

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

С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков

АНАЛИЗ НЕСТАЦИОНАРНОГО ХАРАКТЕРА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

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

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2017 года

Разработана теоретическая модель процесса кристаллизации металлических стекол, происходящего по механизму нестационарного зарождения. Для этой цели в рамках модели Колмогорова кинетики кристаллизации получено в аналитической форме кинетическое уравнение кристаллизации с постоянной скоростью роста, учитывающее изменения скорости зарождения по модели Кэциева. Путем подгонки достигнуто практически полное согласие расчетных данных с экспериментально измеренной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$ при температуре 619 К и определены значения времен нестационарности и кристаллизации, которые являются свободными параметрами модели. Предложено использовать отношение этих двух времен в качестве характеристики степени нестационарности процесса зарождения и проведено ее сравнение с показателем Аврами, который широко используется в анализе кинетики кристаллизации металлических стекол.

Ключевые слова: металлические стекла, кристаллизация, нестационарное зарождение, кинетическое уравнение, эксперимент, подгонка, степень нестационарности

1. Введение

Целью многочисленных исследований кристаллизации металлических стекол является не только определение температурно-временных границ существования аморфного состояния и условий образования аморфно-кристаллических нанофазных композитов, но и анализ фундаментальных аспектов изучения процессов формирования кристаллов в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Указанные аспекты включают в себя разработку теоретических моделей кинетики и механизмов зарождения и роста кристаллов и установление факторов, определяющих скорости этих процессов. В свою очередь, решение перечисленных проблем направлено на создание научных основ для разработки стекол с повышенной термической устойчивостью и (частично) кристаллических структур с заданными размерами кристаллов и долей кристалличности.

Теоретический базис, который используется для анализа процесса кристаллизации металлических стекол, включает в себя совокупность уравнений, описывающих температурные зависимости скорости зарождения и роста кристаллов, а также общую кинетику превращения. Несмотря на то, что большинство этих уравнений, объединенных понятием «классическая теория кристаллизации», было

разработано для описания кристаллизации расплавов (т.е. для условий малых отклонений от равновесия) [1–3], последующий анализ показал, что при определенных условиях они могут успешно использоваться для описания процессов формирования кристаллических фаз в стеклах. К сожалению, до настоящего времени отсутствуют экспериментальные методы для оценки и строгие теоретические подходы для расчета значений ряда величин, входящих в уравнения температурных зависимостей скоростей и роста кристаллов, потому эти величины рассматриваются в качестве модельных параметров, а их значения находятся путем сравнения экспериментальных и расчетных данных.

Важнейшей характеристикой процесса кристаллизации стекол, определяющей термическую устойчивость аморфной структуры и размеры зерен в закристаллизованных образцах, является скорость зарождения. В рамках классической теории зарождение трактуется как образование в материнской фазе способных к росту и отделенных от нее границей раздела частиц кристаллической фазы (зародышей). При этом подразумевается, что в материнской фазе существует некоторое распределение гетерофазных флуктуаций (кластеров) с кристаллоподобной структурой, а условием постоянства скорости зарождения является равновесный для данной температуры характер распределения. Однако в стеклах, которые получают быстрым охлаждением расплава, вероятнее всего, фиксируется неравновесное (соответствующее более высокой температуре) распределение кластеров. Поскольку образование флуктуаций происходит диффузионным путем, для установления динамического равновесия требуется определенный промежуток времени, в течение которого скорость зарождения возрастает, стремясь к своему стационарному значению.

Для описания перехода скорости зарождения к стационарному значению разработан ряд теоретических моделей, подробно рассмотренных в [1–3]. Сравнительный анализ этих моделей [3] показал, что наиболее корректной является модель, предложенная Д. Кэшиевым [4]. Аналогичный вывод был сделан на основании сопоставления расчетов по различным моделям с экспериментальными данными по кинетике нестационарного зарождения в неметаллических стеклах [5], и в настоящее время для анализа нестационарного характера скорости зарождения в стеклах используется модель Кэшиева [6–10].

Эта аналитическая модель описывает возрастание скорости зарождения со временем и содержит единственный параметр – характеристическое время нестационарности τ_{ns} . Теоретическая модель для расчета этого параметра, как и для упомянутых выше термодинамических и кинетических параметров, входящих в уравнения для скоростей зарождения и роста, содержит ряд не определенных строго величин, вследствие чего значения времени оцениваются из сопоставления с экспериментальными данными. Наиболее корректно время нестационарности может быть оценено по изменениям плотности кристаллитов со временем [4,6]. Однако для металлических стекол такой подход представляется весьма трудоемким и связан с погрешностями электронно-микроскопического анализа [6].

