорости охлаждения) аморфная матрица переходит из жидкого состояния в твердое, когда система подходит к границе абсолютной неустойчивости. Обратный переход (при нагреве металлического стекла) наблюдается при более высокой температуре, так как требуется время для прогрева материала и достижения системой границы относительной устойчивости.

Предложенная простейшая термодинамическая модель и ее проверка на массиве экспериментальных данных по металлическому стеклу  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  (см. ниже), позволяет утверждать, что формулы (10)-(12) являются предельными соотношениями, к которым должны стремиться решения кинетических уравнений. Для сравнения экспериментальных данных с формулами (10)-(12) представим аргумент  $g_1 / (2k_B T) = f(T, t) / T$  в виде

$$\frac{g_1}{2k_B T} = a \cdot \left( \frac{T_x}{T} - 1 \right) + b \cdot \frac{T_x t_x}{T} \cdot \left( \frac{t}{t_x} - 1 \right) + c \cdot \frac{T_x}{T}, \quad (13)$$

где  $a = -\frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial T}$ ;  $b \cdot T_x = \frac{\partial f(T_x, t_x)}{\partial t}$ ;  $c \cdot T_x = f(T_x, t_x)$ .

Рассмотрим 2 случая:

*Тип 1.*  $a = a(q)$  ( $q$  – скорость нагрева с единицей измерения  $\text{K} / \text{min}$ );  $b = 0$ ;  $c = 0$ . Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что температура

$$T_x(q) = (641,72 \pm 2) + 28,8 \log(q), \quad (14)$$

а параметр (табл. 1)

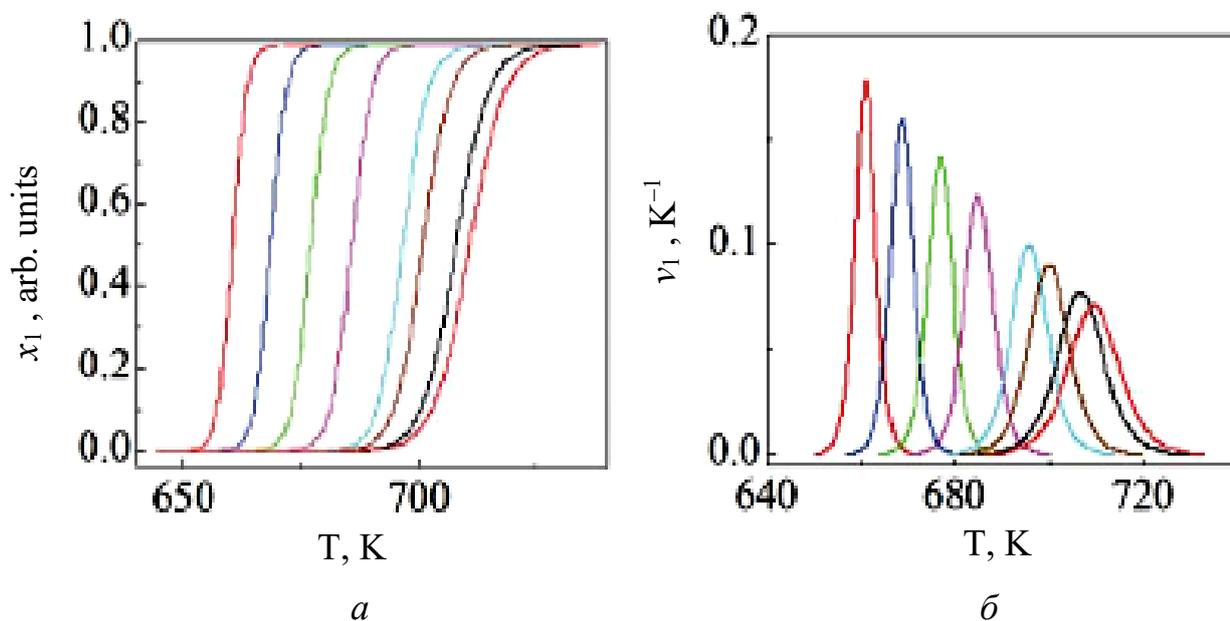
$$a(q) = 286,584 - 80,64 \log(q) \quad (15)$$

На рис. 1а приведены расчетные кривые для объемной доли кристаллической фазы при различных скоростях нагрева аморфного материала, а на рис. 1б – температурная скорость изменения. На рис. 2 приведено сравнение теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  при скорости нагрева  $q = 120 \text{ K/min}$ .

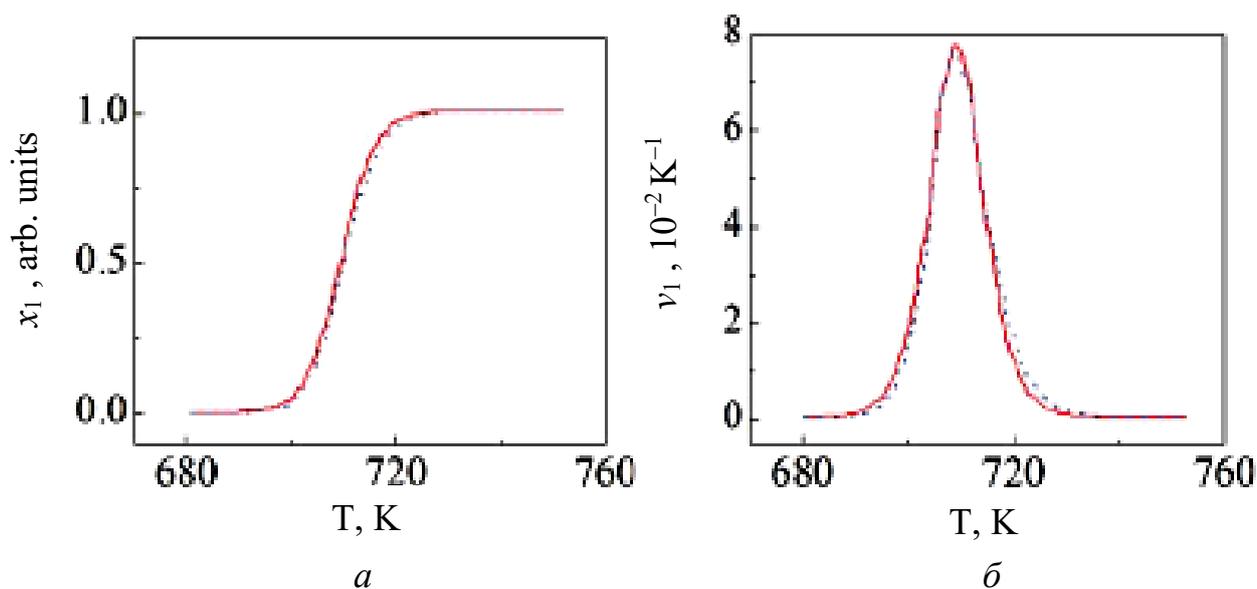
*Тип 2.*  $a = 0$ ;  $b \neq 0$ ; ( $T = T_0$ , «изотермическая» кристаллизация)  $c = 0$ . При «изотермической» кристаллизации фазовый переход происходит по истечению определенного промежутка времени. Сравнение теоретических расчетов с экспериментом показано на рис. 3 (параметры  $b_1 = b \cdot \frac{T_x t_x}{T_0} = -3,1$ ,  $t_x = 96 \text{ s}$ ).

Таблица 1.

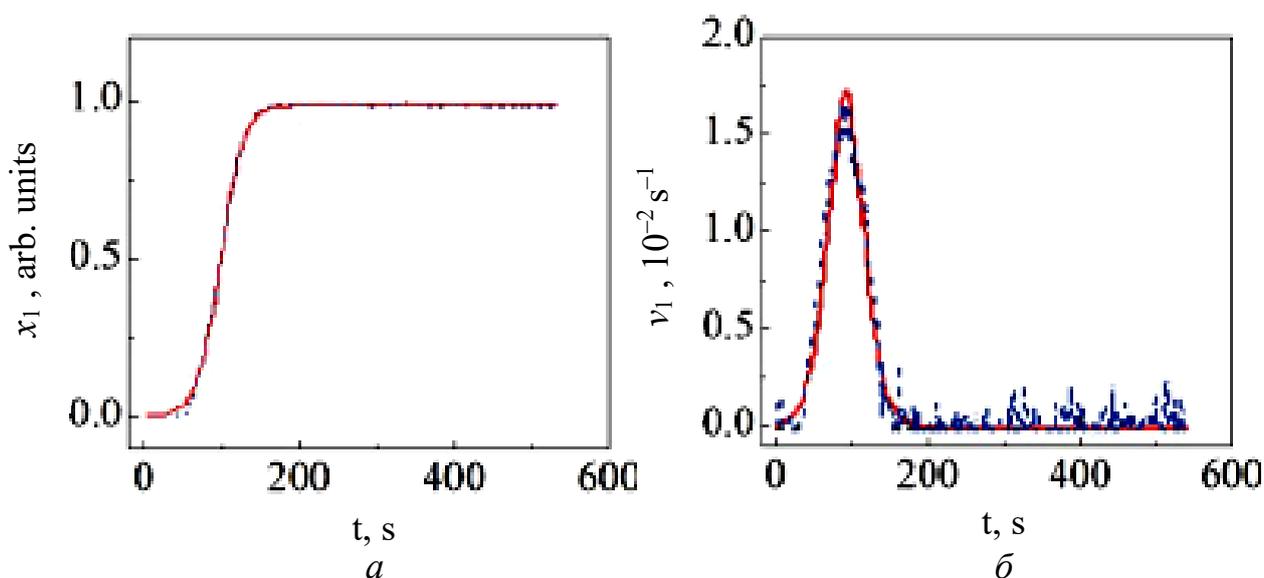
$q$	5	10	20	40	80	120	160	200
$a$	231,219	206,944	182,669	158,394	134,119	119,919	109,844	102,029



**Рис. 1.** Зависимость объемной доли кристаллической фазы (*a*) и скорости ее изменения (*б*) от температуры при различных скоростях нагрева  $q$ : (слева направо) 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 K/min

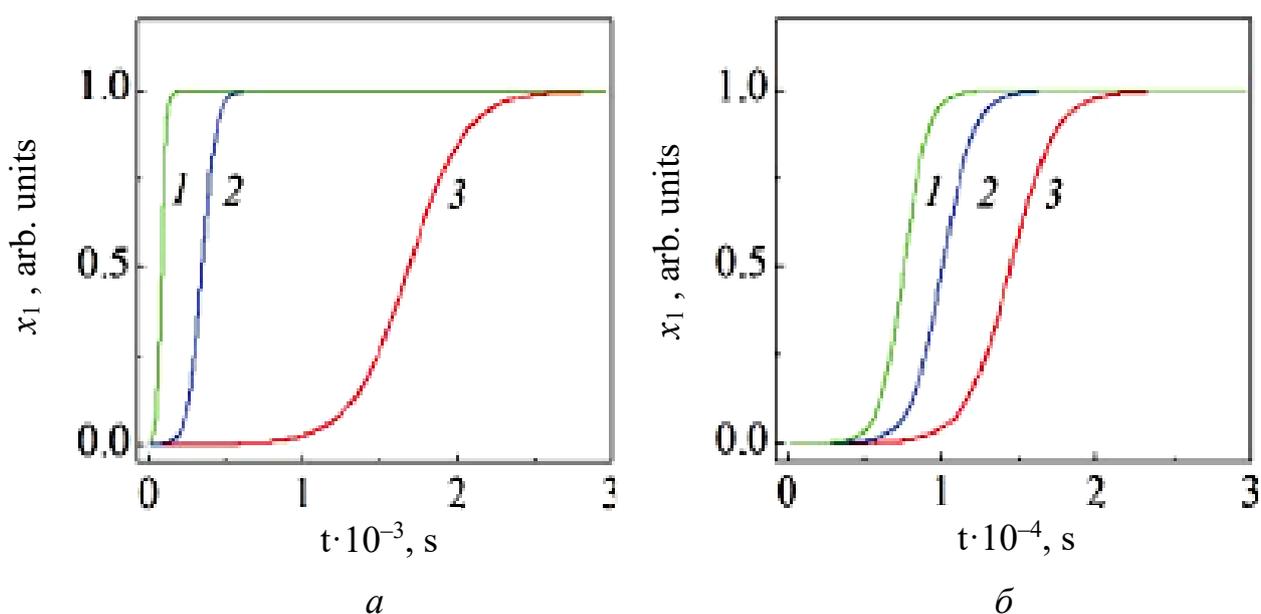


**Рис. 2.** Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (*a*) и скорости ее изменения от температуры (*б*) при  $q = 120$  K/min (штрих-пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – теория)



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных (штрих-пунктирные линии) и теоретических (сплошные линии) зависимостей объемной доли кристаллической фазы (а) и скорости ее изменения от времени (б) в метглассе  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  при  $T = 662 \text{ K}$

Из рис. 2 и 3 видно, что модель адекватно описывает температурно-временные зависимости объемной доли кристаллической фазы, т.е. является математическим отображением тех процессов, которые протекают в аморфном материале. На рис. 4 приведены теоретические кривые, которые совпадают с экспериментальными данными при различных температурах выдержки материала. Из рис. 4 видно, что с ростом температуры выдержки материала время кристаллизации



**Рис. 4.** Кристаллизационные кривые при различных температурах выдержки материала (а: 1– 662 К, 2 – 649 К, 3 – 633 К; б: 1– 622 К, 2 – 619 К, 3 – 617 К)

Таблица 2.

$T_0$ , К	$t_x$ , s	$b_1$
617	14500	-5,06
619	10100	-5,0
622	7600	-4,9
633	1700	-4,35
649	360	-3,66
662	96	-3,1

уменьшается. Параметры модели приведены в табл. 2. Параметр  $b_1$  связан с температурой выдержки  $T_0$  соотношением

$$b_1 = 0,0431 \cdot T_0 - 31,64. \quad (16)$$

Проведенное теоретическое исследование металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  позволило получить целый ряд соотношений, полезных для прогнозирования поведения аморфного сплава в зависимости от скорости нагрева материала и температуры выдержки при «изотермической» кристаллизации. Представленная термодинамическая модель, несмотря на феноменологический характер параметров модели  $a$ ,  $b$  и  $c$ , может использоваться наряду с классическими моделями Колмогорова [9], Джонсона и Мэла [10] и Аврами [11] (модель КДМА).

### 3.3 Заключение

1. Предложенная термодинамическая модель качественно и количественно верно описывает экспериментальные массивы данных по кристаллизации в металлическом стекле  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  как при изменении температуры, так и времени.
2. Установлены линейные зависимости параметров модели от характеристик, которые определяют процесс кристаллизации.
3. Теоретические расчеты подтверждают выводы работ [3,4], в которых установлено линейное возрастание ширины фазового перехода в сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 К/мин или с понижением температуры выдержки аморфного сплава при «изотермической» кристаллизации.

Автор искренне признателен В.И. Ткачу за представленные экспериментальные данные по аморфному сплаву  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ .

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, 1, 105 (2018).
4. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018), doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.
5. Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич, Физика размытых фазовых переходов. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1983. – 320 с.

6. С.А. Алиев, Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. – Баку: ЭЛМ, 2007. – 286 с.
7. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ 59, вып. 2, 345 (2017).
8. П.Е. Львов, В.В. Светухин, ФТТ 59, вып. 12, 2425 (2017).
9. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
10. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. 135, 416 (1939).
11. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).

2018 г.

S.V. Terekhov

#### THERMODYNAMICS MODEL OF THE WASHED OUT PHASE TRANSITION IS IN METALLIC GLASS OF $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$

*Thermodynamics of local-equilibrium area of the non-equilibrium system is considered and the temperature and temporal changes of by volume stake of crystalline phase are investigational in amorphous material of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ . The system is presented as two coexisting condensed phases with ignored a small free volume. In particular, it is shown that in case of temperature change of by volume stake of crystalline phase model parameters depend on speeds of heating of amorphous alloy. Adequacy of theoretical presentations to experimental data is shown for metallic glass of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ .*

**Keywords:** energy of Gibbs, chemical potential, temperature, time, parameter of order, by volume stake, phase, metallic glass

**Fig. 1.** Dependence of by volume stake of crystalline phase (a) and speed of her change (б) on a temperature at different speeds of heating of  $q$ : (from left to right) 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200 K/min

**Fig. 2.** Temperature dependences of by volume stake of crystalline phase in metallic glass of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  (a) and speeds of her change from a temperature (б) at  $q = 120$  K/min (dot-dash lines are experiment; continuous lines are theory)

**Fig. 3.** Comparison of experimental (dot-dash lines) and theoretical (continuous lines) dependences of by volume stake of crystalline phase (a) and speed of her change from time (б) in metallic glass of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  at  $T = 662$  K

**Fig. 4.** Crystallizational curves at the different temperatures of self-control of material (a: 1 – 662 K, 2 – 649 K, 3 – 633 K; b: 1 – 622 K, 2 – 619 K, 3 – 617 K)

## Статья 4. «ФАЗА ПУСТОТЫ» И РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

С.В. Терехов, А.И. Лимановский

*Показана связь ранее предложенной простейшей термодинамической модели кристаллизации в метглассе  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  с моделью КДМА. Изучено влияние «фазы пустоты» на температурные и временные зависимости объемных долей фаз в аморфном материале. Установлено, что равновесность этой подсистемы противоречит экспериментальным данным, а ее неравновесность, наоборот, приводит к адекватному совпадению между модельными представлениями и натурными результатами.*

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

### 4.1 Введение

Процессы кристаллизации [1,2] и фазовых превращений в конденсированных средах [3-7] характеризуются рядом общих закономерностей, связанных с появлением температурных и временных интервалов изменения некоторых характеристик (размытый фазовый переход) вблизи точки перехода. Эти явления описываются кинетическим уравнением Колмогорова [8-10] (модель КДМА). Экспериментальные исследования кристаллизации металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  [11,12] показали, что при возрастании скорости нагрева материала до величин более 100 K/min, наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика по модели КДМА.

В этой связи в работе [13] была предложена термодинамическая модель, базирующаяся на использовании локального равновесия выделенной области. В этом случае справедливы все соотношения классической термодинамики, но характеристические функции зависят от места расположения области и времени  $t$ . Если при экспериментальном исследовании определяющих характеристик  $a_i$  материала они переносятся частицами с объемами  $\omega_i$  и существенно изменяются на расстояниях  $L_i \propto a_i/|\nabla a_i|$ , то характерный размер локально-равновесной области  $l$  удовлетворяет неравенствам:  $\max\sqrt[3]{\omega_i} \ll l \ll \min L_i$ . Если обозначить через  $t_1$  время протекания релаксационных процессов, а через  $t_2$  – время перехода всей системы в равновесие, то время установления термодинамического равновесия в локальной области  $t_e$  ограничено выполнением неравенств:  $t_1 \ll t_e \ll t_2$ . Отметим,

---

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

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

#### 4.2 Связь модели идеальных фаз [13] с теоретическим построением КДМА (Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами)

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

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

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

В работе [13] величина

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

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

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

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

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

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

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

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

т.е. функция  $f(T, t)$  из (2) равна

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

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

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

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

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

Тогда формулу (2) можно переписать в виде

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

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

Из формулы (10) видно, что при стремлении кинетического коэффициента  $k(T, t)$  к нулю в точке  $(T_x, t_x)$ , доля объема, в котором произошло фазовое превращение, по модели Авраами становится равным 1. В модели идеальных фаз [13]

равновесный параметр порядка  $\eta_0 = x_1 - x_2 = -\text{th} \left( \frac{g_1(T, t)}{2k_B T} \right)$  обращается в 0, что

соответствует равенству объемных долей кристаллической и аморфной фаз (формула (1))  $x_1 = x_2 = 0,5$ . Это противоречие разрешимо тогда, когда коэффициент  $k(T_x, t_x) \neq 0$ , т.е. коэффициент  $c \neq 0$ . Отметим, что параметр  $\beta_1$  обращается в 0

при выполнении равенства  $\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln T} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -1$ , а параметр  $\beta_2$  – при  $\left. \frac{\partial \ln k}{\partial \ln t} \right|_{T=T_x; t=t_x} = -n$ .

Этим случаям отвечают различные типы кристаллизации:

*Tun 1.*  $\beta_1 \neq 0$ ;  $\beta_2 = 0$ ;  $\beta_3 \neq 0$ . Формула (10) приобретает вид

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

который при выполнении сильного неравенства  $\beta_1 \gg 1 \Rightarrow \frac{\beta_1 + 1}{\beta_1} \approx 1$  соответствует

*Tun 1* из работы [13]. Следовательно, параметр  $a$  в этом случае равен  $a = c \beta_1$ .

*Tun 2.*  $\beta_1 = 0$ ;  $\beta_2 \neq 0$ ;  $\beta_3 \neq 0$ . Равенство (10) задается выражением

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

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

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

Таким образом, сравнение результатов работ [13] и [1,10] позволяет связать параметры термодинамической модели с кинетическими коэффициентами, чтобы определять феноменологические параметры модели [13] по экспериментальным данным и прогнозировать температурные изменения объемных долей фаз. Кроме того, в рамках модели [13] не выяснена роль «свободного» объема в сосуществовании локальных областей с различными фазовыми состояниями.

### 4.3 Влияние «фазы пустоты» на упорядочение аморфной матрицы

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

Особенностью любого аморфного материала является наличие в нем объема  $V_0$ , свободного от частиц. Согласно [15], часть объема системы, которая занята небольшим числом корпускул того или иного вещества, будем называть «фазой пустоты». При дискретном подходе «свободный» объем образца заполняется квазичастицами, которые назовем «кавитонами» (от итальянского “cavità” – пу-

стота, пустотность). Тогда любая среда будет плотно упакована атомами (молекулами) и кавитонами. Например, если объемная доля кавитонов и их число значительно меньше объемной доли и числа частиц, то среда находится в кристаллическом состоянии, при этом кавитон, который замещает частицу в узле кристаллической решетки, называют вакансией. Если объемная доля кавитонов невелика, но их число сопоставимо с числом корпускул, то локальная область принадлежит к аморфной матрице, или содержит «замороженную» жидкую фазу. В случае, когда объемная доля кавитонов и их число значительно превышают объемную долю и число атомов, то область находится в «замороженном» разреженном состоянии, или образует «фазу пустоты». Следовательно, локальная область аморфного материала находится в одном из 3 фазовых состояний: кристаллическом (кристаллиты – фаза 1); «замороженном» жидком (аморфная матрица – фаза 2); газовом («фаза пустоты» – фаза 3). Изменение объемных долей фаз происходит двумя способами. Первый способ связан с индивидуальным ростом соответствующих локальных областей. Второй способ определяется синергетической реакцией локальных областей системы с одинаковым фазовым состоянием, приводящей к их слиянию (образуется зернисто-подобная структура) и вытеснению из объема системы «фазы пустоты».

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

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

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

Для термодинамически равновесных кавитонов их химический потенциал равен нулю, т.е. выполняется равенство

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

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

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

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

Вводя в рассмотрение параметр порядка

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

и учитывая последнее равенство (13), получим

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

Энергия Гиббса из расчета на единицу объема системы равна

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

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

Экстремум функции (17) найдем из системы равенств

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

Из (18) после несложных преобразований следует, что равновесное значение параметра порядка  $\eta_1$  задается формулой подобия

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

а равновесные доли фаз равны:

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

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

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

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

Параметры  $\eta$  и  $\xi$  являются независимыми аргументами энергии Гиббса (17) с учетом энергетического вклада кавитонов.

Объемные доли фаз связаны с ними соотношениями

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

а энергия Гиббса локальной области определяется формулой

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

где коэффициенты

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

Экстремумы функции (23) определяются системой уравнений

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial g}{\partial \xi} = 0, \quad (24)$$

которая в явном виде представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений

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

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

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

где  $\psi_0 = \frac{1 - \kappa}{2 + \kappa}$ ,  $\psi_1 = \frac{1 + 2\kappa}{2 + \kappa}$ ,  $\kappa = \sqrt[3]{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}$ . Подстановка (26) в первое равенство (25)

и приведение подобных членов приводит к квадратному уравнению

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

здесь коэффициенты

$$\begin{aligned} A &= \lambda_1(\psi_1 - 2)^2 + (\psi_1 + 1)(2\psi_1 - 1), \\ B &= 2\lambda_1(\psi_0 + 1)(\psi_1 - 2) + (\psi_0 + 1)(2\psi_1 - 1) + (\psi_1 + 1)(2\psi_0 - 1), \\ C &= \lambda_1(\psi_0 + 1)^2 + (\psi_0 + 1)(2\psi_0 - 1). \end{aligned}$$

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

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

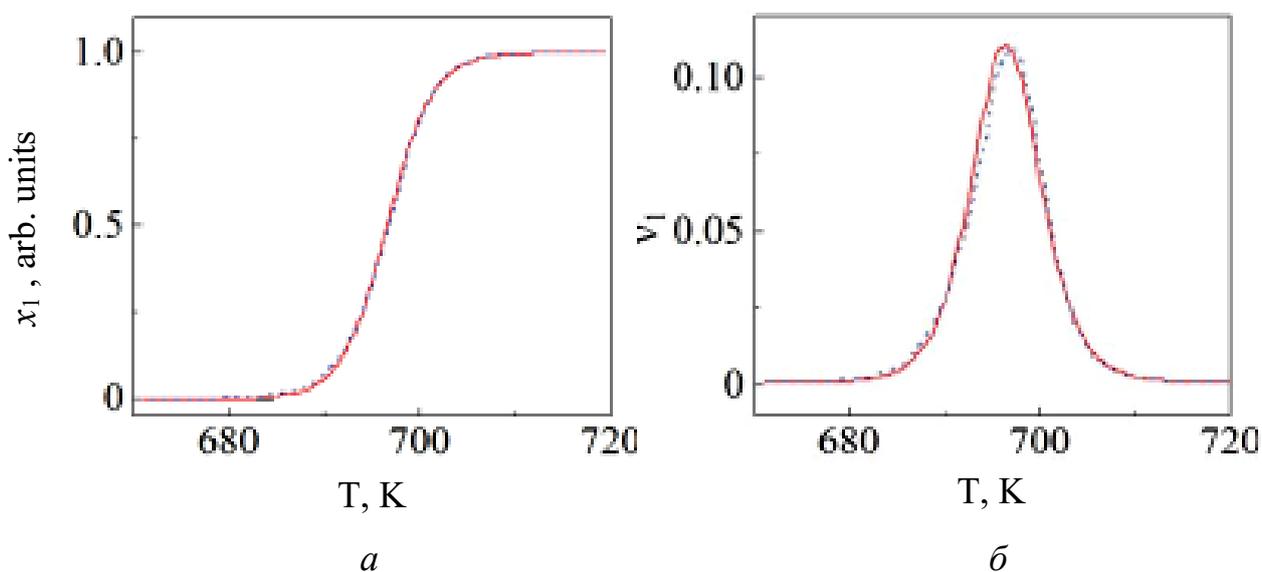
Первые два случая не описывают экспериментальное изменение объемной доли кристаллической фазы при любых значениях параметров. При  $D > 0$  физический смысл имеет корень  $\eta_1 = \frac{-B - \sqrt{D}}{2A}$ , так как второй корень приводит к значениям объемной доли фазы 1 вне интервала  $[0; 1]$ .

Представим параметры  $\kappa$  и  $\lambda_1$  в виде

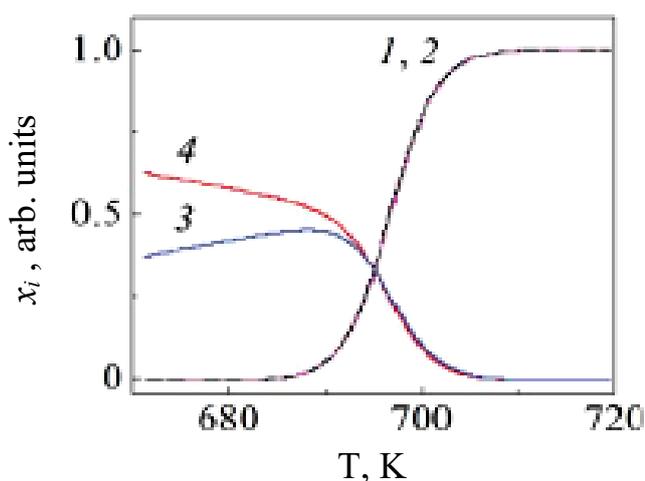
$$\kappa = \exp \left[ a_1 \left( \frac{T_{xx}}{T} - 1 \right) \right], \quad (29)$$

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

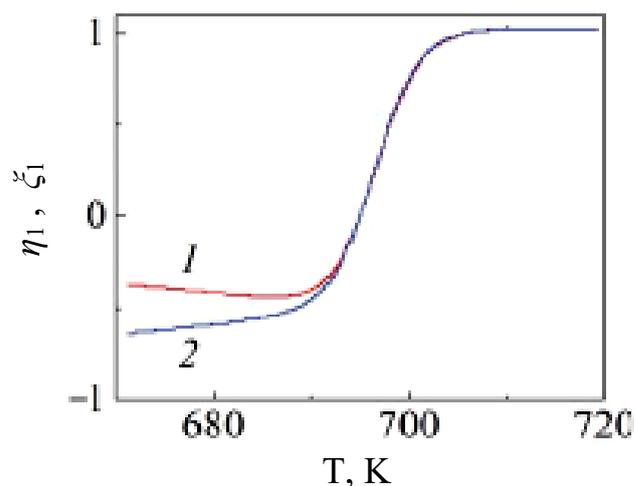
где  $a_1$  и  $a_2$  определены из сравнения теоретических и экспериментальных кривых для металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , полученного при скорости нагрева  $q = 80 \text{ K/min}$ :  $a_1 = 15.0$ ;  $a_2 = -279.809$ ;  $T_{xx} = 694.6$  (рис. 1). На рис. 2 показаны температурные зависимости объемных долей фаз, а на рис. 3 – графики параметров порядка  $\eta_1(T)$  и  $\xi_1(T)$  в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .



**Рис. 1.** Зависимость объемной доли фазы 1 (*a*) и скорости ее изменения (*б*) от температуры при скорости нагрева аморфного материала 80 K/min (сплошная линия – теория, пунктирная линия – эксперимент)



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



**Рис. 3.** Изменения параметров порядка  $\eta_1$  (1) и  $\xi_1$  (2) металлического стекла в зависимости от температуры

Присутствие «фазы пустоты» в металлическом стекле существенно изменяет вид температурных зависимостей объемных долей фаз и скоростей их изменения. Кавитоны изменяют характеристики локальных областей материала как в окрестности термодинамического равновесия, так и вдали от него. Равновесная «фаза пустоты» не дает вклада в энергию Гиббса и снижает объемную долю закристаллизованного вещества, что противоречит экспериментальным данным. Неравновесность кавитонной подсистемы приводит к появлению в энергии Гиббса дополнительного слагаемого и оказывает влияние на процесс кристаллизации, что проявляется в снижении температуры, при которой наблюдается перегиб графика объемной доли фазы 1, а также в усложнении вида теоретических формул для расчета объемной доли кристаллитов и скорости ее изменения.

#### 4.4 Заключение

1. Феноменологические параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  ранее предложенной простейшей термодинамической модели [13] могут определяться по экспериментальным массивам данных о кинетике процесса кристаллизации в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , что повышает прогностические возможности модели [13].
2. Установлено, что равновесная «фаза пустоты» понижает объемную долю кристаллической фазы, не внося вклада в энергию Гиббса, что противоречит экспериментальным результатам.
3. Показано, что учет наличия неравновесных кавитонов в аморфном материале  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  приводит к дополнительному вкладу в энергию Гиббса, который вызывает: смещение температуры  $T_x$ , при которой наблюдается перегиб графика объемной доли фазы 1; усложнение расчетных формул модели без увеличения точности вычислений и возрастание доли закристаллизовавшегося вещества при температуре  $T_x$  ( $x_1(T_x) = 0.513$ ).

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

1. Дж. Кристьян, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. Б.Я. Любов, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).

4. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва (1981).
5. Б.Я. Любов, Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел, Металлургия, Москва (1985).
6. М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
7. К.П. Гуров, Е.А. Смирнов, А.Н. Шабалин, Диффузия и кинетика фазовых превращений в металлах и сплавах, МИФИ, Москва (1990).
8. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. Матем. № 3, 355 (1937).
9. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. 135, 416 (1939).
10. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).
11. О.В. Коваленко, С.Г. Рассолов, ФТВД **28**, 1, 76 (2018).
12. S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov, J. of Alloys and Compounds (2018), doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.059.
13. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
14. М.Я. Выгодский, Справочник по высшей математике, Астрель. АСТ, Москва (2006).
15. В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн, Физика и техника полупроводников **13**, 7, 1402 (1979).

2018 г.

S.V. Terekhov, A.I. Limanovsky

#### «PHASE OF EMPTINESS» AND WASHED OUT PHASE TRANSITION

*Connection of the before offered simplest thermodynamics model of crystallization is shown in metglass  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  with the model of KDMA. Influence of «phase of emptiness» is studied on temperature and temporal dependences of by volume stakes of phases in amorphous material. It is set that equilibrium of this subsystem conflicts with experimental data, and her disequilibrium, vice versa, results in an adequate coincidence between world-modeling and model results.*

**Keywords:** model, energy of Gibbs, chemical potential, by volume stake, metallic glass, parameter of order, «phase of emptiness»

**Fig. 1.** Dependence of by volume stake of phase 1 (a) and speeds of her change (б) from a temperature at speed of heating of amorphous material 80 K/min (a continuous line is theory; the dotted line is experiment)

**Fig. 2.** Dependences of by volume stakes of phases in metallic glass of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  from a temperature: 1 –  $x_1$  on a formula (1); 2 –  $x_1$  (22); 3 –  $x_2$  (15); 4 –  $x_0$  (21)

---

**Fig. 3.** Changes of parameters order  $\eta_1$  (1) and  $\xi_1$  (2) metallic glass depending on a temperature

## *Статья 5. РАЗМЫЛТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АМОРФНОМ СПЛАВЕ $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ : ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ*

С.В. Терехов

*По экспериментальным данным для объемной доли кристаллитов в аморфном сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  уточнены зависимости параметров ранее предложенной модели идеальных фаз от скорости нагрева  $q$  аморфного 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, металлическое стекло

### **5.1 Введение: модель идеальных фаз**

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 друг на друга позволяет говорить об идеальных фазах (модель идеальных фаз). В работе [2] была исследована ситуация трехфазного состояния сплава, когда локальные области с достаточно малым числом частиц были объединены в единую «фазу пустоты». Дискретизация объема «фазы пустоты» позволила ввести новые квази-частицы «кавитоны» (кавитонная модель: вакансия в кристаллической решетке является частным случаем кавитона). Было проведено исследование их поведения в случаях, когда «фаза пустоты» находится в термодинамическом равнове-

---

сии 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 металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Также в работах [1,2] была продемонстрирована адекватность теоретических представлений экспериментальным данным [3] по зависимостям объемной доли кристаллической фазы и скорости фазового превращения от температуры.

Отметим, что модель [1] приводит к более простым соотношениям, 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], средства [5], диссипативных 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, то 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  $t$  равны

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

где  $\mu_{i0}(P, T, t)$  – стандартное значение химического потенциала фазы  $i$ ,  $\theta = k_B T$  – 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  $g_1 = \mu_{10} - \mu_{20}$ .

## 5.2 Полная энергия Гиббса системы и энергия различия фаз

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

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

где 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 которой соответствует идеальному раствору, если записать ее в терминах объемных долей фаз (см., напр., с. 311 работы [8]). 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 ( $\theta_x = k_B T_x$ ,  $T_x$  – температура, при которой  $\eta_0(T_x) = 0$  и  $\eta_1(T_x) = 0$ , т.е.  $x_1(T_x) = x_2(T_x) = 0.5$ )

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

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.

### 5.3 Объемная доля кристаллической фазы и параметры модели

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

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

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

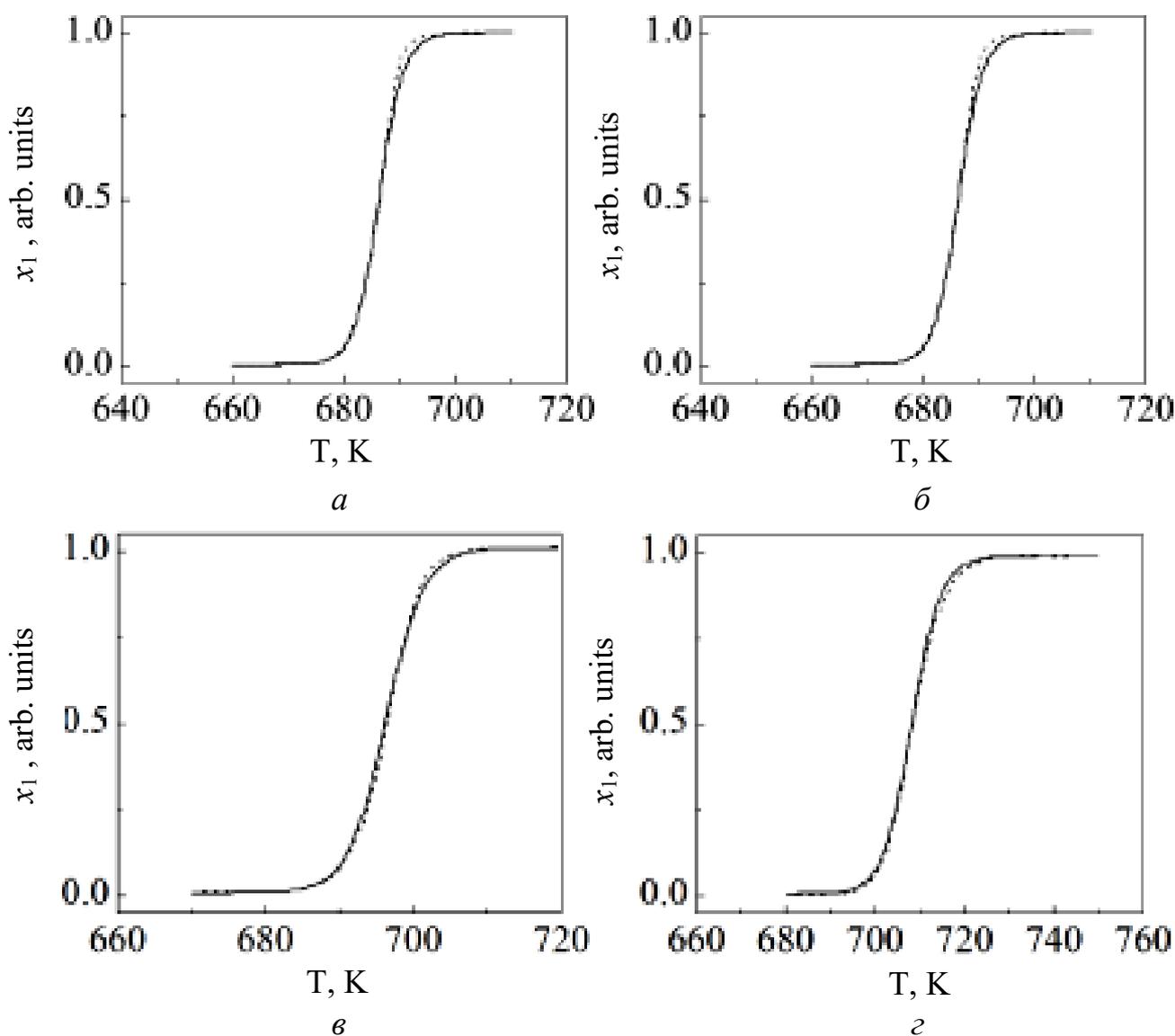
$$a(q) = -287.584 + 80.64 \cdot \lg(q), \quad (19)$$

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

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 единицей объема аморфного сплава при температуре  $T_x(q)$ , соотношением

$$H_x(q) = a(q) \cdot R \cdot T_x(q). \quad (21)$$



**Рис. 1.** Температурные зависимости объемной доли кристаллической фазы в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  при  $q = 10$  (а); 40 (б); 80 (в); 160 (г) K/min: сплошные линии – теория, штриховые – эксперимент#

**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

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

**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

В случае «изотермической» кристаллизации объемная доля кристаллической фазы в аморфном сплаве  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  описывается формулой

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

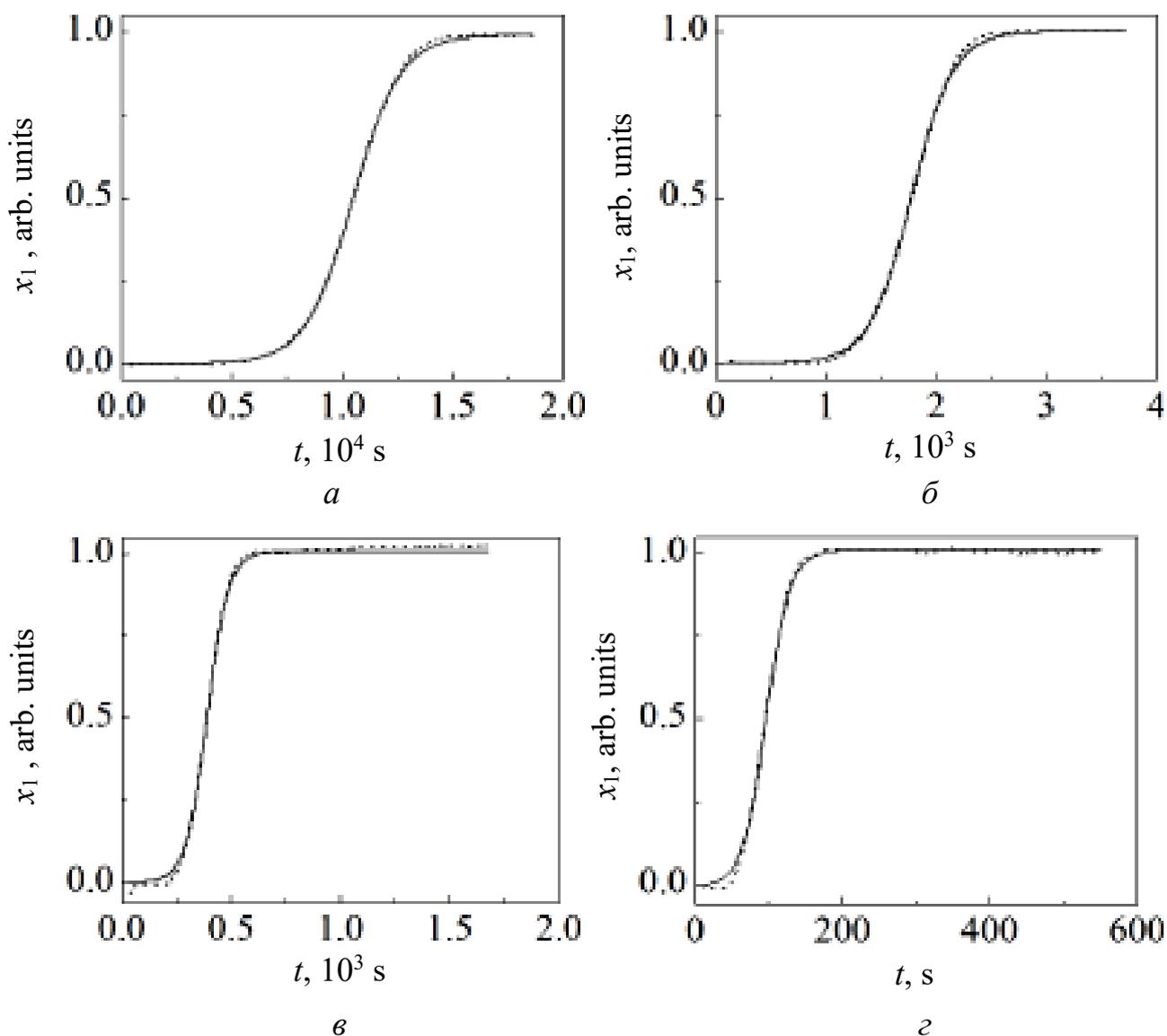
где параметры модели, определенные путем минимизации квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных, приведены в табл. 3.

