Физика низких температур, 1995, т. 21, № 5, с. 565–575 УДК 538.911

Кинетика затвердевания переохлажденной жидкости при конкурентном образовании нескольких твердотельных фаз

Н. В. Алексеечкин, А. С. Бакай, Н. П. Лазарев

Национальный научный центр. Харьковский физико-технический институт, Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

Статья поступила в редакцию 12 декабря 1994 г.

Процесс затвердевания охлаждаемой с постоянной скоростью жидкости рассмотрен с учетом конкурентного образования и роста кристаллических и некристаллических зародышей. Использованы результаты описания кинетики зарождения и роста некристаллических зародышей (кластеров) и обобщенное на случай конкурентного двухкомпонентного фазового превращения уравнение Колмогорова. В результате численного интегрирования кинетических уравнений установлена зависимость структуры твердого тела от скорости охлаждения. Исследованы функции распределения кристаллитов и кластеров по размерам при различных скоростях охлаждения и определены условия, при которых формируются поликристаллические, аморфно-кристаллические и поликластерные аморфные твердые тела. Выяснено влияние кластеризации жидкости на скорость кристаллизации.

Процес затвердіння охолоджуемої з постійною швидкістю рідини розглядається з урахуванням конкурентного утворення і росту кристалічних і некристалічних зародків. Використовано результати опису кінетики зародження і росту некристалічних зародків (кластерів) і узагальнене на випадок конкурентного двохкомпонентного фазового перетворення рівняння Колмогорова. У результаті чисельного інтегрування кінетичних рівнянь встановлено залежність структури твердого тіла від швидкості охолодження. Досліджено функції розподілу кристалітів і кластерів за розмірами при різних швидкостях охолодження і визначено умови, при яких формуються полікристалічні, аморфно-кристалічні та полікластерні аморфні тверді тіла. З'ясовано вплив кластерізації рідини на швидкість кристалізації.

1. Введение

Превращение жидкости в твердое тело при постоянной температуре T несколько ниже температуры плавления T_m является фазовым переходом первого рода. Кинетика затвердевания в этом случае описывается на основе теории зародышеобразования [1–4] и теории эволюции объемной доли новой фазы [5,6]. При быстром охлаждении, таком, что за время охлаждения не успевают зародиться и заметно вырасти кристаллы, жидкость может пребывать в переохлажденном состоянии до довольно низких температур, а при затвердевании превратиться в аморфно-кристаллическое или аморфное твердое тело. Именно микроскопическая кинетика стеклования переохлажденной жидкости до последнего времени не находила описания, хотя на качественном уровне широко обсуждались различные сценарии стеклования и микроскопическая природа склонности жидкостей к стеклованию. К настоящему времени развито два подхода в теории стеклования.

В традиционном подходе при описании затвердевания рассматривается только процесс кристаллизации охлаждаемой жидкости в рамках модифицированных (с учетом непостоянства температуры) теорий Фольмера—Зельдовича и Колмогорова [7,8]. В этом подходе температура стеклования T_g является свободным параметром теории и находится зависимость доли закристаллизовавшегося вещества X от скорости охлаждения $q = dT/dt$. Подразумевается, что долю $(1 - X)$ составляет замороженная жидкость (стекло). При таком подходе оценивается снизу скорость охлаждения, необходимая для стеклования жидкости. Для этого находят то значение $q = q_c$, при котором $X(q) = X_c \approx 10^{-6}$. Заметим, что величина q_c весьма слабо (логарифмически) зависит от произвольно выбранного параметра X_c.

Основная идея другого подхода в теории стеклования заключается в том, что наряду с кристаллизацией в жидкости происходит образование некристаллических твердотельных зародышей (кластеров), которые играют существенную роль в процессе затвердевания. Преобладание кластеризации над кристаллизацией и приводит к образованию некристаллического твердого тела. Неоднократно указывалось на то, что образование некристаллических зародышей в жидкости замедляет кристаллизацию и способствует стеклованию [9,10], однако основа последовательного кинетического описания этого процесса заложена в работах [10–12], в которых описана свободная энергия кластеров, получены кинетические уравнения для функции распределения их по размерам и найдена скорость зарождения растущих кластеров при постоянной температуре.

Эти результаты позволяют выяснить роль термодинамических и структурных характеристик кластеров в процессе стеклования и найти область температур, в которой превращение жидкости в некристаллическое твердое тело преобладает над кристаллизацией. Кроме того, основываясь на упомянутых результатах, можно рассмотреть конкурентное зарождение и рост кристаллических и некристаллических зародышей в нестационарных условиях при охлаждении жидкости. Для этого, наряду с вычислением скоростей зарождения и роста кристаллитов и кластеров, необходимо также привлечь уравнение Колмогорова, обобщенное на случай фазового превращения с образованием нескольких твердотельных фаз. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

В разд. 2 рассмотрен процесс фазового превращения с образованием нескольких новых фаз и получено приближенное решение этой задачи. Представляют интерес функции распределения кристаллов и кластеров по размерам в твердом теле и их зависимость от скорости охлаждения твердеющей жидкости. Рассмотрению этого вопроса посвящен разд. 3. Затем в квазистационарном приближении проведено численное интегрирование уравнений для объемных долей кристаллической и некристаллической фаз при различных скоростях охлаждения и установлена зависимость объемных долей от q. Показано, что в результате такого процесса затвердевания образуется либо поликристалл, либо поликластер, либо гетерофазное твердое тело.