По этой причине для оценки времен нестационарности чаще используется сопоставление экспериментально измеренных кинетических кривых кристаллизации с расчетными данными, учитывающими изменения скорости зарождения [6–8,10]. Однако в большинстве работ для расчетов кинетических кривых кристаллизации с нестационарной скоростью зарождения используется уравнение, полученное практически одновременно Колмогоровым [11], Джонсоном и Мэлом [12], Аврами [13] и называемое в литературе моделью КДМА. Но эта модель является частным решением интегрального уравнения, выведенного Колмогоровым [14]. Интегральная форма уравнения Колмогорова для оценки влияния нестационарности процесса зарождения на кинетику кристаллизации металлических стекол $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ была использована в работе [10]. Однако в полученном выражении не учитывалось влияние различий времен формирования зародышей на их последующий рост.

Цель настоящей работы заключалась в выводе на основе модели Колмогорова в аналитической форме уравнения кинетики кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения, описываемой моделью Кэшиева. Для проверки корректности результатов анализа и численной оценки параметров модели расчетные данные были сопоставлены с экспериментальной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, нестационарный характер зарождения в котором был установлен ранее [7,10].

2. Уравнение кинетики кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения

Уравнение, полученное А.Н. Колмогоровым для процесса кристаллизации, протекающей по механизму зарождения и линейного изотропного роста сферических кристаллов, описывает изменения доли закристаллизованного объема в зависимости от времени изотермической выдержки $X(t)$ [11]:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}, \quad (1)$$

где J , U – скорости соответственно зарождения и роста. Выражение, стоящее в показателе экспоненты и описывающее изменения доли превращенного объема без учета столкновения растущих кристаллитов друг с другом, получило в литературе название «расширенный объем» (X_{ext}) [1,12]. Уравнение (1) является общим, поскольку позволяет учесть нестационарный характер скорости как зарождения, так и роста [14].

В настоящей работе рассмотрен частный случай – кинетика полиморфной и эвтектической кристаллизации стекол, в которой процесс зарождения носит нестационарный характер, а скорости роста кристаллов и эвтектических колоний не зависят от времени [1]. Для этого случая уравнение (1) запишется в виде

$$X(t) = 1 - \exp \left[-\frac{4\pi}{3} U^3 \int_0^t J(t')(t-t')^3 dt' \right]. \quad (2)$$

В модели, предложенной Кэшиевым [4], возрастание скорости зарождения к стационарному значению J_{st} , обусловленное формированием равновесного распределения кластеров, описывается выражением

$$J(t) = J_{st} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right], \quad (3)$$

где τ_{ns} – некоторое характеристическое время нестационарности. Как отмечалось выше, наиболее удобным методом оценки значений τ_{ns} является сравнение расчетных и экспериментально измеренных кинетических кривых кристаллизации. Для удобства вывода соответствующего кинетического уравнения кристаллизации, представляющего собой комбинацию уравнений (2) и (3), проанализируем выражение для расширенного объема:

$$X_{ext}(t) = -\ln[1 - X(t)] = (4\pi/3) J_{st} U^3 \int_0^t \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t' / \tau_{ns}) \right] (t-t')^3 dt'. \quad (4)$$

Ввиду того, что знакочередующийся ряд в правой части уравнения (4) является абсолютно сходящимся для $t > 0$, знак суммирования может быть вынесен из-под интеграла, а полученное выражение проинтегрировано почленно. Интеграл, содержащий экспоненту, находится трехкратным интегрированием по частям с соответствующей заменой переменной ($z = t - t'$). Полученное таким образом выражение будет иметь следующий вид:

$$X_{ext}(t) = \frac{4\pi}{3} J_{st} U^3 \left[\frac{t^4}{4} + 2 \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left[\frac{\tau_{ns}^3 t^3}{m^2} - \frac{3\tau_{ns}^2 t^2}{m^4} + \frac{6\tau_{ns}^3 t}{m^6} - \frac{6\tau_{ns}^4}{m^8} + \frac{6\tau_{ns}^4}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right) \right] \right\} \right]. \quad (5)$$

Данный функциональный ряд равномерно и абсолютно сходится для любого конечного момента времени t : $0 \leq t \leq \infty$. Поэтому можно его просуммировать почленно:

$$X_{ext}(t) = \frac{4\pi}{3} J_{st} U^3 \left[\frac{t^4}{4} + 2(S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5) \right], \quad (6)$$

где S_i обозначают соответствующие слагаемые уравнения (5). Первые четыре слагаемых (S_1-S_4) в сумме представляют собой просто числовой ряд, каждая из сумм