**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
$t_x^{теор.}, s$	14367	10046	7602	1697	361	96
$t_x^{эксн.}, s [3]$	14730	10165	7251	1726	360	94

Из табл. 3 видно, что теоретические (значения получены при подгонке теоретической кривой к экспериментальным данным 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.



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

#### 5.4. 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 (другими словами, каждая из фаз является источником зарождения (или стоком) для иной 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  $\mathbf{r}$  бесконечного по размерам образца.

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

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

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 времени начала 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 [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)

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

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

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 приводят к взаимному проникновению фаз друг в друга.

2. При наличии реакции превращения сумма уравнений (25) и (26) с учетом уравнений (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) находим (с учетом (2)-(4))

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

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) порождает формулы

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

Из (31) видно, что обращение в нуль параметра порядка (14)  $\eta = 0$ , приводит к равенству кинетического коэффициента Онзагера коэффициенту «диффузии», а интенсивность источника (стока) порядка становится равной  $\sigma|_{\eta=0} = -w_2$ . Достижение реакцией превращения термодинамического равновесия ( $\sigma = 0$ ) приводит к локальному сохранению параметра порядка

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

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

### 5.5 Рост сферического зародыша

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

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

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

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

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:

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

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

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 дифференциальному уравнению Риккати общего вида  $y'_x = f(x)y^2 + g(x)y + h(x)$  (см., напр., [13])

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

где  $f(x) = -1$ ,  $g(x) = \frac{1}{4} - \frac{3}{2x}$ ,  $h(x) = 0$ . 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 условиях (случай б)) 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

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

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

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

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 Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (КДМА) уравнение (52) приводит к соотношению

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

здесь  $\phi = l^2 k / D_1$ . 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. Из рис. 3 видно, что при положительном значении постоянной  $C_1 > 0$ : 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 постоянной величине; при  $-1 < n < 0$  увеличение размеров сферического зародыша происходит с замедляющейся скоростью. При отрицательном значении  $C_1 < 0$  и положительных величинах показателя степени  $n > 0$  наблюдается скачкообразное возникновение зародышей с различным начальным участком поведения скорости роста, после чего происходит ускоренный рост кристаллита.

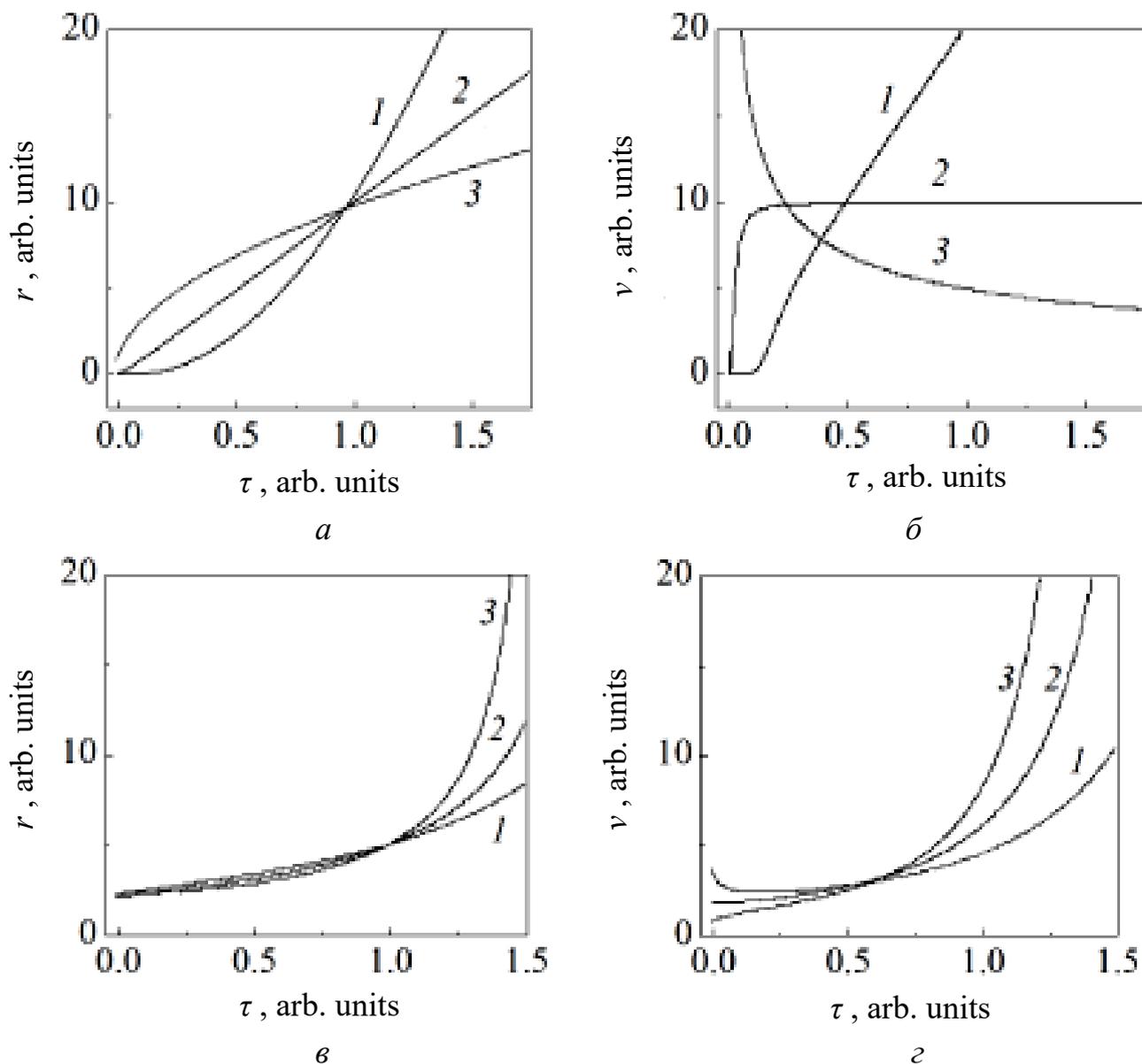
При реализации **автомодельной функции** интегрирование (48) приводит к функции

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

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

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

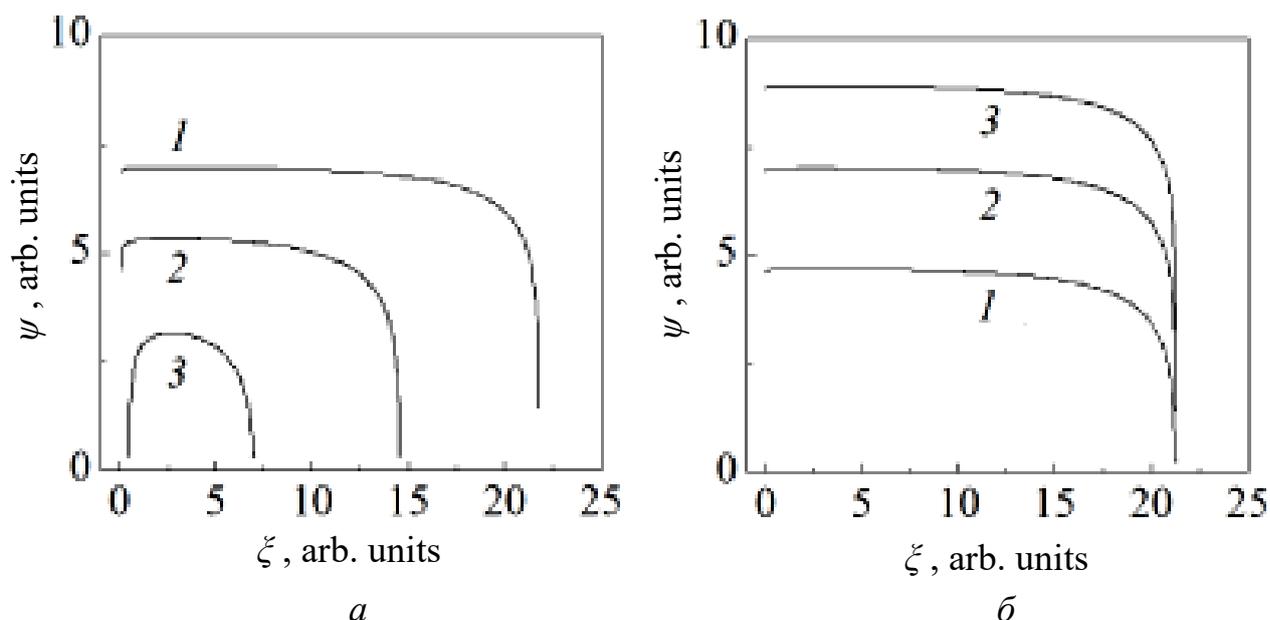
которое определяет интервал существования автомодельного решения, как это видно из рис. 4. Из соотношения (52) следует, что в рамках модели КДМА аналогичное поведение будет демонстрировать приведенное время  $\tau(\xi)$ , что противоречит физически наблюдаемым явлениям.



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

## 5.6. Заключение

1. Модель идеальных фаз адекватно описывает размытый фазовый переход в аморфном сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при установленных по экспериментальным данным зависимостям параметров теоретической модели  $T_x(q)$  и  $a(q)$  от скорости нагрева образца  $q$ .



**Рис. 4.** Графики автомодельной функции при различных значениях параметров  $C_1$  (а) и  $C_2$  (б): а)  $C_1 = 4.5$  (1);  $C_1 = 20.0$  (2);  $C_1 = 100.0$  (3) и  $C_2 = 2.5$ ; б)  $C_2 = 0.05$  (1);  $C_2 = 2.5$  (2);  $C_2 = 4.5$  (3) и  $C_1 = 100.0$

2. Теплота, поглощаемая аморфным материалом, при изменении скорости нагрева образца  $q$  от 200 до 5 К/мин лежит в диапазоне  $(-1.272 \dots -0.603) \cdot 10^6$  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. Они 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  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  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**, № 4, 405; Phys. Rev. **38**, № 12, 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» (Донецкое отд.), Донецк (2007).
8. Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами / Под общей ред. Б.А. Калина, 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 и др., Вестник ЮурГУ, 11, 78 (2012).
12. А.Н. Колмогоров, Известия АН СССР. Сер. Математ. **1**, 3, 355 (1937).
13. A.D. Polyanin, V.F. Zaitsev, Handbook of Exact Solutions for Ordinary Differential Equations, 2<sup>nd</sup> Edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, (2003).
14. В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко, УФН **157**, 2, 311 (1989).
15. В.Я. Когай, Письма в ЖТФ **40**, 15, 14 (2014).
16. К.А. Богоносков, Высокоскоростная кристаллизация меди и ее соединений в низкотемпературной лазерной плазме. Дис. ... учен. Степ. Канд. тех. Наук, МГУТУ им. К.Г. Разумовского, Москва (2014).

2019 г.

S.V. Terekhov

THE WASHED OUT PHASE TRANSITION IS IN THE AMORPHOUS ALLOY OF  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ : THERMODYNAMICS OF PHASES AND KINETICS OF CRYSTALLIZATION

*From experimental data for the by volume stake of crystallites in the amorphous alloy of  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  dependences of parameters of the before offered model of ideal phases are specified on speed of heating of  $q$  of amorphous standard. A good consent is shown between theoretical and experimental temperature and temporal dependences of by volume stake of crystalline phase. The «diffusive» model of process of passing is offered to the crystalline state. It is shown that the height of spherical embryo is described by kinetic equalization the decisions of which are a stationary function and function with an automodel argument. The condition of achievement of temperature which a maximum of speed of phase transformation is at is set.*

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

**Fig. 1.** Temperature dependences of by volume stake of crystalline phase in metallic glass of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at  $q = 10$  (а); 40 (б); 80 (в); 160 (г) K/min: continuous lines are a theory, stroke is an experiment

**Fig. 2.** Temporal dependences of by volume stake of crystalline phase in metallic glass of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at  $T = 619$  (а); 633 (б); 649 (в); 662 (г) K: continuous lines are a theory, stroke is an experiment

**Fig. 3.** Temporal dependences of radius of spherical embryo of crystal ( $a, \vartheta$ ) and speed of height ( $\bar{b}, z$ ): 1) at a positive parameter  $C_1 = 1$  and different values of index of degree ( $a, \bar{b}$ ):  $n = -2.0$  (1) – increasing speed;  $n = -1.0$  (2) – permanent speed;  $n = -0.5$  (3) – the slowed speed; 2) at a negative parameter  $C_1 = -0.5$  and different values of index of degree ( $\vartheta, z$ ):  $n = 0.7$  (1);  $n = 0.95$  (2);  $n = 1.3$  (3)

**Fig. 4.** Charts of automodel function at the different values of parameters  $C_1$  (а) and  $C_2$  (б): а)  $C_1 = 4.5$  (1);  $C_1 = 20.0$  (2);  $C_1 = 100.0$  (3) and  $C_2 = 2.5$ ; б)  $C_2 = 0.05$  (1);  $C_2 = 2.5$  (2);  $C_2 = 4.5$  (3) and  $C_1 = 100.0$

**Table 1.** Parameters of model of ideal phases

**Table 2.** Warmth, taken in by an amorphous alloy in washed out phase transition

**Table 3.** Parameters of model of ideal phases for the case of «isothermal» crystallization

## *Статья 6. ТЕРМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ*

С.В. Терехов

*Исследовано влияние изменений температуры на состояние металлических стекол. Найдены полиномиальные аппроксимации температуры  $T_x$  и скорости кристаллизации  $v_x$  в зависимости от скорости нагрева образца  $q$  для аморфных сплавов  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . Показано, что в случае второго сплава, для которого были рассчитаны объемная доля*

кристаллической фазы и скорости кристаллизации для диапазона скоростей нагрева от 5 до 200 K/min, зависимость  $v_x$  от  $\ln(q)$  носит нелинейный характер в отличие от других характеристик. Продемонстрирована адекватность применяемой модели для описания моно- и мультистадийной кристаллизации. Проведен расчет температурных изменений объема образца при стекловании расплава и нагреве металлического стекла. Показано, что охлаждение расплава со сравнительно малыми (менее 0,05 K/min) или большими (более 1200 K/min) скоростями приводит к замене излома на указанной прямой на плавный переход от прямой переохлажденной жидкости к прямой стекла. Нагрев металлического стекла со скоростями более 500 K/min приводит к значительному расширению температурного интервала осуществления фазового перехода. Установлена связь плотности поверхностной энергии с температурой и объемной долей кристаллической фазы в ее зародыше.

**Ключевые слова:** металлическое стекло, фаза, объемная доля, скорость кристаллизации, энергия Гиббса, химический потенциал, температура

## 6.1 Введение

Металлические стекла получают, напр., способом спиннингования жидкого расплава, без добавления или с добавлением в исходный состав шихты аморфизаторов (металлоидов В, С, Р, Si). Так добавка около 20 ат. % этих элементов позволяет получать металлические стекла на основе железа:  $Fe_{80}B_{20}$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ,  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$ ,  $Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ ,  $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$  и другие. Отметим, что сверхбыстрая закалка ( $\sim 10^6$  K/c) вызывает изменение тепловых и других характеристик системы. Ближний порядок в расположении частиц в жидком расплаве, подвергнутом быстрому охлаждению, сохраняется в металлическом стекле, что отличает его от полностью неупорядоченного расположения атомов в аморфном сплаве. Обратный процесс нагрева металлического стекла приводит к зарождению и росту кристаллов.

В этой связи в работах [1-3] были развиты термодинамические и кинетические представления о сосуществовании двух фаз в исследуемом образце. В частности, были получены зависимости объемной доли  $x_1(T, q)$  фазы 1 от температуры  $T$  (K) и скорости внешнего воздействия  $q$  (K/min)

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

где  $x_1(T, q) = V_1(T)/V(T)$ ,  $V_1(T)$  – объемы фазы 1,  $V(T)$  – объем образца,

$$a(q) = -2 \cdot T_x(q) \cdot v_x(q) \quad (2)$$

– параметр модели [1], определяющий количество теплоты  $\Delta Q$ , выделяемое образцом в стандартных условиях при изменении его температуры на величину  $\Delta T$ ,  $T_x(q)$  – температура, при которой наблюдается максимум скорости изменения объемной доли  $v_x(q) = dx_1 / dT$ .

При температурах выше равновесной температуры плавления  $T_m$  объем жидкого расплава в процессе охлаждения уменьшается по известному закону (см., напр., [4, с.13])

$$V(T) = V_0[1 + \alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

где  $V_0 = V(T_0)$  – объем расплава при температуре  $T_0$ ,  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения системы. Кристаллизация расплава при атмосферном давлении и комнатной температуре сопровождается тем фактом, что при достижении температуры плавления  $T_m$  объем системы скачком уменьшается до значения объема кристаллической фазы. Дополнительное внешнее охлаждение расплава приводит к возникновению состояния переохлажденной жидкости, температурный интервал существования которой находится ниже  $T_m$ . При достижении температуры стеклования  $T_g$  на прямой (3) наблюдается точка излома [5, с.75, рис. 2.16], а прямая (3) изменяет свой угол наклона к температурной оси. Если скорость стеклования мала, то вместо излома наблюдается плавный переход от прямой (3) к прямой изменения объема стекла. Следовательно, в метастабильном состоянии коэффициент объемного расширения  $\alpha$  системы, содержащей две или более фаз, зависит от температуры и фазового состава.

Целью данной работы является теоретическое исследование температурных изменений ряда параметров и характеристик состояния двухфазной системы: параметров образца и его теоретической модели; моно- и мультстадийности процесса кристаллизации; объема  $V(T)$ ; температуры поверхности раздела упорядоченной и материнской фаз.

## 6.2 Влияние температуры на параметры и характеристики аморфных сплавов

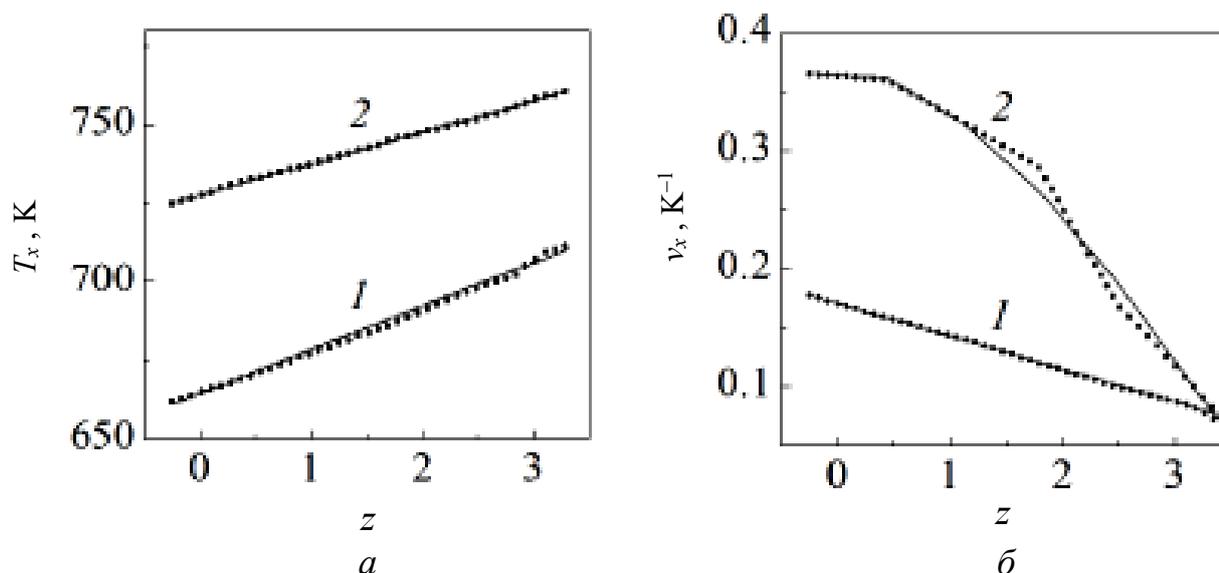
1. *Параметры теоретической модели для металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ .* Предложенная в [1] простейшая термодинамическая модель «размытых» фазовых переходов, проверялась на массивах экспериментальных данных [6-8], полученных при исследовании металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ . Экспериментальные значения точки, в которой наблюдается максимальная скорость кристаллизации образца  $v_x(q) = dx_1 / dT$  при температуре  $T_x$ , были аппроксимированы полиномами (рис. 1)

$$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6: T_x = 664,7 + 13 \cdot z; v_x = 0,167 - 0,028 \cdot z;$$

$$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6: T_x = 725,7 + 9,3 \cdot z; v_x = 0,373 - 0,058 \cdot z^2 + 0,025 \cdot z^3 - 0,008 \cdot z^4 + 0,001 \cdot z^5,$$

где аргумент  $z$  связан со скоростью нагрева образца соотношением

$$z = \ln(q) - 1,9.$$



**Рис. 1.** Зависимости температуры  $T_x$  (а) и максимальной скорости кристаллизации  $v_x$  (б) от скорости нагрева  $q$  ( $z = \ln(q) - 1,9$ ) для образцов неупорядоченных сплавов  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  и  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$  (точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация)

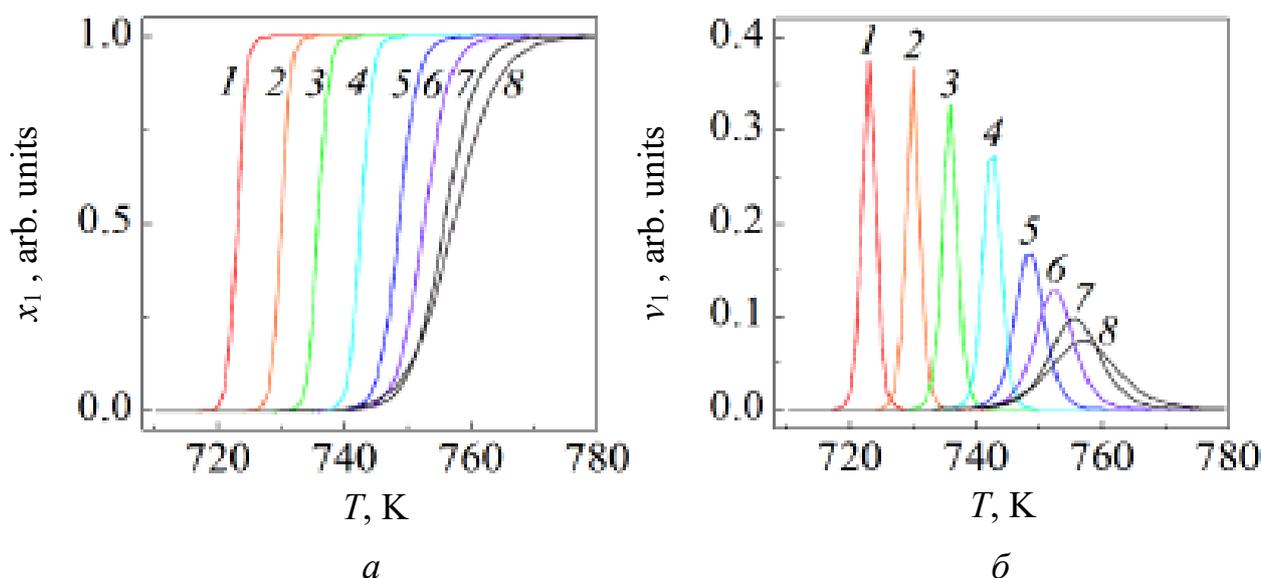
Из рис. 1 видно, что представленные сплавы существенно различаются характером изменения величин  $v_x(q)$  при увеличении скорости  $q$ . Это связано с заменой атомов никеля на атомы кобальта, которые не только имеют бóльший объем [9, с.70], но и отличаются электронными свойствами, которые подвержены температурным изменениям, оказывающим влияние на термическую устойчивость металлического стекла.

Такой же нелинейный характер для сплава  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$  демонстрирует зависимость теоретического параметра  $a(q)$ , который вычислялся по формуле (2) и экспериментальным значениям  $T_x(q)$  и  $v_x(q)$ . Для указанных металлических стекол параметры модели были аппроксимированы функциями

$$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6: a(q) = 221,6 - 36 \cdot z;$$

$$Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6: a(q) = 536,0 - 55,0 \cdot z^2 + 35,0 \cdot z^3 - 20,0 \cdot z^4 + 3,3 \cdot z^5.$$

2. Объемная доля кристаллической фазы  $x_1(T, q)$  и скорость кристаллизации  $v_x(T, q)$ . Установленные аппроксимации параметров теоретической модели позволяют вычислить объемную долю кристаллической фазы  $x_1(T, q)$  (формула (1)) и скорость кристаллизации  $v_x(T, q)$  при произвольных значениях величины  $q$ . На рис. 2 показаны температурные кривые для этих характеристик металлического стекла  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}V_6$  при различных скоростях нагрева образца (аналогичные данные для сплава  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$  приведены в работе [1, с.57, рис. 1]). Из рис. 2



**Рис. 2.** Температурные зависимости объемной доли  $x_1(T)$  (а) и скорости ее изменения по температуре  $v_1(T)$  (б) для кристаллической фазы в металлическом стекле  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  при различных скоростях нагрева образца  $q$  (K/min): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 80; 6 – 120; 7 – 160; 8 – 200

видно, что увеличение скорости нагрева образца металлического стекла приводит к уширению температурного интервала кристаллизации, уменьшению максимума скорости кристаллизации и вытягиванию ее графика вдоль температурной оси, так как площадь под кривой должна всегда равняться единице в силу того, что предельное значение объемной доли кристаллической фазы равно 1.

**3. Мультистадийная кристаллизация металлических стекол.** Кристаллизация металлических стекол сопровождается не только выделением теплоты фазового перехода, но и другими перекрестными кинетическими процессами с тепловыми эффектами [10] (термодиффузия, экзотермические химические реакции, изменениями структуры и состава материнской фазы в окрестности растущего зародыша, рост кристаллитов разной химической природы и т.д.). Эти феномены проявляются как на графике зависимости  $x_1(T)$  в виде наклона горизонтальных участков («ступеней») или их отсутствия, так и на экспериментальных кривых, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), в виде наложения пиков выделенной теплоты при протекании различных конкурирующих между собой процессов, асимметрии пиков или ненулевого фона термограммы. В этой связи затруднительно определять по термограмме не только количество кристаллических фаз, но и число стадий процесса кристаллизации аморфного сплава.

Предположим, что теплота  $H_k$ , выделяющаяся в процессе изменения параметра порядка, пропорциональна скорости  $v_k = dx_k/dT$  процесса  $k$

$$H_k = A_k v_k, \quad (4)$$

здесь  $A_k$  – коэффициенты пропорциональности. Выполнив нормировку суммарного теплового эффекта на величину  $A = \sum_k A_k$ , получим выражение

$$v = \sum_k c_k v_k, \quad (5)$$

( $v = \sum_k H_k / A$ ,  $c_k = A_k / A$ ) которое после интегрирования по аргументу  $T$  позволяет вычислять объемные доли не только отдельных кристаллических фаз, но и объемные доли областей с изменяющимися параметрами порядка в целом. Представление процесса кристаллизации в виде линейного набора процессов, изменяющих параметр порядка, позволяет описать его мультистадийность в металлических стеклах  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  [11] (рис. 3) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  [12] (рис. 4).

**Сплав  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ .** В работе [11] установлено, что кристаллизация в металлическом стекле  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  происходит в две стадии: вначале растут кристаллы  $\alpha$ -Fe (фаза  $\alpha$ ), а

затем –  $\text{Fe}_3\text{V}$  (фаза  $\beta$ ). Теоретические расчеты проводили по формулам (1) и (6).

Для каждого типа кристаллов:

$$x = c_1 x_{1(\alpha)} + c_2 x_{1(\beta)}, \quad (6)$$

где константы  $c_1 = 0,23$  и  $c_2 = 0,77$  не зависят от скорости нагрева образца  $q$ . Параметры уравнения (1) при соответствующих скоростях нагрева равны

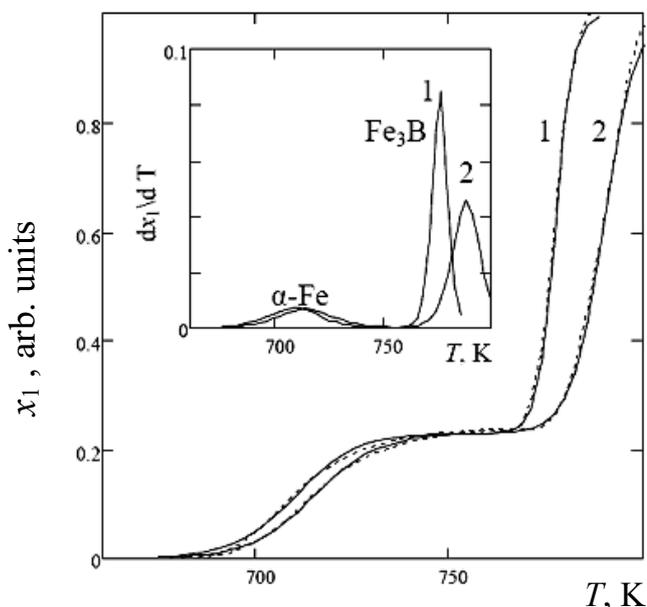
$$q=10 \text{ K/min: } a_{(\alpha)} = -0,055, T_{(\alpha)} = 689 \text{ K,}$$

$$a_{(\beta)} = -0,19, T_{(\beta)} = 768 \text{ K;}$$

$$q=40 \text{ K/min: } a_{(\alpha)} = -0,06, T_{(\alpha)} = 715 \text{ K,}$$

$$a_{(\beta)} = -0,12, T_{(\beta)} = 790 \text{ K.}$$

На рис. 3 представлены результаты теоретического расчета (сплошные линии) и экспериментальные данные [11] (штриховые линии) двухстадийной кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$ . На вставке рис. 3 показаны скорости кристаллизации метал-



**Рис. 3.** Зависимость объемной доли кристаллической фазы (на вставке – изменение ее первой производной) от температуры в металле  $\text{Fe}_{85}\text{V}_{15}$  при скоростях нагрева образца  $q = 10$  (1) и  $40$  (2) К/мин (теория – сплошная, эксперимент – штриховая кривая)

лического стекла при различных скоростях нагрева образца  $q$ .

**Сплав  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ .** Нахождение вида кинетической кривой кристаллизации проводили путем расчета ДСК-термограммы, используя формулы (1) и (6) с уче-

том иных возможных тепловых эффектов. Для достаточно близкого описания термограммы было использовано ее разложение на 7 симметричных пиков вида производной по температуре от (1). Коэффициенты  $A_k$  равны:

$$A_1 = 0,27, A_2 = 0,59, A_3 = 0,43, A_4 = 0,51, A_5 = 1,18, A_6 = 1,37, A_7 = 1,02,$$

а параметры уравнений вида (1) –

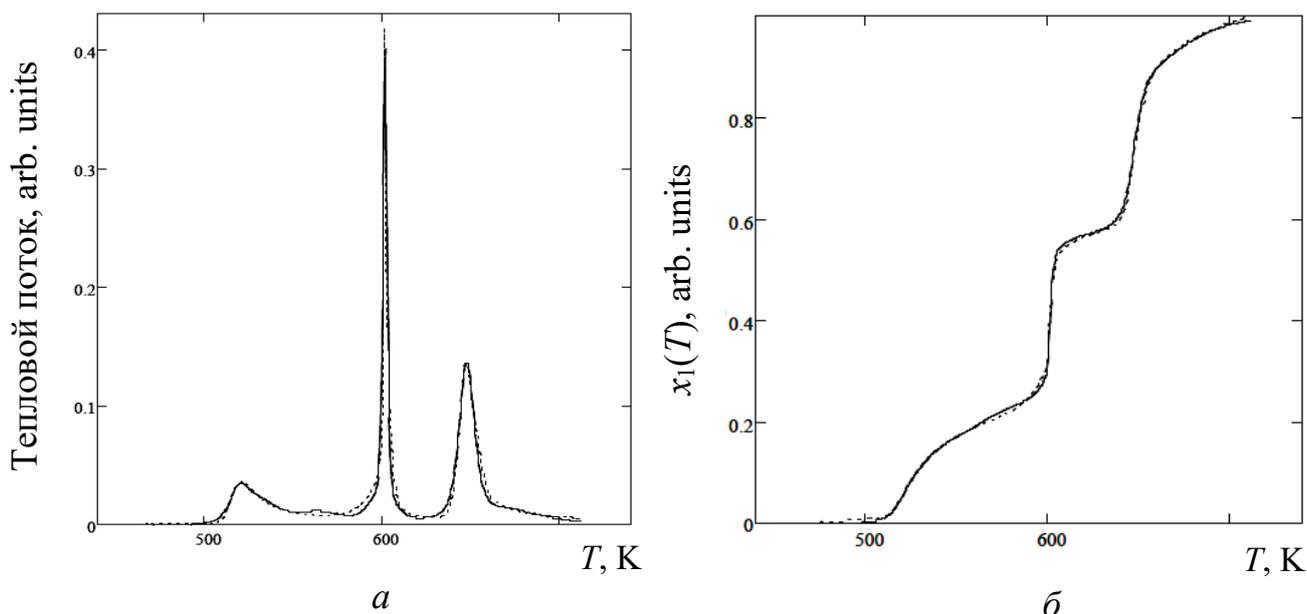
$$\begin{aligned} a_{(1)} &= -0,16, T_{(1)} = 520 \text{ К}, a_{(2)} = -0,07, T_{(2)} = 530 \text{ К}, a_{(3)} = -0,05, T_{(3)} = 565 \text{ К}, \\ a_{(4)} &= -0,11, T_{(4)} = 600,6 \text{ К}, a_{(5)} = -0,64, T_{(5)} = 602 \text{ К}, a_{(6)} = -0,18, T_{(6)} = 648 \text{ К}, \\ a_{(7)} &= -0,03, T_{(7)} = 662 \text{ К}, \end{aligned}$$

при этом объемная доля кристаллической фазы вычислялась по формуле

$$x_1(T) = \sum_{k=1}^7 c_k x_{1k}, \quad (7)$$

где константы  $c_1 = 0,05, c_2 = 0,11, c_3 = 0,08, c_4 = 0,095, c_5 = 0,22, c_6 = 0,255, c_7 = 0,19$ .

Результат расчета термограммы ДСК представлен на рис. 4 а. На рис. 4 б показана мультистадийная кристаллизация металлического стекла  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  [12] в виде зависимости объемной доли упорядоченной фазы от температуры. Из рисунка видно, что «ступеньки» являются наклонными, что свидетельствует о взаимном влиянии кристаллизующихся фаз друг на друга, а также о перекрытии пиков упорядочения на ДСК-термограмме. Отклонение участков между «ступеньками» от вертикальности свидетельствует о «размытости» фазовых переходов и недостаточно большой скорости нагрева образца.



**Рис. 4.** Тепловой поток, измеренный с помощью ДСК (а), и график изменения объемной доли кристаллической фазы (б) в металлическом стекле  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  при скорости нагрева  $q = 10 \text{ К/мин}$  (теория – сплошная, эксперимент – штриховая кривая)

4. *Температурные изменения объема образца.* Многолетние исследования теплового расширения металлических стекол (см., напр., [13, 14]) показали, что значения их коэффициентов  $\alpha$  в формуле (3) для различных агрегатных состояний близки по величине. Для исследования охлаждения жидкого расплава и возникновения метастабильного состояния с наличием только ближнего порядка рассмотрим модельную систему со следующими коэффициентами расширения фаз:  $\alpha_1 = 3.571 \cdot 10^{-5}$  – жидкий расплав;  $\alpha_2 = 2.000 \cdot 10^{-6}$  – металлическое стекло;  $\alpha_3 = 3.333 \cdot 10^{-6}$  – кристалл. Наличие фазовых переходов 1-2 или 1-3 определяется скоростью охлаждения расплава и изменяет коэффициент теплового расширения системы. Предположим, что он зависит от объемных долей фаз и задается формулой

$$\alpha(T, q) = \alpha_1 \cdot x_1(T, q) + \alpha_{2(3)} \cdot (1 - x_1(T, q)). \quad (8)$$

Вычисления проводились по формуле типа (3) с учетом (8)

$$V(T)/V_0 = k(T_g)[1 + \alpha(T, q) \cdot (T - T_g(q))]. \quad (9)$$

Параметры теоретической модели представлены в табл. 1, а результаты расчета – на рис. 5. Из рис. 5 видно, что скорость охлаждения оказывает влияние на величину температуры стеклования: чем выше скорость охлаждения, тем выше температура стеклования. При очень малых (менее 0,05 K/min) и очень больших (более 1200 K/min) скоростях охлаждения переход от прямой жидкого расплава к прямой стекла осуществляется по плавной кривой, а в остальных случаях наблюдается излом.

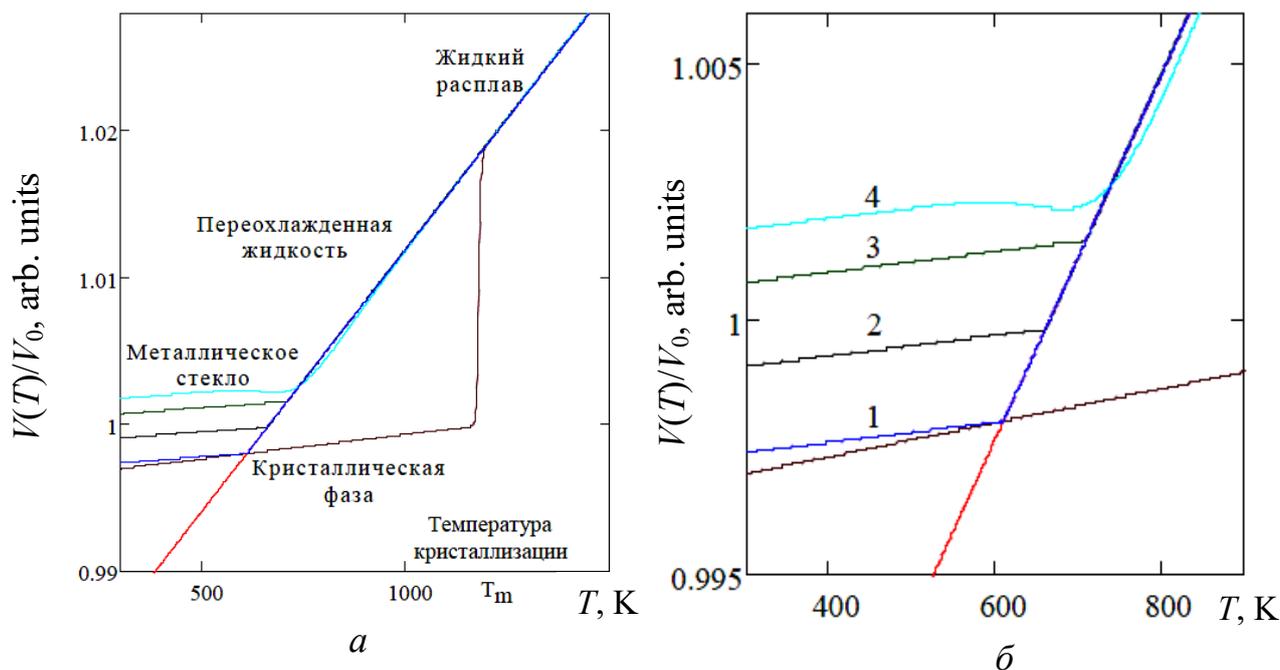
Нагрев образца металлического стекла вызывает зарождение и рост кристаллитов [6-8, 11, 12]. Для изучения влияния скорости нагрева  $q$  на температурные изменения объема образца рассмотрим модельную двухфазную систему с коэффициентами расширения:  $\alpha_1 = 5.0 \cdot 10^{-6}$  – кристаллиты с предельной температурой существования упорядоченной фазы  $T_c = 1180$  К;  $\alpha_2 = 4.0 \cdot 10^{-6}$  – металлическое стекло. Коэффициент теплового расширения системы определим формулой

**Таблица 1.**

Величины для вычисления значений объема металлического стекла в зависимости от температуры при охлаждении расплава

№	$q$ , K/min	$T_g$ , K	$v_g$ , K <sup>-1</sup>	$-a(q) \cdot 10^{-3}$	$k(T_g)$
1*	0.099488	610.0	2.110	2.574	0.99800
2	5	660.9	2.000	2.644	1.00000
3	200	708.9	1.897	2.689	1.00150
4	2500	741.7	1.826	2.709	1.00267

1\* – «идеальное» стеклование



**Рис. 5.** Температурные изменения объема металлического стекла (а) и увеличение области стеклования (б) при скорости охлаждения  $q$  (K/min): 1 –  $\approx 0,1$ ; 2 – 5; 3 – 200; 4 – 2500

(8), а температурную зависимость объема образца –

$$V(T)/V_0 = k(T_c)[1 + \alpha(T, q)(T - T_c)]. \quad (10)$$

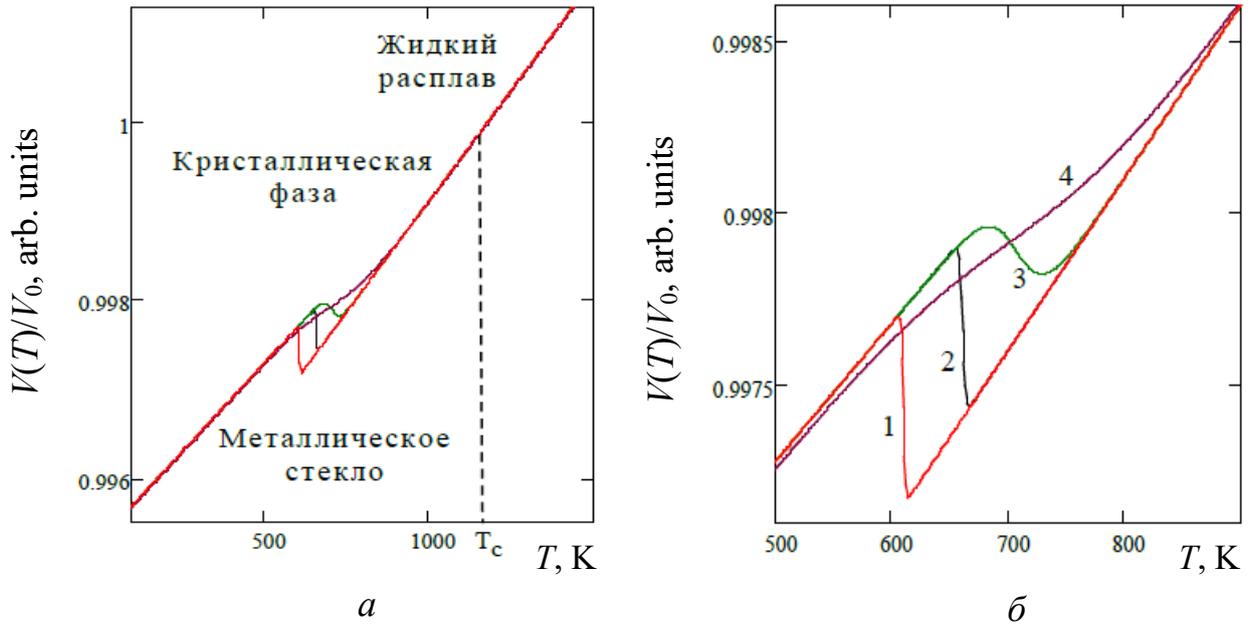
Параметры модели показаны в табл. 2, а результаты расчета – на рис. 6.

**Таблица 2.**

Величины для вычисления значений объема металлического стекла в зависимости от температуры при нагреве образца

№	$q$ , K/min	$T_x$ , K	$v_x$ , K <sup>-1</sup>	$-a(q)$	$k(T_c)$
1	0.099488	610.0	0.285	347.231	1.00000
2	5	660.9	0.200	264.368	1.00000
3	200	708.9	0.020	28.355	1.00000
4	2500	746.7	0.004	5.974	0.99998

Из рис. 6 видно, что вхождение системы в двухфазную область вызывает скачкообразное изменение объема системы за счет упорядочения ее частиц и уменьшения свободного объема. Кроме того, значительное увеличение скорости нагрева (более 500 K/min) приводит к расширению температурного интервала осуществления фазового перехода.



**Рис. 6.** Температурные изменения объема металлического стекла (*a*) и увеличение области кристаллизации (*б*) при скорости нагрева  $q$  (K/min): 1 –  $\approx 0,1$ ; 2 – 5; 3 – 200; 4 – 2500

5. *Температура границы раздела фаз и плотность поверхностной энергии.* Для определения температуры границы раздела фаз в металлических стеклах рассмотрим разность энергий Гиббса сферического зародыша кристаллической (фаза 1) и материнской фаз (фаза 2) в одном моле вещества, содержащем один кристаллит. Обозначим через  $\mu_i$ ,  $x_i$ ,  $\sigma_i$  и  $S_i$  для фазы  $i = 1, 2$  соответственно химический потенциал, объемную долю, плотность поверхностной энергии и площадь межфазной границы. Тогда энергии Гиббса из расчета на единицу объема кристаллической фазы

$$G_1 = \mu_1 x_1 + \sigma_1 S_1, \quad (11)$$

и окружающей ее матрицы

$$G_2 = \mu_2 x_2 + \sigma_2 S_2. \quad (12)$$

Разность величин (11) и (12) задается формулой

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \mu_1 x_1 + \sigma_1 S_1 - (\mu_2 x_2 + \sigma_2 S_2) = x_1(\mu_1 - \mu_2) + S_1(\sigma_1 - \sigma_2) + \mu_2(x_1 - x_2) + \sigma_2(S_1 - S_2) = x_1 \Delta \mu + S_1 \Delta \sigma + \Delta g, \quad (13)$$

где  $\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2$  – химический потенциал зародыша,  $\Delta \sigma = \sigma_1 - \sigma_2$  – его поверхностная энергия, а величина  $\Delta g = \mu_2(x_1 - x_2) + \sigma_2(S_1 - S_2)$  описывает обмен энергией Гиббса зародыша с окружающей средой. Используя работу [1], запишем изменение химического потенциала в виде

$$\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2 = \mu_{10} - \mu_{20} + \theta \ln \left( \frac{x_1}{1-x_1} \right) = g_1 + \theta \ln \left( \frac{x_1}{1-x_1} \right). \quad (14)$$

Пренебрегая обменом зародыша с матрицей и учитывая равенство (12), получим

$$\Delta G = x_1 g_1 + \theta x_1 \ln\left(\frac{x_1}{1-x_1}\right) + S_1 \Delta \sigma, \quad (15)$$

здесь

$$x_1 = \Omega_1 / \Omega_M = 4\pi r^3 / (3\Omega_M), \quad (16)$$

$r$  – радиус зародыша,  $\Omega_M$  – мольный объем вещества.

Предположим, что плотность поверхностной энергии  $\Delta \sigma$  не зависит от радиуса  $r$  сферического зародыша. Найдем первую производную от  $\Delta G$  по радиусу  $r$  и приравняем ее нулю при критическом значении  $r_c$ :

$$\left. \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \frac{4\pi r^2}{\Omega_M} \left( \Delta \mu + \frac{\theta}{1-x_1} \right) + 8\pi r \Delta \sigma \Big|_{r=r_c} = 0. \quad (17)$$

Уравнение (17) для нахождения критического значения радиуса  $r_c$  сферического зародыша является нелинейным, т.к. объемная доля  $x_1$  зависит от  $r_c$ . Поэтому умножим (17) на величину  $\Omega_M / (4\pi L \theta)$  ( $L$  – характерная длина) и обозначим безразмерный радиус зародыша через  $r_c^* = r_c / L$ , тогда (17) примет вид

$$r_c^* \left( \frac{\Delta \mu(r_c^*)}{\theta} + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{T_\sigma}{T} = 0$$

или с учетом (14)

$$r_c^* \left( \frac{g_1}{\theta} + \ln\left(\frac{x_1(r_c^*)}{1-x_1(r_c^*)}\right) + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right) + \frac{T_\sigma}{T} = 0. \quad (18)$$

Характеристика  $T_\sigma = 2 \cdot \Omega_M \Delta \sigma / (k_B L)$  имеет размерность температуры и связана с плотностью поверхностной энергии, поэтому ее можно назвать *температурой границы раздела фаз*. Учитывая разложение теоретического параметра  $g_1$  по температуре (см. [1]), формулы (2) и (16), получим окончательное выражение для температуры границы раздела фаз

$$T_\sigma = -T \sqrt[3]{\gamma x_1(r_c^*)} \left( -4T_x(q) v_x(q) \left\{ 1 - \frac{T_x(q)}{T} \right\} + \ln\left(\frac{x_1(r_c^*)}{1-x_1(r_c^*)}\right) + \frac{1}{1-x_1(r_c^*)} \right), \quad (19)$$

где коэффициент  $\gamma = 3\Omega_M / (4\pi L^3)$ . При температуре  $T = T_x(q)$  и объемной доле кристаллической фазы  $x_1(r_c^*) = 0,5$  из (19) следует, что температура  $T_\sigma = -\sqrt[3]{4\gamma} T_x(q)$ , т.е. плотность поверхностной энергии  $\Delta \sigma \approx -0,721 \theta_x(q) / \Omega_M^{2/3}$ .

### 6.3 Заключение

1. Предложенная термодинамическая модель качественно и количественно верно описывает экспериментальные массивы данных по кристаллизации в металлических стеклах при изменении температуры как в случае моно-, так и мультстадийного процессов.
2. Для металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$  установлены аппроксимационные зависимости параметров процесса кристаллизации от скорости нагрева образца  $q$ , позволяющие рассчитывать объемные доли кристаллических фаз и скорости кристаллизации при произвольных значениях величины  $q$  в пределах от 5 до 200 К/min.
3. Закономерности логистического типа в случае моностадийной кристаллизации неупорядоченных образцов сменяются многоступенчатыми кривыми для объемной доли кристаллической фазы в случае мультстадийной кристаллизации ввиду того, что растут два или более вида кристаллитов. Это означает, что кристаллическая фаза приобретает новые степени свободы для варьирования своим фазовым составом.
4. Протекание в металлическом стекле (помимо процесса кристаллизации) других кинетических процессов с тепловыми эффектами может приводить к появлению кристаллов-сателлитов, и, как следствие, к перекрытию пиков на термограмме ДСК, их асимметрии, наклону горизонтальных участков на кривых, описывающих объемную долю кристаллической фазы, а также затруднять определение стадийности процесса кристаллизации.
5. Предложенная модель может использоваться для расчетов скоростей кристаллизации по ДСК-термограмме, прогноза температурных изменений объемной доли кристаллической фазы и т.д.

1. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
  2. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
  3. С.В. Терехов, ФТВД **29**, 2, 24 (2019).
  4. П.Ф. Коротков, Молекулярная физика и термодинамика. Основные положения и решения задач, МФТИ, Москва (2004).
  5. А. Фельц, Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, Мир, Москва (1986).
  6. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, Journal of materials science **32**, 5669, (1997).
-

7. В.И. Ткач, В.В. Попов, С.Г. Рассолов, *Металлофизика и новейшие технологии* **31**, 9, 1271 (2009).
8. S.V. Vasiliev, O.V. Kovalenko, K.A. Syurydova, A.I. Limanovskii, V.I. Tkatch, *Journal of materials science* **54**, 5, 1271 (2019).
9. Современная кристаллография (в четырех томах), т. 2. Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом, *Структура кристаллов*, Наука, Москва (1979).
10. С.В. Терехов, *Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем*, Вебер (Донецкое отделение), Донецк (2007).
11. В.И. Ткач, С.Г. Рассолов, Т.Н. Мусеева, В.В. Попов, *ФММ* **104**, 5, 1 (2007).
12. С.Г. Рассолов, Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, В.К. Носенко, И.В. Жихарев, Д.В. Матвеев, Е.А. Першина, В.И. Ткач, *Металлофизика и новейшие технологии* **37**, 8, 1089 (2015).
13. В.Н. Новиков, Е.И. Харьков, *ФММ* **54**, 6, 1210 (1982).
14. N. Nishiyama, M. Horino, A. Inoue, *Materials Transactions, JIM* **41**, 11, 1432 (2000).

2020 г.

S.V. Terekhov

#### THERMAL CHANGES IN THE STATE OF METAL GLASSES

*The influence of temperature changes on the state of metal glasses is investigated. Polynomial approximations of temperature  $T_x$  and crystallization rate  $v_x$  depending on sample heating rate  $q$  for amorphous alloys  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  and  $Fe_{40}Co_{40}P_{14}B_6$  are found. It is shown that in the case of the second alloy, for which the volume fraction of the crystal phase and the crystallization rate were calculated for the heating rate range from 5 to 200 K/min, the dependence of  $v_x$  on  $\ln(q)$  is nonlinear in contrast to other characteristics. The adequacy of the applied model for the description of mono- and multistage crystallization is demonstrated. The calculation of temperature changes in the sample volume during melt vitrification and heating of metal glass is carried out. It is shown that the cooling of the melt with relatively small (less than 0,05 K/min) or large (more than 1200 K/min) velocities leads to the replacement of the fracture on the said straight line by a smooth transition from the supercooled liquid straight line to the glass straight line. Heating of metal glass at speeds greater than 500 K/min leads to a significant expansion of the temperature range of the phase transition. The connection of the surface energy density with the temperature and volume fraction of the crystalline phase in its embryo is established.*

**Keywords:** metal glass, phase, volume fraction, crystallization rate, Gibbs energy, chemical potential, temperature

**Fig. 1.** Dependences of temperature of  $T_x$  (*a*) and high speed of crystallization of  $v_x$  (*b*) on speed of heating of  $q$  ( $z = \ln(q) - 1,9$ ) for the standards of unregulated alloys of  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  (points – experiment; a continuous line – approximation)

**Fig. 2.** Temperature dependences of by volume stake of  $x_1(T)$  (*a*) and speeds of her change on the temperature of  $v_1(T)$  (*b*) for a crystalline phase in the metal glass of  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at different speeds of heating of standard of  $q$  (K/min): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 80; 6 – 120; 7 – 160; 8 – 200

**Fig. 3.** Dependence of by volume stake of crystalline phase (on an insertion – a change of her first derivative) on a temperature in the metal glass of  $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$  at speeds of heating of standard of  $q = 10$  (1) and 40 (2) K/min (a continuous curve – a theory, stroke – experiment)

**Fig. 4.** Thermal stream, measured by means of DSC (*a*), and chart of change of by volume stake of crystalline phase (*b*) in the metal glass of  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$  at speed of heating of  $q = 10$  K/min (a continuous curve – a theory, stroke – experiment)

**Fig. 5.** Temperature changes of volume of metal glass (*a*) and increase of area of glass transition (*b*) at speed of cooling of  $q$  (K/min): 1 –  $\approx 0,1$ ; 2 – 5; 3 – 200; 4 – 2500

**Fig. 6.** Temperature changes of volume of metallic glass (*a*) and increase of area of crystallization (*b*) at speed of heating of  $q$  (K/min): 1 –  $\approx 0,1$ ; 2 – 5; 3 – 200; 4 – 2500

**Tab. 1.** Values to calculate values of the volume of the metallic glass depending on the temperature during cooling of the melt

**Tab. 2.** Values for calculating the metal glass volume values as a function of the sample heating temperature

## **Статья 7. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ**

С.В. Терехов

*На примере размытого фазового перехода, наблюдаемого при кристаллизации аморфного сплава, проведен сравнительный анализ термодинамической и вероятностно-геометрической моделей, а также кинетических моделей для независимо изменяющихся параметров плотной упаковки и порядка в рамках квазихимического подхода. Показана эквивалентность теоретического описания изменений объемной доли кристаллической фазы во времени различными моделями. Указано на необходимость проведения дополнительных экспериментов (в частности, определения временной зависимости объемной доли «фазы пустоты») для выбора той или иной имитации реальной системы.*

**Ключевые слова:** аморфные сплавы, кристаллизация, размытый фазовый переход, термодинамическая и кинетическая модели

Зачастую системы, различающиеся химическим составом, обладают одинаковой структурой, демонстрируют схожие физические свойства [1], а исследуемые зависимости описываются геометрически тождественными кривыми. Структурное подобие связано с почти полной идентичностью вида и характера взаимодействий между частицами в таких сплавах. Схожесть физических свойств определяется операциями симметрии, относительно которых кристаллическая решетка не изменяется, т.е. состояния кристалла до и после преобразования координат неразличимы. Геометрическая тождественность получаемых зависимостей, по видимому, задается сочетанием значений тех или иных параметров в устанавливаемых функциональных связях.

Целью этого сообщения является демонстрация эквивалентности описания экспериментальных данных различными теоретическими построениями и необходимости введения дополнительного критерия для выбора реальной модели. Одним из признаков, по которому системы объединяют в один класс эквивалентности, является наличие размытого фазового перехода (РПФ; отсутствуют химические реакции между компонентами) или превращения (РПФХ; образуются химические соединения) [2]. Протекание эндо- и экзотермических реакций дает вклад в тепловой баланс процесса, изменяет состав и условия физико-химического равновесия в окрестности выделенной локальной области, способствует появлению новых фаз. Своеобразие РПФ (РПФХ) состоит в том, что они осу-

---

ществляются не при фиксированном значении внешнего параметра, а в некотором интервале его изменения [2,3]. РПФ (РПФХ) наблюдают в магнетиках (переход антиферромагнетик-ферромагнетик [2]), релаксорах-сегнетоэлектриках [4-8], мультиферроиках [9], аморфных сплавах [10-12] и других системах. РПФ сопровождается преобразованием фазы с беспорядком (возможен лишь ближний порядок в расположении компонентов) в фазу с дальним порядком.

«Как известно, всякая физическая модель лишь приблизительно описывает реальное физическое явление и обладает рядом недостатков, присущих моделям» [13]. Математическое моделирование РПФ базируется, во-первых, на феноменологическом подходе разложения некоторой характеристической функции системы в ряд по малому параметру порядка, а, во-вторых, оно использует теорию дифференциальных операторов и умение получать эквивариантные векторные поля в кольце полиномов [14-16]. При использовании разложения Тейлора обычно ограничиваются каким-либо членом ряда, для чего отсутствует строгое научное обоснование. В результате возникают структурно неустойчивые модели, которые привносят в физику РПФ (РПФХ) нефизические выводы, а порой и ошибочные результаты. Второй подход является логически более последовательным, так как параметры порядка выбираются в качестве независимых переменных, «...а феноменологические коэффициенты являются управляющими параметрами, т.е. параметрами, зависящими от физических величин, варьируемых в эксперименте...» [13].

Физико-математические модели [17-21] используют вероятностно-геометрический подход, предложенный Колмогоровым для описания кинетической кривой изменения объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  с течением времени  $t$  согласно формуле

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

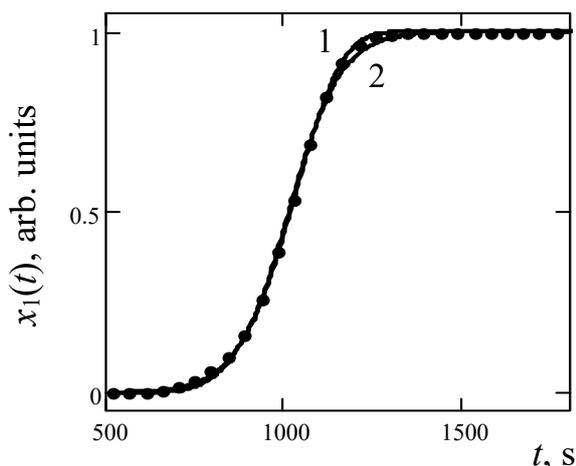
где  $k$  – кинетический коэффициент,  $n$  – показатель степени. Как показано в работе [22], сочетание значений  $k$  и  $n$  описывает экспоненциальный («медленная» кристаллизация) или логистический («быстрый» РФП) рост величины (1). Отметим, что (1) часто применяют для сравнения теоретической и экспериментальной кривых (см., напр., [10-12]). Экспериментальные исследования кристаллизации аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [12] показали, что при скорости нагрева материала более 100 K/min, наблюдается отклонение кинетической кривой от теоретического графика, построенного по (1) с кинетическим коэффициентом, вычисленным по данным о скоростях зарождения и роста кристаллитов. Кроме того, теория Колмогорова [17] и ее последующие модификации [18-20] не учитывают особенности неупорядоченной среды: ближний порядок в расположении частиц, упругую напряженность состояния сплава, наличие свободного объема («разре-

женные» области пространства; «фаза пустоты» с объемной долей  $x_0$ , которая уменьшается в процессе кристаллизации), возникновение условий для локального фазового равновесия и т.д.

Приложение термодинамической теории Гиббса к локально-равновесной области без учета [23] (с учетом [24]) «фазы пустоты» позволило получить для величины (1) выражение [25]

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

где параметры модели  $b$  и  $t_x$  определяются путем минимизации квадратичных отклонений теоретических результатов от экспериментальных данных [12]. Использование термодинамической модели [23] позволило описать одно- и многостадийную кристаллизацию в различных аморфных сплавах [25-27]. В частности, для аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  на рис. 1 показано сравнение модели Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (КДМА:  $k = 3 \cdot 10^{-11}$ ,  $n = 4.9$ ) и предложенной термодинамической модели [23] ( $b = -7.0$ ,  $t_x = 1012$ ).



**Рис. 1.** Сравнение теоретических зависимостей объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  от времени  $t$  для аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при изотермической кристаллизации (температура выдержки  $T = 695 \text{ K}$ ; точки — данные [12]) модели КДМА (1) и термодинамической модели (2)

Из рис. 1 видно, что теоретические кривые не только достоверно описывают экспериментальные данные [12], но и практически почти совпадают между собой. Наиболее заметное расхождение между линиями наблюдается в области объемной доли кристаллической фазы, превышающей значение 0.9, что обусловлено видами функциональных зависимостей (1) и (2).

В качестве второго примера исследуем совокупность моделей с двумя независимо изменяющимися параметрами, которые можно применить для описания кинетических кривых процесса кристаллизации. Изменения объемных долей фазовых областей с течением времени будем описывать [22] параметрами плотной упаковки  $\varepsilon$  ( $x_2$  — объемная доля материнской фазы)

$$x_1 + x_2 = \varepsilon = 1 - x_0 \quad (3)$$

и порядка  $\xi$

$$x_1 - x_2 = \xi. \quad (4)$$

Из (3) видно, что стремление параметра  $\varepsilon$  к единице ( $\varepsilon \rightarrow 1$ ) соответствует в указанном пределе состоянию конденсированной среды без «фазы пустоты», т.е. в таких моделях пренебрегают свободным объемом в аморфном сплаве. В обратном пределе, когда параметр  $\varepsilon$  стремится к нулю ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ), система переходит в разреженное (газообразное) состояние. Параметр (4) принимает значения из интервала от  $-1$  ( $x_1 = 0$ ) до  $+1$  ( $x_1 = 1$ ). Просуммировав (3) и (4), а также вычислив их разность, получим

$$x_1 = \frac{\varepsilon + \xi}{2}, \quad x_2 = \frac{\varepsilon - \xi}{2}, \quad x_0 = 1 - \varepsilon. \quad (5)$$

Воспользовавшись квазихимическим подходом к описанию кристаллизации аморфного сплава, проанализируем 4 системы дифференциальных уравнений первого порядка для независимо изменяющихся величин (3) и (4):

$$\begin{aligned} I. \quad & \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon) \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi) \end{cases}, & II. \quad & \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon) \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi^2) \end{cases}, \\ III. \quad & \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon^2) \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi) \end{cases}, & IV. \quad & \begin{cases} \dot{\varepsilon} = a(t)(1 - \varepsilon^2) \\ \dot{\xi} = a(t)(1 - \xi^2) \end{cases}. \end{aligned} \quad (6)$$

Решения систем (6), в частности, имеют вид (положим  $a(t) = knt^{n-1}$ )

$$\begin{aligned} I. \quad & \begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-kt^n) \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-kt^n) \end{cases}, & II. \quad & \begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-kt^n) \\ \xi = \text{th}(C_2 + kt^n) \end{cases}, \\ III. \quad & \begin{cases} \varepsilon = \text{th}(C_1 + kt^n) \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-kt^n) \end{cases}, & IV. \quad & \begin{cases} \varepsilon = \text{th}(C_1 + kt^n) \\ \xi = \text{th}(C_2 + kt^n) \end{cases}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $C_p$  ( $p = 1, 2$ ) – постоянные интегрирования, значения которых определяют по начальным условиям (напр., см. таблицу).

Выберем начальные условия в виде

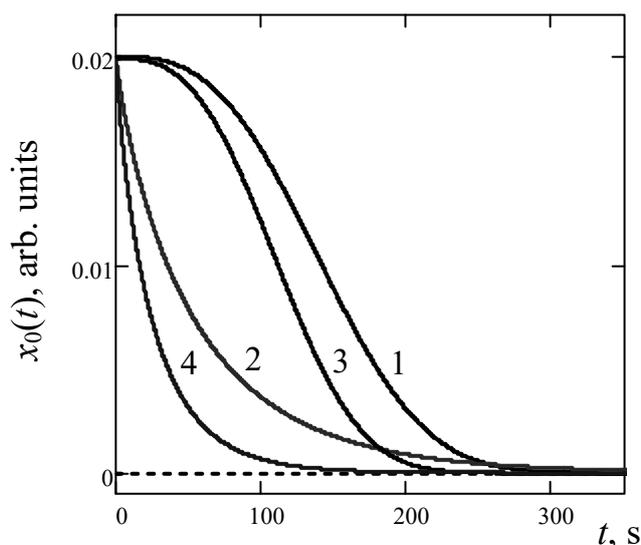
$$x_1(0) = 0.00, \quad x_2(0) = 0.98, \quad x_0(0) = 0.02, \quad (8)$$

тогда для каждой из систем (7) получим коэффициенты, приведенные в таблице. Построение зависимостей объемных долей кристаллической {1} и аморфной {2} фаз от времени демонстрирует эквивалентность пар систем I и III, II и IV, а также практически совпадающие графики для этих пар (графики аналогичные рис. 1). В этой связи возникает вопрос о критерии выбора модели, описывающей реальный сплав. В качестве дополнительного ограничения на предлагаемую имитацию

**Таблица**  
Значения кинетических коэффициентов  
и постоянных интегрирования

	I	II	III	IV
$k \cdot 10^4$	0.004	310	0.0044	296
$n$	2.9	0.87	2.88	0.88
$C_1$	0.02	0.02	2.3	2.3
$C_2$	1.98	-2.3	1.98	-2.3

исследуемой системы может служить зависимость объемной доли «фазы пустоты» от времени (рис. 2). Таким образом, в приведенной работе продемонстрирована математическая эквивалентность различных теоретических моделей и показана необходимость дополнительно-



**Рис. 2.** Сравнение теоретических зависимостей 1–4 объемной доли «фазы пустоты»  $x_0(t)$  для моделей I–IV соответственно

го физического критерия для выбора имитации, которая отображает реальные сплавы. Следовательно, математическая модель является необходимой, но не достаточной для описания реальной системы, для признания модели в виде базовой теории необходимо сравнение ее следствий с другими физическими данными.

1. Ю.М. Гуфан, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
2. Б.Н. Ролов, В кн.: Размытые фазовые переходы, вып.1, ЛГУ им. П. Стучки, Рига (1970).
3. А.А. Боков, ЖЭТФ **111**, 5, 1817 (1997).
4. А.Н. Цоцорин, Диэлектрическая релаксация и размытые фазовые переходы в твердом растворе PMN-PZT: автореф. диссертации ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Цоцорин Андрей Николаевич. – Воронеж, 1999. – 16 с.
5. С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников, ЖТФ **74**, 9, 72 (2004).
6. В.А. Шихова, Переключение поляризации и эволюция нанодоменных структур

в монокристаллах релаксорных сегнетоэлектриков ниобата бария-стронция и цинко-ниобата свинца: автореф. диссертации ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шихова Вера Анатольевна. – Екатеринбург, 2011. – 24 с.

7. *И.П. Александрова, А.А. Суховский, Ю.Н. Иванов, И.П. Раевский*, ФТТ **54**, 2, 298 (2012).

8. *К.П. Гужаковская*, Влияние излучения оптического диапазона на низко- и инфранизкочастотный диэлектрический отклик монокристалла-релаксора SBN-75: диссертация ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гужаковская Кристина Петровна. – Воронеж, 2014. – 158 с.

9. *Н.В. Тер-Оганесян*, Теория последовательных фазовых переходов в многоподрешеточных мультиферроиках: диссертация ... док. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Тер-Оганесян Никита Валерьевич. – Ростов-на-Дону, 2015. – 239 с.

10. *S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, A.S. Aronin, E.A. Pershina, V.I. Tkatch*, Journal of Alloys and Compounds **869**, 159285 (2021). DOI: [10.1016/j.jallcom.2021.159285](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159285).

11. *В.И. Парфений, Е.А. Свиридова, С.В. Васильев, В.И. Ткач*, Труды Кольского научного центра РАН. Химия и металлосведение, 3, 270 (2019).

12. *О.В. Коваленко, С.В. Васильев, А.И. Лимановский, В.И. Ткач*, ФТВД **29**, 4, 27 (2019).

13. *С.В. Павлов*, Вестник Московского университета, Серия 3, Физика. Астрономия, № 2, 62 (2016).

14. *В.И. Арнольд, А.Н. Варченко, С.М. Гусейн-Заде*, Особенности дифференцируемых отображений. Т.1. Классификация критических точек, каустик и волновых фронтов, Наука, Москва (1982).

15. *Е.И. Кутьин, В.Л. Лорман, С.В. Павлов*, УФН **161**, 6., 109 (1991).

16. *С.В. Павлов*, Методы теории катастроф в исследованиях фазовых переходов, МГУ, Москва (1993).

17. *А.Н. Колмогоров*, Известия АН СССР. Сер. математ. **1**, № 3, 355 (1937).

18. *W.A. Johnson, R.E. Mehl*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).

19. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).

20. *В.З. Беленький*, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).

21. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).

22. *С.В. Терехов*, ФТВД **31**, 4, 5 (2021).

23. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, 2, 74 (2018).

24. *С.В. Терехов, А.И. Лимановский*, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).

25. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, 2, 24 (2019).

26. *С.В. Терехов*, ФТВД **30**, 1, 5 (2020).

27. *С.В. Терехов*, Physics of Metals and Metallography **121**, 7, 664 (2020).

*S.V. Terekhov*

## EQUIVALENCE OF THEORETICAL MODELS ON THE EXAMPLE OF A BLOOD PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS ALLOYS

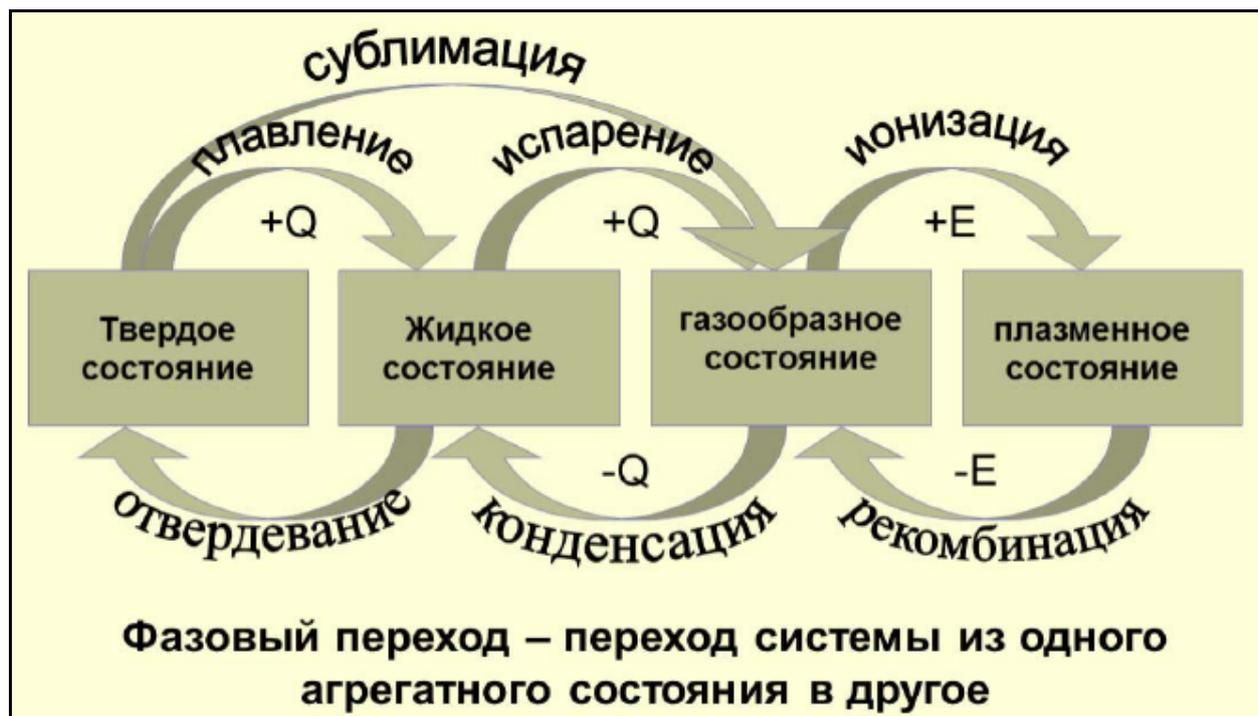
*Using the example of a blurred phase transition observed during the crystallization of an amorphous alloy, a comparative analysis of thermodynamic and probabilistic-geometric models, as well as kinetic models for independently varying parameters of dense packing and order in the framework of a quasi-chemical approach is carried out. The equivalence of the theoretical description of changes in the volume fraction of the crystal phase over time by different models is shown. It is pointed out that it is necessary to conduct additional experiments (in particular, to determine the time dependence of the volume fraction of the "void phase") to select one or another simulation of a real system.*

**Keywords:** amorphous alloys, crystallization, diffuse phase transition, thermodynamic and kinetic models

**Table.** Values of kinetic coefficients and integration constants

**Fig. 1.** Comparison of theoretical dependences of the volume fraction of the crystalline phase  $x_1$  on time  $t$  for the amorphous alloy  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  during isothermal crystallization (holding temperature  $T = 695 \text{ K}$ ; points – data [12]) of the KDMA model (1) and the thermodynamic model (2)

**Fig. 2.** Comparison of theoretical dependences 1-4 of the volume fraction of the «void phase»  $x_0(t)$  for models I-IV, respectively





## Глава 3. Критический размер наносферы зародыша

### Статья 8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА И РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ТОЛМЕНА

С.В. Терехов

*Проведен термодинамический анализ кристаллизации аморфного сплава при учете размерного эффекта Толмена и наличия адсорбционного слоя вокруг сферического зародыша новой фазы. Введено понятие энергии упорядочения, установлена зависимость движущей силы кристаллизации (разности химических потенциалов фаз) и объемной доли упорядоченной области от радиуса сферического зародыша. Показано, что эффект Толмена проявляется в образовании допороговых устойчивых наносфер малого размера. Исследованы частные случаи образования зародышей с критическим радиусом как при отсутствии эффекта Толмена, так и при его реализации. Установлено влияние энергии адсорбции на вид и положение кинетической кривой кристаллизации.*

**Ключевые слова:** аморфный сплав, кристаллизация, эффект Толмена, сферический зародыш, энергия Гиббса, критический радиус

#### 8.1 Введение

При нагреве или длительной выдержке при заданной температуре в аморфном сплаве спонтанно образуются зародыши кристаллической фазы (самосборка) в виде наносфер или они формируются на неоднородностях и дефектах системы [1-3]. Предзародышевые объединения частиц в кластеры (кватароны) рассмотрены в [4-6], они имеют спонтанную геометрическую конфигурацию и служат затравками для рождения других наночастиц. По известной формуле Лапласа разность давлений внутри и вне сферического зародыша равна отношению удвоенного значения удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) к радиусу зародыша. Устойчивость геометрической формы обеспечивается взаимодействием между объединенными в зародыш частицами, при этом изменение

---

связей компенсирует нарушение механического равновесия фаз по Лапласу. Поэтому в [4-6] утверждается, что сферодизация совокупности частиц при определенных условиях задается раздуванием объединения лапласовским давлением, а при противоположных – его сжимающими усилиями. Отсюда возникает необходимость введения в термодинамику зародышей новой характеристики, описывающей устойчивость сферической формы зародыша по отношению к нарушениям условия механического равновесия Лапласа.

Кроме того, в экспериментальных и теоретических работах указывается на зависимость термодинамических величин от размера зародыша и толщины переходного слоя между фазами [7-9]. Рост кристаллитов [10] сопровождается преобразованием их сферической формы в выпуклые многогранники с различными осями симметрии [11], даже запрещенными кристаллографической теорией, напр., образование кристаллитов с осью пятого порядка в быстроохлажденном сплаве  $Mn_{14}Al_{86}$  [12].

По теории Гиббса при формировании зародышей новой фазы весьма важную роль играет их поверхностная энергия [13]. Кристаллические зародыши в неупорядоченной однофазной среде возникают под действием движущей силы процесса кристаллизации – переохлаждения ( $\Delta T \neq 0$ ,  $T$  – температура по шкале Кельвина) или пересыщения ( $\Delta c \neq 0$ ,  $c$  – концентрация частиц, формирующих кристаллит) при образовании межфазного переходного слоя. Следует отметить, что перед искривленной граничной поверхностью переохлаждение (пересыщение) всегда больше, чем вблизи плоской межфазной поверхностью. Зародившаяся наносфера радиуса  $r$  окружена адсорбционным слоем толщиной  $\delta$  [14], который является переходной зоной между кристаллитом и аморфной матрицей [15]. При росте зародыша толщина слоя  $\delta$  становится значительно меньше радиуса  $r$ , поэтому внутренняя граница переходной области для сферического кристаллита определяется наносферой с площадью поверхности  $s_1$  и объемом  $\omega_1$ :

$$s_1 = 4\pi r^2, \quad \omega_1 = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (1)$$

В линейном приближении по малому параметру  $\delta/r \ll 1$  геометрические размеры внешней границы (границы между адсорбционным слоем и диффузионной зоной подвода структурных элементов из аморфной матрицы) задаются формулами

$$s_2 = 4\pi(r + \delta)^2 \approx 4\pi r^2 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) = s_1 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right), \quad s_1 \approx s_2 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (2)$$

$$\omega_2 = \frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3 \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right) = \omega_1 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right), \quad \omega_1 \approx \omega_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right), \quad (3)$$

где учтено, что  $(1+z)^m \Big|_{z \ll 1} \approx 1 + mz$ . Геометрический фактор (формулы (2) и (3)) описывает размерный эффект Толмена [15], который изменяет и термодинамические характеристики зародыша [16-19].

Авторами [20,21] получены выражения для описания изменений объемной доли  $x_1$  кристаллической фазы в зависимости от температуры как без учета свободного от частиц пространства в аморфном сплаве [20], так и при его учете [21]. В работах [20-22] продемонстрирована применимость формул [20], в частности, выражения

$$x_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{th} \left( a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad a(q) = -2 \cdot T_x(q) \cdot u_1(T_x), \quad (4)$$

( $q$  – скорость прогрева образца,  $T$  – температура сплава по шкале Кельвина,  $T_x(q)$  – температура, при которой скорость кристаллизации  $u_1(T_x) = (dx_1 / dT)_{T=T_x}$  достигает максимального значения) для описания одно- и многостадийной кристаллизации аморфных сплавов.

Детальное описание кристаллизации аморфных сплавов базируется на исследовании процессов зарождения и роста кристаллических зародышей, выяснении их энергетической основы, роли поверхностного натяжения и других явлений в формировании зародыша критического размера, что и является целью данной работы.

## 8.2 Энергии упорядочения и адсорбции

Разобьем объем  $V_i$  фазы  $i$  ( $i = 1, 2$ ) на  $N_i$  элементов с объемами

$$\omega_i = \frac{V_i}{N_i}. \quad (5)$$

Тогда вероятность  $p_i$  того, что наудачу выбранный элемент в объеме  $V$  аморфного сплава принадлежит фазе  $i$ , равна объемной доле этой фазы  $x_i$

$$p_i = x_i = \frac{V_i}{V}. \quad (6)$$

Вероятности  $p_i$  связаны соотношением

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (7)$$

Введя параметр порядка

$$\eta = p_1 - p_2, \quad (8)$$

изменяющийся в пределах от  $-1$  до  $+1$ , можно записать, что

$$p_1 = \frac{1 + \eta}{2}, \quad p_2 = \frac{1 - \eta}{2}. \quad (9)$$

Энергия Гиббса сферического элемента фазы  $i$  с учетом формирования межфазной поверхности и адсорбционной оболочки задается выражением

$$g_i = \mu_i + \gamma_i s_i + v_i r_i, \quad (10)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал структурного компонента фазы,  $\gamma_i$  – удельная

поверхностная энергия,  $s_i$  – площадь элемента фазы  $i$ ,  $v_i$  – удельная линейная энергия (реакция связей) для адсорбционной оболочки с радиусами внутренней и внешней границ  $r_1$  и  $r_2$  соответственно. Средняя объемная плотность энергии Гиббса сплава определяется выражением

$$\bar{g} = g_{1\omega}p_1 + g_{2\omega}p_2, \quad (11)$$

здесь  $g_{i\omega} = g_i / \omega_i$ . Используя равенства (9), перепишем (11) в виде

$$\bar{g} = g_{s\omega} + \Delta g_{\omega}\eta, \quad (12)$$

где  $g_{s\omega} = (g_{1\omega} + g_{2\omega})/2$  – среднее арифметическое значение объемной плотности энергии Гиббса,  $\Delta g_{\omega} = (g_{1\omega} - g_{2\omega})/2$  – объемная плотность энергии упорядочения, которая способствует формированию элементарных ячеек кристалла в пространстве, т.е. образованию упорядоченной периодической структуры с определенными осями симметрии. Величина (11) совпадает с  $g_{s\omega}$  при значении параметра порядка  $\eta = 0$  (в [20] – объемные доли фаз (6) совпадают, при этом начинается столкновение растущих зерен и замедляется скорость их роста) или при тривиальном значении энергии упорядочения  $\Delta g_{\omega} = \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta} = 0$ .

Пусть энергия упорядочения отлична от нуля (необходимое условие зарождения и роста кристаллитов), тогда с учетом (1)-(3) запишем ее в виде

$$\begin{aligned} \Delta g_{\omega} &= \frac{1}{2} \left( \frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_2} \right) \approx \frac{1}{2} \left( \frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_1 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right)} \right) \approx \frac{1}{2\omega_1} \left( g_1 - g_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right) \right) = \frac{1}{2\omega_1} (g_1 - g_{2\text{эфф.}}) = \\ &= \frac{\Delta g}{2\omega_1} = \frac{1}{2\omega_1} \left( \mu_1 - \mu_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right) + s_1 \left[ \gamma_1 - \gamma_2 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right) \right] + r \left[ v_1 - v_2 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right) \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right) \right] \right) = (13) \\ &= \frac{1}{2\omega_1} (\mu_1 - \mu_{2\text{эфф.}} + s_1(\gamma_1 - \gamma_{2\text{эфф.}}) + r(v_1 - v_{2\text{эфф.}})) = \frac{1}{2\omega_1} (\Delta\mu + s_1\Delta\gamma + r\Delta v), \end{aligned}$$

где величины  $g_{2\text{эфф.}} = g_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right)$ ,  $\mu_{2\text{эфф.}} = \mu_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right)$ ,  $\gamma_{2\text{эфф.}} = \gamma_2 \left(1 - \frac{\delta}{r}\right)$ ,  $v_{2\text{эфф.}} = v_2 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right)$ ,  $\Delta g = g_1 - g_{2\text{эфф.}}$ ,  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_{2\text{эфф.}}$ ,  $\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_{2\text{эфф.}}$ ,  $\Delta v = v_1 - v_{2\text{эфф.}}$ . и использована формула  $(1+z)^{-1} \Big|_{z \ll 1} \approx 1 - z$ . Введенные величины  $g_{2\text{эфф.}}$ ,  $\mu_{2\text{эфф.}}$ ,  $\gamma_{2\text{эфф.}}$ ,  $v_{2\text{эфф.}}$  учитывают влияние размерного эффекта Толмена [15] и его последствий [16] на термодинамические характеристики материнской фазы [17-19]. Из (13) следует, что изменение химического потенциала при формировании зародыша равно

$$\Delta\mu = 2\omega_1\Delta g_{\omega} - s_1\Delta\gamma - r\Delta v = \frac{8\pi\Delta g_{\omega}}{3} r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v = \Delta\varepsilon, \quad (14)$$

где слагаемое  $r\Delta v$  в (14) определяет энергетические затраты на сохранение геометрической формы зародыша. В дальнейшем будем считать  $\Delta g_\omega$ ,  $\Delta\gamma$  и  $\Delta v$  постоянными величинами.