которых может быть представлена в общем виде $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^{2n}}$, где $n = 1, 2, 3, 4$ соответственно. Для нахождения суммы этих рядов рассмотрим функциональный ряд $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{m^{2n}}$, который абсолютно сходится в замкнутом единичном круге, для любого $n > 1/2$. Сумма данного функционального ряда представляет собой специальную функцию – полилогарифм [15]: $\text{Li}_{2n}(-x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-x)^m}{m^{2n}}$. Сумма S_n ($n = 1-4$) равна $S_n = \text{Li}_{2n}(-1)$, где соответствующий дилогарифм может быть выражен через ζ -функцию Римана [15] как $\zeta(s) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^s}$, которая, в свою очередь, при четных s выражается через числа Бернулли B_n [15]. Таким образом, суммы S_n для n от 1 до 4 могут быть представлены в следующем виде:

$$S_n = -\left(1 - 2^{1-2n}\right) \frac{(-1)^{n+1} (2\pi)^{2n}}{2 (2n)!} B_{2n}, \text{ где } B_2 = 1/6, B_4 = 1/30, B_6 = 1/42 \text{ и } B_8 = 1/30.$$

Соответственно выражение (5) примет вид

$$X_{\text{ext}}(t) = \frac{\pi}{3} J_{\text{st}} U^3 \tau_{\text{ns}}^4 \left[(t/\tau_{\text{ns}})^4 - \frac{2\pi^2 (t/\tau_{\text{ns}})^3}{3} + \frac{7\pi^4 (t/\tau_{\text{ns}})^2}{30} - \frac{31\pi^6 (t/\tau_{\text{ns}})}{630} + \Sigma \right], \quad (7)$$

$$\text{где } \Sigma = 48 \left[\frac{127\pi^8}{1209600} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{\text{ns}}}\right) \right].$$

Из формы уравнения (7) следует, что если процесс кристаллизации стекол происходит по механизму нестационарного зарождения, описываемого моделью Кэшиева, и линейного роста, то в приведенных временах зависимости расширенного объема от времени $X_{\text{ext}}(t/\tau_{\text{ns}})$ являются аффинно-подобными с коэффициентом подобия $Z = \tau_{\text{ns}}/\tau_c$, где $\tau_c = \left[(\pi/3) J_{\text{st}} U^3 \right]^{-1/4}$ – характеристическое время кристаллизации, аналогичное приведенному в работе [7]. Другими словами, это означает, что путем масштабирования параметра t/τ_{ns} кинетические кривые кристаллизации при различных температурах отображаются универсальной кривой.

В завершение сделаем оценку величины Σ , представляющей собой функциональный ряд. Несложно видеть, что, во-первых, $\lim_{t \rightarrow 0} \Sigma = 0$, во-вторых,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Sigma = \frac{127\pi^8}{25200} (\approx 47.82), \text{ а между этими значениями } \Sigma \text{ является монотонно расту-}$$

щей функцией. Для оценки числа членов ряда, необходимых для обеспечения требуемой точности, заменим бесконечную сумму ряда в соотношении (7) частичной, т.е. $\Sigma_N + R_N$, где $\Sigma_N = \sum_{m=1}^N \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right)$ – частичная сумма ряда,

а $R_N = \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right)$ – остаток ряда, определяющий заданную

абсолютную точность. Для ее задания оценим значение Σ в выражении (7). При малых временах $t \ll \tau_{ns}$ остаток ряда R_N следует сравнивать со значением всего выражения, стоящего в квадратных скобках в (7). В обратном пределе $t \gg \tau_{ns}$ как Σ_N , так и R_N являются экспоненциально малыми на фоне «большого» полинома 4-й степени, поэтому оценка, полученная для предыдущего случая, окажется тем более верна. Для оценки «хвоста» ряда выполним следующие преобразования, используя безразмерный параметр $\theta = t/\tau_{ns}$:

$$\begin{aligned}
 R_N &= \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2\theta) \leq 48 \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp(-m^2\theta) \leq 48 \int_{N+1}^{\infty} \frac{1}{x^8} \exp(-x^2\theta) dx = \\
 &= \frac{48}{105} \left\{ \frac{\exp[-(N+1)^8\theta]}{(N+1)^7} \left[15 - 6(N+1)^2\theta + 4(N+1)^4\theta^2 - 8(N+1)^6\theta^3 \right] + \right. \\
 &\quad \left. + 8\sqrt{\pi}\theta^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc}[(N+1)\theta] \right\}, \tag{8}
 \end{aligned}$$

где $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ – дополнительный интеграл вероятности.

Относительная точность расчетной величины X_{ext} определяется следующим выражением:

$$\delta X_{\text{ext}}(\theta, N) \approx \frac{R_N}{\left(\theta^4 - \frac{2\pi^2\theta^3}{3} + \frac{7\pi^4\theta^2}{30} - \frac{31\pi^6\theta}{630} + \frac{127\pi^8}{25200} + \Sigma_N \right)}. \tag{9}$$

Используя соотношения (9) и задавая точность ε расчетной величины $X_{\text{ext}}(\theta)$ в пределах 10^{-2} – 10^{-3} , сделали оценки чисел членов ряда Σ_N , необходимых для обеспечения заданной точности (таблица).