Модель [20] (идеальные фазы находятся в химическом равновесии) реализуется при выполнении равенства  $\Delta\mu = 0$ :

$$\frac{8\pi\Delta g_\omega}{3}r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v = (\phi r^2 - \psi r - \zeta)r = 0 \quad (15)$$

( $\phi = 8\pi\Delta g_\omega / 3$ ,  $\psi = 4\pi\Delta\gamma$ ,  $\zeta = \Delta v$ ). Уравнение (15) при различных значениях коэффициентов может иметь три действительных корня, один из которых обязательно равен нулю [23]. Из (15) получаем, что для модели [20] объемная плотность энергии упорядочения равна

$$\Delta g_\omega = \frac{3}{2r} \left( \Delta\gamma + \frac{\Delta v}{4\pi r} \right). \quad (16)$$

Тривиальность суммы в скобках (16) приводит к тому, что удельные поверхностные энергии границ адсорбционного слоя связаны соотношением

$$\gamma_2 = \gamma_1 + \frac{\Delta v}{4\pi r}. \quad (17)$$

Эффект «размытия» внешней границы ( $\gamma_2 = 0$ ) зародыша по (17) происходит при выполнении равенства

$$\gamma_1 = -\frac{\Delta v}{4\pi r}. \quad (18)$$

Нахождение зародыша в адсорбционной оболочке и размерный эффект Толмена приводят (4) к виду

$$x_1 = \frac{1}{2} [1 - \text{th } \chi(T, q, \Delta\xi)], \quad (19)$$

где

$$\chi(T, q, \Delta\xi) = \frac{a(q)\{T - T_x(q)\} + \Delta\xi}{T}, \quad (20)$$

$$\Delta\xi = \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B} = \left( \frac{8\pi\Delta g_\omega}{3}r^3 - 4\pi\Delta\gamma r^2 - r\Delta v \right) / (2k_B), \quad (21)$$

$k_B$  – постоянная Больцмана. Учет формул (5) и (6) позволяет записать плотность зародышей  $n_1$  как функцию их размера и температуры

$$n_1 = \frac{N_1}{V} = \frac{3}{8\pi r^3} [1 - \text{th } \chi(T, q, \Delta\xi)], \quad (22)$$

Из (22) видно, что с ростом зародышей их плотность резко снижается, что указывает на стремление скорости зарождения кристаллитов к нулю.

### 8.3 Критический размер наносферы зародыша

Интерес к эффекту Толмена связан с тем, что он лежит в рамках подхода Ван-дер-Вальса, Гуггенгейма, Русанова и других авторов, которые рассматривают межфазную область как слой с конечной толщиной [17-19]. Кроме того, интенсивное развитие нанофизики и нанотехнологий показало, что свойства наночастиц не только существенно отличаются от таких же свойств объемных материалов, но и зависят от размера наночастиц. В этой связи рассмотрим образование критического зародыша с учетом размерного эффекта.

Функция (14) зависит от радиуса наносферы и достигает экстремума при критическом значении радиуса зародыша  $r_c$ . Если радиус сферического кристаллита меньше  $r_c$ , то он распадается на структурные элементы. Причиной такого поведения являются преобладание десорбции над адсорбцией, избыток необходимой для дальнейшего роста удельной поверхностной энергии или другие деструктивные процессы. При  $r = r_c$  разрушение зародыша или его дальнейший рост равновероятны, а при  $r > r_c$  происходит рост кристаллитов с последующим превращением в зерна упорядоченного материала.

Критический размер зародыша задается уравнением

$$\left. \frac{\partial \Delta \mu}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0. \quad (23)$$

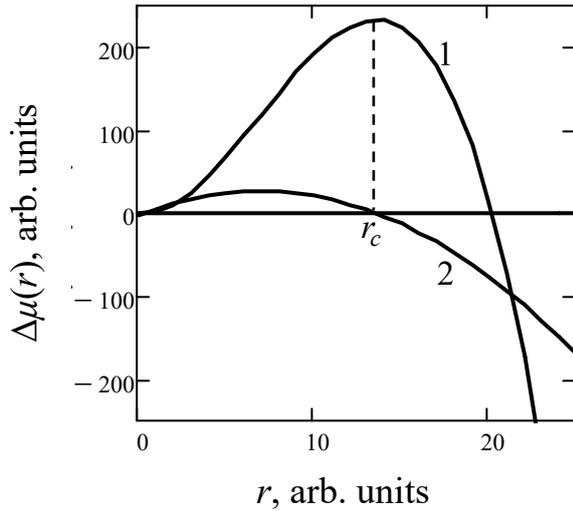
Воспользовавшись формулой (14), записанной в виде ( $\Delta g_\omega, \Delta \gamma, \Delta \nu = const$ )

$$\Delta \mu = \phi r^3 - \psi r^2 - \zeta r = \Delta \varepsilon \quad (24)$$

( $\phi = 8\pi\Delta g_\omega / 3$ ,  $\psi = 4\pi\Delta \gamma$ ,  $\zeta = \Delta \nu$ ), получим для ее первой производной по  $r$  выражение

$$\left. \frac{\partial \Delta \mu}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 3\phi r^2 - 2\psi r - \zeta \Big|_{r=r_c} = 0 \Rightarrow r_{c(1,2)} = \frac{\psi \mp \sqrt{\psi^2 + 3\phi\zeta}}{3\phi}. \quad (25)$$

Для наглядного представления полученных формул будем считать, что все величины приведены к безразмерному виду. На рис. 1 показаны графики функций  $\Delta \mu(r)$  и  $\partial \Delta \mu(r) / \partial r$  при значениях коэффициентов  $\phi = -0.2$ ,  $\psi = -4.2$  и  $\zeta = 3.0$ . Рассмотрим влияние величины параметров на вид функции (24). В формуле (24) возрастание значений параметра  $\phi$  (при фиксированных значениях других коэффициентов) приводит к увеличению радиуса критического зародыша  $r_c$  и максимума функции (24). Увеличение значений параметра  $\psi$  вызывает уменьшение значения радиуса  $r_c$  и появление области размеров, в которой разность химических потенциалов аморфной и упорядоченной фаз (24) принимает отрицательные



**Рис. 1.** Зависимость функции  $\Delta\mu$  (1) и ее первой производной (2) от радиуса зародыша  $r$

значения. Это свидетельствует о том, что объединение частиц с малым радиусом будет устойчивым. Уменьшение параметра  $\zeta$  не изменяет величину критического радиуса  $r_c$ , но повышает максимум энергии (24).

Следовательно, эффект Голмена может проявляться в спонтанном образовании устойчивых агрегатов частиц с малыми размерами. Превышение радиусом зародыша порогового значения  $r_c$  вызывает рост размера наносферы кристаллита с последующим превращением ее в многогранник. Это изменение геометрии зародыша кристаллической фазы связано с бóльшим переохлаждением вблизи искривленной поверхности, чем около плоскости.

Рассмотрим частные случаи формул (24) и (25):

1.  $\zeta = 0 \Rightarrow \Delta\nu = 0$  – отсутствует адсорбционный энергетический барьер, межфазная граница представляет собой моноатомный слой Гиббса, т.е. процесс кристаллизации контролируется диффузией. Уравнение (24) имеет два решения:  $r_c = 0$  и

$$r_c = \frac{2\psi}{3\phi}. \quad (26)$$

В силу положительности радиуса наносферы величины  $\psi$  и  $\phi$  должны иметь одинаковый знак. Подставив (26) в (24), получим

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = -\frac{4\psi^3}{27\phi^2} = -\frac{4\pi}{3} \frac{(\Delta\gamma)^3}{(\Delta g_\omega)^2}. \quad (27)$$

2.  $\psi = 0 \Rightarrow \Delta\gamma = 0$  – критический радиус зародыша задается выражением

$$r_c = \sqrt{\frac{\zeta}{3\phi}}, \quad (28)$$

а функция (24) –

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = -\frac{2\zeta}{3} r_c. \quad (29)$$

3.  $\phi = 0 \Rightarrow \Delta g_\omega = 0$  – функция (12) совпадает со средним арифметическим значением объемной плотности энергии Гиббса. Критический радиус зародыша

$$r_c = -\frac{\zeta}{2\psi}, \quad (30)$$

а разность химических потенциалов при критическом размере зародыша

$$\Delta\mu|_{r=r_c} = \frac{\zeta^2}{4\psi}. \quad (31)$$

Формулы (26)-(31) показывают, что формирование адсорбционной оболочки вокруг зародыша и размерный эффект Толмена расширяют возможности возникновения наносфер с пороговым радиусом.

#### 8.4 Скорость кристаллизации аморфного сплава

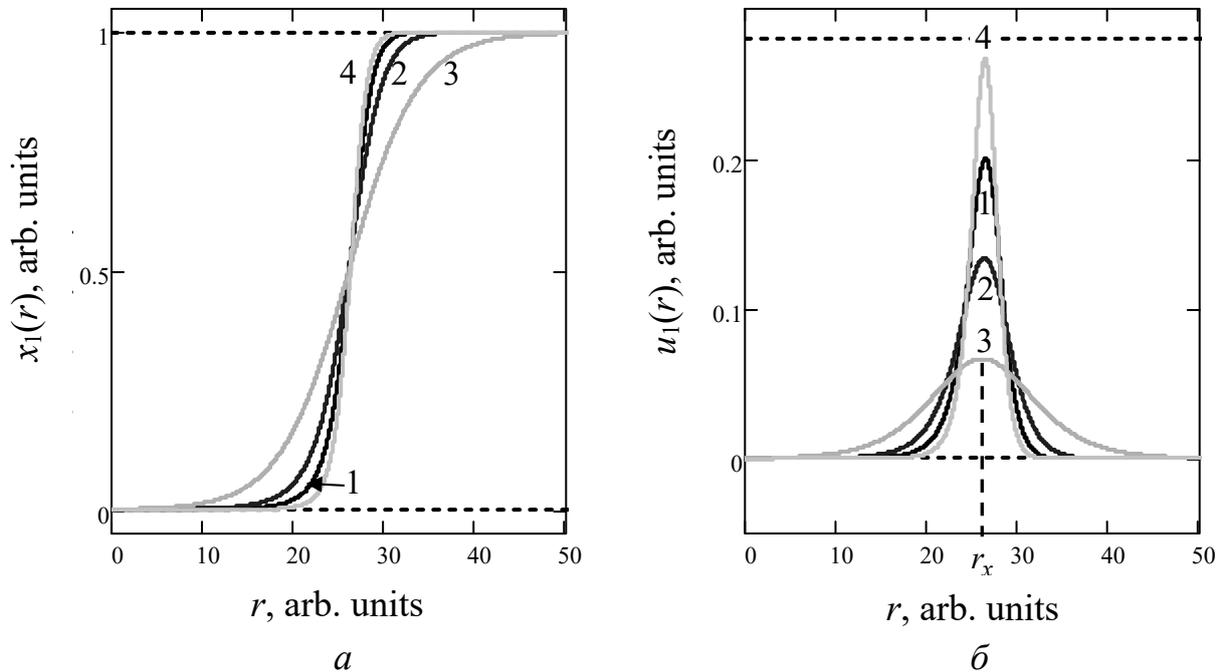
Запишем (19) с учетом (6) в виде

$$x_1(P, T(t), r(t, T(t))) = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{N_1}{V} = \frac{1}{2} [1 - \text{th } \varphi(q, T(t), r(t, T(t)))], \quad (32)$$

где функция

$$\varphi(q, T(t), r(t, T(t))) = \frac{a(q)\{T - T_x(q)\} + \Delta\xi}{T}, \quad \eta = -\text{th } \varphi(q, T(t), r(t, T(t))). \quad (33)$$

На рис. 2 приведены графики объемной доли  $x_1$  (32) кристаллитов (рис. 2, а) и ее первой производной  $u_1 = \partial x_1 / \partial r$  (рис. 2, б) в зависимости от радиуса  $r$  зародышей с учетом выражения (24) при фиксированной температуре  $T$ . Параметры выбраны так, чтобы максимумы функции  $u_1$  наблюдались при одном и том же значе-



**Рис. 2.** Зависимость объемной доли  $x_1$  кристаллической фазы (а) и ее первой производной (б) от радиуса  $r$  наносфер зародышей при  $T = 520$ ;  $T_x = 580$ ;  $a = -30$  и значениях параметров  $\phi/k_B$ ,  $\psi/k_B$  и  $\zeta/k_B$ : 1 – соответственно  $(-0.2)$ ,  $0$ ,  $0$ ; 2 –  $0$ ,  $5.3$ ,  $0$ ; 3 –  $0$ ,  $0$ ,  $138$ ; 4 –  $(-0.2)$ ,  $5.3$ ,  $(-140)$

нии радиуса  $r = r(T_x) = r_x$ , который является одним из корней уравнения (15), превышающим  $r_c$ .

Представим в виде ряда Тейлора функцию  $\Delta\varepsilon$  в окрестности точки  $r_x$  с учетом того, что  $\Delta\varepsilon(r_x) = 0$ :

$$\Delta\varepsilon = \alpha_1(r - r_x) + \alpha_2(r - r_x)^2 + \dots, \quad (34)$$

где коэффициенты

$$\alpha_1 = \left. \frac{\partial(\Delta\varepsilon)}{\partial r} \right|_{r=r_x} = 3\phi r_x^2 - 2\psi r_x - \zeta, \quad (35)$$

$$\alpha_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\Delta\varepsilon)}{\partial r^2} \right|_{r=r_x} = 3\phi r_x - \psi. \quad (36)$$

1. При значении параметра  $\zeta = 0$  радиус критического зародыша определяется формулой (26), а по (15) –  $r_x = \psi / \phi$ , тогда (35) и (36) переходят в равенства

$$\alpha_1 = 3\phi r_x(r_x - r_c) = \frac{\psi^2}{\phi}, \quad \alpha_2 = 3\phi \left( r_x - \frac{r_c}{2} \right) = 2\psi. \quad (37)$$

Так как  $r_x > r_c$ , то знаки параметров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  задаются знаком коэффициента  $\phi$  (из последнего равенства (37) следует, что знаки  $\phi$  и  $\psi$  одинаковы), т.е. знаком функции (13)

$$\Delta g_\omega = \frac{1}{2\omega_1}(g_1 - g_{2\phi\phi}) = \frac{1}{2\omega_1} \left( g_1 - g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right) \right) = \frac{g_2}{2\omega_1} \left( \frac{g_1 - g_2}{g_2} + \frac{3\delta}{r} \right). \quad (38)$$

При  $\phi > 0$  и увеличении радиуса  $r$  функция (14) возрастает ( $\alpha_1 > 0$ ), а ее график является вогнутым ( $\alpha_2 > 0$ ); при  $\phi < 0$  – функция (14) принимает отрицательные значения и убывает ( $\alpha_1 < 0$ ), а ее график имеет выпуклый вид ( $\alpha_2 < 0$ ).

2. Тривиальность параметра  $\psi = 0$  приводит к тому, что пороговое значение радиуса наносферы зародыша вычисляется по формуле (28), а по уравнению (15) –  $r_x = \sqrt{\zeta / \phi}$ , т.е. (35) и (36) принимают вид

$$\alpha_1 = \frac{2\zeta^2}{\phi}, \quad \alpha_2 = 3\sqrt{\phi\zeta} > 0. \quad (39)$$

Из (39) вытекает, что коэффициенты  $\phi$  и  $\zeta$  имеют одинаковые знаки, а поведение функции (34) определяется знаком  $\phi$ , график функции (14) вогнутый.

3. Нулевое значение величины  $\phi$  приводит к тому, что

$$g_1 = g_2 \left( 1 - \frac{3\delta}{r} \right), \quad \alpha_1 = \zeta, \quad \alpha_2 = -\psi. \quad (40)$$

С одной стороны, исходя из (32), скорость кристаллизации аморфного сплава  $\dot{x}_1 = dx_1 / dt$  ( $t$  – время) равна

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{\omega_1}{V} \frac{dN_1}{dt} + n_1 \frac{d\omega_1}{dt} = \omega_1 I + \frac{N_1}{V} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = \omega_1 I + n_1 s_1 W = \omega_1 I + \frac{3x_1}{r} W, \quad (41)$$

т.е. она определяется [24] скоростями зарождения в единице объема  $V$  центров кристаллизации  $I = \frac{1}{V} \frac{dN_1}{dt}$  и роста зародыша  $W = \frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt} = v + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt}$  ( $v$  – локальная скорость роста зародыша в выбранной точке сплава). Отметим, что  $W = v$  тогда, когда радиус зародыша явно не зависит от температуры или в случае постоянства температуры ( $T = const$ ).

С другой стороны, скорость кристаллизации аморфного сплава (41) с учетом равенств (32) и (33) равна

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\text{ch}^2 \varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{2} (1 - \text{th}^2 \varphi) \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{2} (1 - \text{th} \varphi)(1 + \text{th} \varphi) \frac{d\varphi}{dt} = \\ &= -2x_1(1 - x_1) \frac{d\varphi}{dt} = -2x_1(1 - x_1) \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left( \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

Следовательно, можно записать, что

$$-2x_1(1 - x_1) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} = \omega_1 I + \frac{3x_1}{r} W + 2x_1(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v, \quad (43)$$

где производные  $\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{aT_x - \Delta \xi}{T^2}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{1}{T} \frac{\partial(\Delta \xi)}{\partial r} = \frac{3\phi r^2 - 2\psi r - \zeta}{2\theta}$ ,  $\theta = k_B T$ .

## 8.5 Виды кристаллизации неупорядоченной среды

1. В случае *изотермической кристаллизации* (аморфный сплав выдерживается при постоянной температуре  $T$ ) скорости зарождения и роста связаны соотношением, следующим из (43) при  $\frac{dT}{dt} = 0$ ,

$$I = -n_1 W \left[ \frac{3}{r} + 2(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right]. \quad (44)$$

Рост кристаллического зародыша приводит к экспоненциально быстрому убыванию величины  $\frac{3}{r} + 2(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ , т.е. скорость зарождения центров кристаллизации приближается к нулевому значению ( $I \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ ) при  $W \neq 0$ . Из (44) следует,

что число центров кристаллизации задается формулой

$$N_1 = N_{10} \exp \left\{ - \int W \left[ \frac{3}{r} + 2(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] dt \right\}, \quad (45)$$

следовательно,  $N_1 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} N_{10}$ .

2. При изменении температуры аморфного образца и выполнении условия

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} = 0, \quad (46)$$

определяющего тепловой рост кристаллитов, равенство (44) принимает вид

$$I = -n_1 \left[ \frac{3}{r} W + 2(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v \right]. \quad (47)$$

Это означает, что субстанциональная скорость роста зародыша  $W$  (скорость роста наносферы в любой точке неупорядоченной среды)  $W \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{2}{3} r(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v$ .

3. При невыполнении условия (46) и непостоянстве температуры  $T$  происходит *неизотермическая кристаллизация*. До некоторого момента времени  $t = \tau$

$$\begin{cases} W \approx -\frac{2}{3} r(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v \\ \omega_1 I \approx -2x_1(1 - x_1) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} \end{cases}. \quad (48)$$

Дальнейшее увеличение времени может привести к выполнению (46), тогда (48) преобразуются к виду

$$\begin{cases} W \approx -\frac{2}{3} r(1 - x_1) \frac{\partial \varphi}{\partial r} v \\ N_1 \approx N_{10}, I \approx 0 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial T} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial T} \approx 0 \end{cases}. \quad (49)$$

Таким образом, неизотермическая кристаллизация аморфного сплава состоит из двух этапов:

- на первом этапе (при  $t \leq \tau$ ) возникает большое количество центров кристаллизации, скорость роста которых невелика; зародыши, достигшие критического размера, равновероятно растут или разрушаются;
- на втором этапе (при  $t > \tau$ ) скорость зарождения мала, а устойчивые кристаллиты критического размера продолжают рост до столкновения зерен и образования поликристаллического материала.

Столкновение зерен происходит при достижении температурой линии равных объемных долей фаз (6) ( $x_1 = x_2 = 0.5$ ), уравнение которой следует из обращения в нуль (33),

$$\Delta \varepsilon = -2a(q)(\theta - \theta_x) = -2a(q)\Delta \theta, \quad (50)$$

где  $\theta = k_B T$ . На этой кривой параметр порядка (8) принимает тривиальное значение ( $\eta = 0$ ), что по (12) приводит к равенству средней объемной плотности энергии Гиббса сплава ее среднему арифметическому значению. Подставим в (50) разложение (34), ограничившись первыми двумя членами ряда, получим

$$\alpha_1 \Delta r + \alpha_2 (\Delta r)^2 = -2a(q)\Delta \theta. \quad (51)$$

Отсюда находим, что приращение радиуса кристаллита связано с переохлаждением формулой

$$\Delta r = \frac{-\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1^2 - 8a(q)\alpha_2\Delta\theta}}{2\alpha_2}. \quad (52)$$

В решении уравнения (51) выбран тот корень, который при  $\Delta\theta = 0$  дает  $\Delta r = 0$ . Если удельная поверхностная энергия играет ведущую роль в регулировании процесса кристаллизации ( $\phi \approx 0$  и  $\zeta \approx 0$ ), то по (40) коэффициенты  $\alpha_1 = 0$  и  $\alpha_2 = -\psi$ , а (52) принимает вид

$$\Delta r = -\frac{\sqrt{2a(q)\psi\Delta\theta}}{\psi}. \quad (53)$$

При законе изменения переохлаждения  $\Delta T = \chi t^d$  выражение (53) принимает вид

$$\Delta r = Kt^{d/2}, \quad (54)$$

где  $K = -\frac{\sqrt{2a(q)\psi\chi}}{\psi}$ . Случай  $d = 1$  отвечает параболическому закону роста за-

родыша (диффузионный режим роста зерен:  $(\Delta r)^2 = D_{эфф}t$ ,  $D_{эфф} = 2a(q)\chi/\psi$ ), при  $d = 2$  зародыш растет по линейному закону (кинематический режим роста зерен:  $r = wt$ ,  $w = K$ ) и т.д. Формула (53) позволяет оценить удельную поверхностную энергию при реализации определенного режима роста зерен.

## 8.6. Заключение

Применение термодинамической модели Гиббса к проблеме кристаллизации аморфного сплава позволяет не только получить выражение для энергии упорядочения, но и проанализировать на ее основе вопросы, связанные с образованием зародыша критического размера, выяснить роль размерного эффекта Толмена в его зарождении, установить связь скорости кристаллизации со скоростями зарождения и роста зародышей, классифицировать виды атомной перестройки неупорядоченной среды при фиксированной и переменной температуре сплава. Предлагаемая модель помимо классических результатов позволяет получить ранее неизвестные закономерности, в частности, связанные с появлением и ростом критических зародышей. В работе также показано, что при ведущей роли поверхностных явлений и зависимости переохлаждения от времени возможны разные режимы роста кристаллитов. Последовательное применение теории Гиббса в изложенном материале позволяет надеяться на экспериментальное подтверждение целого ряда новых фактов, установленных в данной работе.

1. *T. Watanabe, M. Scott*, Journal of materials science **15**, 1131 (1980).
2. *D.G. Morris*, Scripta metallurgica **16**, 585 (1982).

3. Ю.В. Трушин, Физические основы материаловедения, Изд-во Академ. ун-та, Санкт-Петербург (2015).
4. А.М. Асхабов, ФТТ **47**, № 6, 1147 (2005).
5. А.М. Асхабов, Известия Коми научного центра УрО РАН, № 3(7), 70 (2011).
6. А.М. Асхабов, Записки Российского минералогического общества **148**, № 6, 1 (2019).
7. В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков, X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Материалы конференции, КГТУ, Казань, с. 267 (2002).
8. Т.В. Быков, А.К. Щекин, Коллоидный журнал **61**, № 2, 164 (1999).
9. В.И. Kidyarov, Journal of the Structural Chemistry **45**, 31 (2004).
10. О.Г. Козлова, Рост кристаллов, Изд-во МГУ, Москва (1967).
11. Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлишин, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов, КНТ, Киев (2011).
12. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, Phys. Rev. Lett. **53**, № 20, 1951 (1984).
13. А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский, Теория и методы выращивания монокристаллов, БГТУ, Минск (2010).
14. М. Фольмер, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
15. R.S. Tolman, J. Chem. Phys. **17**, № 2, 333 (1949).
16. Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.Н. Кульпин, Конденсированные среды и межфазные границы **9**, № 3, 255 (2007).
17. В.М. Юров, Вестник КарГУ, сер. Физика, № 1 (45), 23 (2007).
18. В.М. Юров, В.С. Портнов, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко, Успехи современного естествознания, № 11, 55, (2011).
19. V.M. Jurov, Eurasian Physical Technical journal **8**, № 1(15), 10 (2011).
20. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
21. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
22. С.В. Терехов, ФММ **121**, 7, 731 (2020).
23. Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике (для научных работников и инженеров), Наука, Москва (1973).
24. А.П. Гуляев, Металловедение, Металлургия, Москва (1986).

2021 г.

*S.V. Terekhov*

#### AMORPHOUS ALLOY CRYSTALLIZATION AND THE TOLMAN DIMENSIONAL EFFECT

*A thermodynamic analysis of the crystallization of an amorphous alloy is carried out, taking into account the Tolman size effect and the presence of an adsorption layer around the spherical embryo*

---

*of the new phase. The concept of ordering energy is introduced, and the dependence of the driving force of crystallization (the difference in the chemical potentials of the phases) and the volume fraction of the ordered region on the radius of the spherical embryo is established. It is shown that the Tolman effect manifests itself in the formation of pre-threshold stable nanospheres of small size. Special cases of the formation of nuclei with a critical radius are investigated both in the absence of the Tolman effect and in its implementation. The effect of the adsorption energy on the type and position of the kinetic curve of crystallization is established.*

**Keywords:** amorphous alloy, crystallization, Tolman effect, spherical embryo, Gibbs energy, critical radius

**Fig. 1.** Dependence of the function  $\Delta\mu$  (1) and its first derivative (2) on the radius of the embryo  $r$

**Fig. 2.** Dependence of the volume fraction  $x_1$  of the crystal phase (a) and its first derivative (b) on the radius  $r$  of the nuclei nanospheres at  $T = 520; T_x = 580; a = -30$  and values of the parameters  $\phi/k_B, \psi/k_B$  and  $\zeta/k_B$ , respectively: 1 – (-0.2), 0, 0; 2 – 0, 5.3, 0; 3 – 0, 0, 138; 4 – (-0.2), 5.3, (-140)

## **Статья 9. СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ «РАЗМЫТОМ» ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ**

С.В. Терехов

*При учете размерного эффекта исследовано влияние на фазообразование вкладов от приращений объемных, поверхностных и радиальных энергетических составляющих, а также работы аморфной матрицы по противодействию изменению размера зародыша. Показано, что радиальная энергетическая компонента и скрытая теплота фазового превращения пропорциональны лапласовскому давлению. Установлено, что росту закритических зародышей препятствует материнская фаза ввиду реализации эффекта Толмена. Проведен расчет и построены графики разности химических потенциалов элементов фаз и ее первой производной по радиусу кристаллита при различных сопутствующих явлениях. Они демонстрируют разнообразие процесса возникновения новой фазы при «размытом» превращении аморфного сплава в кристаллит: от зарождения и роста образований частиц с малыми размерами до возникновения в сплаве объединений с различными значениями порогового радиуса. Проведен кинетический анализ процесса кристаллизации аморфного сплава при учете свободного объема, показано, что эволюция неупорядоченной среды определяется параметрами плотной упаковки и порядка. В квазихимическом подходе предложена логистическая модель, в которой для описания изменения параметра порядка со временем использовано нелинейное уравнение; установлены общие черты и различия модели с подходом Колмогорова.*

**Ключевые слова:** кристаллизация, сферический зародыш, размерный эффект, адсорбционная оболочка, кинетические явления

## 9.1 Введение

Отличие наноструктурированных материалов от поликристаллов состоит, в частности, в строении межзеренных границ, толщина  $\delta$  которых оценивается от 0.5 до 2...3 нм [1], а иногда и до 10 нм [2]. Измененное состояние пограничной области между сферическим зародышем и аморфной матрицей проявляется в:

- ее квазиаморфном или искаженном кристаллическом строении, что фиксируется на спектрах ядерного гамма-резонанса;
- большом количестве разнообразных дефектов (от вакансий до дисклинаций);
- образовании тройных стыков границ в области наноразмеров зерен;
- порождении дальнедействующих упругих полей.

Поэтому размеры и строение зародышевой и межзеренной переходных оболочек, а также их влияние на формирование центров кристаллизации и свойства растущих кристаллитов является актуальной задачей теории неупорядоченных сред. Рост зародыша сопровождается тем, что отношение толщины адсорбционной оболочки  $\delta$  к радиусу  $r(P, T, t)$  ( $P$  – давление,  $T$  – температура по шкале Кельвина,  $t$  – время) кристаллита становится значительно меньше единицы ( $\delta / r \ll 1$ ). Внутренней частью системы «кристаллит-адсорбционная оболочка» (т.е. ее ядром) является наносфера с площадью поверхности  $s_1$  и объемом  $\omega_1$

$$s_1 = 4\pi r^2, \quad \omega_1 = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (1)$$

при этом внешняя сфера слоя имеет геометрические размеры

$$s_2 = 4\pi(r + \delta)^2 \approx 4\pi r^2 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right) = s_1 \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right), \quad s_1 \approx s_2 \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right), \quad (2)$$

$$\omega_2 = \frac{4}{3}\pi(r + \delta)^3 \approx \frac{4}{3}\pi r^3 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right) = \omega_1 \left(1 + \frac{3\delta}{r}\right), \quad \omega_1 \approx \omega_2 \left(1 - \frac{3\delta}{r}\right), \quad (3)$$

где учтено, что  $(1+z)^m \Big|_{z \ll 1} \approx 1 + mz$ . Таким образом, наличие адсорбционной области вокруг наносферы кристаллической фазы порождает размерный эффект Толмена [3]. Он изменяет термодинамические характеристики зародыша и его порогового размера, начиная с которого происходит устойчивый рост кристаллита. В этой связи возникает вопрос о реакции аморфной матрицы на процесс кристаллизации.

Перераспределение масс аморфного материала приводит к изменению давления, описываемого формулой Лапласа [4-6],

$$\gamma = \frac{1}{2} r \Delta P, \quad (4)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $\Delta P = P_1 - P_2$  – разность давлений в соприкасающихся фазах зародыш {1} – аморфная матрица {2}. Кроме того, увеличение размеров кристаллической фазы обедняет окружающее пространство компонентами, участвующими в формировании периодической решетки, и изменяет распределение частиц в аморфной матрице, т.е. влияет на физико-химический состав и энтропию фаз. Это, в свою очередь, может вызвать как создание благоприятных условий для зарождения новых кристаллитов, так и к разрушению уже сформировавшихся зародышей или к их нейтральной реакции по отношению к изменяющемуся энергетическому окружению. Поэтому кинетическая картина эволюции неупорядоченной среды также важна, как и термодинамический анализ.

Универсальной движущей силой процесса кристаллизации является переохлаждение ( $\Delta T = T_1 - T_2 \neq 0$ ) или пересыщение ( $\Delta c \neq 0$ ,  $c$  – концентрация вещества), на что указывал еще Гей-Люссак, который изучал кристаллизацию переохлажденной жидкости при механическом воздействии [7,8]. Так как рост кристаллита сопровождается выделением скрытой теплоты фазового перехода  $\Delta h$ , то переохлаждение в окрестности нанозародыша изменяется совместно с энтропией  $\Delta \sigma = \Delta h / T$  и свободной поверхностной энергией  $\gamma$ , которая согласно [9] связана со скрытой теплотой соотношением

$$\gamma = k_T \Delta h, \quad (5)$$

где  $k_T$  – коэффициент Тарнбалла, равный для металлов 0.45 (для неметаллов 0.32). Теплота превращения  $\Delta h$  для моновариантного равновесия определяет отношение бесконечно малых изменений давления и температуры по формуле Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta V}, \quad (6)$$

где  $\Delta V$  – скачок объема при фазовом переходе [10].

Классическое термодинамическое моделирование процессов зарождения и роста кристаллитов опирается на конкуренцию между объемной и поверхностной энергиями Гиббса кристаллической и аморфной фаз (см., напр., [11-15]). Превалирование одной из них над другой приводит к росту зародышей и снижению количества образующихся центров кристаллизации, т.е. к уменьшению скорости появления наносфер с критическим размером. Рост кристаллитов происходит по линейному закону при полиморфном превращении (состав не изменяется) или в том случае, когда совместные процессы в обеих фазах приводят к равенству среднего состава кристаллической фазы составу материнской фазы (эвтектическое превращение) [16]. Темп роста зависит от способности частиц пре-

одолевать энергетический барьер адсорбционного слоя со стороны неупорядоченной фазы. Обратный переход частиц с поверхности кристаллита в аморфную матрицу требует больших энергетических затрат, поэтому процесс кристаллизации можно считать необратимым. В случае первичной кристаллизации процесс роста контролируется объемной диффузией, поэтому размер зародышей увеличивается по параболическому закону. По мере увеличения размеров зародыша и ширины диффузионной зоны вокруг него скорость роста снижается. Отметим, что она всегда меньше скорости роста при полиморфном превращении.

С математической точки зрения кинетика образования устойчивых зародышей может описываться стационарным (или нестационарным) процессом Пуассона (марковским процессом) [17]. Проведенные в последние годы экспериментальные и теоретические исследования [18-22] продемонстрировали возможности реализации других механизмов: от изменения структуры дозародышей на уровне наноразмеров до кооперативной ассоциации частиц в зародыш (ветвящиеся марковские и немарковские процессы; возникновение иерархий из-за взаимодействия динамических и кинетических явлений [23]). Следует также отметить, что современные модели нанопластики и нанотехнологий учитывают концепцию зависимости физических свойств нанобъектов от их размера или других геометрических величин системы, в частности, поверхностной энергии (напр., наличие резкого [24] (пологого [25]) максимума на графике  $\gamma(r)$  или его отсутствие [26-28]).

Целью данной работы является описание ряда явлений, возникающих в процессе кристаллизации аморфного сплава при наличии размерного эффекта.

## 9.2 Противодействие аморфной матрицы росту сферического зародыша

Представим аморфный сплав в виде двухфазной системы с объемной долей  $x_i$  каждой из фаз ( $i = 1, 2$ )

$$x_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\omega_i N_i}{V}, \quad (7)$$

где  $N_i$  – количество элементов фазы  $i$ ,  $V$  – объем образца. Величины (7) связаны между собой соотношением (условие плотной упаковки)

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (8)$$

Для описания процесса образования структур с периодическим расположением атомов введем параметр порядка

$$\eta = x_1 - x_2. \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) можно записать, что

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (10)$$

т.е. величина (9) изменяется в пределах от  $-1$  ( $x_1 = 0$ ) до  $+1$  ( $x_1 = 1$ ).

В работе [29] было получено выражение для энергии упорядочения, определенной как частная производная по параметру порядка от средней объемной плотности энергии Гиббса

$$\Delta g_{\omega} = \frac{\partial \bar{g}}{\partial \eta}, \quad (11)$$

где  $\Delta g_{\omega} = \frac{1}{2} \left( \frac{g_1}{\omega_1} - \frac{g_2}{\omega_2} \right)$ ,  $g_i = \mu_i + \gamma_i s_i + \nu_i r_i$  – энергия Гиббса одного элемента фазы  $i$ ,  $\mu_i$  – химический потенциал,  $\gamma_i$  – удельная поверхностная энергия,  $s_i$  – площадь границы,  $\nu_i$  – удельная линейная энергия для адсорбционной оболочки с радиусами  $r_1 = r$  внутренней и  $r_2 = r + \delta$  внешней границ соответственно.

Используя результаты работы [29] и формулы (1)-(3), выделим из (11) энергетические затраты на построение кристаллической решетки и работу сил, которые нивелируют противодействие аморфной матрицы росту зародыша. Запишем объемную плотность энергии системы в виде ( $\Delta g = g_1 - g_2$ )

$$2\omega_1 \Delta g_{\omega} \approx \Delta g + g_2 \frac{3\delta}{r} = \Delta g_{cr.} + \Delta g_{am.}, \quad (12)$$

здесь энергия на построение кристаллического зародыша равна ( $\Delta \mu = \mu_1 - \mu_2$ ,  $\Delta \gamma = \gamma_1 - \gamma_2$ ,  $\Delta \nu = \nu_1 - \nu_2$ ),

$$\Delta g_{cr.} = \Delta \mu + s_1 \Delta \gamma + r \Delta \nu, \quad (13)$$

а компенсационная работа

$$\Delta g_{am.} = g_2 \frac{3\delta}{r} = (3\mu_2 + s_1 \gamma_2 + 2r\nu_2) \frac{\delta}{r}. \quad (14)$$

Из второго равенства (14) следует ( $g_2 = \mu_2 + \gamma_2 s_2 + \nu_2 r_2$ ), что

$$\nu_2 = \frac{3s_2 - s_1}{2r - 3r_2} \gamma_2. \quad (15)$$

Для монослоя Гиббса ( $r_2 \approx r$ ,  $s_2 \approx s_1$ ) с учетом (4) формула (15) принимает вид

$$\nu_2 = -\frac{2s_2}{r} \gamma_2 = -s_2 \Delta P. \quad (16)$$

Таким образом, характеристику  $\nu$  можно интерпретировать как локальную силу, противодействующую изменению лапласовского давления и обеспечивающую устойчивость сферической формы зародыша.

Используя соотношение Тарнбалла (5) и второе равенство (16), можно записать, что

$$\Delta h = \frac{r}{2k_T} \Delta P, \quad (17)$$

т.е. скрытая теплота фазового превращения связана с изменением давления Лапласа. Известно [30], что бесконечно малое изменение химического потенциала  $\mu_i$  элемента фазы  $i$  ( $\sigma_i$  – энтропия,  $i = 1, 2$ ) равно

$$d\mu_i = \omega_i dP - \sigma_i dT. \quad (18)$$

При достижении локального физико-химического равновесия ( $d\mu_1 = d\mu_2$ ) разность между величинами (18) для зародыша {1} и материнской фазы {2} равна нулю, что приводит к соотношению вида (6)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\omega} = \frac{\Delta h}{T\Delta\omega} \quad (19)$$

( $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ ). Подставив (17) в (19), получим с учетом уравнения Эренфеста (первое равенство в (20))

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} = \frac{r}{2k_T T} \frac{\Delta P}{\Delta\omega}, \quad (20)$$

где  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\chi$  – скачки коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости соответственно. Формула (20) показывает, что при температуре  $T$  в любой точке аморфного сплава вблизи кристаллита происходит тепловое изменение давления в процессе фазообразования. Оно определяется приращениями лапласовского давления  $\Delta P$  и объема  $\Delta\omega$  сферического зародыша с радиусом  $r$ . С учетом (3) и (4) можно записать, что удельная поверхностная энергия кристаллита равна

$$\gamma = k_T T \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} \Delta\omega \approx -k_T T \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} \frac{3\omega_1 \delta}{r} = -k_T T \frac{\Delta\alpha}{\Delta\chi} s_1 \delta. \quad (20a)$$

Совместное использование соотношений Тарнбалла и Эренфеста при получении соотношения (20a) подчеркивает факт «размытости» фазового превращения в процессе кристаллизации металлического стекла.

В (14) локальная сила сопротивления  $f(r)$  росту зародыша от критического размера  $r_c$  до размера  $r$  ( $\delta = r_2 - r = -\Delta r$ )

$$\Delta g_{am.} = \left( \frac{3\mu_2}{r} + 4\pi\gamma_2 r + 2v_2 \right) \delta = f(r)\delta = -f(r)\Delta r \Rightarrow \frac{3\mu_2}{r} + 4\pi\gamma_2 r + 2v_2 = f(r) \quad (21)$$

порождается потенциалом (при условии  $\mu_2, \gamma_2, v_2 = const$ )

$$\varphi(r) = 3\mu_2 \ln\left(\frac{r}{r_c}\right) + 2\pi\gamma_2(r^2 - r_c^2) + 2v_2(r - r_c). \quad (22)$$

Из (22) видно, что потенциал  $\varphi(r)$  обращается в нуль при критическом размере зародыша  $r_c$  ( $\varphi(r_c) = 0$ ). Если сила (21) принимает отрицательные значения, то повышается объемная плотность энергии системы (12), что вызывает разрушение зародышей с докритическими размерами. В обратном случае происходит понижение объемной плотности энергии системы (12), что способствует росту кри-

таллитов с закритическими размерами. Для сферических зародышей с пороговым радиусом  $r_c$  сила (21) должна равняться нулю из-за равных вероятностей разрушения и роста такого кристаллита. Следовательно, размерный эффект является результатом формирования переходной области и противодействия изменениям геометрической формы кристаллита со стороны материнской фазы.

Вторая производная от потенциала (22) равна

$$\frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} = -\frac{3\mu_2}{r^2} + 4\pi\gamma_2. \quad (23)$$

Отсюда следует, что график функции (22) будет вогнутым при выполнении неравенства  $\mu_2 < s_1\gamma_2/3 \approx s_2\gamma_2/3$  и выпуклым – при  $\mu_2 > s_2\gamma_2/3$ . Таким образом, связь между химическим потенциалом элемента аморфной матрицы и третьей частью работы по образованию внешней границы адсорбционной оболочки задает противодействие материнской фазы росту зародышей с радиусом меньше его порогового значения или способствует росту закритических кристаллитов.

### 9.3 Размерный эффект и пороговый радиус сферического зародыша

Из (12)-(14) и (21) получим, что

$$q(r) = -\Delta\mu = -2\omega_1\Delta g_\omega + s_1\Delta\gamma + r\Delta\nu + f(r)\delta = q_3r^3 + q_2r^2 + q_1r + q_0 + \frac{q_{-1}}{r} \quad (24)$$

здесь  $q_3 = -8\pi\Delta g_\omega/3$ ,  $q_2 = 4\pi\Delta\gamma$ ,  $q_1 = \Delta\nu + 4\pi\gamma_2\delta$ ,  $q_0 = 2\nu_2\delta$ ,  $q_{-1} = 3\mu_2\delta$ . Для нахождения критического радиуса сферического зародыша вычислим первую производную от (24) по переменной  $r$ . Считая постоянными величины  $\Delta g_\omega$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\mu_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $\nu_2$ , производную от (24) приравняем нулю при  $r = r_c$ , получим

$$\left. \frac{dq(r)}{dr} \right|_{r=r_c} = 3q_3r_c^2 + 2q_2r_c + q_1 - \frac{q_{-1}}{r_c^2} = 0. \quad (25)$$

Перепишем (25) в виде

$$az^4 + bz^3 + cz^2 + d = 0, \quad (26)$$

где  $z = r_c$ ,  $a = 3q_3$ ,  $b = 2q_2$ ,  $c = q_1$ ,  $d = -q_{-1}$ . Отметим, что случай  $d = 0$  ( $\delta \approx 0$ ) отвечает представлению межфазной границы в виде монослоя Гиббса.

При  $a \neq 0$  разделим (26) на этот коэффициент, получим приведенное уравнение четвертой степени ( $A = b/a$ ,  $B = c/a$ ,  $C = 0$ ,  $D = d/a$ )

$$z^4 + Az^3 + Bz^2 + Cz + D = 0, \quad (27)$$

которое можно решить методом Феррари [31]:

– находят любой из корней  $y_1$  кубического уравнения,

$$y^3 - By^2 + (AC - 4D)y - (A^2 - 4B)D - C^2 = 0, \quad (28)$$

напр., методом Кардано [31];

– затем решают два квадратных уравнения

$$z^2 + \frac{A}{2}z + \frac{y_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A^2}{4} - B + y_1\right)z^2 + \left(\frac{A}{2}y_1 - C\right)z + \frac{y_1^2}{4} - D} = 0, \quad (29)$$

в которых подкоренное выражение представляет собой полный квадрат. Корни этих уравнений являются корнями исходного уравнения четвертой степени.

Так как в (28) коэффициент  $C = 0$ , то помимо монослоя Гиббса ( $D = 0$ ), возможен еще один вид межфазной границы с конечной толщиной  $\delta \neq 0$ . В этом случае выполняется условие

$$A^2 - 4B = 0 \Rightarrow b^2 = 4ac \Rightarrow 2\pi(\Delta\gamma)^2 = -\Delta g_\omega(\Delta\nu + 4\pi\gamma_2\delta). \quad (30)$$

Для обоих типов границы уравнение (28) имеет тривиальный корень ( $y_1 = 0$ ).

При выполнении (30) уравнения (29) принимают вид

$$z^2 + Kz + L = 0, \quad (31)$$

здесь параметры  $K = -\frac{\Delta\gamma}{2\Delta g_\omega}$  и  $L = \pm\sqrt{-\frac{3\mu_2\delta}{8\pi\Delta g_\omega}}$ . Следовательно, критический радиус сферического зародыша равен

$$r_{c(1,\dots,4)} = -\frac{K}{2} \mp \sqrt{\frac{K^2}{4} - L}. \quad (32)$$

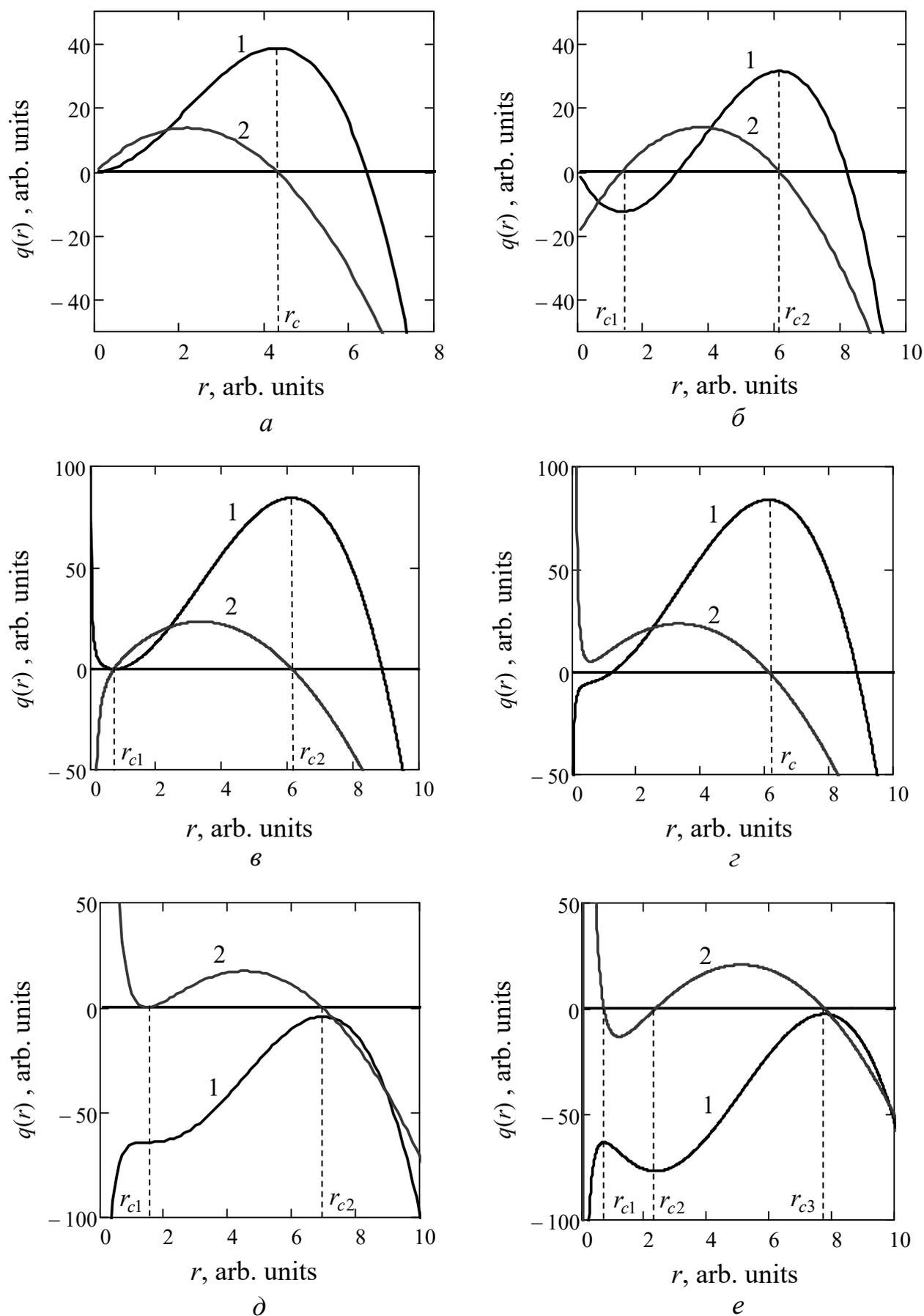
В таблице приведены коэффициенты функции (24), которые использовались при построении ее графиков (рис. 1). Рис. 1 демонстрирует разнообразие ситуаций, возникающих при фазообразовании в аморфном сплаве: от зарождения относительно устойчивых кристаллитов с малым критическим радиусом (от 0.5 нм)

**Таблица**

Коэффициенты функции  $q(r)$

Рис. 1	$q_3$	$q_2$	$q_1$	$q_0$	$q_{-1}$
<i>a</i>	-1.0	6.5	-0.5	0.0	0.0
<i>б</i>	-0.8	9.0	-20.0	0.0	0.0
<i>в</i>	-1.0	10.0	-10.0	0.01	1.5
<i>г</i>	-1.0	10.0	-10.0	0.01	-1.5
<i>д</i>	-1.0	$2\sqrt{q_1q_3}$	-48.0	0.01	-30.0
<i>e</i>	-1.0	$2\sqrt{q_1q_3}$	-60.0	0.01	-20.0

до появления нескольких типов зародышей с пороговыми размерами (до 10 нм и более), что подтверждает оценки [1, 2]. Кроме того, полученные графики указывают на возможность изменений термодинамических характеристик, в частности, на появление пологих или острых максимумов на графике удельной поверхностной энергии в зависимости от радиуса зародыша [24-28].



**Рис. 1.** Графики функции  $q(r)$  (1) и ее первой производной (2) в зависимости от радиуса зародыша  $r$

Рис. 1 отображает:

*a* – классическое образование [14] наносферы зародыша с критическим радиусом  $r_c \approx 4$  нм, который при бесконечно малом изменении своего размера может разрушиться (движение влево по оси абсцисс) или начать расти (движение вправо);

*б* – появление в системе устойчивых кристаллитов с радиусом  $r_{c(1)} \approx 1.5$  нм, для разрушения или роста (до  $r_{c(2)} \approx 6.2$  нм) которых необходима энергетическая активация;

*в* – ситуацию физико-химического равновесия ( $q(r) = 0$ ) для зародышей с малым критическим радиусом  $r_{c(1)} \approx 0.6$  нм;

*г-е* – различные варианты неупорядоченных сред, в которых отсутствуют кристаллиты с малым размером (*г*), происходит формирование лабильных (*д*) или неустойчивых и активируемых (*е*) малых образований частиц с периодической структурой.

Следовательно, эффект Толмена [3], появляющийся в результате возникновения адсорбционной оболочки (переходного межфазного слоя) конечной толщины вокруг сферического зародыша, порождает множество различных вариантов кристаллизации аморфного сплава.

#### 9.4 Влияние свободного объема на эволюцию аморфного сплава

Описание кристаллизации среды с отсутствием дальнего, но наличием ближнего порядков в расположении частиц, является многофакторной и многопараметрической задачей. На этот процесс оказывают влияние: переохлаждение (пересыщение) перед фронтом кристаллизации; вязкость, теплопроводность, диффузия и другие необратимые явления; наличие в системе свободного объема; флуктуации физических величин; возникновение и подвижность разнообразных дефектов; образование вокруг зародыша кристаллической фазы адсорбционной оболочки конечной толщины; противодействие материнской фазы росту кристаллитов и т.д. Превращение аморфной системы в структуру с периодическим расположением частиц является самоорганизующимся процессом, который протекает или «очень медленно», или «достаточно быстро». Такое поведение связано с временными зависимостями управляющих параметров, вытекающими из кинетического описания процесса. Так как фазовый переход неупорядоченной среды в кристаллическое состояние длится в течение определенного интервала времени (или температуры), то он является «размытым».

Выясним влияние свободного объема на поведение объемных долей кристаллической {1} и аморфной {2} фаз. Представление аморфного сплава в виде трехфазной системы учитывает наличие «фазы пустоты», которая является объединением кавитонов [32]. В этом случае (8) записывается в виде

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1, \quad (33)$$

где объемная доля «газообразной» фазы по (7) равна

$$x_0 = \frac{V_0}{V} = \frac{\omega_0 N_0}{V}, \quad (34)$$

здесь  $V_0$  – свободный объем, занятый  $N_0$  кавитонами с объемом отдельного элемента  $\omega_0$ . Скорости изменения объемных долей фаз в силу выполнения (33) в каждый момент времени связаны между собой соотношением

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \frac{dx_0}{dt} = \dot{x}_1 + \dot{x}_2 + \dot{x}_0 = 0. \quad (35)$$

Очевидно, что на начальном этапе кристаллизации аморфного сплава кинетику процесса определяют объемные доли материнской фазы и свободного объема.

**1. «Фаза пустоты» и модель кристаллизации Колмогорова (линейная кинетика).** В работе [33] пренебрежение «фазой пустоты» позволило представить процесс кристаллизации в виде псевдохимической реакции, кинетика которой в силу необратимости фазового перехода «неупорядоченная среда → кристаллит» описывается уравнением

$$\frac{dx_1}{dt} = kx_2 \left( x_1 + x_2 = 1; \quad \dot{x}_1 + \dot{x}_2 = 0; \quad \frac{dx_2}{dt} = -kx_2 \right), \quad (36)$$

где  $k$  – кинетический коэффициент прямой реакции «аморфная матрица → зародыш кристаллической фазы». Если кинетический коэффициент изменяется с течением времени, то интегрирование (36) приводит к функциональной зависимости, полученной в модели КДМА (Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами [34-38]).

Скорости изменения объемных долей фаз связаны не только с процессом кристаллизации, но и с вытеснением из зародыша кавитонов. Это означает опосредованное участие «фазы пустоты» в формировании кристаллической фазы, что не учитывалось в модели Колмогорова [34], поэтому перепишем (36) в виде

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = k(1 - x_1) \\ \dot{x}_2 = -kx_2 \end{cases}. \quad (37)$$

С учетом равенств (35) и (37) скорость изменения объемной доли «фазы пустоты» задается выражением

$$\dot{x}_0 = -k(1 - x_1 - x_2) = -kx_0. \quad (38)$$

Введя параметры плотной упаковки

$$\varepsilon = x_1 + x_2 = 1 - x_0 \quad (39)$$

и порядка (управляющие параметры)

$$\xi = x_1 - x_2; \quad x_1 = \frac{\varepsilon + \xi}{2}, \quad x_2 = \frac{\varepsilon - \xi}{2}, \quad (40)$$

найдем сумму уравнений (37), а также разность между первым и вторым уравнениями, получим

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = k(1 - \varepsilon) \\ \dot{\xi} = k(1 - \xi) \end{cases} \quad (41)$$

Система уравнений (41) содержит уравнения, которые не связаны между собой, т.е. *модель КДМА описывает случай независимого изменения с течением времени параметров плотной упаковки и порядка*. Решение (41) имеет вид

$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-\int k dt) \\ \xi = 1 - C_2 \exp(-\int k dt) \end{cases}, \quad (42)$$

где  $C_p$  ( $p = 1, 2$ ) – постоянные интегрирования. Пусть кинетический коэффициент  $k$  зависит от времени по закону

$$k = A(\alpha + 1)t^\alpha \quad (43)$$

с показателем степени  $\alpha \geq 0$ . Выберем начальные условия в виде

$$x_0(0) = 0.02, \quad x_1(0) = 0.00, \quad x_2(0) = 0.98, \quad (44)$$

получим (при вычислениях положим  $A = 8 \cdot 10^{-4}$ )

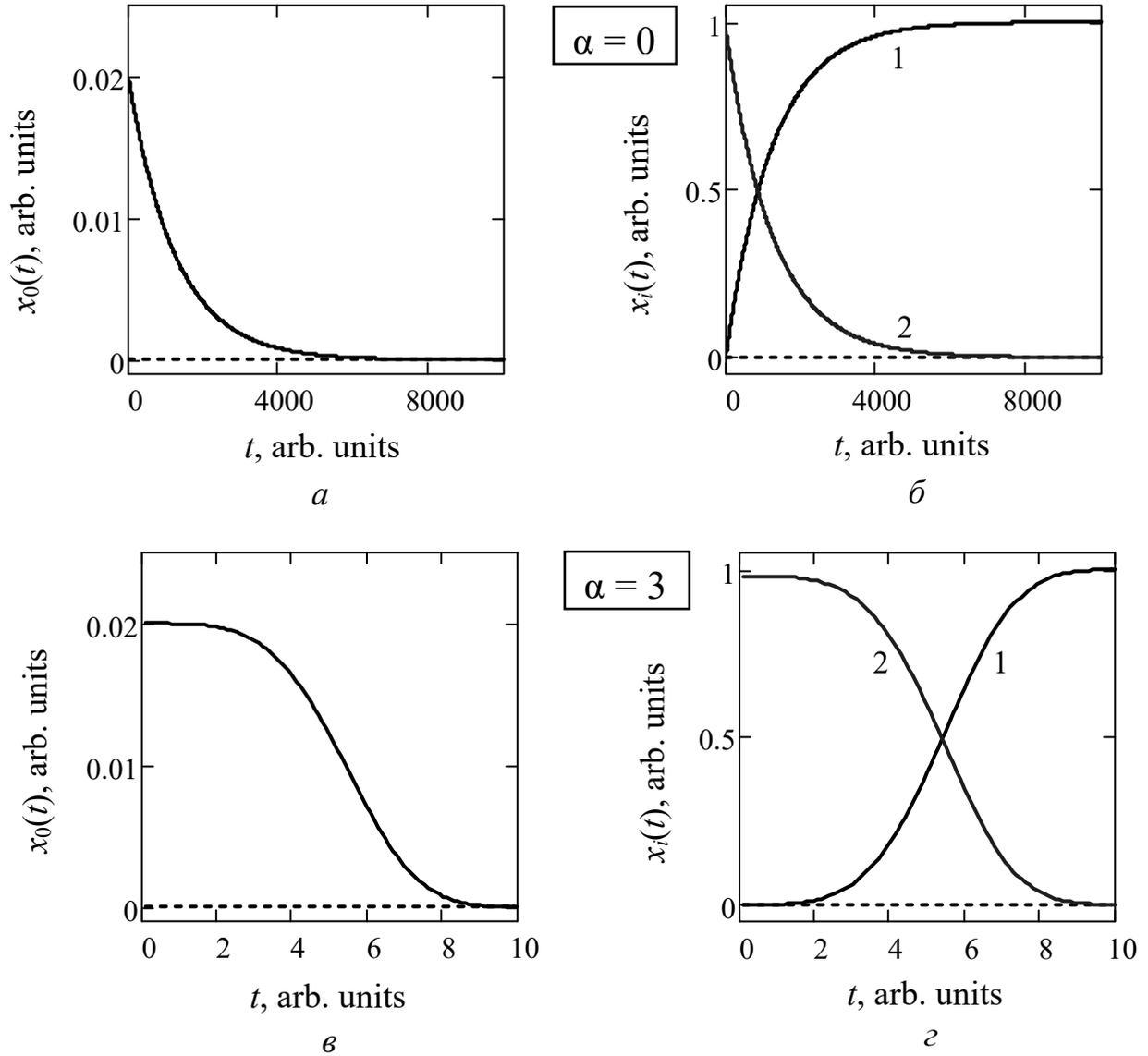
$$\varepsilon(0) = 0.98, \quad \xi(0) = -0.98, \quad (45)$$

при этом константы интегрирования  $C_1 = 0.02$ ,  $C_2 = 1.98$ . На рис. 2, *а* и *б* показаны кинетические кривые при  $\alpha = 0$  (кинетический коэффициент  $k$  постоянен,  $t$ -модель), а на рис. 2, *в* и *г* – при  $\alpha = 3$  ( $t^4$ -модель). Вычисления показывают, что при значениях степени  $\alpha$  из интервала  $[0; 1)$  кристаллизация всего объема сплава описывается экспоненциальными кривыми, а возрастание  $\alpha$  сдвигает время достижения полного фазового превращения в сторону уменьшения и повышает крутизну кинетических кривых. Дальнейшее увеличение показателя степени ( $\alpha \geq 1$ ) приводит к возникновению процесса, описываемого логистическими кривыми (сигмоидами), при этом временной интервал фазового перехода материала в новое состояние значительно уменьшается. Отметим, что кривые такого вида возникают при описании временной зависимости скорости зарождения при нестационарном режиме кристаллизации [39]. Следовательно, значения коэффициентов  $A$  и  $\alpha$  позволяют разделить процесс кристаллизации на «медленный» (рис. 2, *а* и *б*) и «быстрый» (рис. 2, *в* и *г*).

**2. Логистическое изменение параметра порядка (нелинейная кинетика).** В общем случае нелинейную кинетику фазового превращения в неупорядоченной среде можно задать посредством системы дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих временную эволюцию управляющих параметров

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = f_1(\varepsilon, \xi) \\ \dot{\xi} = f_2(\varepsilon, \xi) \end{cases} \quad (46)$$

Если правые части уравнений представляют собой произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одного аргумента



**Рис. 2.** Изменения объемных долей «фазы пустоты» (*a, в*), кристаллической (1) и аморфной (2) фаз (*б, г*) с течением времени

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = f_{11}(\varepsilon)f_{12}(\xi) \\ \dot{\xi} = f_{21}(\varepsilon)f_{22}(\xi) \end{cases}, \quad (47)$$

то деление первого уравнения на второе позволяет разделить переменные и получить интегральную связь между параметрами

$$\int \frac{f_{21}(\varepsilon)}{f_{11}(\varepsilon)} d\varepsilon = \int \frac{f_{12}(\xi)}{f_{22}(\xi)} d\xi. \quad (48)$$

Предположим, что в переменных (39) и (40) кристаллизация описывается системой уравнений

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon} = k_1(1 - \varepsilon) \\ \dot{\xi} = -k_1(1 - \xi^2) \end{cases}. \quad (49)$$

Тогда связь между параметрами имеет вид

$$-\int \frac{d\varepsilon}{1-\varepsilon} = \int \frac{d\xi}{1-\xi^2}, \quad \ln(1-\varepsilon) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) + \ln C, \quad \varepsilon = 1 - C \sqrt{\frac{1+\xi}{1-\xi}}. \quad (50)$$

Решение (49) имеет вид

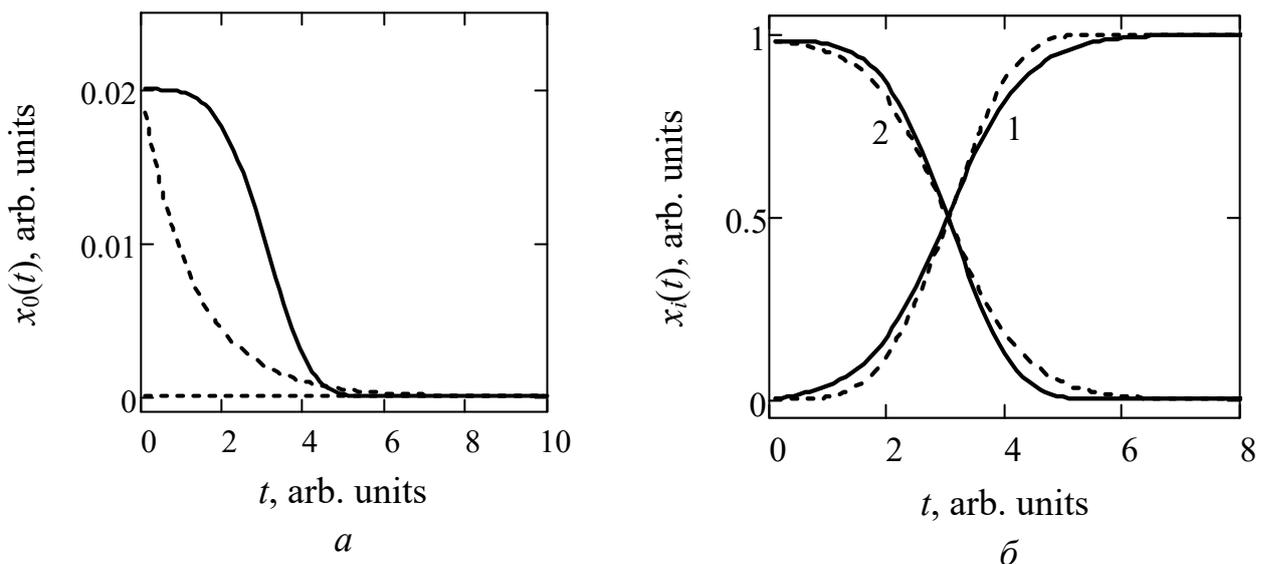
$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - C_1 \exp(-\int k_1 dt) \\ \xi = \text{th}(C_2 + \int k_1 dt) \end{cases}, \quad (51)$$

где  $C_p$  ( $p = 1, 2$ ) – постоянные интегрирования. Различающийся вид функциональных зависимостей для параметров плотной упаковки и порядка указывает на смешанный тип кинетики.

Выберем начальные условия в виде (44) и (45), тогда константы интегрирования  $C_1 = 0.02$ ,  $C_2 = -2.3$ . Для сравнения результатов расчета с рис. 2,  $v$  и  $z$  положим зависимость кинетического коэффициента от времени ( $A_1 = 0.76$ )

$$k_1 = A_1(\alpha_1 + 1)t^{\alpha_1} \quad (52)$$

с показателем степени  $\alpha_1 = 0$  (рис. 3). Увеличение этого индекса приводит к тому, что в линейной  $t^n$ -модели пересечение кинетических кривых сдвигается в область больших значений объемных долей сосуществующих фаз, а в нелинейной – в сторону меньших значений. Это приводит к асимметрии кривых, описывающих скорости изменения объемных долей кристаллических и аморфных областей. Отметим, что выбор между моделью Колмогорова и логистической кинетикой можно осуществить при изучении временных зависимостей объемной доли «фазы пустоты» (рис. 3, *a*) или симметрии кривых, описывающих скорости изменения объемных долей сосуществующих фаз (рис. 3, *б*).



**Рис. 3.** Сравнение изменений с течением времени объемных долей в рамках линейной (сплошная) и нелинейной (пунктир) моделей: *a* – свободного объема; *б* – кристаллической (1) и аморфной (2) фаз

## 9.5 Заключение

Разнообразие явлений, сопровождающих кристаллизацию аморфного сплава, связано с протеканием большого числа процессов. В частности, рост сферического зародыша и образование вокруг него адсорбционной оболочки конечной толщины порождают размерные эффекты, влияющие на свойства сосуществующих фаз. Геометрическая форма кристаллита формируется изменениями плотностей объемных, поверхностных, радиальных энергий и противодействием со стороны аморфной матрицы. Достижение областью с кристаллической фазой критического размера приводит при благоприятных условиях к ее дальнейшему росту с последующим превращением в зерно. При реализации «размытого» фазового перехода возможно зарождение кристаллитов с разными пороговыми размерами. Кинетика перестройки металлического стекла описывается в рамках квазихимического подхода моделями с двумя управляющими параметрами: плотной упаковки и порядка. Эти параметры позволяют построить кинетические кривые кристаллической и аморфной фаз, а также «фазы пустоты». Вид последней кривой, в частности, показывает, какая из теоретических моделей наиболее реально отображает ситуацию в том или ином аморфном сплаве при его кристаллизации.

1. *А.В. Рябов, К.Ю. Окишев*, Новые металлические материалы и способы их производства, Изд-во ЮУрГУ, Челябинск (2007).
  2. *Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков*, Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы, УрО РАН, Екатеринбург (2003).
  3. *R.S. Tolman*, J. Chem. Phys. **17**, № 2, 333 (1949).
  4. *В.Н. Захарченко*, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
  5. *М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудникова*, Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы, ФИЗМАТЛИТ, Москва (2011).
  6. *C.H.P. Lupis*, Chemical Thermodynamics of Materials, North Holland, New York (1983).
  7. *J.L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. **87**, 225 (1813).
  8. *J.L. Gay-Lussac*, Ann. Chim. Phys. **11**, 296 (1819).
  9. *D. Turnbull*, J. Appl. Phys. **21**, № 10, 1022 (1950).
  10. *А.К. Федотов*, Физическое материаловедение. Ч.2. Фазовые превращения в металлах и сплавах, Высш. шк., Минск (2012).
  11. *Б. Чалмерс*, Теория затвердевания, Металлургия, Москва (1968).
  12. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
  13. *Х. Билони*, Затвердевание, Физическое материаловедение. Т.2, С. 178, Металлургия, Москва (1987).
-

14. *A. Paul*, Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London (1990).
  15. *I.V. Markov*, Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy, World Scientific, London (2003),
  16. *Д.В. Матвеев*, Структура и свойства массивных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе Zr и Fe: диссертация ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Матвеев Данила Викторович. – Черноголовка, 2004. – 135 с.
  17. *Б.И. Кидяров*, Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы, Наука, Новосибирск (1979).
  18. *Б.И. Кидяров*, Конденсированные среды и межфазные границы **11**, № 4, 314 (2009).
  19. *Е.Г. Цветков, Б.И. Кидяров*, Записки Российского минералогического общества **136**, Специальный выпуск, 66 (2007).
  20. *А.Л. Шелепин, Л.А. Шелепин*, Прикл. Физика, № 4, 5 (2005).
  21. *В.И. Стафеев*, Прикл. Физика, № 4, 31 (2005).
  22. *Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева*, ЖФХ **83**, № 4, 733 (2009).
  23. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, 1-2, 106 (2016).
  24. *В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков* / X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (матер. конфер.), С. 267-271, КГТУ, Казань (2002).
  25. *Т.В. Быков, А.К. Щекин*, Коллоидный журнал **61**, № 2, 164, (1999).
  26. *Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, А.Н. Кульпин*, Конденсированные среды и межфазные границы **9**, № 3, 250 (2007).
  27. *В.М. Юров, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко*, Известия ВУЗов. Физика **54**, № 1/3, 335 (2011).
  28. *В.М. Юров, В.С. Портнов, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко*, Успехи современного естествознания, № 11, 55 (2011).
  29. *С.В. Терехов*, ФТВД **31**, 3, 5 (2021).
  30. *И.Р. Пригожин*, Молекулярная теория растворов, Металлургия, Москва (1990).
  31. *Г. Корн, Т. Корн*, Справочник по математике (для научных работников и инженеров), Наука, Москва (1974).
  32. *С.В. Терехов, А.И. Лимановский*, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
  33. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
  34. *А.Н. Колмогоров*, Известия АН СССР. Сер. математ. **1**, № 3, 355 (1937).
  35. *W.A. Johnson, R.E. Mehl*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
  36. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
  37. *В.З. Беленький*, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
  38. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
-

39. Е.А. Гудилин, А.А. Елисеев, Процессы кристаллизации в химическом материаловедении, МГУ, Москва (2006).

2021 г.

*S.V. Terekhov*

#### ASSOCIATED PHENOMENA IN THE "BLUR" PHASE TRANSITION

*Taking into account the size effect, the influence on the phase formation of the contributions from the increments of the bulk, surface and radial energy components, as well as the work of the amorphous matrix to counteract the change in the size of the nucleus, was investigated. It is shown that the radial energy component and the latent heat of the phase transformation are proportional to the Laplace pressure. It was found that the growth of supercritical nuclei is hindered by the parent phase due to the implementation of the Tolman effect. The calculation is carried out and the graphs of the difference in the chemical potentials of the elements of the phases and its first derivative with respect to the crystallite radius are plotted for various accompanying phenomena. They demonstrate the diversity of the process of the emergence of a new phase during the "diffuse" transformation of an amorphous alloy into crystallite: from the nucleation and growth of formations of particles with small sizes to the appearance in the alloy of associations with different values of the threshold radius. A kinetic analysis of the crystallization process of an amorphous alloy is carried out taking into account the free volume; it is shown that the evolution of a disordered medium is determined by the parameters of close packing and order. In the quasi-chemical approach, a logistic model is proposed, in which a nonlinear equation is used to describe the change in the order parameter over time; common features and differences of the model with Kolmogorov's approach are established.*

**Keywords:** crystallization, spherical nucleus, size effect, adsorption shell, kinetic phenomena

**Table.** Coefficients of the function  $q(r)$

**Fig. 1.** Graphs of the function  $q(r)$  (1) and its first derivative (2) depending on the nucleus radius  $r$

**Fig. 2.** Changes in the volume fractions of the "void phase" ( $a, c$ ), crystalline (1) and amorphous (2) phases ( $b, d$ ) over time

**Fig. 3.** Comparison of changes over time in volume fractions in the framework of linear (solid) and nonlinear (dotted line) models:  $a$  – free volume;  $b$  – crystalline (1) and amorphous (2) phases

# 4

## Глава 4. Термическая устойчивость аморфных сплавов

### Статья 10. ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

С.В. Терехов, В.Д. Запорожец

*При использовании ранее установленных зависимостей модельных параметров от скорости прогрева образца построена поверхность кристаллизации, т.е. график функции, описывающей объемную долю кристаллитов, от температуры и скорости прогрева. В приближении среднего поля исследована термическая устойчивость аморфного материала. Показано существование «диффузионной» спинодали (спинодали упорядочения), лежащей в области метастабильных фазовых состояний. Существование спинодали объяснено неустойчивостью метастабильной фазы по отношению к изменению параметра порядка в определенном интервале значений. При этом возможна реализация такого феномена, как самосборка фазовых областей в результате «восходящей» диффузии. Ее появление связано с тем, что эффективный коэффициент диффузии может стать отрицательной величиной. Установлено, что приближения среднего поля недостаточно для установления вида границы абсолютной неустойчивости.*

**Ключевые слова:** аморфный материал, параметр порядка, химический потенциал, взаимодействие фаз, энергия Гиббса, кривые устойчивости

#### 10.1. Введение

Аморфные материалы обладают уникальными механическими [1-4], электрическими и магнитными [5-8], тепловыми [9-13], коррозионными и другими свойствами. Многие сплавы, не имеющие кристаллической структуры:

---

- обладают повышенной механической твердостью и высокой прочностью при растяжении;
- имеют большое удельное сопротивление и магнитную индукцию, потери на вихревые токи в аморфных ферромагнетиках в 20 раз меньше, чем в текстурованных листах трансформаторной стали;
- характеризуются почти нулевым коэффициентом теплового расширения.

Эти свойства возникают из-за отсутствия дальнего порядка в расположении атомов (следовательно, нет и кристаллической анизотропии), наличия границ зерен и других дефектов структуры, которые наблюдаются в поликристаллических сплавах. Развитие методов получения неупорядоченных структур привело к появлению объемно-аморфных материалов. На практике они применяются в качестве конструкционных и магнитомягких материалов. Из них изготавливают корпуса мобильных телефонов и часов, спортивный инвентарь, сердечники трансформаторов, головки магнитной записи и т.п.

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является термическая и временная устойчивость аморфных сплавов [13-16]. Она возникла в связи с необходимостью стабильной работы изделий из аморфных сплавов, каждый из которых имеет свой диапазон рабочих температур. Во многих аморфных материалах на основе железа, кобальта и никеля кристаллизация происходит в течение нескольких минут при температуре порядка 700 К (приблизительно половина температуры плавления). Срок работы изделия увеличивается до нескольких лет, если оно эксплуатируется при температурах не выше 300 К. Поэтому определение границ стабильности аморфных материалов представляет практический и научный интерес.

В работах [17, 18] были исследованы термодинамические модели аморфного сплава  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и продемонстрирована адекватность теоретических результатов массиву экспериментальных данных [19]. В работе [20] (с учетом результатов [17]) было получено выражение для объемной доли кристаллитов  $x_1 = V_1 / V$  ( $V_1$  – объем, занятый кристаллической фазой,  $V$  – объем системы) вида

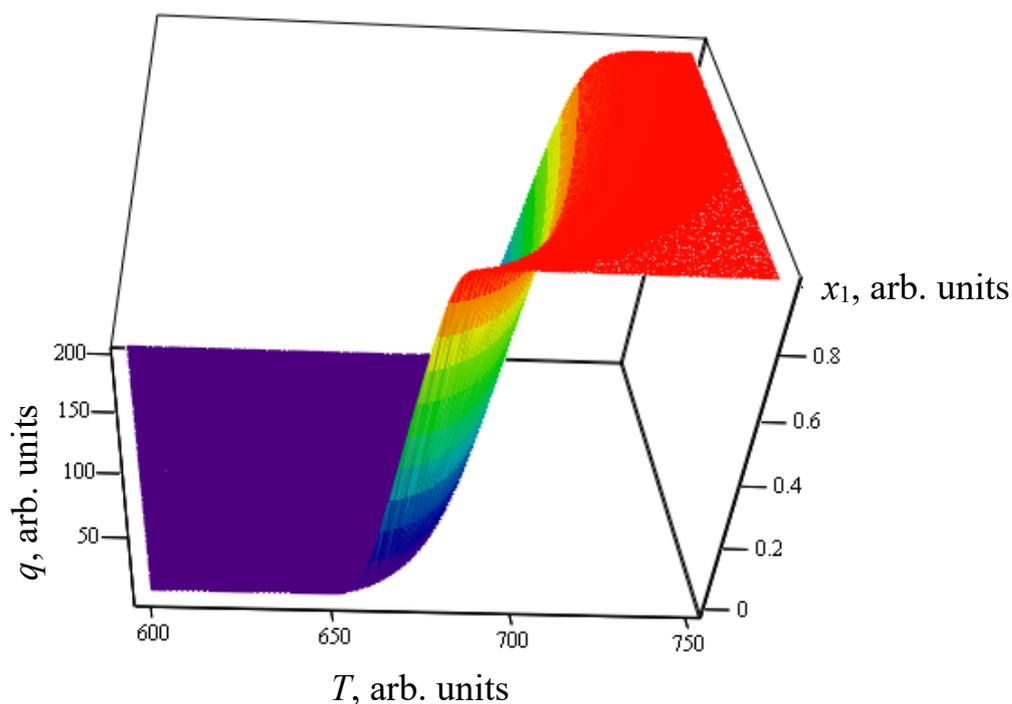
$$x_1(T, t) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \text{th} \left( a(q) \frac{T - T_x(q)}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где  $T$  – абсолютная температура, а параметры модели  $a(q)$  и  $T_x(q)$  (температура достижения максимальной скорости кристаллизации) связаны со скоростью нагрева образца  $q$  соотношениями

$$a(q) = -287.584 + 80.64 \cdot \lg(q), \quad (2)$$

$$T_x(q) = 603.5 + 44.6 \cdot \sqrt[6]{q}. \quad (3)$$

Формулы (1)-(3) позволяют построить поверхность кристаллизации сплава, показанную на рис. 1.



**Рис. 1.** Поверхность, описывающая зависимость объемной доли кристаллической фазы  $x_1$  в зависимости от температуры  $T$  и скорости нагрева образца  $q$

Поверхность кристаллизации дает возможность проследить изменения в кристаллизующемся сплаве, напр., при изменении скорости прогрева материала. Это особенно важно для понимания того, как будет работать изделие при изменяющихся погодных условиях. Однако более полную информацию о поведении аморфного материала можно получить при установлении границ устойчивости сплава. Поэтому целью данной работы является исследование стабильности неупорядоченной системы и определение границ ее устойчивости по отношению к изменениям параметра порядка  $\eta$  при учете парного взаимного влияния локально-равновесных областей друг на друга.

## 10.2 Описание аморфной среды в приближении среднего поля

Предположим, что система разбита на локально-равновесные области двух видов: одни состоят из кристаллитов, а другие определяют аморфную матрицу образца. Области оказывают взаимное влияние друг на друга за счет обмена частицами, энергией и энтропией, так как являются синергетическими системами [21]. В рамках модели [17, 20] взаимодействие фаз аморфной системы учтем в при-

ближении теории среднего поля (модель регулярных растворов, теория Горско-го-Брэгга-Вильямса, см., напр., [22]).

Энергию Гиббса в расчете на единицу объема запишем в виде:

$$g = W_0 + W_1\eta - \frac{W_2}{2}\eta^2 + \theta[(1 + \eta)\ln(1 + \eta) + (1 - \eta)\ln(1 - \eta)], \quad (4)$$

где коэффициенты  $W_0$  – энергия Гиббса полностью неупорядоченной среды (т. е. при  $\eta = 0$ ),  $W_1$  – энергия, связанная как с влиянием внешней среды на фазы системы, так и с их взаимным воздействием друг на друга;  $W_2$  – энергия упорядочения в приближении попарного влияния локальных областей друг на друга,  $\theta = k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Экстремумы функции (4) удовлетворяют уравнению

$$W_1 - W_2\eta + \theta \ln\left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta}\right) = 0, \quad (5)$$

которое после несложных преобразований можно записать в виде

$$\text{th}\left(\frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}\right) = \eta. \quad (6)$$

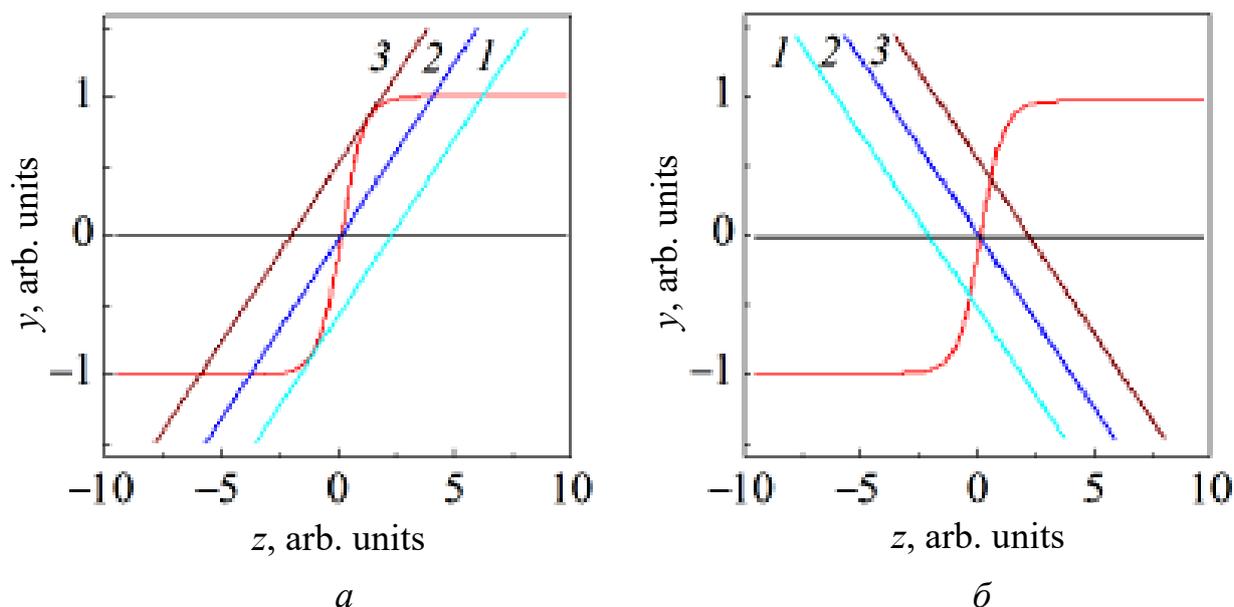
При значении параметра  $W_2 = 0$  и отсутствии взаимодействия фаз уравнение (6) переходит в формулу (9) работы [17], а при  $W_1 = 0$  имеет очевидный тривиальный корень  $\eta = 0$ .

При положительных значениях энергии упорядочения  $W_2$  выделенная локально-равновесная область, вещество которой находится в определенной фазе, будет стремиться окружить себя подобными локально-равновесными областями. Этот процесс должен приводить к распаду всей системы на фазы с образованием их механической смеси. При отрицательных величинах энергии  $W_2$ , выделенная локально-равновесная область окружает себя областями с иной фазой, что приводит к наноструктурированию образца.