Таблица

Оценка числа слагаемых ряда Σ_N , необходимых для обеспечения заданной точности ε расчетной зависимости $X_{\text{ext}}(\theta)$ при различных временах θ

ε	θ	$X_{\text{ext}}(\theta)/Z^4$	N	R_N	$\delta X_{\text{ext}}(\theta, N)$
10^{-2}	0.1	$6.1 \cdot 10^{-16}$	13	$2.9 \cdot 10^{-17}$	0.048
10^{-3}			14	$8.9 \cdot 10^{-19}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
10^{-2}	0.2	$1.91 \cdot 10^{-11}$	8	$2.2 \cdot 10^{-14}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}			9	$2 \cdot 10^{-16}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	0.3	$1.6 \cdot 10^{-8}$	5	$1.2 \cdot 10^{-20}$	$7 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}			6	$6.3 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	1	$7 \cdot 10^{-3}$	1	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.06
10^{-3}			2	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
10^{-2}	3	11.42	0	0.17	0.015
10^{-3}			1	$7.1 \cdot 10^{-8}$	$6.0 \cdot 10^{-9}$

Как следует из результатов, приведенных в таблице и графически показанных на рис. 1, число членов ряда, необходимое для обеспечения заданной точности расчетной зависимости $X_{\text{ext}}(\theta)$, существенно снижается (от 14 до 0) при увеличении относительного времени θ от 0.1 до 3. В частности, если рассматривать процесс кристаллизации на временах $t > 1.5\tau_{\text{ns}}$, то для приемлемой точности достаточно удержать лишь одну экспоненту. Поскольку обычно заметная доля превращения в эксперименте наблюдается лишь на временах $t > \tau_{\text{ns}}$, то (7) примет вид

$$X_{\text{ext}}(\theta) = Z^4 \left[\theta^4 - \frac{2\pi^2}{3}\theta^3 + \frac{7\pi^4}{30}\theta^2 - \frac{31\pi^6}{630}\theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48\exp(-\theta) \right]. \quad (10)$$

Несложно также найти значение t/τ_{ns} , при котором в (10) можно пренебречь экспоненциальным слагаемым. Для этого в соотношении (8) нужно положить $N = 1$ и найти t/τ_{ns} при заданной точности. Так, при точности $\varepsilon = 10^{-3}$ экспонентой

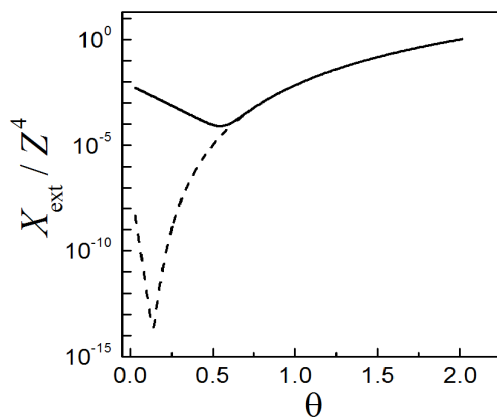


Рис. 1. Временная зависимость приведенного расширенного объема X_{ext}/Z^4 , рассчитанная для $N = 10$ (штриховая линия) и $N = 2$ (сплошная линия)

можно пренебречь для моментов времени $\theta > 3$. Для описания кристаллизации в стационарных условиях, т.е. при $\tau_{ns} \rightarrow 0$, уравнение (7) преобразуется к уравнению кинетики кристаллизации в классической модели КДМА [1]:

$$X_{ext}(t) = (t/\tau_c)^4, \quad (11)$$

где $\tau_c = [(\pi/3)J_{st}U^3]^{-1/4}$.

Полученные в настоящем разделе уравнения (7) или, при определенных условиях, (10) описывают кинетику изотермической кристаллизации с постоянной скоростью роста. Как видно, уравнение (7) содержит два неизвестных параметра – τ_{ns} и τ_c , значения которых различным образом влияют на зависимость $X_{ext}(t)$. Данное обстоятельство позволяет оценить значения этих характеристических времен и, следовательно, значение параметра нестационарности Z путем подгонки расчетных данных к экспериментальным. Однако для проведения расчетов необходимо предварительно оценить максимальное число членов ряда Σ_N , которое необходимо учесть для сохранения достаточной точности.