Введем новую переменную  $z = \frac{W_2\eta - W_1}{2\theta}$  и перепишем (6) в виде

$$\text{th}z = k_1z + k_2, \quad (7)$$

где величины  $k_1 = 2\theta / W_2$  и  $k_2 = W_1 / W_2$ . Решение уравнения (7) сводится к поиску точки пересечения прямой  $y(z) = k_1z + k_2$  с графиком функции  $y(z) = \text{th}z$ . На рис. 2 показаны левая  $y(z) = \text{th}z$  и правая  $y(z) = k_1z + k_2$  части уравнения (7) при положительной (рис. 2 а) или отрицательной (рис. 2 б) энергии упорядочения фаз  $W_2$ .



**Рис. 2.** Нахождение значения параметра порядка  $\eta$  при положительных (*a*) и отрицательных (*б*) величинах энергии упорядочения  $W_2$  и значениях коэффициентов  $a$ :  $k_1 = 0.25$ ; *б*:  $k_1 = -0.25$ ; 1 -  $k_2 = -0.55$ ; 2 -  $k_2 = 0.0$ ; 3 -  $k_2 = 0.55$  (красная линия – график функции  $y(z) = thz$ )

Из рис. 2 *a* видно, что при фиксированном коэффициенте  $k_1 = 0.25$  и:

- 1)  $|k_2| > 0.55$  любая локально-равновесная область находится в одном фазовом состоянии, определяемым знаком этого коэффициента (если  $k_2 < -0.55$ , то область находится в фазе 1, а для  $k_2 > 0.55$  – в фазе 2);
- 2)  $|k_2| \leq 0.55$  в системе наблюдаются локально-равновесные области как в чистых, так и в смешанных фазовых состояниях с различными фазовыми составами.

Рис. 2 *б* ( $k_1 = -0.25$ ) демонстрирует существование систем только со смешанными фазовыми состояниями, если значения параметра  $k_2$  принадлежит интервалу  $[-1.55; 1.55]$ . За пределами этого интервала любая локально-равновесная область находится или в фазе 1 ( $k_2 > 1.55$ ), или в фазе 2 ( $k_2 < -1.55$ ).

### 10.3 «Диффузионная» спинодаль (спинодаль упорядочения)

Согласно модельным представлениям [22] коэффициент эффективной диффузии пропорционален второй производной от энергии Гиббса по параметру порядка. Если этот коэффициент становится отрицательным в некотором диапазоне значений параметра порядка, то в системе наблюдается «восходящая» диффу-

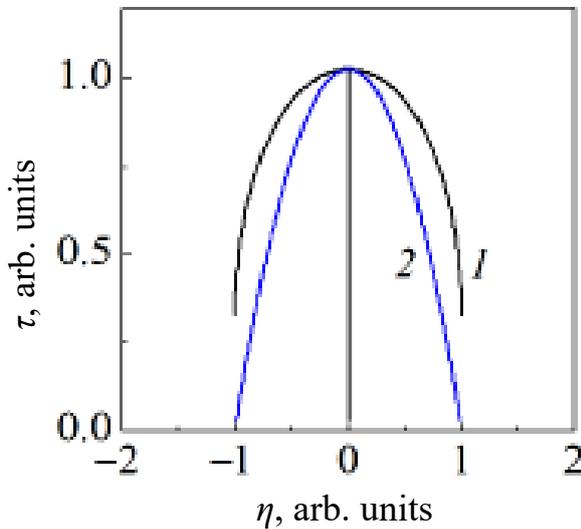
зия, т.е. одинаковые области стремятся к объединению. Это явление может приводить к самосборке структур в образце. Поэтому вычислим вторую производную от энергии Гиббса (4) и приравняем ее к нулю

$$-W_2 + \theta \left( \frac{1}{1+\eta} + \frac{1}{1-\eta} \right) = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) определяет границу устойчивости аморфного материала по отношению к случайным флуктуациям параметра порядка. Кривую, которая описывается уравнением (8), назовем «диффузионной» спинодалью или спинодалью упорядочения. Преобразуем (8) к виду

$$\tau = 1 - \eta^2, \quad (9)$$

где  $\tau = 2\theta/W_2$  является положительной величиной только тогда, когда энергия упорядочения  $W_2$  положительна. Кривая (9) представляет собой параболу с ветвями, направленными вниз, а ее максимум находится в точке  $(\eta = 0, T_x)$  и она разделяет область метастабильных состояний на области, прилегающие к зоне абсолютной неустойчивости системы (пространство под параболой) и области, граничащие с бинодалью упорядочения (пространство над параболой и под бинодалью упорядочения, рис. 3).



**Рис. 3.** Бинодаль (1) и «диффузионная» спинодаль (2) в модели среднего поля при  $a = 2 \cdot 10^{-6}$

Бинодаль отделяет метастабильные фазовые состояния от устойчивых. Если кристаллизация аморфного материала описывается уравнением (1), то энергию  $W_1$  можно представить по формуле вида (50) из [20]

$$W_1 = -2a(\theta - \theta_x), \quad (10)$$

здесь  $\theta_x = k_B T_x$ . Полагая  $W_2 = 2\theta_x$ , получим из (5) для бинодали уравнение

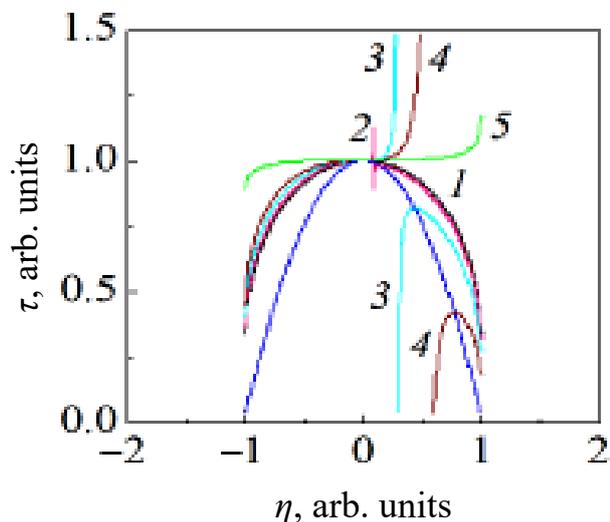
$$\tau = \frac{a - \eta}{a - 0.5 \ln \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)}. \quad (11)$$

«Диффузионная» спинодаль отличается от истинной кривой абсолютной неустойчивости тем, что:

- в области под кривой наблюдается «восходящая» диффузия;
- в состояниях, которые характеризуются точками этой спинодали, частицы малоподвижны, так как обращаются в нуль эффективные коэффициенты диффузии;

– над спинодалью диффузия происходит по классическим законам Фика, однако при приближении термодинамической системы к состояниям вблизи «диффузионной» спинодали, коэффициенты самодиффузии компонентов материала могут различаться по порядку величины.

При учете только парных взаимодействий фаз вид бинодали зависит от количественного значения параметра  $a$  (рис. 4). С увеличением этой величины про-



**Рис. 4.** Изменение вида бинодали при вариации параметра  $a$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 2 –  $9 \cdot 10^{-2}$ ; 3 – 0.3; 4 – 0.6; 5 – 15.0

исходит разрыв бинодали по резонансному типу, так как в нуль обращается знаменатель дроби в формуле (11). Отметим, что аморфная ветвь бинодали (на рис. 4 – это левая область от 0 по аргументу  $\eta$ ) при изменении параметра  $a$  от  $2 \cdot 10^{-6}$  до 0.6 практически не изменяется. Максимум кристаллической ветви перемещается по «диффузионной» спинодали и уменьшается по величине. При достаточно больших значениях параметра  $a$  бинодаль вырождается в кубическую параболу с прямолинейным участком на интервале изменения параметра порядка  $\eta$ . Это

означает, что различным степеням упорядочения будет соответствовать одна и та же температура  $T_x$ .

Для нахождения вида границы абсолютной неустойчивости надо вычислить третью производную от выражения (4) или первую производную от соотношения (8), что приводит к нулевому значению температуры. Таким образом, учет парных взаимодействий локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями недостаточен для установления формы истинной спинодали упорядочения.

## 10.4 Заключение

Развитие модельных представлений об аморфных материалах позволяет установить зависимости параметров модели от скорости прогрева образца и описать экспериментальный массив данных по объемной доле кристаллитов в системе. Полученные формулы были применены для построения поверхности кристаллизации, т.е. зависимости объемной доли кристаллической фазы от температуры и скорости прогрева. С целью получения кривых устойчивости аморфного материала было проведено его исследование в приближении среднего поля.

Были получены уравнения бинадали и «диффузионной» спинодали, которая лежит в области метастабильных фазовых состояний. Если эффективный коэффициент диффузии становится отрицательной величиной в некотором интервале изменения параметра порядка, то возможным становится явление самосборки структур из-за явления «восходящей» диффузии. Для нахождения вида кривой абсолютной неустойчивости необходимо учитывать взаимодействие трех и более локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями.

1. *А.М. Глейзер, Б.В. Молотилор*, Структура и механические свойства аморфных сплавов, Металлургия, Москва (1992).
  2. *Г. Абросимова, А. Аронин, О. Баркалов и др.*, ФТТ **53**, 2, 215 (2011).
  3. *О.И. Баркалов*, Переходы кристалл-аморфное состояние при нормальном и высоком давлении в системах с полупроводниковыми фазами, Автореф. дис. ... уч. степ. д. ф.-м. н., Институт ФТТ РАН, Черноголовка (2002).
  4. *Д.А. Калашник, В.А. Шаповалов, И.В. Шейко и др.*, Современная электроталлургия, 3, 27 (2015).
  5. *Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Роцин, С.И. Ильин*, Вестник ЮУрГУ, 14, 24 (2011).
  6. *Р.А. Назипов, А.В. Митин, Н.А. Зюзин*, Ученые записки Казанского государственного университета **147**, 2, 80 (2005).
  7. *Т.Р. Чуева*, Разработка «толстых» аморфных микропроводов в системе  $Fe_{75}Si_{10}V_{15}-Co_{75}Si_{10}V_{15}-Ni_{75}Si_{10}V_{15}$ , Дис. ... уч. степ. к. т. н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва (2014).
  8. *Е.Е. Шалыгина, М.А. Комарова, В.В. Молоканов*, ЖЭТФ **122**, 3(9), 593 (2002).
  9. *С.Ф. Забелин, В.А. Зеленский*, Ученые записки ЗабГГПУ, 62 (2012).
  10. *В.А. Хоник*, Термическое расширение аморфных сплавов, Сб. научн. трудов «Новые материалы электронной техники», ВПИ, Воронеж, 35 (1983).
  11. *В.А. Хоник, В.А. Зеленский*, ФММ **67**, 1, 192 (1989).
  12. *С.Б. Ломов, Т.В. Соколова, М.Ю. Малькова, А.Н. Задиранов*, Труды ВИАМ, 2 (50), 18 (2017).
  13. *А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева*, Особенности перехода аморфных сплавов на основе алюминия в кристаллическое состояние при термическом и механическом воздействии, Сб. научн. тр. «Электронная микроскопия и прочность материалов», ИПМ НАНУ, Киев, 57 (2010).
  14. *В.К. Носенко, Е.А. Сегидя, А.А. Назаренко и др.*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **11**, 1, 57 (2013).
  15. *В.С. Шумихин, А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, А.А. Беспальый*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **7**, 3, 901 (2009).
  16. *А.М. Глейзер, Е.Н. Блинова, И.Е. Пермякова, А.О. Черетаева*, Известия РАН. Серия физическая **79**, 9, 1288 (2015).
-

17. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
18. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
19. С.В. Васильев, В.И. Парфений, Т.В. Цветков, В.И. Ткач, ФТВД **28**, 4, 66 (2018).
20. С.В. Терехов, ФТВД **29**, 2, 24 (2019).
21. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, ФТВД **27**, 1, 103 (2017).
22. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер (Донецкое отделение), Донецк (2007).

2019 г.

*S.V. Terekhov, V.D. Zaporozhets*

## BORDERS OF THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS MATERIAL.

### I. CO-OPERATION OF PHASES IS IN APPROACHING OF THE MIDDLE FIELD

*With the use of the heating rate dependences of model parameters found earlier, the surface of crystallization is built, i.e. the plot of temperature and heating rate dependent volume fraction of crystallites. Thermal stability of an amorphous material is studied in the mean-field approximation. The existence of «diffusive» spinodal (the spinodal of ordering) in the area of metastable phase states is shown. Thermal stability of the spinodal is explained by instability of the metastable phase with respect to the change of the order parameters within a certain interval of values. Realization of self-assembly of phase areas as a result of «ascending» diffusion becomes possible. This fact is related to that the effective coefficient of diffusion can be negative. It is found that the mean-field approximation is insufficient to establish the type boundary of absolute instability.*

**Keywords:** amorphous material, parameter of order, chemical potential, interaction of phases, Gibbs energy, curves of stability

**Fig. 1.** Surface describing the dependence of by volume fraction of crystalline phase  $x_1$  on temperature  $T$  and speed of heating  $q$

**Fig. 2.** Evaluation of order parameter  $\eta$  at positive ( $a$ ) and negative ( $b$ ) energy of ordering  $W_2$  and varied coefficients:  $k_1 = 0.25$  ( $a$ ) and  $k_1 = -0.25$  ( $b$ );  $k_2 = -0.55$  (1), 0.0 (2) and 0.55 (3); the red line is function  $y(z) = thz$

**Fig. 3.** Binodal (curve 1) and «diffusive» spinodal (curve 2) in the model of the mean field at  $a = 2 \cdot 10^{-6}$

**Fig. 4.** The type of binodal at varied  $a$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 2 –  $9 \cdot 10^{-2}$ ; 3 – 0.3; 4 – 0.6; 5 – 15.0

---

## *Статья 11. ГРАНИЦЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА. II. СУБРЕГУЛЯРНАЯ СОВОКУПНОСТЬ ФАЗ*

С.В. Терехов

*Показано, что поток параметра порядка зависит от значения эффективного коэффициента «диффузии» упорядочения. При постоянных внешних условиях он обращается в нуль при достижении условия локального равновесия, т.е. равенства химических потенциалов кристаллической и аморфной фаз. Другими словами, обращение в нуль первой производной от плотности энергии Гиббса приводит к установлению вида бинадали упорядочения. Обнуление второй производной дает выражение для «диффузионной» спинодали, а третьей производной – истинной спинодали упорядочения. Показано, что симметрия и форма границы устойчивости аморфного материала существенно зависят от значений энергий упорядочения соответствующего уровня взаимного влияния локально-равновесных областей друг на друга.*

**Ключевые слова:** аморфный материал, параметр порядка, химический потенциал, взаимодействие фаз, энергия Гиббса, кривые устойчивости

### 11.1 Введение

Аморфные сплавы представляют собой замороженные неравновесные системы с наличием лишь ближнего порядка в расположении частиц. С течением времени или ростом температуры происходит переход аморфного тела в кристаллическое состояние, характерной чертой которого является возникновение дальнего порядка в размещении атомов. Изменение внутренней структуры материала за счет выделения кристаллитов снижает уровень практической значимости изделий, изготовленных из неупорядоченных сред. Кроме того, с повышением температуры существенно изменяются свойства аморфных сплавов [1]. Поэтому знание границ термической стабильности таких систем представляет собой одну из актуальных задач материаловедения.

Рассмотрим двухфазную аморфную систему, состоящую из кристаллитов (объемная доля равна  $x_1$ ) и неупорядоченной фазы (объемная доля равна  $x_2$ ). Целью данной работы является определение границ термической устойчивости аморфного материала по отношению к изменениям параметра порядка  $\eta = x_1 - x_2$  при учете взаимного влияния друг на друга не более четырех локально-равно-

весных областей. Выбор параметра порядка  $\eta$  в качестве независимого аргумента обусловлен коллективной реакцией системы на течение времени или рост температуры. Правильность такого выбора была подтверждена сравнением теоретических результатов модели одного из авторов [2-4] с экспериментальными данными.

## 11.2 Коэффициент эффективной диффузии (коэффициент упорядочения)

Для описания состояния локально-равновесной области запишем плотность энергии Гиббса в виде

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \mu_c + \mu_p \eta, \quad (1)$$

где величины  $\mu_c = 0.5(\mu_1 + \mu_2)$ ,  $\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2)$ . При отклонении от равновесия изменения химических потенциалов  $\mu_c$  и  $\mu_p$  задаются формулами [5, с.149, формула (5.48)]

$$d\mu_n = v_n dP - s_n dT \quad (n = c, p) \quad (2)$$

здесь  $P$  – давление,  $T$  – абсолютная температура,  $v_n$  и  $s_n$  – соответственно объем и энтропия системы из расчета на один объект фазы. Следовательно, изменение функции (1) равно

$$\begin{aligned} dg &= d\mu_c + \eta d\mu_p + \mu_p d\eta = v_c dP - s_c dT + \eta(v_p dP - s_p dT) + \mu_p d\eta = \\ &= (v_c + \eta v_p) dP - (s_c + \eta s_p) dT + \mu_p d\eta = v_l dP - s_l dT + \mu_p d\eta. \end{aligned} \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что  $\mu_p = (\partial g / \partial \eta)|_{P,T}$ , т.е. обращение в нуль первой производной энергии Гиббса по параметру порядка  $\eta$  при постоянных значениях давления и температуры приводит к условию равновесия фаз

$$\mu_p = 0.5(\mu_1 - \mu_2) = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2.$$

Другими словами, условие  $\mu_p = 0$  определяет границу абсолютной устойчивости системы, т.е. бинадаль упорядочения.

При тех же условиях ( $P = const$ ,  $T = const$ ) определим формулой Больцмана вероятность  $w$  того, что выделенная локальная область обладает энергией  $g$ ,

$$w = \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right). \quad (4)$$

По первому закону Фика и модели Онзагера [6], поток вероятности равен

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_w &= -L \nabla w = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla g = \frac{L}{k_B T} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial \eta}\right)_{P,T} \nabla \eta = \\ &= -D_{0eff} \exp\left(-\frac{g}{k_B T}\right) \nabla \eta = -D_{eff} \nabla \eta, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $L > 0$  – положительный кинетический коэффициент по модели Онзагера [6],

$$D_{0eff} = -\frac{L}{k_B T} \left( \frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{P,T} = \frac{L(\mu_2 - \mu_1)}{2k_B T} - \text{предэкспоненциальный множитель, который}$$

при достижении локального равновесия обращается в нуль.

Первая производная от предэкспоненциального множителя по параметру порядка определяется формулой

$$\frac{\partial D_{0eff}}{\partial \eta} = -\frac{L}{k_B T} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{P,T}. \quad (6)$$

Выполнение условия  $(\partial^2 g / \partial \eta^2)_{P,T} = 0$  определяет кривую экстремумов  $D_{0eff}$ , т.е. определяет линию, на которой коэффициент диффузии достигает минимального или максимального значения в зависимости от знака третьей производной от функции (1) по параметру порядка. Обращение в нуль третьей производной от функции (1) по параметру порядка приводит к определению вида кривой устойчивости системы по отношению к случайным изменениям величины (4) [1, с.207].

Таким образом, производные от энергии Гиббса (1) по параметру порядка определяют: 1)  $\partial g / \partial \eta = 0$  – бинадаль упорядочения; 2)  $\partial^2 g / \partial \eta^2 = 0$  – «диффузионную» спинодаль; 3)  $\partial^3 g / \partial \eta^3 = 0$  – границу абсолютной неустойчивости. Найдем зависимости  $T(\eta)$  для перечисленных вариантов.

### 11.3 Субрегулярное смешение фаз

Учет взаимодействия не более четырех локально-равновесных областей с одинаковыми или различными фазовыми состояниями приводит к энергии Гиббса вида

$$g = W_0 + W_1 \eta - \frac{W_2}{2} \eta^2 - \frac{W_3}{3} \eta^3 - \frac{W_4}{12} \eta^4 + \theta [(1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)], \quad (7)$$

где  $W_i$  ( $i = 0 - 4$ ) – энергии упорядочения при соответствующем уровне взаимодействия фаз,  $\theta = k_B T$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Вычислим первые три производных от функции (7) и приравняем их к нулю:

1)  $\partial g / \partial \eta = 0$  – бинадаль упорядочения:

$$W_1 - W_2 \eta - W_3 \eta^2 - \frac{W_4 \eta^3}{3} + \theta \ln \left( \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right) = 0; \quad (8)$$

2)  $\partial^2 g / \partial \eta^2 = 0$  – «диффузионная» спинодаль:

$$-W_2 - 2W_3\eta - W_4\eta^2 + 2\theta/(1-\eta^2) = 0; \quad (9)$$

3)  $\partial^3 g / \partial \eta^3 = 0$  – граница абсолютной неустойчивости:

$$-W_3 - W_4\eta + 2\theta\eta/(1-\eta^2)^2 = 0. \quad (10)$$

**1.** Если функция (7) является четной (симметричной) функцией по параметру порядка  $\eta$ , то параметры  $W_1 = W_3 = \dots = 0$ . Тогда кривые устойчивости (8)-(10) описываются зависимостями:

– бинодаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2\eta(1+e\eta^2)}{\ln\left(\frac{1+\eta}{1-\eta}\right)}, \quad (11)$$

где  $\tau = 2\theta/W_2$  – приведенная температура, параметр  $e = W_4/(3W_2)$ ;

– «диффузионная» спинопаль:

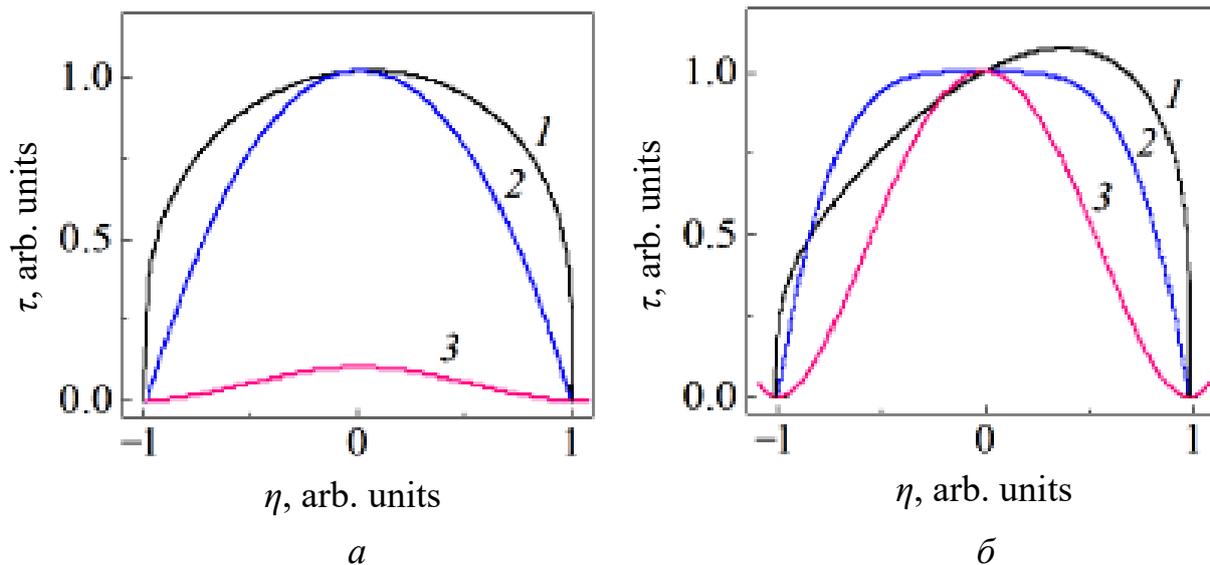
$$\tau = (1+3e\eta^2)(1-\eta^2); \quad (12)$$

– граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = 3e(1-\eta^2)^2 \text{ или } \eta = 0. \quad (13)$$

Из равенства (13) видно, что граница абсолютной неустойчивости существует только при положительных значениях параметра  $e$ .

На рис. 1 показаны графики приведенной температуры в зависимости от параметра порядка. Из рис. 1 *а* видно, что при слабом взаимодействии фаз границы устойчивости описываются симметричными кривыми относительно прямой



**Рис. 1.** Зависимости приведенной температуры  $\tau$  от параметра порядка  $\eta$  при значениях параметра  $e = 0.033$  (*а*) и  $e = 0.334$  (*б*): 1 – бинодаль упорядочения; 2 – «диффузионная» спинопаль; 3 – граница абсолютной неустойчивости

$\eta = 0$ . Увеличение величины  $e$  приводит к (рис. 1 б):

- смещению максимума бинодали в сторону кристаллической фазы, т.е. к асимметрии кривой абсолютной устойчивости;
- возникновению лабильной площадки на границе относительной устойчивости, т.е. к сглаживанию пика «диффузионной» спинодали;
- возрастанию максимума кривой абсолютной неустойчивости.

2. Функцию  $f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1})$  назовем квазичетной, если выполняется равенство

$$f(-\eta, a_{2i}, -a_{2i+1}) = f(\eta, a_{2i}, a_{2i+1}), \quad (14)$$

где  $a_{2i+1}$  – коэффициенты при нечетных степенях аргумента  $\eta$ . Это определение эквивалентно утверждению об инвариантности вида функции (7) при преобразовании зеркального отражения, т.е. при замене параметра порядка  $\eta$  на  $-\eta$  и инверсии параметров при нечетных степенях аргумента функции (7) ( $W_1 \rightarrow -W_1$  и  $W_3 \rightarrow -W_3$ ). Кроме того, такое определение оставляет неизменным положение максимумов производных функции (7) при  $\eta = 0$ .

Будем считать, что коэффициенты при нечетных степенях параметра порядка  $\eta$  представимы в виде

$$\frac{W_1}{2k_B} = d_1 (T - W_2 / 2k_B), \quad \frac{W_3}{2k_B} = d_2 (T - W_2 / 2k_B), \quad (15)$$

т.е. замене  $\eta$  на  $-\eta$  сопутствует изменение местами величин в круглых скобках (15).

Кривые устойчивости (8)-(10) описываются зависимостями:

- бинодаль упорядочения:

$$\tau = \frac{2f_1 + 2\eta(1 - f_2\eta + e\eta^2)}{f_1 - f_2\eta^2 + 0.5 \ln \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)}, \quad (16)$$

здесь коэффициенты  $f_1 = d_1 / (2k_B)$  и  $f_2 = d_2 / (2k_B)$ ;

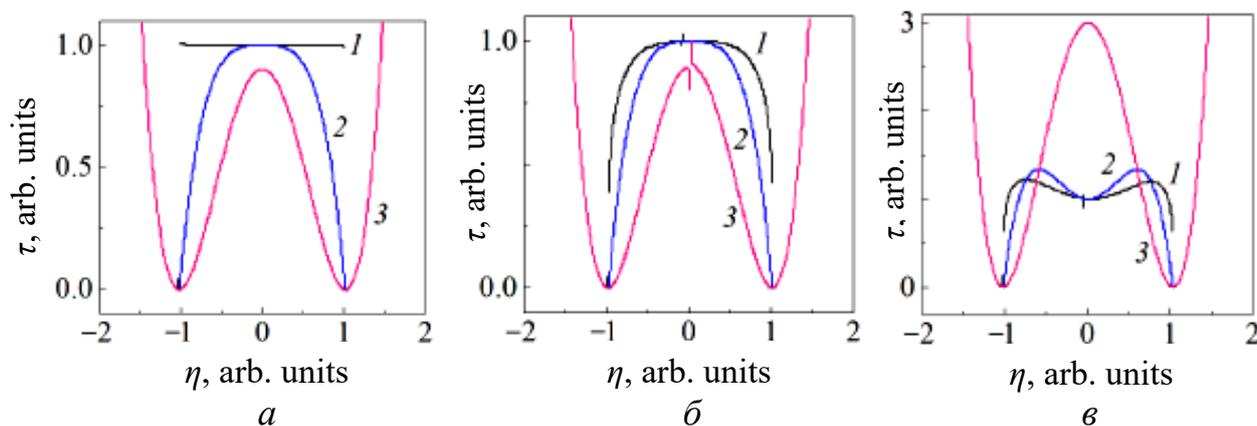
- «диффузионная» спинодаль:

$$\tau = \frac{(1 - 2f_2\eta + 3e\eta^2)(1 - \eta^2)}{1 - 2f_2\eta(1 - \eta^2)}; \quad (17)$$

- граница абсолютной неустойчивости:

$$\tau = \frac{(3e\eta - f_2)(1 - \eta^2)^2}{\eta - f_2(1 - \eta^2)^2}. \quad (18)$$

При значениях параметров  $f_1 = 0$  и  $f_2 = 0$  формулы (16)-(18) переходят в выражения (11)-(13). При больших значениях параметра  $f_1$ ,  $f_2 = 0$  и малых значениях величины  $e$  бинадаль упорядочения вырождается в прямую параллельную оси параметра порядка  $\eta$  (рис. 2,а). Незначительное отклонение от нуля параметра  $f_2$  вызывает нарушение непрерывности третьей производной от энергии Гиббса (7) даже при малых значениях параметров  $f_1$  и  $e$  (рис. 2,б). Увеличение параметра  $e$  при неизменных параметрах  $f_1 = 0.05$  и  $f_2 = 0$  приводит к резкому возрастанию максимума границы абсолютной неустойчивости и появлению на бинадали упорядочения и «диффузионной» спинопдали трех экстремумов: одного минимума в окрестности точки  $\eta = 0$  и двух максимумов в аморфной и кристаллической областях (рис. 2,в).



**Рис. 2.** Бинадаль упорядочения (1), «диффузионная» спинопдали (2) и граница абсолютной неустойчивости (3) при различных значениях модельных параметров: а –  $f_1 = 200$ ,  $f_2 = 0$ ,  $e = 0.3$ ; б –  $f_1 = 0.1$ ,  $f_2 = -0.002$ ,  $e = 0.3$ ; в –  $f_1 = 0.05$ ,  $f_2 = 0$ ,  $e = 1.0$

Взаимодействие фаз в зависимости от учета их числа, участвующих во взаимном влиянии друг на друга, определяет вид границ устойчивости материала по отношению к конечным и бесконечно малым изменениям параметра порядка. Оно задает не только форму бинадали и спинопдали, но и изменяет кинетические характеристики процесса спонтанного изменения степени упорядочения. В зависимости от величины параметров, описывающих взаимодействие фаз, могут возникнуть разнообразные ситуации, напр., образование кинетически неустойчивых фаз, так как спинопдали может располагаться выше бинадали. Наличие таких эффектов в реальных материалах требует дополнительного экспериментального исследования.

## 11.4 Заключение

Учет взаимодействий не менее четырех локально-равновесных областей с различными фазовыми состояниями приводит к описанию аморфного материала в виде субрегулярной совокупности фаз. Выражения для расчета кривых устойчивости неупорядоченной среды получены из обращения в нуль первых трех производных от плотности энергии Гиббса двухфазного аморфного материала. Форма и симметрия построенных линий существенно зависит от значений энергий упорядочения при парном, тройном и четверном взаимодействии локально-равновесных областей. Несовпадение максимумов бинодали и спинодали упорядочения может приводить к появлению кинетически нестабильных фаз, а также трех экстремумов на кривых бинодали и «диффузионной» спинодали, т.е. к образованию в зоне абсолютной неустойчивости условно стабильной фазы. Это явление должно порождать целую серию кинетических процессов, для исследования которых требуется проведение новых экспериментов. Таким образом, термодинамический подход позволяет не только описать полученные экспериментальные данные, но и предсказывает существование новых явлений.

1. А.А. Щерецкий, В.Л. Лахненко, В.С. Шумихин, В.А. Соловьева, Особенности перехода аморфных сплавов на основе алюминия в кристаллическое состояние при термическом и механическом воздействии, Сб. научн. тр. «Электронная микроскопия и прочность материалов», ИПМ НАНУ, Киев, 57 (2010).
2. С.В. Терехов, ФТВД **28**, 1, 54 (2018).
3. С.В. Терехов, А.И. Лимановский, ФТВД **28**, 3, 65 (2018).
4. С.В. Терехов, ФТВД **29**, 2, 24 (2019).
5. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер (Донецкое отделение), Донецк (2007).
6. L. Onsager, Phys. Rev., I – 37, 405, II – 38, 2265 (1931).

2019 г.

*S.V. Terekhov*

BOUNDARIES OF THERMAL STABILITY OF AN AMORPHOUS MATERIAL.  
II. SUBREGULAR POPULATION OF PHASES

*It is shown that the flux of the order parameter depends on the value of the effective coefficient of ordering «diffusion». At permanent external conditions, the coefficient becomes zero upon reaching the condition of local equilibrium, i.e. the equality of chemical potentials of the crystalline and amorphous phases. In other words, the vanishing first derivative of the density of Gibbs energy results in estab-*

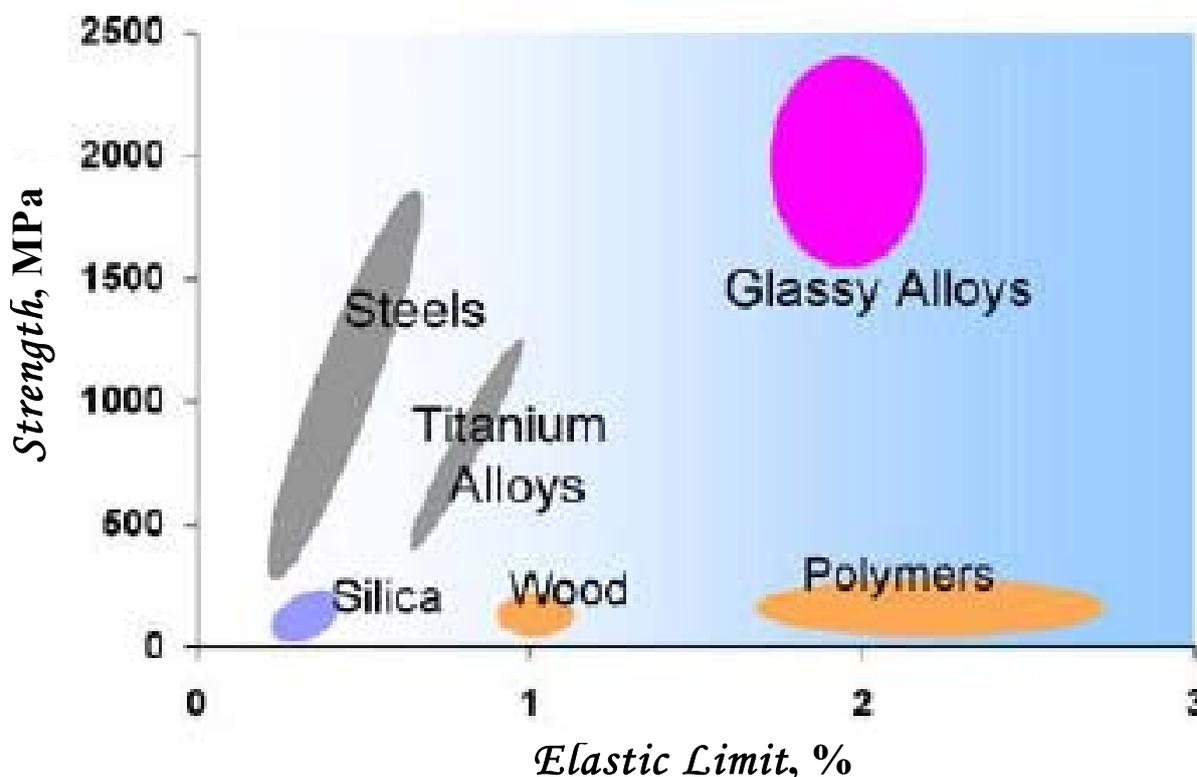
lishment of the type of the coexistence curve of ordering. Zero flexion and the third derivative determine «diffusive» spinodal and veritable ordering spinodal, respectively. It is shown that the symmetry and the form of boundaries of stability of an amorphous material substantially depend on the values of energies of ordering of the related level of cross-coupling of local equilibrium areas.

**Fig. 1.** Reduced temperature  $\tau$  vs order parameter  $\eta$  at the values of parameter  $e = 0.033$  (a) and  $e = 0.334$  (b): 1 – coexistence curve of ordering, 2 – «diffusive» spinodal, 3 – boundary of absolute instability

**Fig. 2.** Coexistence curve of ordering (1), «diffusive» spinodal (2) and boundary of absolute instability (3) at different values of model parameters: a –  $f_1 = 200, f_2 = 0, e = 0.3$ ; б –  $f_1 = 0.1, f_2 = 0.002, e = 0.3$ ; в –  $f_1 = 0.05, f_2 = 0, e = 1.0$

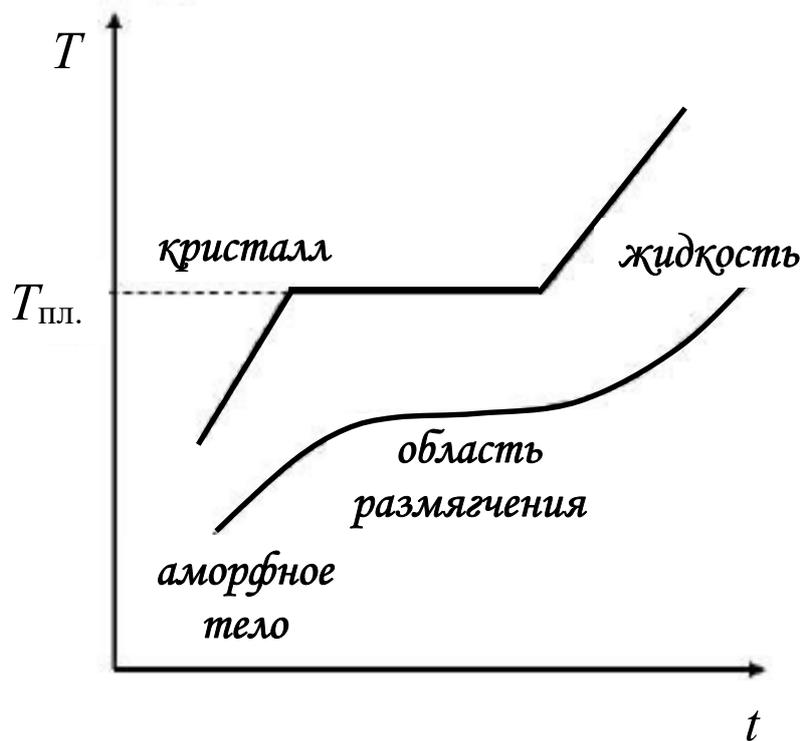
### Механические свойства аморфных металлических сплавов

Состав, % (ат.)	Твердость HV	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа
Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	1100	3130
Fe <sub>46</sub> Cr <sub>14</sub> Mo <sub>20</sub> C <sub>20</sub>	1150	4000
Co <sub>34</sub> Cr <sub>28</sub> Mo <sub>20</sub> C <sub>18</sub>	1400	4100

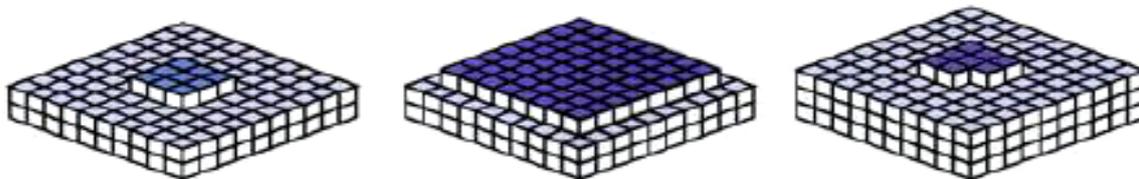


*M. Telford, The Case for Bulk Metallic Glass, Mater. Today 7, 36-43 (2004)*

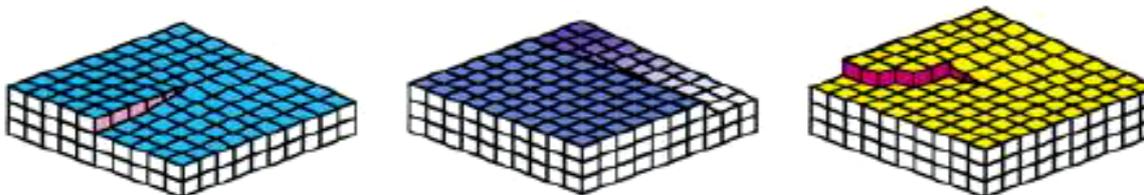
*Поведение кристаллических и аморфных тел при нагревании*



*Кристаллизация: с образованием двумерного зародыша*



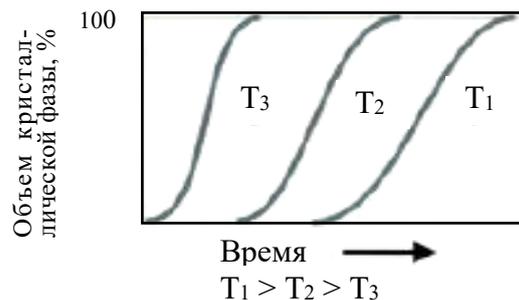
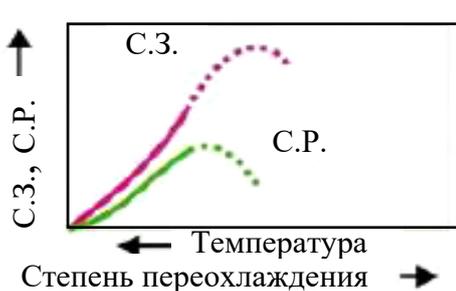
*или при наличии винтовой дислокации*



*Параметры кристаллизации*

- С.З. – скорость зарождения центров кристаллизации в единице объема за единицу времени
- С.Р. – скорость увеличения линейных размеров растущего кристалла

*Кинетические кривые кристаллизации*



# 5

## Глава 5. «Диффузия» порядка. Сегрегация примесей

### Статья 12. КИНЕТИКА УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ДИФФУЗИЕЙ

С.В. Терехов

*Исследованы способы описания процесса упорядочения, лимитируемого диффузией. Получены решения кинетических уравнений в рамках разных моделей массопереноса. Установлено, что при постоянном значении коэффициента «диффузии» параметра порядка в модели Фика-Онзагера рост кристаллитов существенно различается в стационарных и нестационарных условиях. Найдено автомодельное решение гауссовского типа для диффузионного уравнения в нестационарном случае упорядочения частиц. Оно демонстрирует стремление параметра порядка к нулевому значению, что соответствует достижению скоростью кристаллизации максимальной величины. Показано, что в неравновесной системе не изменяется закон действующих масс, а пренебрежение взаимным влиянием фаз эквивалентно отсутствию учета локальных областей со смешанными фазовыми состояниями. Случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать идеальный, регулярный или другой раствор фаз в аморфной среде. При описании эволюции реальных неупорядоченных систем необходимо учитывать не только выполнение закона действующих масс, но и зависимости кинетических коэффициентов от сродства фаз. Продемонстрирована возможность применения гиперкомплексных функций (кватернионов) для анализа моделирования необратимых явлений в системах с отсутствием порядка. Отмечено, что при описании кинетики кристаллизации в металлических стеклах модель Колмогорова не учитывает «диффузию» параметра порядка.*

**Ключевые слова:** объемная доля, параметр порядка, фазовое превращение, химический потенциал, сродство, температура, аморфная среда

#### 12.1 Введение

Описание кинетики кристаллизации в аморфных сплавах базируется на модели Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами [1-5] (модель КДМА). Однако в этом теоретическом построении не учитывается лимитирование процесса упорядоче-

---

ния в расположении частиц необратимыми явлениями (диффузия по законам Фика, теплопроводность по закону Фурье и др.), а также возникновение периодических движений (колебания, волны) переноса физических величин (см., напр., [6]). В работах [7-9] с учетом результатов работ [10-14] была предпринята попытка построения термодинамической модели кристаллизации в аморфном сплаве при наличии в системе локально-равновесных областей. В работе [7] было получено выражение для эффективного коэффициента диффузии при использовании идеи, аналогичной рождению зародыша новой фазы в неограниченной материнской матрице [15, с. 84-88]. В этих работах не была изучена кинетика изменения параметра порядка (напр., разности объемных долей двух сосуществующих фаз), который является критерием изменений состояния аморфного сплава в целом. Кроме того, при формулировке задачи не учитывалась асимметрия в реакциях обмена и диффузионных потоков между контактирующими фазами.

Коллективная перестройка термодинамической системы может сопровождаться колебаниями характеристик неравновесного образца и распространением волн вещества (см., напр. [6, 16, 17]). Появление автоколебаний в аморфном сплаве возможно, в частности, на первоначальной стадии зародышеобразования: рождение и растворение зародышей кристаллической фазы докритического размера имеет спонтанный, но периодический характер. Для изучения этого явления, а также возможного появления «волн» упорядочения применяется неклассическая кинетика. В ее основе лежат полученные ранее уравнения для гиперкомплексных функций [18-23].

Таким образом, целью данной работы является исследование сценариев процесса упорядочения, ограниченного диффузией, в неравновесной системе. Названия моделям даны автором в честь ученых, внесших существенный вклад в идейную составляющую рассматриваемой проблемы.

## 12.2 Кинетическая область линейных законов: модель Фика-Онзагера

Повышение температуры аморфного образца (или времени выдержки сплава при фиксированной температуре) приводит к возникновению зародышей кристаллической фазы и их росту. При малых отклонениях теплового состояния объекта от термодинамического равновесия связь между кинетическими величинами носит линейный характер. Распад гомогенной системы на две фазы с объемными долями  $x_1$  и  $x_2$ , связанных соотношением

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (1)$$

вызывает появление целого ряда необратимых процессов, самым медленным из которых является диффузия. Если она происходит в кинетической области линейных законов, то применяют модели Фика и Онзагера (см., напр., [13]).

Обмен энергией, веществом и энтропией между структурно или агрегатно разными состояниями системы можно описать как псевдохимическую реакцию изменения объемной доли одной из фаз [8] (в силу соотношения (1))

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{dx_2}{dt} = \sigma = kx_2 - bx_1, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – скорость превращения (интенсивность производства кристаллической фазы 1 из аморфной фазы 2 или наоборот),  $k$  – кинетический коэффициент прямой реакции,  $b$  – кинетический коэффициент обратного перехода. Обращение правой части (2) в нуль отвечает установлению равновесия между прямой и обратной реакциями, при этом отношение  $k/b$  определяет константу фазового превращения. В случае кристаллизационного процесса это отношение значительно превышает единицу, поэтому скоростью обратной реакции можно пренебречь.

Интегрирование уравнения (2) дает зависимость объемной доли фазы 1 от времени аналогичную функциональной связи в модели КДМА [8]

$$x_1 = 1 - \exp\left(-\int_0^t k(v)dv\right). \quad (3)$$

Отметим, что квазихимический подход не учитывает обеднения пространства, окружающего зародыш фазы 1, ресурсными компонентами, а также влияние системы в целом на протекание процессов в локальной области. Коллективное поведение фаз будем характеризовать параметром порядка

$$x_1 - x_2 = \eta. \quad (4)$$

Из равенств (1) и (4) находим, что

$$x_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad x_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (5)$$

причем параметр  $\eta$  изменяется в пределах от  $-1$  до  $1$ .

Предположим диффузионный режим проникновения кристаллической фазы в аморфную матрицу сплава, т.е. выполнение уравнений

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_1 = \sigma, \quad (6)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = -\sigma, \quad (7)$$

где векторный поток фазы  $i$  по модели Онзагера [10] равен

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (8)$$

$n$  – число протекающих необратимых процессов,  $L_{ij}$  – матрица кинетических коэффициентов Онзагера, учитывающая взаимное влияние процессов,  $\mathbf{X}_j$  – термодинамическая сила, связанная с термополевым потенциалом  $\varphi_j$  [24] соотношением

$$X_j = \nabla \varphi_j. \quad (9)$$

Отсутствие корреляции в состояниях движения компонентов системы приводит к вырождению матрицы кинетических коэффициентов Онзагера, которая принимает диагональный вид

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (10)$$

$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$  – символ Кронекера, для чисто диффузионного процесса  $L_i = D_i x_i$

– кинетический коэффициент Онзагера, связанный с коэффициентом «диффузии»  $D_i$  (коэффициентом упорядочения-разупорядочения) фазы  $i$  [13]. Согласно [24] потенциалами физико-химических превращений аморфной матрицы в упорядоченную среду являются потенциалы

$$\varphi_i = -\beta \Delta \mu_i = -\beta (\mu_i - \mu_{i0}), \quad \beta = 1/\theta, \quad \theta = k_B T,$$

$k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина,

$$\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln x_i$$

– химический потенциал фазы  $i$  в рамках модели идеальных фаз [7],  $\mu_{i0}$  – значение химического потенциала фазы  $i$  при выбранном стандартном состоянии среды. Тогда поток фазы  $i$  равен

$$\mathbf{J}_i = -D_i x_i \nabla (\beta \Delta \mu_i). \quad (11)$$

Такое определение кинетических потоков необходимо для согласования получаемых уравнений с законами Фика.

Сумма уравнений (6) и (7) с учетом равенства (1) приводит к соотношению

$$\operatorname{div}(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) = 0, \quad (12)$$

Которое автоматически выполняется, если при отсутствии потоков на границе,

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = -(D_1 - D_2) \nabla x_1 = \mathbf{I}(t). \quad (13)$$

Равенство коэффициентов «диффузии»  $D_1 = D_2$  соответствует достижению кинетического равновесия фаз. Отметим, что уравнение (12) обращается в тождество, если сумма потоков (13) является вихревым полем, т.е.  $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \operatorname{rot} \mathbf{H}$ .

Разность уравнений (6) и (7) с учетом определения (4) дает

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D \nabla \eta) = k(t)(1 - \eta), \quad (14)$$

здесь  $D = (D_1 + D_2)/2$  – коэффициент «диффузии» параметра порядка (коэффициент упорядочения). Отметим, что переход системы в кинетическое равновесие наблюдается при равенстве по величине всех вышеуказанных коэффициентов «диффузии».

Решение уравнения (14) будем искать в виде

$$\eta(R, t) = 1 - 2 \cdot \exp\left[\xi(R, t) - \int_0^t k(z) dz\right], \quad (15)$$

где начало системы координат совпадает с центром сферического зародыша с радиусом  $R$ . Полагая коэффициент  $D$  постоянным и подставляя (15) в (14), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = D[|\nabla \xi|^2 + \Delta \xi]. \quad (16)$$

В безразмерных величинах уравнение (16) для сферически симметричного зародыша [4] новой фазы имеет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial r}\right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}, \quad (17)$$

где  $\tau = Dt/l^2$  – безразмерное время,  $l$  – характерная длина задачи (напр., длина диффузионного скачка),  $r = R/l$  – безразмерный радиус зародыша  $R$ . Два решения стационарного уравнения (17) ( $\partial \xi / \partial \tau = 0$ ) приведены в работе [8].

В отличие от [8] введение автомодельной переменной  $\zeta = r/\sqrt{\tau}$  позволяет преобразовать (17) к виду

$$\frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} + \left(\frac{d\xi}{d\zeta}\right)^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right) \frac{d\xi}{d\zeta} = 0, \quad (18)$$

а затем заменой  $y(\zeta) = d\xi/d\zeta$  привести к дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{d\zeta} + y^2 + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)y = 0. \quad (19)$$

которое является уравнением Риккати общего вида

$$y'_\zeta = f(\zeta)y^2 + g(\zeta)y + h(\zeta),$$

где  $f(\zeta) = -1$ ,  $g(\zeta) = -\left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)$ ,  $h(\zeta) = 0$  (см., напр., [25]). Замена

$$y(\zeta) = \frac{\Phi(\zeta)}{C_1 + \int_0^\zeta \Phi(v) dv} \quad (20)$$

( $C_1$  – произвольная постоянная), переводит (19) в дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными

$$\frac{d\Phi}{d\zeta} + \left(\frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta}\right)\Phi = 0, \quad (21)$$

решением которого является функция гауссовского типа

$$\Phi(\xi) = \frac{C_2}{\zeta^2} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right). \quad (22)$$

Следовательно, автомодельная функция  $\xi(r, t)$  определяется формулой

$$\xi(r, t) = \int_0^{\zeta} y(v) dv, \quad \zeta = r / \sqrt{\tau}. \quad (23)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения при стационарных и нестационарных условиях существенно отличаются друг от друга. Отметим, что для нестационарной задачи решение (22) определяется функцией типа распределения Гаусса.

### 12.3 Нелинейная неравновесная термодинамика: модель Де Донде-Бахаревой. Вероятностная трактовка фазовых состояний локальных областей

Линейная теория необратимых процессов Фика-Онзагера опирается на принцип микроскопической обратимости, который состоит в инвариантности динамических уравнений движения частиц, образующих термодинамическую систему, по отношению к изменению знака времени на противоположный [26]. Применение механического подхода к неравновесным системам показывает отсутствие термодинамического аналога кинетической энергии, что соответствует полной безынерционности таких объектов или полную необратимость процессов в них [27].

Применение теории вероятностей и теории случайных процессов в случае скалярных величин (или теории случайных полей – для векторных и тензорных явлений) позволяет описать необратимые изменения неравновесной системы как марковский процесс. Если система находится вблизи термодинамического равновесия, то ее состояние можно описать функцией распределения Гаусса [26], что соответствует рассмотренной выше линейной модели Фика-Онзагера. При удалении от равновесия состояние системы следует описывать с использованием нелинейных дифференциальных уравнений. В этом случае необходимо полагать экспоненциальную зависимость между параметрами состояния и термодинамическими силами. В частности, исследование циклических и обратимых химических реакций в многокомпонентной смеси газов показало, что такие уравнения описывают как линейную, так и нелинейную части кинетической области в полном соответствии с законом действующих масс Гульдберга-Вааге [26-28, 13].

Кроме того, в нелинейной термодинамике кинетические коэффициенты зависят от параметров среды, а химические потенциалы фаз в реальном аморфном сплаве описываются формулами

$$\mu_i = \mu_{i0} + \theta \ln a_i, \quad (24)$$

где  $a_i = x_i \gamma_i$  – активность фазы  $i$ ,  $\gamma_i$  – ее коэффициент активности. Отметим, что в стандартном состоянии ( $\mu_i = \mu_{i0}$ ) активность чистой фазы  $a_{is} = 1$ . Если какая-либо локальная область системы переходит в состояние термодинамического равновесия, то

$$\mu_1 = \mu_2 \Leftrightarrow a_{1e} / a_{2e} = \exp[-\beta(\mu_{10} - \mu_{20})] = \exp(-\beta\Delta\mu_0) = K_e, \quad (25)$$

здесь  $a_{ie}$  – равновесное значение активности фазы  $i$ ,  $K_e$  – константа фазового равновесия.

Согласно [11] фазовое превращение осуществляется под действием сродства

$$A = \mu_1 - \mu_2 = \Delta\mu = \Delta\mu_0 + \theta \ln(a_1 / a_2) = A_0 + \theta \ln(a_1 / a_2), \quad (26)$$

которое в состоянии термодинамического равновесия обращается в нуль (см. равенство (25)). Величина

$$\Delta\mu_0 = \omega_0 \Delta P - s_0 \Delta T, \quad (27)$$

где  $\omega_0$  и  $s_0$  – объем одной локальной области и ее энтропия в стандартных условиях,  $\Delta P$  и  $\Delta T$  – изменения давления и температуры на межфазной границе соответственно. Если локальная область представляет собой сферический зародыш, то с учетом формулы Лапласа для изменения давления на искривленной поверхности радиуса  $R$  [29, с. 267] и связи энтропии с теплотой фазового перехода  $H_m$  и его температурой  $T_m$ , получаем

$$\omega_0 = \frac{4\pi}{3} R^3, \Delta P = \frac{2\sigma}{R}, s_0 = \frac{H_m}{T_m}, \Delta T = T - T_m; \Delta\mu_0 = \frac{2}{3} \sigma S - H_m \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right), \quad (28)$$

здесь  $\sigma$  – удельная плотность поверхностной энергии,  $S$  – площадь сферы.

Определим вероятность того, что локальная область занята фазой  $i$ , выражением

$$0 < w_i = \exp[\beta\Delta\mu_i] = a_i < 1, \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{i0} < 0. \quad (29)$$

Сумма активностей (29) не равна единицы, так как она зависит от внешних параметров и в системе присутствуют области со смешанными фазовыми состояниями. Поэтому решим вероятностную задачу о случайном выборе локальной области, которая находится в том или ином фазовом состоянии.

Пусть наудачу выбранная локальная область занята кристаллической (случайное событие  $X$ ) или аморфной (случайное событие  $Y$ ) фазой. Обозначим безусловные вероятности этих событий  $P(X) = a_1$  и  $P(Y) = a_2$ , а условные вероятности –  $P(X/Y) = p_1$  и  $P(Y/X) = p_2$  соответственно. Рассмотрим возможные случаи взаимосвязи случайных событий. Если случайные события  $X$  и  $Y$  являются: – **зависимыми**, то согласно теореме о вероятности зависимых событий (см., напр., [30, с. 270]) имеем

$$P(X \cdot Y) = P(X) \cdot P(Y / X) = P(Y) \cdot P(X / Y). \quad (30)$$

Из равенства (30) с учетом (25) и (26) следует, что

$$a_1 / a_2 = p_1 / p_2 = K = \exp[\beta(A - A_0)] = K_e \exp(\beta A), \quad (31)$$

где  $K$  – константа фазового превращения в неравновесных условиях. Другими словами, удаление системы от положения термодинамического равновесия сопровождается соблюдением закона действующих масс Гюльдберга-Вааге. Обращение термодинамической силы в нуль ( $A = 0$ ) переводит систему в термодина-

мическое равновесие. При  $A = A_0$  активности фаз совпадают ( $K = 1$ ), что соответствует достижению скоростью кристаллизации ( $\partial a_i / \partial T$  или  $\partial a_i / \partial t$ ) максимального значения.

– **независимыми**, тогда вероятности  $p_i = a_i$  ( $i = 1, 2$ ), а равенство (30) переходит в тождество.

– **несовместными**, т.е. отсутствуют смешанные области фазовых состояний. Тогда вероятность суммы событий  $X$  и  $Y$  есть случайное событие  $Z$ , вероятность которого  $P(Z) = w$ :

$$P(X + Y) = P(Z) = P(X) + P(Y) = a_1 + a_2 = w. \quad (32)$$

Если при идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ) события  $X$  и  $Y$  образуют полную группу событий, то вероятность  $w = 1$  и равенство (32) переходит в (1).

– **совместными и зависимыми**. Воспользуемся теоремой о вероятности суммы двух совместных и зависимых стохастических событий (см., напр., [30, с. 273]).

$$P(X + Y) = P(Z) = w = P(X) + P(Y) - P(X \cdot Y) = P(X) + P(Y) - P(X) \cdot P(Y / X) \quad (33)$$

или

$$a_1 + a_2 - a_1 p_2 = w. \quad (34)$$

Из равенства (34) легко видеть, что при  $\gamma_i = 1$  (отсутствие взаимодействия фаз) и выполнении равенства  $x_1 p_2 + w = 1$ , оно вырождается в (1). Если предположить, что условные вероятности случайных событий  $X$  и  $Y$  пропорциональны с коэффициентом  $L$  отклонениям активностей фаз от своих объемных долей, т.е.  $p_i = L(a_i - x_i)$ , а событие  $Z$  является достоверным ( $P(Z) = w = 1$ ), то равенство (1) реализуется при идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ). Отсюда становится очевидным, что при положительных отклонениях от закона Рауля [13] ( $a_i \geq x_i$ ) сумма активностей (29) будет больше, а при отрицательных ( $a_i \leq x_i$ ) – меньше единицы. Следовательно, идеализация фаз отвечает предположению о несовместности случайных событий  $X$  и  $Y$ , т.е. пренебрежению локальными областями со смешанным фазовым составом (области вблизи межфазной границы; области с флуктуационно зарождающимися кристаллитами и т.п.).

– **совместными и независимыми** ( $p_i = a_i$ ), тогда (34) принимает вид

$$a_1 + a_2 - a_1 a_2 = w. \quad (35)$$

При  $\gamma_i = 1$  равенство (34) переходит в выражение по «типу Бирона» [31, с. 31], характерного для регулярных растворов. Из (35) видно, что регулярные растворы существуют только при положительных отклонениях активностей от закона Рауля (положительна энергия смешения фаз). Для идеального раствора фаз равенство (35) выполняется только при объемной доле фазы 1, равной

$$x = 0.5 \mp \sqrt{w - 0.75}, \quad 0.75 \leq w < 1. \quad (36)$$

Отметим, что при  $x = 0.5$  ( $w = 0.75$ ) на многих экспериментальных зависимостях  $x(T)$  наблюдается точка перегиба при температуре  $T_x$ , при которой скорость кристаллизации достигает максимального значения.

Проведенный анализ показывает, что случайные взаимодействия локальных областей могут сформировать раствор фаз различной физической природы (идеальный, регулярный и т.п.). Достижение термодинамического равновесия локальными областями с разными фазовыми состояниями (термодинамическая сила  $A = 0$ ) отвечает идеализации фазового раствора и порождает наличие точки перегиба на графиках температурных зависимостей объемных долей фаз.

#### 12.4 «Диффузия» фаз как марковский процесс: модель Фоккера-Планка

Предположим, что исследование образца производится после завершения всех необратимых процессов, кроме «диффузионных». Для описания «диффузии» фаз при кристаллизации аморфного сплава будем использовать уравнение Фоккера-Планка [32, 33; 13, с.125], которое базируется на уравнении Ланжевена. В теории случайных процессов его вывод осуществляется в предположении отличия от нуля вероятностей перехода из одного динамического состояния системы в другое [34]. Выпадение кристаллов из пересыщенных или переохлажденных растворов происходит в две стадии (флуктуационное образование зародышей новой фазы и их рост), при этом распределение кристаллитов по размерам имеет гауссовский вид.

Так как модель Онзагера имеет широкие границы применимости, то в рамках построения Фоккера-Планка определим потоки фаз формулой

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 L_{ij} \nabla(\beta \Delta \mu_j). \quad (37)$$

здесь  $\mathbf{u}$  – скорость движения границы зародыша. Следовательно, уравнение (14) не учитывает не только перекрестные эффекты, но и влияния роста зародышей на величину объемной доли фазы. Для того чтобы градиентное слагаемое в равенстве (37) отвечало первому закону Фика, необходимо определить матрицу кинетических коэффициентов в виде (по теории Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$ )

$$L_{ij} = \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2}. \quad (38)$$

где  $D_{ij}$  – матрица коэффициентов «диффузии» фаз. Если матрица (38) имеет диагональный вид (10) (отсутствуют корреляции в состояниях движения фаз), то  $D_{ij}$  также будет диагональной матрицей. С учетом указанных обозначений и определения (38) равенство (37) принимает вид

$$\mathbf{J}_i = a_i \mathbf{u} - \sum_{j=1}^2 \frac{D_{ij} a_j + D_{ji} a_i}{2 a_j} \nabla a_j. \quad (39)$$

Введем в рассмотрение параметр порядка, который равен

$$\pi = a_1 - a_2. \quad (40)$$

Учет соотношения (31) позволяет записать активности фаз через параметр порядка

$$a_1 = \frac{\pi K}{K-1}, \quad a_2 = \frac{\pi}{K-1}, \quad K \neq 1. \quad (41)$$

При  $K = 1$  по (31) активности фаз совпадают, а параметр порядка по (40) обращается в нуль. Легко показать, что потоки фаз определяются уравнениями

$$\mathbf{J}_1 = \pi \mathbf{U}_1 - D_1 \nabla \pi, \quad (42)$$

$$\mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U}_2 - D_2 \nabla \pi, \quad (43)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_1 &= f_1(K) \mathbf{u} + f_2(K) \nabla K, \quad \mathbf{U}_2 = f_3(K) \mathbf{u} + f_4(K) \nabla K, \\ f_1(K) &= \frac{K}{K-1}, \quad f_2(K) = \frac{D_{11} + D_p(K)}{(K-1)^2}, \quad f_3(K) = \frac{1}{K-1}, \quad f_4(K) = \frac{D_{22}K + D_p(K)}{K(K-1)^2}, \\ D_1 &= D_{11}K + D_p(K), \quad D_2 = D_{22} + D_p(K), \quad D_p(K) = \frac{D_{12} + D_{21}K}{2}. \end{aligned}$$

Разность выражений (42) и (43) определяет поток параметра порядка  $\mathbf{J}_\pi$

$$\mathbf{J}_\pi = \mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2 = \pi \mathbf{U} - D \nabla \pi, \quad (44)$$

здесь  $\mathbf{U} = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_2$ ,  $D = D_1 - D_2$ .

Интенсивности производства фаз  $\sigma_i$  с учетом сохранения закона Гульдберга-Вааге равны ( $k \gg bK$  – реакция фазового превращения существенно сдвинута в сторону образования кристаллитов)

$$\sigma_1 = k(t)a_2 - b(t)a_1 = \frac{\pi(k(t) - b(t)K)}{K-1} \approx \frac{\pi k(t)}{K-1} = k(t)a_2, \quad \sigma_2 = -\sigma_1. \quad (45)$$

Следовательно, кинетическое уравнение для определения параметра порядка имеет вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \operatorname{div}(\pi \mathbf{U} - D \nabla \pi) = \frac{2\pi k(t)}{K-1}. \quad (46)$$

Если коэффициенты активностей фаз  $\gamma_i$  близки к единицам и скорость границы упорядочения  $\mathbf{U} = 0$ , то уравнение (46) вырождается в (14).

Поэтому рассмотрим условия, при которых возникают частные случаи уравнения (46). Их реализация наступает при отсутствии:

– дрейфа границы упорядочения ( $\mathbf{U} = 0$ ), т.е. выполняется равенство  $\mathbf{U}_1 = \mathbf{U}_2$ .

Тогда межфазная граница перемещается со скоростью

$$\mathbf{u} = [f_4(K) - f_2(K)] \nabla K. \quad (47)$$

Она будет неподвижна ( $f_4(K) = f_2(K)$ ) при условии

$$D_p(K) = \frac{(D_{22} - D_{11})K}{K-1}, \quad (48)$$

а при нулевой корреляции в состояниях движения фаз ( $D_{12} = D_{21} = 0$ ) соотношение (48) заменяется равенством  $D_{22} = D_{11}$ ;

– случайных блужданий параметра порядка ( $D = 0$ ), т.е.  $D_1 = D_2$ . Это равенство приводит к соотношению

$$D_{22} = D_{11}K \quad (49)$$

и не зависит от наличия или отсутствия корреляции в состояниях движения фаз; – потока параметра порядка. Этот сценарий эволюции неравновесной системы возникает при одновременной реализации двух предыдущих вариантов или при выполнении условия

$$\pi \mathbf{U} = D \nabla \pi. \quad (50)$$

В этом случае дрейф границы упорядочения компенсируется случайными блужданиями параметра порядка;

– независимости неравновесной константы фазового превращения от пространственных координат ( $K = K(t)$ ). Тогда скорости перемещения границы упорядочения и межфазной границы совпадают ( $\mathbf{U} = \mathbf{u}$ ), т.е. уравнение (46) принимает вид

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} + \operatorname{div}(\pi \mathbf{u} - D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (51)$$

здесь кинетический коэффициент реакции превращения аморфной фазы в кристаллическую равен  $k_1(t) = \frac{2k(t)}{K(t) - 1}$ . Если распределение параметра порядка со-

здает вихревое поле  $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \pi \mathbf{u} - D \nabla \pi$ , то уравнение (51) для идеального раствора фаз переходит в (2). Для несжимаемой конденсированной среды ( $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$ ) уравнение (51) принимает вид

$$\frac{d\pi}{dt} + \operatorname{div}(-D \nabla \pi) = k_1(t) \pi, \quad (52)$$

где субстанциальная производная  $\frac{d\pi}{dt} = \frac{\partial \pi}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \pi$ . Пренебрежение диффузией параметра порядка ( $D = 0$ ) переводит (52) в легко интегрируемое дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными:

$$\frac{d\pi}{dt} = k_1(t) \pi \Rightarrow \pi = \exp\left(\int_0^t k_1(\tau) d\tau\right). \quad (53)$$

При идеализации фазового раствора ( $\gamma_i = 1$ ) уравнение (53) вырождается в (2) с реализацией кинетики Колмогорова [1]. Следовательно, уравнение (52) также демонстрирует тот факт, что в модели [1] не учитываются случайные блуждания параметра порядка.

## 12.5. Кинетико-динамическая модель процесса упорядочения. «Волны» кристаллизации

В работах [18-23] были развиты представления о кватернионном подходе к исследованию физических явлений. Особенности данного метода являются: одновременный учет кинетических и динамических характеристик неравновесной системы; получение кинетических уравнений без введения дополнительных условий связи между характеристиками; независимость функций состояния от зеркальных переменных; возможность естественного возникновения иерархий процессов и периодических движений. Дальнейшее исследование фазовых состояний локальных областей будем вести в безразмерных величинах.

Фазовое состояние локальной области будем характеризовать гиперкомплексным потенциалом

$$\Pi = \pi + \gamma \mathbf{J}, \quad (54)$$

где параметр порядка  $\pi$  определяется формулой (40), а на его поток  $\mathbf{J}$  не накладывается ограничений Фика-Онзагера (11),  $\gamma$  – «цвет» кватерниона ( $\gamma^2 = 1$ ). Движущей термодинамической силой процесса пространственного упорядочения локальной области является интенсивность процесса упорядочения  $\sigma$  (скалярная часть кватернионной функции) и локальная сила  $\mathbf{X}$  (векторная часть), т.е. [20]

$$F = \sigma + \gamma \mathbf{X}. \quad (55)$$

Кватернионы (54) и (55) свяжем соотношением

$$\diamond \Pi = F^*, \quad (56)$$

где оператор «тетра»  $\diamond = \frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \nabla$ , оператор Гамильтона  $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$ ,

$\tau$  и  $(x, y, z)$  – безразмерные время и пространственные координаты соответственно,  $F^* = \sigma - \gamma \mathbf{X}$  – комплексно-сопряженный кватернион силы (55). В компонентах уравнение (56) эквивалентно системе уравнений

$$\diamond \Pi = F^* : \begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \text{div} \mathbf{J} = \sigma \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \text{grad} \pi - \text{rot} \mathbf{J} = -\mathbf{X} \end{cases}. \quad (57)$$

В работе [20] показано, что система (57) позволяет описывать как периодические движения (колебания и волны), так и иерархии подобия зацепляющихся необратимых процессов. Эти явления определяют физическую суть процесса кристаллизации в отличие от геометрико-вероятностной трактовки модели КДМА [1-5]. Произведем следующие действия: 1) вычислим частную производную по времени от первого уравнения системы (57) и дивергенцию от второго уравнения, а за-

тем вычтем из второго результата первый; 2) вычислим градиент от первого уравнения (57) и частную производную по времени от второго уравнения, а затем вычтем из первого результата второй. В результате произведенных операций получим систему уравнений

$$\begin{cases} \square \pi = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{X}\right) \\ \square \mathbf{J} + 2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \tau} + \nabla \sigma + \operatorname{rot} \mathbf{X} \end{cases}, \quad (58)$$

где

$$\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \text{ — оператор Даламбера (волновой оператор),}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ — оператор Лапласа.}$$

При локальном сохранении интенсивности производства порядка правая часть первого уравнения (58) обнуляется, а в образце возникают продольные «волны» упорядочения. Аналогичное обнуление правой части второго уравнения (58) приводит к выражению, которое описывает распространение поперечных «волн» потока параметра порядка  $\mathbf{J}$ . В кватернионном виде система (58) эквивалентна уравнению

$$\square \Pi = -\diamond^* F^* - 2\gamma \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J}. \quad (59)$$

Если правая часть (59) равна нулю, то кватернион порядка (54) является гипергармонической функцией. При пропорциональности правой части (59) кватерниону порядка (54), т.е. при выполнении равенства  $-\diamond^* F^* - 2\gamma \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J} = \nu \Pi$  ( $\nu$  — коэффициент пропорциональности), уравнение (59) определяет гиперфункцию (54) как собственную функцию волнового оператора Даламбера.

Иерархия подобия возникает при пропорциональности кватерниона силы (55) сопряженной гиперкомплексной функции (54), т.е.

$$F^* = \xi \Pi^*. \quad (60)$$

где  $\xi$  — коэффициент подобия, который является функцией действительных переменных. Тогда системы (57) и (58) принимают соответственно вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{J} = \xi \pi \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} + \operatorname{grad} \pi - \operatorname{rot} \mathbf{J} = -\xi \mathbf{J} \end{cases}, \quad \begin{cases} \square \pi = -\xi^2 \pi \\ \square \mathbf{J} + 2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{J} = -\xi^2 \mathbf{J} + 2\xi \operatorname{rot} \mathbf{J} \end{cases}. \quad (61)$$

Отметим, что согласно [22] в неподвижных локальных областях с нулевым параметром порядком отсутствует субстанциональная производная кватернионного поля (54). Из первой системы (61) видно, что при выполнении уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \operatorname{rot} \mathbf{J} = 0. \quad (62)$$

она переходит в систему уравнений модели Фика-Онзагера

$$\begin{cases} \frac{\partial \pi}{\partial \tau} + \operatorname{div} \mathbf{J} = \lambda \pi \\ \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \operatorname{rot} \mathbf{J} = 0 \\ \operatorname{grad} \pi = -\lambda \mathbf{J} \end{cases}, \quad (63)$$

где обратная величина  $\lambda^{-1} = D$  определяет коэффициент «диффузии» параметра порядка. Таким образом, первый закон Фика отображает рождение иерархии подобия, а второе уравнение (61) – его обобщение на случай динамического режима процесса кристаллизации.

Умножим скалярно второе уравнение системы (57) на скорость движения границы зародыша  $\mathbf{u}$  и вычислим его сумму с первым уравнением, получим соотношение, которое выполняется в любой точке неупорядоченной среды

$$\frac{d\pi}{dt} = v + \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}, \quad (64)$$

здесь  $v = \sigma - \operatorname{div} \mathbf{J}$  – скорость фазового превращения за вычетом расходимости диффузионного поля параметра порядка,  $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{J} - \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial \tau} - \mathbf{X}$  – локальная движущая сила процесса. Обращение в нуль последней величины или ее перпендикулярность вектору скорости движения границы переводит (63) в стандартный вид, но без задания выполнения первого закона Фика.

## 12.6 Заключение

1. В основу модели Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (модель КДМА) положена геометрико-вероятностная трактовка процесса кристаллизации. По математической сути ее основная формула эквивалентна решению уравнения для квазихимического процесса образования-растворения кристаллитов при условии существенного смещения скорости фазового превращения в сторону их образования.
2. Исследованные модели демонстрируют, что игнорирование диффузии параметра порядка даже в простейшем случае модели Фика-Онзагера, может приводить к отклонениям теоретической кривой модели Колмогорова от экспериментальной зависимости объемной доли кристаллитов от температуры по шкале Кельвина (для тепловой (неизотермической) кристаллизации) или от времени (для изотермического упорядочения).
3. Вероятностно-термодинамическое моделирование реальной неупорядоченной среды показывает возможность образования в ней различных растворов (идеальный, регулярный и т.п.) фазовых состояний, в которых находятся локальные области.

4. В реальных неравновесных системах соблюдается закон действующих масс, при этом подвижность межфазной границы и кинетические коэффициенты модели зависят от сродства фаз.

5. Использование гиперкомплексного анализа дало возможность выявить не только условие возникновения диффузии Фика при гауссовском распределении параметра порядка, но и указать на появление таких явлений, как волновой режим и построение иерархий необратимых процессов.

1. *А.Н. Колмогоров*, Известия АН СССР. Сер. математ. **1**, № 3, 355 (1937).
2. *W.A. Johnson, R.E. Mehl*, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
3. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
4. *В.З. Беленький*, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход, Наука, Москва (1980).
5. *Дж. Кристиан*, Теория превращений в металлах и сплавах, Мир, Москва (1978).
6. *Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко*, Колебания, волны, структуры, Физматлит, Москва (2003).
7. *С.В. Терехов*, ФТВД **28**, № 1, 54 (2018).
8. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 2, 24 (2019).
9. *С.В. Терехов*, ФТВД **29**, № 4, 40 (2019).
10. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, № 4, 405; Phys. Rev. **38**, № 12, 2265 (1931).
11. *Т. де Донде, П. ван Риссельберг*, Термодинамическая теория сродства (книга принципов), Металлургия, Москва (1984).
12. *И. Пригожин, Д. Кондепуди*, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
13. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
14. Физическое материаловедение. Т. 5. Материалы с заданными свойствами / Под общей ред. Б.А. Калина, МИФИ, Москва (2008).
15. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
16. *Е.Ф. Мищенко, В.А. Садовничий, А.Ю. Колесов, Н.Х. Розов*, Автоволновые процессы в нелинейных средах с диффузией, Физматлит, Москва (2005).
17. *М.А. Цыганов, В.Н. Бикташев, Дж. Бриндли, А.В. Холден, Г.Р. Иваницкий*, УФН **177**, № 3, 275 (2007).
18. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 1-2, 5 (2015).
19. *С.В. Терехов*, ФТВД **25**, № 3-4, 122 (2015).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 1-2, 106 (2016).
21. *С.В. Терехов*, ФТВД **26**, № 3-4, 129 (2016).
22. *С.В. Терехов*, ФТВД **27**, № 3, 69 (2017).

23. С.В. Терехов, ФТВД **28**, № 2, 74 (2018).
24. С.В. Терехов, ФТВД **23**, № 4, 5 (2013).
25. В.Ф. Зайцев, Введение в современный групповой анализ, РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург (1996) (Код доступа [http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/Zajcev\\_t2\\_1996ru.pdf](http://eqworld.ipmnet.ru/ru/library/books/Zajcev_t2_1996ru.pdf)).
26. И.Ф. Бахарева, Нелинейная неравновесная термодинамика, Саратовский ГУ, Саратов (1976).
27. И.Ф. Бахарева, ЖФХ **41**, 1717 (1967).
28. В.М. Глазов, Л.М. Павлова, Химическая термодинамика и фазовые равновесия, Металлургия, Москва (1981).
29. А.Н. Матвеев, Молекулярная физика, Высшая школа, Москва, (1981).
30. С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Математическая библиотечка студента-физика. Т. 2 (части III-V), ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина», Донецк, (2018).
31. Я.И. Герасимов, В.А. Гейдерих, Термодинамика растворов, Изд. МГУ, Москва (1980).
32. Г. Хакен, Синергетика, Мир, Москва (1980).
33. А.Я. Горбачевский, Математическое моделирование **11**, № 8, 23 (1999).
34. Д.Н. Зубарев, Обобщенное уравнение Фоккера-Планка в теории необратимых процессов, В сб.: Кинетические уравнения, Наука, Москва (1987).

2020 г.

S.V. Terekhov

#### KINETICS OF ORGANIZATION OF AMORPHOUS ENVIRONMENTS

*Methods of describing the process of ordering limited by diffusion are investigated. Solutions of kinetic equations in the framework of different models of mass transfer are obtained. It is established that the growth of crystallites differs significantly in stationary and non-stationary conditions under a constant value of the "diffusion" coefficient of the order parameter in the Fick-Onsager model. A self-similar Gaussian-type solution is found for the diffusion equation in the non-stationary case of particle ordering. It demonstrates the tendency of the order parameter to zero, which corresponds to the maximum value reached by the crystallization rate. It is shown that the law of active masses does not change in a non-equilibrium system, and ignoring the mutual influence of phases is equivalent to not taking into account local regions with mixed phase states. Random interactions of local regions can form an ideal, regular, or other solution of phases in an amorphous medium. When describing the evolution of real disordered systems, it is necessary to take into account not only the fulfillment of the law of acting masses, but also the dependence of kinetic coefficients on the affinity of phases. The possibility of using hypercomplex functions (quaternions) for the analysis of irreversible phenomena in systems with no order is demonstrated. It is noted that when modeling the crystallization kinetics in metal glasses, the Kolmogorov model does not take into account the «diffusion» of the order parameter.*

**Keywords:** volume fraction, order parameter, phase transformation, chemical potential, affinity, temperature, amorphous medium

---

## *Статья 13. СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША.*

### *I. ФРАКТАЛЬНАЯ ПРИРОДА И УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНИЦЫ*

С.В. Терехов, Т. Н. Мельник, В. М. Юрченко

*Предложена ячеистая модель межфазной границы сферического зародыша новой фазы, предельными случаями которой являются модели идеальных и регулярных растворов. Показано, что характерный эталон энергии адатомов приводит к фрактальной природе границы. Указано на существование температуры перехода границы во флюидное состояние, которое может являться причиной возникновения слоистых структур. Определены условия устойчивости границы зародыша по отношению к физико-химическим изменениям.*

**Ключевые слова:** сферический зародыш, адсорбция, кинетика, диффузия, сегрегация

#### **13.1 Введение**

Сегрегация примесей на межфазной поверхности наблюдается в многослойных пленках [1], нанокристаллических объектах [2,3], бинарных и многокомпонентных сплавах [4,5], облучаемом материале [6] и других системах. Она изменяет механические и электромагнитные свойства сплавов [7–10], оказывает влияние на служебные характеристики механизмов [11,12], способствует измельчению зерна при интенсивной пластической деформации [13,14] и участвует в возникновении фазовой неустойчивости [15]. Для описания процесса поверхностной диффузии примеси используют модели с учетом изотерм МакЛина [16] или Фаулера [17], кинетические уравнения [18], численное моделирование [19, 20], а также исследуют особенности сегрегации на наноуровне [21]. В частности, при изучении биметаллических наночастиц было показано образование наноструктуры типа «ядро-оболочка», когда один из компонентов вытесняется на поверхность наночастицы. Ввиду неравновесности подобных структур возникают проблемы с описанием их формирования и стабильности.

В работе [22] с использованием модели субрегулярных растворов был предложен новый вывод уравнения Батлера [23] и проведена оценка сегрегации в поликристаллических зернах с размером до 100 нм в приближении, когда ядро наночастицы является неограниченным источником вытесняемого компонента. Аналогичную задачу необходимо решать для сферических наночастиц, но с ограниченным источником примеси. Сочетание атомистического и термодинами-

ческого подходов при численном моделировании системы  $Au - Ag$  предсказывает интересный феномен образования слоистой структуры, слабо выраженной внутри ядра и ярко проявляющейся на его поверхности [24].

Отметим, что необходимо отличать сегрегационный слой от прослойки новой фазы, зарождающейся на границе наночастицы [20]. Основное отличие этих явлений состоит в том, что с течением времени оболочка формирующейся фазы увеличивается в размерах, а ширина сегрегационного слоя достигает равновесного значения и в дальнейшем постоянна. Согласно [20] образование «равновесных фаз контролируется объемными значениями энергий смешения компонент, в то время как формирование сегрегационного слоя обусловлено локальным изменением свойств сплава на межфазной границе».

Теория зернограничных сегрегаций примеси предсказывает аномальную кинетику роста зародыша фазы из-за понижения характеристической энергии системы при перемещении примесной частицы по поверхности кристаллита (эффект Вейсмюллера [25]). Суммарная энергия межзеренных границ в чистом металле может уменьшаться за счет поглощения мелких зерен более крупными. Если же металл содержит примесь, то энергия границы может обнулиться за счет сегрегации неосновного компонента, что приводит к стабилизации размера зерна [14, 26, 27]. Основным фактором, определяющим сегрегацию в бинарных системах наноскопического размера [28], «является разность поверхностных натяжений компонент ( $\sigma_B^{(0)} - \sigma_A^{(0)}$ ): к поверхности должен сегрегировать компонент, характеризующийся более низким значением поверхностного натяжения» [3]. В работе [18] было показано, что уменьшение размера зерна вызывает снижение концентрации примеси на межфазной границе. Для многокомпонентных сплавов, в которых примеси различаются коэффициентами диффузии и энергиями сегрегации, кинетика вытеснения примесных атомов на границу зерен может стать существенно немонотонной. При моделировании поверхностных процессов следует учитывать, что коэффициент диффузии примеси по границе значительно превышает его значение в объеме фазы [21]. В случае бинарных сплавов сегрегация примеси в зернах с размером не менее определенной критической величины приводит к идеальной очистке объема зерна от неосновного компонента даже при достаточно низких температурах [29].

При наличии взаимодействия между сегрегирующими атомами измельчение зерна вызывает на его границе смещение фазового перехода в сторону более низких температур [30]. Этот эффект связан с уменьшением концентрации примеси на границе мелкого зерна и хорошо описывается в рамках модели регулярного раствора [21, 31]. Если же зерна измельчаются за счет интенсивной пластической деформации до размеров наноуровня, то возникновение большого числа неравновесных границ не только препятствует дальнейшему измельчению зерна [21],

но и увеличивает сегрегационную емкость сплава [29]. Стабилизация неравновесных границ зерен происходит в результате расширения сегрегационного слоя [21].