Ввиду отсутствия априорного критерия для ограничения числа членов ряда в настоящей работе значение N было выбрано из следующих соображений. Поскольку для сопоставления расчетных данных с экспериментальными используется ограниченный диапазон значений $X(t)$ (как правило, не выходящий за пределы (0.1–0.9)), то для различных значений Z были рассчитаны значения безразмерного времени $\theta_{0.1}$ и $\theta_{0.9}$, необходимые для формирования соответствующих долей кристаллической фазы (рис. 2).

Из приведенных данных видно, что даже для экстремально большого значения параметра нестационарности $Z = 10^3$ время $\theta_{0.1} > 0.15$, и, следовательно, для получения приемлемой точности необходимо в выражении (7) для расширенного объема удержать не более 10 слагаемых в сумме Σ_N .

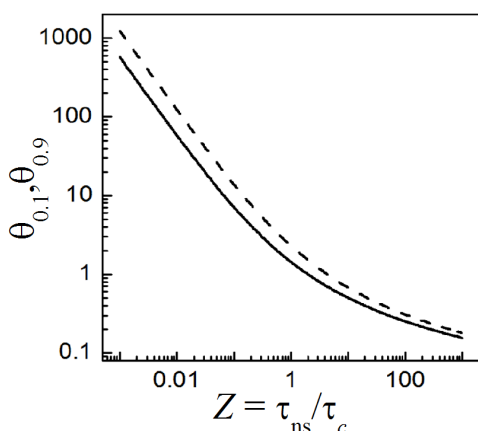


Рис. 2. Изменения безразмерных времен $\theta_{0.1}$ (сплошная линия) и $\theta_{0.9}$ (штриховая линия), при которых доля закристаллизованного объема составляет 0.1 и 0.9 соответственно, в зависимости от параметра нестационарности Z

3. Экспериментальные результаты, анализ и обсуждение

В качестве объекта для сравнения кинетической кривой кристаллизации, рассчитанной по уравнению (7), с экспериментально измеренной было выбрано из-

вестное металлическое стекло $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, которое кристаллизуется путем зарождения и роста эвтектических колоний. Как показано теоретически [1] (и подтверждено экспериментально для этого стекла [16]), скорость роста эвтектических колоний в изотермических условиях постоянна, что отвечает условиям вывода уравнения (7). В то же самое время анализ кинетики кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ [7,10] свидетельствует о нестационарном характере процесса зарождения.

Исследованное в данной работе стекло получено стандартным методом спиннингования расплава в форме ленты толщиной $22 \pm 1.2 \mu\text{m}$ и шириной 2 mm. Аморфное состояние ленты, а также двухфазный характер структуры закристаллизованного в одну стадию образца, свидетельствующий об эвтектическом характере кристаллизации, подтверждены рентгенографическими исследованиями, результаты которых полностью идентичны приведенным в работе [10].

Кинетика кристаллизации изучена по изменениям электросопротивления R ленточного образца, погруженного в ванну с расплавленным азотнокислым натрием, температура которого составляла $619 \pm 1 \text{ K}$. Использование жидкой среды достаточно большого объема обеспечило быстрый (4 s) прогрев образца до температуры изотермической выдержки, что повысило точность регистрации изменений $R(t)$ на начальных этапах превращения. Измерения электросопротивления проведены стандартным четырехзондовым потенциометрическим методом при двух направлениях постоянного тока, что позволяло компенсировать термо-ЭДС.

Результаты измерения падения напряжения регистрировали в компьютере с помощью автоматизированной системы, построенной на АЦП NI DAQ USB-6211, и усредняли по двум направлениям тока. Долю превращенного (закристаллизованного) объема $X(t)$ рассчитывали из соотношения $X(t) = [R_a - R(t)] / (R_a - R_c)$ (где R_a и R_c – сопротивление образца в начальном аморфном и конечном кристаллическом состоянии соответственно), корректность которого для описания кинетики кристаллизации металлических стекол была подтверждена в ряде работ (например, [17]).

Построенная по измерениям электросопротивления кинетическая кривая кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при температуре 619 K показана точками на рис. 3. Как видно, основной прирост доли закристаллизованного объема при этой температуре происходит в диапазоне времен от ~ 5500 до $\sim 13500 \text{ s}$. Для предварительной оценки механизма кристаллизации в настоящей работе был использован традиционный метод анализа кривых $X(t)$ в так называемых координатах Аврами [1], т.е. $\ln[-\ln(1-X(t))]$ от $\ln(t)$. Этот метод базируется на обобщенной записи уравнения кинетики изотермической кристаллизации в модели КДМА в виде [1]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(t/\tau)^n\right], \quad (12)$$

где величина n (показатель Авраами) характеризует механизмы зарождения и размерность роста кристаллов. Построенный по экспериментальной кривой $X(t)$ в диапазоне значений 0.1–0.9 график Авраами (рис. 4) носит несколько нелинейный характер, что указывает на неполное соответствие процесса уравнению (12). Линейная аппроксимация полученной зависимости, показанная штриховой линией на рис. 4, имеет наклон 6.63 ± 0.13 . Эта величина заметно выше показателя 4, характерного для кристаллизации с $J = \text{const}$ (уравнение (11)), что указывает на нестационарный характер процесса зарождения [1].