Процесс эволюционного преобразования межфазной границы растущего зерна включает в себя: диффузионный подвод из неограниченной матрицы атомов, участвующих в формировании нового слоя зародыша образующейся фазы; адсорбцию-десорбцию частиц; вытеснение примесей из ограниченного объема зерна; диффузионное блуждание адатомов по границе с целью достижения экстремума той или иной характеристической функции; фрактальность энергетического ландшафта границы; возникновение условий, приводящих к сегрегации примесей на межфазной поверхности, а также другие процессы и явления. В связи с изложенной проблематикой теории сегрегации целью данной работы является определение термодинамических свойств границы сферического зародыша кристаллической фазы в аморфном сплаве, нахождение вида кривой абсолютной неустойчивости границы и выяснение кинетической картины сегрегации примесей на межфазной поверхности с учетом адсорбции всех компонентов системы и кавитонов [32].

### **13.2 Модель жестких посадочных мест**

Для описания термодинамических свойств границы сферического зародыша упорядоченной фазы в матрице псевдотройной системы «атомы материнской фазы + атомы примеси + кавитоны [32]» воспользуемся ячеечным подходом [33]. Неупорядоченный сплав всегда содержит часть объема, свободного от частиц, которую называют «фазой пустоты» [34]. Дискретизация этого объема приводит к его заполнению квазичастицами, которые в [32] назвали «кавитонами» (от итальянского «cavità» – пустота, пустотность). Остальной объем сплава также разбивается на различающиеся по размерам ячейки: в одних располагаются атомы материнской фазы, а в других – примесные атомы. Такой подход приводит к тому, что система будет плотно упакована атомами и кавитонами.

Если в некоторой локальной области объемная доля и количество кавитонов существенно малы, то область находится в кристаллическом состоянии (кавитон, замещающий частицу в узле кристаллической решетки, называют вакансией). Если же объемная доля кавитонов невелика, но их число сопоставимо с числом атомов, то область принадлежит к неупорядоченной фазе, т.е. представляет собой аналог «замороженной» жидкости. В случае, когда объемная доля кавитонов и их число значительно превышают объемную долю и число атомов, локальная область принадлежит «фазе пустоты». Кавитоны в упорядоченной фазе можно представить в виде неравновесных «дефектов», которые вытесняются

---

на межфазную границу, что способствует понижению энергии фазы. На наноразмерном уровне образование упорядоченной фазы происходит в виде зарождения и роста сферических структур при превышении радиусом зародыша некоторого порогового значения.

Рассмотрим одну наносферу, граничную поверхность которой разобьем на  $N$  посадочных мест с площадями  $s_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ; 0 – кавитонные ячейки, 1 – посадочные места для атомов материнской фазы, 2 – примесные площадки). Так как для каждого компонента псевдотройной системы фиксированы площади посадочных мест, то будем называть данное построение «моделью жестких посадочных мест». Отметим, что адсорбция кавитона на поверхность наносферы эквивалентна десорбции любого адатома с границы, общее число которых обозначим через  $N_p$ , а число атомов того или иного компонента системы –  $N_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ). Тогда справедливы равенства

$$\begin{cases} N_1 + N_2 = N_p; N_p + N_0 = N \\ \sum_{i=1}^2 s_i N_i + s_0 N_0 = S \end{cases}, \quad (1)$$

где  $S = 4\pi r^2$  – площадь сферической поверхности,  $r$  – радиус зародыша, величины  $s_i N_i = S_i$  задают площади границы, занятые компонентом  $i$ . Из (1) легко найти, что

$$N_0 = \frac{S - s_p N_p}{s_0}, \quad N = \frac{S + (s_0 - s_p) N_p}{s_0}, \quad (2)$$

где  $s_p = \sum_{i=1}^2 s_i C_i$ , а реальные концентрации частиц  $C_i = \frac{N_i}{N_p}$  связаны с эффективными концентрациями компонентов  $c_i = \frac{N_i}{N}$  ( $i = 0, 1, 2, p$ ) равенствами  $C_i = \frac{c_i}{c_p}$  ( $i = 1, 2$ ).

Разделив все уравнения (1) на  $N$ , получим равенства

$$\begin{cases} c_1 + c_2 = c_p; c_p + c_0 = 1 \\ \sum_{i=1}^2 s_i c_i + s_0 c_0 = \Gamma_s^{-1} \end{cases}, \quad (3)$$

здесь  $\Gamma_s = N/S$  – адсорбционная емкость границы,  $c_0 = 1 - c_p$ . Если же разделить все равенства (1) на площадь границы  $S$ , то система (1) примет вид

$$\begin{cases} \Gamma_1 + \Gamma_2 = \Gamma_p; \Gamma_p + \Gamma_0 = \Gamma_s \\ \sum_{i=1}^2 s_i \Gamma_i + s_0 \Gamma_0 = 1 \end{cases}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_i = N_i/S$  ( $i = 0, 1, 2, p$ ) – адсорбция соответствующих компонентов системы. Из (3) и (4) находим

$$\Gamma_s = \frac{1}{s_p(C_i)c_p + s_0(1-c_p)}; \Gamma_1 = c_1\Gamma_s; \Gamma_2 = c_2\Gamma_s; \Gamma_p = c_p\Gamma_s; \Gamma_0 = (1-c_p)\Gamma_s. \quad (5)$$

Из (5) видно, что адсорбционная емкость границы  $\Gamma_s$  определяет адсорбцию всех компонентов псевдотройной системы.

Энергетический ландшафт малой площадки межфазной границы сферического зародыша, образовавшегося в аморфной (неупорядоченной) матрице, определим одной из характеристических функций, например, свободной энергией  $F_s$  в приближении локально-равновесной области, при этом граница в целом находится в неравновесном состоянии:

$$F_s(S, T, N_i) = F_{0s} + \Delta F_s, \quad (6)$$

где функция  $F_{0s}$  описывает изменение энергии области только за счет изменения площади границы с поверхностным натяжением  $\gamma_\infty$ , т.е.

$$F_{0s} = \gamma_\infty S; \quad (7)$$

функция  $\Delta F_s$  определяется случайными процессами, протекающими на границе, т.е.

$$\Delta F_s = -\Delta\theta \ln W, \quad (8)$$

здесь  $\Delta\theta = k_B \Delta T = k_B(T - T_c)$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина,  $T_c$  – температура фазового превращения,  $W$  – вероятность реализации того или иного состояния границы.

Известно, что значительное число случайных величин подчиняются нормальному распределению (закону Гаусса-Лапласа [35]), дискретным аналогом которого является распределение Бернулли. Предположим, что вероятность  $w_i$  того, что атом сорта  $i$  имеет энергию  $\varepsilon_i$  (энергию кавитона  $\varepsilon_0$  положим равной нулю, так как они дают вклад только в энтропию смешения компонентов, но не во внутреннюю энергию границы), описывается формулой Больцмана

$$w_i = \exp(-\beta\varepsilon_i), \quad (9)$$

где  $\beta = (\Delta\theta)^{-1}$ . Тогда вероятность  $W$  с учетом перестановок тождественных атомов одного сорта и кавитонов между собой вычисляется по теореме Бернулли

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=0}^2 N_i!} \prod_{i=1}^2 w_i^{N_i}. \quad (10)$$

Свободная энергия (6) с учетом (7)-(10) приобретает вид

$$F_s = \gamma_\infty S + \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i N_i + \Delta\theta \sum_{i=0}^2 N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right) = \gamma_\infty S + \Delta U - \zeta \Delta T, \quad (11)$$

где избыток внутренней энергии  $\Delta U$  и энтропия смешения  $\zeta$  задаются формулами

$$\Delta U = \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i N_i. \quad (12)$$

$$\zeta = -k_B \sum_{i=0}^2 N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right). \quad (13)$$

В зависимости от вида функций  $\varepsilon_i$  полученные соотношения могут описывать: регулярный раствор (учитываются только парные взаимодействия атомов), суб-регулярную систему (функции  $\varepsilon_i$  зависят не только от парных, но и тройных взаимодействий), фрактальную границу и т.д.

Наименее исследованной проблемой в теории сегрегации является термодинамическое описание границы с фрактальным строением. Оно позволит получить, напр., реалистичные кривые адсорбции для поверхностно-инактивных и поверхностно-активных веществ, а также выяснить роль адсорбции в процессе сегрегации примесей. Первая из указанных задач лежит вне рамок данной статьи, а вторая – представляет интерес в связи с влиянием подобия энергетики частиц на термодинамические свойства границы.

### 13.3 Фрактальная энергия адатома. Устойчивость границы

Впервые на фрактальный характер границы между агрегатно различающимися средами обратил внимание Б. Мандельброт [36]. Он показал, что реальные объекты строятся из одних и тех же геометрически подобных структур, целочисленность размерности которых не является обязательным условием их использования, на чем и базируется фрактальная геометрия и физика подобия [36,37]. На наноскопическом уровне межфазная граница не является атомарно-гладкой поверхностью, т.е. описывается фрактальной геометрией. Ее надо представлять в виде шероховатой поверхности с фрактальной размерностью  $d$ , значение которой находится в малой окрестности 2. Это обусловлено тем, что адсорбция-десорбция частиц и иные процессы фрактализуют энергетический «ландшафт» границы, внутренняя энергия которой обусловлена ненасыщенными межчастичными связями, случайными блужданиями адатомов по границе, сегрегацией примесей и т.д.

Пусть энергия  $\varepsilon_i$  одной частицы компонента  $i$  при учете только парных взаимодействий задается формулой

$$\varepsilon_i = \mu_i^{(0)}(P, T) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 Q_{ij} \left( \frac{N_j}{S} \right)^{d-1}, \quad (14)$$

где  $\mu_i^{(0)}(P, T)$  – значение химического потенциала компонента  $i$  при стандартных значениях давления  $P$  и температуре  $T$ ,  $Q_{ij}$  – параметры, связанные с взаимодействием адатомов (множитель  $1/2$  в (14) учитывает возможность обмена частиц местами). Таким образом, свободная энергия границы (11) приобретает вид

$$F_S = \gamma_\infty S + \sum_{i=1}^2 \mu_i^{(0)} N_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} \left( \frac{N_j}{S} \right)^{d-1} N_i + \Delta\theta \sum_{i=0}^2 N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right). \quad (15)$$

Найдем поверхностное натяжение границы  $\gamma$  и химические потенциалы  $\mu_k$  компонентов системы с учетом формул (2) для кавитонов и общего числа посадочных мест.

### Поверхностное натяжение границы

$$\gamma = \left( \frac{\partial F_S}{\partial S} \right)_{N_i(i=1,2),T} = \gamma_\infty - \frac{d-1}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} \left( \frac{N_j}{S} \right)^{d-1} \frac{N_i}{S} + \frac{\Delta\theta}{s_0} \ln \left( \frac{S - \sum_{i=1}^2 s_i N_i}{S + \sum_{i=1}^2 (s_0 - s_i) N_i} \right). \quad (16)$$

Поверхностное натяжение (16) связано с радиусом  $r$  сферического зародыша формулой Лапласа (см., напр., [38])

$$\gamma = \frac{1}{2} r P, \quad (17)$$

где  $P = P_1 - P_2$  – разность давлений в соприкасающихся фазах. Следовательно, (16) задает неявную функцию  $r(P, T, N_i)$ , так как площадь поверхности зародыша  $S = 4\pi r^2$  также определяется радиусом  $r$ . Формула (16) указывает на линейный характер зависимости поверхностного натяжения от температуры.

По (17) тривиальное значение поверхностного натяжения  $\gamma$  отвечает схлопыванию зародыша ( $r = 0$ ) или установлению между фазами механического равновесия ( $P = P_1 - P_2 = 0$ ), что происходит при температуре фазового превращения ( $\Delta\theta = T - T_c = 0$ ), т.е.

$$\gamma_\infty = \frac{d-1}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} \left( \frac{N_j}{S} \right)^{d-1} \frac{N_i}{S} \Bigg|_{T=T_c}. \quad (18)$$

Например, для чистого вещества в этом состоянии выполняется равенство

$$\gamma_\infty = \frac{d-1}{2} Q_{11} \Gamma_1^d \Bigg|_{T=T_c}, \quad (18a)$$

которое указывает на фрактализацию поверхностного натяжения границы за счет адсорбции частиц и их взаимодействия. Если граница представляется в виде атомарно-гладкой сферы, то фрактальная размерность  $d = 2$ , а равенство (18a) принимает вид

$$\gamma_\infty = \frac{1}{2} Q_{11} \Gamma_1^2 \Bigg|_{T=T_c}. \quad (18b)$$

Формула (18b) указывает на квадратичную зависимость поверхностного натяжения границы от адсорбции атомов.

Критическим состоянием границы может являться ее переход во флюидное состояние после наращивания очередного слоя новой фазы на зародыше. Это

состояние границы зададим обращением в нуль первой производной от (16) по  $S$ , а его устойчивость – обращением в нуль второй производной.

$$\frac{\partial \gamma}{\partial S} = 0 \Rightarrow \frac{(d-1)d}{2S} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} \left( \frac{N_j}{S} \right)^{d-1} \frac{N_i}{S} + \frac{\Delta \theta N_p}{(S - \sum_{i=1}^2 s_i N_i) [S + \sum_{i=1}^2 (s_0 - s_i) N_i]} = 0. \quad (19)$$

Из (19) следует, что температура флюидного превращения  $T_f$  равна

$$T_f = T_c - \frac{(d-1)d}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} (C_j \Gamma_p)^{d-1} C_i (1 - s_p \Gamma_p) [1 + (s_0 - s_p) \Gamma_p]. \quad (20)$$

Таким образом, температура (20) вычисляется при известных значениях состава адатомов, площадей ячеек, адсорбции частиц и фрактальной размерности их энергии. Если температура  $T_f$  превышает температуру фазового перехода  $T_c$ , то возможно образование слоистой структуры типа «слой новой фазы – граница во флюидном состоянии».

**Химический потенциал  $\mu_k$  частиц сорта  $k = 1, 2$**

$$\begin{aligned} \mu_k = \left( \frac{\partial F_S}{\partial N_k} \right)_{N_1(i \neq k), S_i, T} &= \mu_k^{(0)} + \frac{d-1}{2} \sum_{i=1}^2 Q_{ik} \left( \frac{N_k}{S} \right)^{d-2} \frac{N_i}{S} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 Q_{ki} \left( \frac{N_i}{S} \right)^{d-1} + \\ &+ \Delta \theta \left[ \ln C_k + \ln \left( \frac{s_0 N_p}{S + \sum_{i=1}^2 (s_0 - s_i) N_i} \right) - \frac{s_k}{s_0} \ln \left( \frac{S - \sum_{i=1}^2 s_i N_i}{S + \sum_{i=1}^2 (s_0 - s_i) N_i} \right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Из (21) видно, что выполнение условий ( $k = 1, 2$ )

$$\Delta \theta \ln \xi_k = \frac{d-1}{2} \sum_{i=1}^2 Q_{ik} \left( \frac{N_k}{S} \right)^{d-2} \frac{N_i}{S} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 Q_{ki} \left( \frac{N_i}{S} \right)^{d-1} + \Delta \theta \left[ \ln c_p - \frac{s_k}{s_0} \ln c_0 \right] = 0 \quad (22)$$

( $\xi_k$  – коэффициент активности компонента  $k = 1, 2$ ) для каждого сорта адатомов приводит к идеализации их раствора, а при  $d = 2$  обращение в нуль выражения, записанного в квадратных скобках (22), для (21) соответствует виду химических потенциалов компонентов в рамках модели регулярных растворов. Если все посадочные места имеют одинаковые размеры ( $s_1 = s_2 = s_0$ ), то регуляризация системы происходит при практическом равенстве числа частиц числу кавитонов ( $N_p \cong N_0$ ), т.е. для замороженного «жидкого» состояния границы.

Устойчивость границы зародыша по отношению к физико-химическим изменениям определяется матрицей Гесса [39]. Обозначим производные химических потенциалов по числу частиц

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} = A; \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} = B; \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} = C \quad (23)$$

(явные выражения для производных не приводятся ввиду их громоздкости), а матрицу, составленную из них,

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & C \end{vmatrix} = \Delta. \quad (24)$$

Если  $\Delta > 0$ , то при заданном составе и температуре наблюдается экстремум функции Гиббса: минимуму отвечает случай  $A > 0$  (граница устойчива), а максимуму –  $A < 0$  (граница неустойчива); при  $\Delta < 0$  экстремумы отсутствуют, а при  $\Delta = 0$  требуются дополнительные исследования с привлечением вторых производных от химических потенциалов адатомов по их числу.

### 13.4 Заключение

Представление границы в виде совокупности ячеек с различными размерами для каждого сорта компонентов системы позволило определить адсорбционную емкость границы; установить зависимости чисел кавитонов и посадочных мест от площади межфазной поверхности и количества адатомов; указать на тождественность адсорбции кавитонов и десорбции частиц. В приближении локального равновесия получено выражение для свободной энергии границы с учетом дискретного аналога закона нормального распределения случайной величины. Выдвинута гипотеза о фрактальной природе энергии отдельно взятой частицы, которая позволила выяснить роль подобия в формировании термодинамических функций, описывающих границу. Указано на возможность перехода межфазной поверхности во флюидное состояние, которое может способствовать формированию слоистой структуры границы. Устойчивость границы по отношению к физико-химическим изменениям определяется матрицей Гесса, составленной из первых производных химических потенциалов атомов.

1. Давыдова И. М., Мельник Т. Н., Юрченко В. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 15. № 1. С. 17–22.
2. Дивинский С. В., Захаров С. М., Шматко О. А. // Успехи физики металлов. 2006. Т. 7. С. 1–39.
3. Самсонов В. М., Талызин И. В., Картошкин А. Ю., Самсонов М. В. // ФММ. 2019. Т. 120. № 6. С. 630–636.
4. Матвеев А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 358–376.
5. Белащенко К. Д., Вакс В. Г. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. № 2(8). С. 714–728.
6. Слезов В. В., Осмаев О. А., Шаповалов Р. В. // Вопросы атомной науки и техники. 2007. № 2. С. 82–87.

7. *Wong C. Y., Grovenor C. R. M., Batson P. E., Smith D. A.* // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 2. P.P. 438–442.
  8. *Fujita Y., Kitakizaki K., Masuda-Jindo K.* // *Solid State Phenomena.* 1996. V. 51–52. P. 21–26.
  9. *Wang K., Xu T., Shao C., Yang C.* // *J. Iron and Steel Research.* 2011. V. 18. № 6. P.P. 61–66.
  10. *Zhang X. F., Fujita T., Pan D., Yu J. S., Sakurai T., Chen M. W.* // *Materials Science and Engineering: A.* 2010. V. 527. № 9. P.P. 2297–2304.
  11. *Архаров В.И.* О межкристаллитной внутренней адсорбции и хрупком разрушении по границам зерен / В кн.: Физика хрупкого разрушения. Ч. II. Киев: Наукова думка, 1976. С. 44–57.
  12. *Васильев А. В., Ермаков С. Б., Каргинова В. В.* // *Холодильная техника и кондиционирование.* 2009. № 1. С. 16–23.
  13. *Beke D. L., Cserhádi C., Szabó I. A.* // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 9. P.P. 4996–5001.
  14. *Trelewicz J. R., Schuh C. A.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. № 9. P.P. 094112-1–094112-13.
  15. *Бокштейн Б. С.* Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Конецкий, Л. С. Швиндлерман, А. Н. Орлов, Л. М. Клингер, Д. А. Горбунов, В. М. Иевлев, Ю. М. Мишин, И. М. Разумовский, С. З. Бокштейн, А. Н. Алешин, С. И. Прокофьев, Б. Б. Страумал, В. Е. Фрадков. М.: Наука, 1988. 272 с.
  16. *McLean D.* *Grain Boundaries in Metals.* London: Oxford University Press, 1957. *Мак Лин Д.* Границы зерен в металлах. М.: Metallurgizdat, 1960. 322 с.
  17. *Fowler R. H., Guggenheim E. A.* *Statistical Thermodynamics.* Cambridge: University Press, 1939. 693 p.
  18. *Слезов В. В., Давыдов Л. Н., Рогожкин В. В.* // *ФТТ.* 1995. Т. 37. № 12. С. 3565–3579.
  19. *Millett P. C., Selvam R. P., Saxena A.* // *Acta Mater.* 2007. V. 55, P.P. 2329–2336.
  20. *Разумов И. К.* // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 4. С. 749–753.
  21. *Разумов И. К.* // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 3. С. 485–494.
  22. *Kaptay G.* // *J. of Mater. Science.* 2016. V. 51. № I. 4. P.P. 1738-1755.
  23. *Butler J.A.V.* // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 1932. V. 135. № I. 827. P.P. 348-375.
  24. *Бембель А.Г.* // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова.* Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. С. 81–88.
  25. *Weissmuller J.* // *Nanostruct. Mater.* 1993. V. 3. № 1-6. P.P. 261–272.
-

26. Darling K. A., Chan R. N., Wong P. Z., Semones J. E., Scattergood R. O., Koch C. C. // Scripta Mater. 2008. V. 59(5). P.P. 530–533.
27. Botcharova E., Freudenberg J., Schulz L. // Acta Mater. 2006. V. 54. № 12. P.P. 3333–3341.
28. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P.P. 845–910.
29. Ishida K. // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 235. № 2. P. 244–249.
30. Cserhati Cs., Szabo I. A., Beke D. L. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 6. P. 3021–3027.
31. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.
32. Терехов С. В., Лимановский А. И. // ФТВД. 2018. Т. 28. № 3. С. 65–74.
33. Терехов С.В. // ФТВД. 2012. Т. 22, № 2, С. 22–36.
34. Фистуль В. И., Петровский В. И., Рытова Н. С., Гринштейн П. М. // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13, № 7, С. 1402–1408.
35. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М.: Academia, 2005. 576 с.
36. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
37. Терехов С. В. Фракталы и физика подобия. Донецк: Цифровая типография, 2011. 255 с.
38. Захарченко В. Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989. 240 с.
39. Кудрявцев Л. Д. Краткий курс математического анализа. Т.2. Дифференциальное и интегральное исчисления функций многих переменных. Гармонический анализ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 424 с.

2021 г.

*S.V. Terekhov, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko*

## SEGREGATION OF IMPURITIES AT THE BOUNDARY OF A SPHERICAL GERM. I. FRACTAL NATURE AND BORDER SUSTAINABILITY

*A cellular model of the interface of a spherical nucleus of a new phase is proposed, the limiting cases of which are models of ideal and regular solutions. It is shown that the characteristic standard of the energy of adatoms leads to the fractal nature of the boundary. The existence of a temperature of transition of the boundary into a fluid state is indicated, which can be the cause of the appearance of layered structures. The conditions for the stability of the embryo boundary in relation to physicochemical changes have been determined.*

**Keywords:** spherical nucleus, adsorption, kinetics, diffusion, segregation

---

## *Статья 14. СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША.*

### *II. ВЫТЭСНЕНИЕ ПРИМЕСИ С МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ*

С.В. Терехов, Т. Н. Мельник, В. М. Юрченко

*На основе законов Фика и модели Онзагера исследована кинетика вытеснения примеси с межфазной границы сферического зародыша кристаллической фазы в аморфном сплаве. Показано различие решений стационарной и нестационарной задач, причем в нестационарных условиях решение задается функцией, содержащей распределение Гаусса. Установлено, что поток вероятности того, что локально-равновесная область имеет определенную энергию Гиббса, характеризуется эффективным коэффициентом «диффузии» вероятности. Этот коэффициент обращается в нуль на линии вытеснения, которая задается в бинарной системе разностью химических потенциалов компонентов и на которой реакция вытеснения с границы атомов того или иного сорта достигает равновесия. Доказано, что сегрегация примеси существенно влияет на очистку границы зерна от чужеродных частиц.*

**Ключевые слова:** сферический зародыш, адсорбция, кинетика, диффузия, сегрегация

#### **14.1 Кинетика вытеснения примеси с границы**

Кристаллизация аморфного материала сопровождается зарождением и ростом сферических зародышей, необратимыми процессами на их границе, фрактализацией энергетики межфазной поверхности, фазовыми переходами, вытеснением примеси из образующегося упорядочивающегося слоя. Этому способствуют возникающие термодинамические и кинетические условия. Самой медленной перестройкой системы является ее эволюция под влиянием диффузии атомов. На завершающей стадии формирования нового кристаллического слоя зародыша происходит вытеснение из него примеси и ее диффузия по новой границе. В этой связи целью данной работы является исследование процесса вытеснения чужеродных атомов с границы сферического зародыша.

Простейшей моделью случайных блужданий атомов является описание диффузии в соответствии с законами Фика [1]. Основной причиной диффузионного перемещения частиц при слабом межатомном взаимодействии является их стремление увеличить энтропию смешения. В этом случае компоненты на границе сферического зародыша кристаллической фазы образуют идеальный раствор и их химические потенциалы  $\mu_i$ , напр., для бинарной системы (1 – основной компонент, 2 – примесь), определяются формулами [2]

$$\mu_i = \mu_i^{(0)}(P, T) + \Delta\theta \ln C_i, \quad (1)$$

где  $\mu_i^{(0)}(P, T)$  – значение химического потенциала компонента  $i$  при стандартных значениях давления  $P$  и температуре  $T$ ,  $\Delta\theta = k_B \Delta T = k_B(T - T_c)$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_c$  – температура фазового превращения,  $C_i = \frac{N_i}{N_p}$  – концентрации частиц ( $N_i$  – число атомов сорта  $i = 1, 2$ ;  $N_p = N_1 + N_2$ ), связанных между собой соотношением

$$C_1 + C_2 = 1. \quad (2)$$

При реализации диффузии в кинетической области линейных законов используют сочетание моделей Фика и Онзагера (см., напр., [3]) с применением локальных уравнений сохранения массы, которые запишем в виде

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_1 = \xi, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = -\xi, \quad (4)$$

здесь  $\mathbf{J}_i$  – поток компонента  $i$ ,  $\xi$  – интенсивность источника (стока) примеси.

Векторный поток  $\mathbf{J}_i$  по модели Онзагера [4,5] равен

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (5)$$

$n$  – число протекающих необратимых процессов,  $L_{ij}$  – матрица кинетических коэффициентов Онзагера, учитывающая взаимное влияние процессов,  $\mathbf{X}_j$  – термодинамическая сила, связанная с термохимическим потенциалом  $\varphi_j$  [6] соотношением

$$\mathbf{X}_j = \nabla \varphi_j. \quad (6)$$

Отсутствие корреляции в состояниях движения компонентов системы приводит к вырождению матрицы кинетических коэффициентов Онзагера, которая принимает диагональный вид

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (7)$$

$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$  – символ Кронекера, кинетический коэффициент Онзагера  $L_i$  связан с коэффициентом диффузии  $D_i$  равенством  $L_i = D_i C_i$  [3], так как по [6] потенциал физико-химических превращений в изотермических условиях равен

$$\varphi_i = -\beta \Delta \mu_i = -\beta(\mu_i - \mu_i^{(0)}), \quad (8)$$

где величина  $\beta = 1/\Delta\theta$ . Тогда поток фазы  $i$  равен

$$\mathbf{J}_i = -D_i C_i \nabla(\beta \Delta \mu_i) = -D_i \nabla C_i. \quad (9)$$

Такое определение потока было использовано для исследования сегрегации примеси в работе [7] при нулевом значении интенсивности источника  $\xi$ , влияние которого учитывалось опосредованно путем задания вида граничных и начальных условий для плоской межфазной границы.

Сумма уравнений (3) и (4) с учетом равенства (5) приводит к соотношению

$$\operatorname{div}(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) = 0, \quad (10)$$

которое автоматически выполняется, если при отсутствии потоков на границе,

$$\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = -(D_1 - D_2)\nabla C_1 = \mathbf{I}(t). \quad (11)$$

Равенство коэффициентов диффузии  $D_1 = D_2$  соответствует достижению кинетического равновесия. Отметим также, что уравнение (10) обращается в тождество, если сумма потоков (11) является вихревым полем, т.е.  $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \operatorname{rot} \mathbf{Q}$ .

Для характеристики эволюции границы введем в рассмотрение параметр вытеснения

$$\eta = C_1 - C_2. \quad (12)$$

Из равенств (2) и (12) находим, что

$$C_1 = \frac{1+\eta}{2}, \quad C_2 = \frac{1-\eta}{2}, \quad (13)$$

причем параметр  $\eta$  изменяется в пределах от  $-1$  до  $1$ . При  $\eta = -1$  все посадочные места на границе, зарезервированные для частиц, будут заняты атомами примеси, а при  $\eta = 1$  – атомами основного компонента, т.е. размер сферического зародыша увеличится на толщину атомного слоя, который при этом очищается от примеси.

Разность уравнений (3) и (4) с учетом определения (12) и записи интенсивности источника в виде квазихимической реакции вытеснения примеси с межфазной поверхностью (очистка нарастающего слоя кристаллической фазы) дает

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \operatorname{div}(-D\nabla \eta) = k(t)(1 - \eta), \quad (14)$$

здесь  $D = (D_1 + D_2)/2$  – коэффициент «диффузии» параметра вытеснения,  $k(t)$  – кинетический коэффициент реакции осаждения примеси из контактирующих фаз на границу.

Решение уравнения (14) будем искать в виде

$$\eta(r, t) = 1 - 2 \exp\left[\zeta(r, t) - \int_0^t k(z) dz\right], \quad (15)$$

где начало системы координат совпадает с центром сферического зародыша с радиусом  $r$ . Полагая  $D = \text{const}$  и подставляя (15) в (14), получим

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = D[|\nabla \xi|^2 + \Delta \xi]. \quad (16)$$

В безразмерных величинах уравнение (16) для сферически симметричного зародыша новой фазы имеет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial \xi}{\partial r} \right)^2 + \frac{2}{r} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}, \quad (17)$$

где  $\tau = Dt/l^2$  – безразмерное время,  $l$  – характерная длина задачи (напр., длина диффузионного скачка),  $r = R/l$  – безразмерный радиус зародыша  $R$ . Два решения стационарного уравнения (17) ( $\partial \xi / \partial \tau = 0$ ) приведены в [8]. В отличие от [8] введение автомодельной переменной  $\zeta = r / \sqrt{\tau}$  позволяет преобразовать (17) к виду

$$\frac{d^2 \xi}{d\zeta^2} + \left( \frac{d\xi}{d\zeta} \right)^2 + \left( \frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) \frac{d\xi}{d\zeta} = 0, \quad (18)$$

а затем заменой  $y(\zeta) = d\xi / d\zeta$  привести к дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{d\zeta} + y^2 + \left( \frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) y = 0. \quad (19)$$

которое является уравнением Риккати общего вида (см., напр., [9])

$$y'_\zeta = f(\zeta)y^2 + g(\zeta)y + h(\zeta),$$

где  $f(\zeta) = -1$ ,  $g(\zeta) = -\left( \frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right)$ ,  $h(\zeta) = 0$ . Замена

$$y(\zeta) = \frac{\Phi(\zeta)}{A_1 + \int_0^\zeta \Phi(v)dv} \quad (20)$$

( $A_1$  – произвольная постоянная), переводит (19) в дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными

$$\frac{d\Phi}{d\zeta} + \left( \frac{\zeta}{2} + \frac{2}{\zeta} \right) \Phi = 0, \quad (21)$$

решением которого является функция гауссовского типа

$$\Phi(\xi) = \frac{A_2}{\xi^2} \exp\left( -\frac{\xi^2}{4} \right). \quad (22)$$

Следовательно, автомодельная функция  $\xi(r, t)$  определяется формулой

$$\xi(r, t) = \int_0^\zeta y(v) dv, \quad \zeta = r / \sqrt{\tau}. \quad (23)$$

Проведенный анализ показывает, что механизмы процесса упорядочения в стационарных [8] и нестационарных условиях существенно отличаются друг от друга. Отметим, что для нестационарной задачи решение (22) определяется функцией типа распределения Гаусса.

## 14.2 Термодинамические условия вытеснения примеси

Параметр вытеснения атомов с границы сферического зародыша кристаллической фазы является характеристикой коллективного поведения частиц на межфазной поверхности. Его изменение приводит к перестройке энергетического ландшафта границы. Для описания состояния локально-равновесной области на границе запишем энергию Гиббса из расчета на один атом в виде

$$g = \mu_1 C_1 + \mu_2 C_2 = \mu_m + \mu_p \eta, \quad (24)$$

где величины  $\mu_m = (\mu_1 + \mu_2)/2$ ,  $\mu_p = (\mu_1 - \mu_2)/2$ . Из формулы (24) видно, что обращение в нуль первой производной энергии Гиббса по параметру вытеснения  $\eta$  при постоянных значениях давления и температуры приводит к равенству химических потенциалов компонентов

$$\mu_p = (\partial g / \partial \eta)_{P,T} = 0 \Rightarrow (\mu_1 - \mu_2) / 2 = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2. \quad (25)$$

Другими словами, условие  $\mu_p = 0$  определяет линию абсолютной устойчивости системы по отношению к вытеснению любого компонента с границы.

При  $P = const$  и  $T = const$  определим формулой Больцмана вероятность  $w$  того, что выделенная локальная область обладает энергией  $g$ ,

$$w = \exp(-\beta g). \quad (26)$$

По первому закону Фика и модели Онзагера [5] поток вероятности равен

$$J_w = -L \nabla w = \beta L w \nabla w = \beta L w \left( \frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{P,T} \nabla \eta = -D_0^{eff} \exp(-\beta g) \nabla \eta = -D^{eff} \nabla \eta, \quad (27)$$

где  $L > 0$  – положительный кинетический коэффициент по модели Онзагера [5],

$D_0^{eff} = -\beta L \left( \frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{P,T} = \frac{L(\mu_2 - \mu_1)}{2k_B(T - T_c)}$  – предэкспоненциальный множитель, который об-

ращается в нуль на кривой абсолютной устойчивости системы по отношению к вытеснению любого компонента с границы,  $D^{eff}$  – коэффициент «диффузии» вероятности (26), который задается выражением вида соотношения Аррениуса.

Первая производная от предэкспоненциального множителя по параметру порядка определяется формулой

$$\frac{\partial D_0^{eff}}{\partial \eta} = -\beta L \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{P,T}, \quad (28)$$

т.е. условие  $(\partial^2 g / \partial \eta^2)_{P,T} = 0$  определяет кривую экстремумов  $D_0^{eff}$ , оно описывает линию, на которой эффективный коэффициент «диффузии» параметра вытеснения достигает минимального или максимального значения в зависимости от знака третьей производной от функции (24). Обращение в нуль третьей произ-

водной от функции (24) по параметру вытеснения приводит к определению вида кривой устойчивости системы по отношению к случайным бесконечно малым изменениям вероятности (26). Таким образом, производные от энергии Гиббса (24) по параметру вытеснения атомов с межфазной поверхности определяют:  $\partial g / \partial \eta|_{P,T} = 0$  – «бинодаль» вытеснения;  $\partial^2 g / \partial \eta^2|_{P,T} = 0$  – «диффузионную спинодаль»;  $\partial^3 g / \partial \eta^3|_{P,T} = 0$  – границу абсолютной неустойчивости.

В качестве примера найдем зависимость  $T(\eta)$  для «бинодали» вытеснения в случае двухкомпонентного фрактального [2] сферического слоя, состояние которого задается свободной энергией (из расчета на одну частицу) вида

$$f_s(C_i, T) = \sum_{i=1}^2 \gamma_i^{(0)} C_i + \sum_{i=1}^2 \mu_i^{(0)}(P, T) C_i + \frac{\Gamma_p^{d-1}}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} C_i C_j^{d-1} + \Delta\theta \sum_{i=1}^2 C_i \ln C_i, \quad (29)$$

где  $\gamma_i^{(0)} = \gamma_\infty s_i$  – поверхностная энергия вещества  $i = 1, 2$  (1 – атомы, образующие кристаллический зародыш; 2 – примесь) из расчета на одну частицу;  $s_i$  – площадь посадочного места на границе для атома сорта  $i$ ;  $Q_{ij}$  – параметры, связанные с взаимодействием адатомов (множитель 1/2 в (29) учитывает возможность обмена частиц одного сорта местами); адсорбция атомов  $\Gamma_p^{-1} = s_1 C_1 + s_2 C_2$ . Тогда химические потенциалы частиц

$$\mu_k = \left( \frac{\partial f_s}{\partial C_k} \right)_{C_q (q \neq k), T} = \mu_k^{(0)} + \Delta\theta \ln a_k, \quad (30)$$

где активности атомов  $a_k = C_k \zeta_k$ , а коэффициенты активности  $\zeta_k$  определяются формулой

$$\Delta\theta \ln \zeta_k = \gamma_k^{(0)} - \frac{(d-1)s_k \Gamma_p^d}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} C_i C_j^{d-1} + \frac{\Gamma_p^{d-1}}{2} \sum_{j=1}^2 Q_{kj} C_k C_j^{d-1} + \frac{(d-1)\Gamma_p^{d-1}}{2} \sum_{j=1}^2 Q_{jk} C_j C_k^{d-2} + \Delta\theta, \quad (31)$$

Для атомарно-гладкой границы фрактальная размерность  $d = 2$  и (31) принимает вид

$$\Delta\theta \ln \zeta_k = \gamma_k^{(0)} - \frac{s_k \Gamma_p^2}{2} \sum_{i,j=1}^2 Q_{ij} C_i C_j + \frac{\Gamma_p}{2} \sum_{j=1}^2 Q_{kj} C_k C_j + \frac{\Gamma_p}{2} \sum_{j=1}^2 Q_{jk} C_j + \Delta\theta, \quad (32)$$

т.е. коэффициенты активности атомов описываются параболическими зависимостями как по адсорбции частиц, так и по концентрации (с учетом (2)) атомов основного компонента.

Если на завершающей стадии вытеснения примеси с границы адсорбция частиц обоих сортов из материнской фазы и внутренней области зародыша незначительна, то (31) принимает простой вид

$$\Delta\theta \ln \zeta_k = \gamma_k^{(0)} + \Delta\theta, \quad (33)$$

а коэффициенты активности компонентов связаны с их поверхностной энергией и отличием температуры от температуры фазового перехода. В этом случае на «бинодали» вытеснения выполняется равенство, задающее реакцию вытеснения

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\zeta_1}{\zeta_2} \frac{C_1}{C_2} = \exp[\beta\Delta\gamma^{(0)}] \frac{C_1}{C_2} = K_q \frac{C_1}{C_2} = \exp[-\beta\Delta\mu^{(0)}] = K_g, \quad (34)$$

здесь  $\Delta\mu^{(0)} = \mu_1^{(0)} - \mu_2^{(0)}$ ,  $\Delta\gamma^{(0)} = \gamma_1^{(0)} - \gamma_2^{(0)}$ ,  $K_q = \exp(\beta\Delta\gamma^{(0)})$  – коэффициент сегрегации [10,11],  $K_g = \exp(-\beta\Delta\mu^{(0)})$  – константа реакции вытеснения. Таким образом, с учетом (13) параметр  $\eta$  на линии равновесия реакции вытеснения вычисляется по формуле

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{K_g}{K_q} = K \Rightarrow \eta = \frac{K-1}{K+1}. \quad (35)$$

Из (35) видно, что при  $K < 1$  ( $K_g < K_q$ ) параметр вытеснения  $\eta < 0$ , т.е. границу покидают атомы основного компонента, а при  $K > 1$  ( $K_g > K_q$ ) –  $\eta > 0$  и с межфазной поверхности удаляется примесь. Следовательно, сегрегация примесей играет существенную роль при очистке границы зерна от примеси.

### 14.3 Заключение

Получение сплавов, межзеренные границы которых содержат минимальное количество примесных атомов, является одной из актуальных задач современных технологий. Проведенное исследование показало, что вытеснение чужеродных частиц с межфазной поверхности происходит при выполнении определенных кинетических и термодинамических условий. Стационарные и нестационарные решения кинетической задачи существенно различаются, причем последние содержат функции типа распределения Гаусса (нормальный закон распределения случайной величины, в роли которой выступает параметр вытеснения, задаваемый в бинарной системе разностью концентраций атомов). Сегрегация примеси влияет на установление равновесия реакции вытеснения посредством коэффициента сегрегации. Отклонение реакции от равновесия вызывает выделение с границы атомов того или иного сорта.

1. Бокштейн Б. С., Есин В. А., Родин А. О. Диффузия в твердых телах. М.: Дом МИСиС, 2010. 129 с.
2. Терехов С. В., Мельник Т. Н., Юрченко В. М. // В кн.: С.В. Терехов, Явления и процессы в аморфных сплавах. Донецк: ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина». 2022. С. 151–161.
3. Терехов С. В. Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных си-

стем. Донецк: Вебер, 2007. 306 с.

4. *Onsager L.* // *Phys. Rev.* 1931. V. 37. № 4. P. 405–426.

5. *Onsager L.* // *Phys. Rev.* 1931. V. 38. № 12. P. 2265–2279.

6. *Терехов С.В., Локтионов И. К.* // *ФТВД.* 2013. Т. 23. № 4. С. 5–19.

7. *Давыдова И. М., Мельник Т. Н., Юрченко В. М.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014. Т. 15. № 1. С. 17–22.

8. *Терехов С. В.* // *ФТВД.* 2019. Т. 29. № 2. С. 24–39.

9. *Reid W. T.* *Riccati Differential Equations.* New York: Academic Press, 1972. 216 p.

10. *Kaptay G.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 1738–1755.

11. *Kaptay G.* // *Langmuir.* 2015. V. 31. P. 5796–5804.

2021 г.

*S.V. Terekhov, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko*

## SEGREGATION OF IMPURITIES AT THE BOUNDARY OF A SPHERICAL GERM. II. DISPLACEMENT OF IMPURITY FROM THE INTERPHASE SURFACE

*The kinetics of displacement of an impurity from the interface of a spherical nucleus of a crystalline phase in an amorphous alloy is investigated on the basis of Fick's laws and the Onsager model. The difference between the solutions of stationary and non-stationary problems is shown, and in non-stationary conditions the solution is given by a function containing a Gaussian distribution. It was found that the flux of the probability that the local equilibrium region has a certain Gibbs energy is characterized by the effective coefficient of "diffusion" of the probability. This coefficient vanishes on the displacement line, which is set in a binary system by the difference in chemical potentials of the components and at which the reaction of displacement from the boundary of atoms of one sort or another reaches equilibrium. It has been proven that the segregation of the impurity significantly affects the cleaning of the grain boundary from foreign particles.*

**Keywords:** spherical nucleus, adsorption, kinetics, diffusion, segregation

**Терехов Сергей Владимирович,**  
д.ф.-м.н., доц., в.н.с. отдела № 14,  
ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина»

**Явления и процессы в аморфных сплавах.** – Донецк:  
ГУ «ДонФТИ им. А.А. Галкина», 2020. – 171 с.