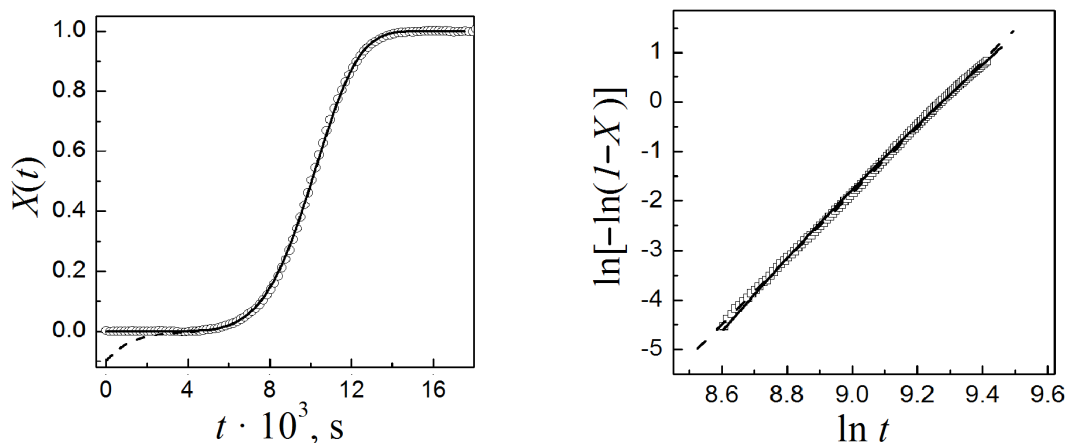


Рис. 3. Кинетические кривые кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при температуре 619 К: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (7) с учетом 10 слагаемых ряда Σ , штриховая линия – расчет по уравнению (10) ($N = 2$)

Рис. 4. Кривые $X(t)$, приведенные на рис. 3, построенные в координатах Авраами в интервале 0.1–0.9: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (7), штриховая линия – линейная аппроксимация экспериментальной кривой с наклоном $n = 6.63 \pm 0.13$

Отметим, что значения $n > 4$ приведены в целом ряде работ по кинетике кристаллизации металлических стекол: например, от 4.68 до 11.0 – в [18] для стекол (Fe, Ni, Co) – (P, V, Al); от 4.2 до 6.3 и от 5.3 до 10.3 – в [10] для $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ соответственно. Графики Авраами для этих стекол, построенные в ограниченных диапазонах $X(t)$, также носили нелинейный характер, что связывалось авторами с нестационарным характером зарождения. В предположении, что нелинейный характер графиков Авраами, который наблюдался в группе стекол $(\text{Au}_{100-y}\text{Cu}_y)_{77}\text{Si}_9\text{Ge}_{14}$, обусловлен изменениями $J(t)$, описываемыми моделью Кэшиева, авторы работы [6] определяли характерное время нестационарности $\tau_{\text{нс}}$ в два этапа. На первом этапе анализа путем подбора оценивали некоторое инкубационное время $\tau_{\text{инс}}$, при вычитании которого из времени отжига график Авраами становился линейным с наклоном 4, а на втором – рассчитывали $\tau_{\text{нс}}$ с использованием ряда термодинамических и кинетических параметров, определяющих скорости зарождения и рост. Однако такая процедура оценки $\tau_{\text{нс}}$ базируется на несколь-

ких допущениях, корректность которых, по мнению авторов [6], нуждается в дополнительных подтверждениях.

В настоящей работе для проверки корректности предложенной модели значения X_{ext} , рассчитанные по уравнению (7), сравнивали с экспериментальной кинетической кривой в диапазоне значений от 0.1 до 0.9, представленной в виде функции $-\ln[1-X(t)]$. Ввиду того, что значение параметра Z , от которого зависит число членов ряда Σ_N , обеспечивающих точность расчетной кривой не ниже 10^{-2} , априори неизвестно, расчеты проводили для $N = 10$. Как видно, уравнение (7) содержит два неизвестных (свободных) параметра – τ_{ns} и τ_c , значения которых определили подгонкой методом наименьших квадратов расчетной зависимости $X_{\text{ext}}(t)$ к кривой расширенного объема, полученного из экспериментальной кинетической кривой. Из результатов подгонки, приведенных на рис. 5, видно, что кривая $X_{\text{ext}}(t)$, рассчитанная для значений τ_{ns} и τ_c , равных соответственно 4794 ± 10 и 5652 ± 15 s, практически совпадает с кривой, построенной по экспериментальным данным. Следствием хорошего согласия зависимостей $X_{\text{ext}}(t)$ является практически полное совпадение рассчитанных и экспериментальных изменений реальных объемов в пределах от 0 до 1 (см. рис. 3) и графиков Авраами (рис. 4), что свидетельствует о корректности использования модели Кэшиева в кинетическом уравнении КДМА для анализа нестационарного характера скорости зарождения в процессе кристаллизации стекол.

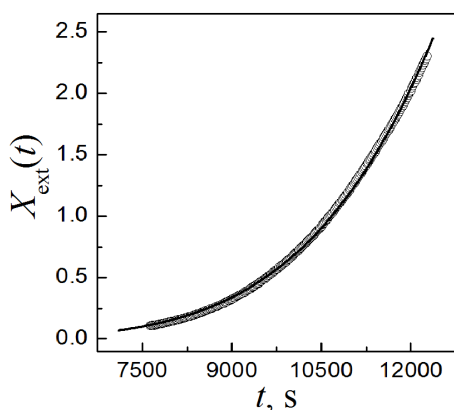


Рис. 5. Сравнение расширенного объема $-\ln[1-X(t)]$ экспериментальной кинетической кривой $X(t)$ (точки) и зависимости X_{ext} , рассчитанной по уравнению (7) с использованием 10 членов ряда для значений $\tau_{\text{ns}} = 4794$ s и $\tau_c = 5652$ s со среднеквадратичным отклонением $2.74 \cdot 10^{-4}$ (сплошная линия)

Полученные в результате подгонки значения характеристических времен τ_{ns} и τ_c позволяют определить значения параметра нестационарности Z и безразмерных времен $\theta_{0.1}$ и $\theta_{0.9}$, которые для процесса кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при температуре 619 К составляют 0.848, 1.57 и 2.55 соответственно. Из сопоставления значения $\theta_{0.1} (> 1)$ с результатами проведенного в предыдущем разделе анализа (см. таблицу, рис. 1), следует, что для аппроксимации кинетической кривой исследованного образца в уравнении (7) достаточно учесть не более двух слагаемых ряда Σ (уравнение (10)). Действительно, зависимость $X(t)$, расширенный объем которой рассчитывали по уравнению (10) с использованием приведенных выше значений τ_{ns} и τ_c , в интервале значений $X \geq 0.01$ полностью совпадает с экспериментальной кинетической кривой и кривой, рассчитанной по

уравнению (7) для $N = 10$ (см. рис. 4). Однако, как видно из рис. 4, на временах, не превышающих τ_{ns} , уравнение (10) дает физически некорректные значения $X < 0$, что указывает на важную роль слагаемых ряда Σ .

Предложенный в настоящей работе в качестве характеристики степени нестационарности процесса зарождения количественный параметр Z , равный отношению характеристического времени нестационарности в модели Кэщиева к времени кристаллизации по механизму стационарного зарождения и роста, представляется физически корректным. Однако значение Z определяется в результате подгонки расчетных и экспериментальных данных, что осложняет процедуру его оценки необходимостью учета достаточно большого числа членов ряда Σ_N в уравнении (7). С другой стороны, степень нестационарности процесса зарождения качественно характеризуется показателем Авраами n в уравнении (12), точнее превышением его значения относительно 4, для процесса с $J = \text{const}$. В отличие от параметра Z значение n для конкретной кинетической кривой определяется достаточно просто. Как отмечалось ранее, максимальные значения n , приведенные к настоящему времени в литературе, не превышают 11 [18]. Установленное в данной работе для процесса кристаллизации стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ при 619 К значение показателя Авраами составляет 6.63 (см. рис. 4). С этой точки зрения степень нестационарности скорости зарождения носит «умеренный» характер, а расчеты для этого случая показали, что увеличение числа членов ряда Σ_N в уравнении (7) выше 2 практически не влияет на зависимость $X_{\text{ext}}(t)$.

Очевидно, что между параметрами n и Z должна существовать пропорциональная (вероятнее всего, нелинейная) связь, установление которой позволит изначально ограничить число членов ряда Σ_N , что упростит процесс подгонки экспериментальных кинетических кривых в рамках уравнения (7) и оценки характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Одним из путей решения этой задачи является использование разработанной нами модели для количественного анализа экспериментальных кинетических кривых кристаллизации стекол с различными значениями показателя Авраами и сопоставление значений параметров n и Z .

В заключение отметим, что рассмотренный в данной работе механизм процесса кристаллизации с постоянной скоростью роста широко распространен, поэтому разработанный метод анализа кинетических кривых применим для большого числа металлических стекол. Более того, для стекол с экспериментально измеренными значениями скорости роста U значения τ_c , получаемые в результате подгонки, дают значения J_{st} (уравнение (11)), что в сочетании с τ_{ns} позволяет рассчитать изменения скорости зарождения в процессе кристаллизации и, следовательно, плотность зерен в закристаллизованных образцах.

4. Выводы

1. На основе интегральной формы уравнения Колмогорова в аналитической форме получено уравнение кинетики кристаллизации стекол с постоянной скоростью роста, которое описывает нестационарный характер процесса зарождения по

модели Кэшиева и содержит два неизвестных параметра – характеристические времена нестационарности и кристаллизации.

2. Анализ полученного кинетического уравнения показал, что число входящего в него членов знакопередающегося ряда, которые необходимо учитывать для обеспечения заданной точности, снижается с уменьшением введенного в работе параметра – степени нестационарности, равной отношению времен нестационарности и кристаллизации.

3. Сопоставление расчетных данных с экспериментально измеренной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ при 619 К показало, что при значениях времен нестационарности и кристаллизации, равных 4794 и 5652 с соответственно, достигается полное совпадение расчетной и экспериментальной кривых.

4. Обсуждена необходимость установления связи между параметром Z и используемым для этой цели в литературе показателем Авраами, что позволит существенно упростить процедуру определения характеристических времен, что, в свою очередь, откроет возможности для количественной оценки других параметров процесса кристаллизации стекол.

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. K.F. Kelton, Solid State Physics: Advances in Research and Applications **45**, 75 (1991).
4. D. Kashchiev, Surface Sci. **14**, 209 (1969).
5. P.F. James, Phys. Chem. Glasses **15**, 95 (1974).
6. C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen, Acta Metallurg. **31**, 1883 (1983).
7. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
8. Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue, Appl. Phys. Lett. **79**, 743 (2001).
9. J.H. Perepezko, R.J. Hebert, G. Wilde, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 171 (2004).
10. В.И. Ткач, В.В. Попов, С.Г. Рассолов, Металлофиз. новейш. технол. **31**, 1271 (2009).
11. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
12. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
13. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
14. В.З. Беленький, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, Наука, Москва (1980).
15. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, Высшие трансцендентные функции. Т.1, Наука, Москва (1973).
16. D.G. Morris, Acta Metallurg. **29**, 1213 (1981).
17. A.K. Gangopadhyay, T.K. Croat, K.F. Kelton, Acta Mater. **48**, 4797 (2000).
18. E. Coleman, Mater. Sci. Eng. **23**, 161 (1976).

S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, T.V. Tsvetkov

ANALYSIS OF THE TRANSIENT BEHAVIOR OF THE NUCLEATION PROCESS IN METALLIC GLASSES UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

The aim of the paper is development of a theoretical model of metallic glasses crystallization occurring by transient nucleation. For this purpose, within the Kolmogorov's model of crystallization kinetics, the analytical kinetic equation of crystallization with constant growth rate accounting the nucleation rate changes according to the Kashchiev's model has been derived. By the fitting procedure, full compliance between the experimental kinetic curve of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass crystallization at 619 K and the calculated one has been achieved and the values of the transient and crystallization times have been estimated which are adjustable parameters of the model. The ratio of these times is suggested to be a measure of the degree of transient nucleation and a comparison of this parameter with the Avrami value widely used in metallic glasses kinetics analysis has been performed.

Keywords: metallic glasses, transient nucleation, kinetic equation, experiment, fitting, transient behavior degree

Fig. 1. Time dependence of the reduced extended volume X_{ext}/Z^4 calculated for $N = 10$ (dashed line) and $N = 2$ (solid line)

Fig. 2. Evolution of dimensionless time $\theta_{0,1}$ (solid line) and $\theta_{0,9}$ (dashed line) vs the parameter of transiency Z , with the part of crystallized volume equal to 0.1 and 0.9, respectively

Fig. 3. Kinetic curves of crystallization of the metal glass $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ at the temperature of 619 K: dots – experiment, solid line – calculation by (7) with account of 10 terms of the series Σ , dashed line – calculation by (10) ($N = 2$)

Fig. 4. Curves $X(t)$ presented in Fig. 3 that are calculated in Avrami's coordinates within the range of 0.1–0.9: dots – experiment, solid line – calculation by (7), dashed line – linear approximation of the experimental curve with a slope of $n = 6.63 \pm 0.13$

Fig. 5. Comparison of the extended volume $-\ln[1 - X(t)]$ of the experimental kinetic curve $X(t)$ (dots) and X_{ext} calculated by (7) with account of 10 terms of the series at $\tau_{\text{ns}} = 4794$ s and $\tau_c = 5652$ s with a mean square deviation of $2.74 \cdot 10^{-4}$ (solid line)