2. Эволюция объемных долей нескольких конкурирующих фаз

В известных подходах Колмогорова и Мейла—Джонсона [5,6] предполагаются известными скорость зарождения $I(t)$ и скорость роста $u(t)$ (t — время) зародышей новой фазы, которые появляются случайным образом в объеме исходной фазы с нулевыми размерами и растут независимо друг от друга. Границы применимости этих подходов хорошо известны [5,6,13], однако в такой постановке задача о временной зависимости объемной доли новой фазы $X(t)$ оказывается точно решаемой:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I(\tau)V(t,\tau)\,d\tau\right) , \qquad (1)$$

где

$$V(t,\tau) = \frac{4\pi}{3}\left(\int_\tau^t u(t')dt'\right)^3$$

— объем зародыша, появившегося в момент времени τ и растущего без столкновений с другими зародышами.

Выражение (1) является решением дифференциального уравнения

$$dX(t)/dt = (1 - X(t))\,dY(t)/dt ,$$

$$X(0) = 0 , \qquad (2)$$

где

$$Y(t) = \int_0^t I(\tau)V(t,\tau)\,d\tau$$

— объемная доля свободно растущих зародышей. Это уравнение можно обобщить на случай одновременного образования нескольких новых фаз.

Если скорости роста зародышей новых фаз одинаковы: $u_k = u(t)$ ($k = 1, 2, ..., n$), то методом Мейла—Джонсона получаем точную систему уравнений:

$$dX_k(t)/dt = (1 - X(t))\,dY_k(t)/dt ,$$

$$X_k(0) = X_k^e ; \quad k = 1, 2, ..., n , \qquad (3)$$

$$Y_k(t) = \int_0^t I_k(\tau)V(t,\tau)\,d\tau ,$$

$$V(t,\tau) = \frac{4\pi}{3}R^3(t,\tau) ;$$

$$R(t,\tau) = R_0(\tau) + \int_\tau^t u(t')\,dt' .$$

Здесь $X(t) = \sum_{k=1}^{n} X_k(t)$ — полная объемная доля новых фаз. В отличие от [5,6], здесь принято во внимание то, что рост зародышей начинается по достижении критического размера R_0. Кроме того, мы учли вклад гетерофазных флуктуаций (докритических зародышей) $X_k^e = \int_0^{R_0} f_k^e(V)\,dV$ в объемную долю новых фаз ($f_k^e(V)$ — функция распределения равновесных докритических зародышей k-типа). Обычно этот вклад пренебрежимо мал и не учитывается, однако в интересующем нас случае затвердевания переохлажденной жидкости он может оказаться заметным.

Решение системы (3) имеет следующий вид:

$$X_k(t) = X_k^e + \int_0^t (dY_k(\tau)/d\tau) \exp\left(-\sum_{k=1}^{n} Y_k(\tau)\right) d\tau \ . \tag{4}$$

Это же выражение нетрудно получить и методом Колмогорова.

Если скорости роста зародышей u_k различны, то система уравнений эволюции объемных долей $X_k(t)$ существенно усложняется. Даже грубый учет невозможности прорастания быстрых мнимых зародышей в реальную область приводит к весьма громоздкой системе интегро-дифференциальных уравнений, точность которой трудно оценить. С другой стороны, как видно из (1) и (4), объемные доли $X_k(t)$ интегральным образом зависят от скоростей роста u_k, кроме того, характерное время фазового превращения в основном определяется начальной стадией, когда взаимное влияние зародышей мало и уравнения (3) хорошо описывают процесс. Поэтому можно воспользоваться соотношениями (4) как приближенными, понимая, что они дают несколько завышенный вклад быстро растущих фаз в объемную долю. Из (4) находим суммарную объемную долю новых фаз:

$$X(t) = X^e(t) + 1 - \exp\left(-\sum_{k=1}^{n} \int_0^t I_k(\tau) V_k(t, \tau)\, d\tau\right) . \tag{5}$$

3. Распределение кристаллов и кластеров по размерам

Наряду с объемными долями образующихся фаз существенный интерес представляет также функция раcпределения зародышей по размерам.

Пока суммарная объемная доля зародышей новых фаз мала ($X(t) << 1$), функция распределения зародышей по объемам очевидным образом связана с функцией распределения по возрастам:

$$\int_0^{V_i} f_i(V', t) dV' = A_i(t) \int_{\tau(V_i)}^{t} I_i(t')\, dt' \ , \tag{6}$$

где $f_i(V, t)$ — функция распределения i-й фазы по объемам в момент времени t; $I_i(t)$ — скорость зарождения i-й фазы; $A_i(t)$ — нормировочные множители; $\tau(V_i)$ определяются соотношением

$$V_i(t, \tau) = \frac{4\pi}{3} R_i^3(t, \tau) \ ;$$
$$R_i(t, \tau) = R_{i0}(\tau) + \int_\tau^t u_i(t')\, dt' \ , \tag{7}$$

где $R_{0i}(\tau)$ — критический радиус зародыша.

Из (6) имеем

$$f_i(V, t) = -A_i(t) I_i(\tau(V))/(\partial V/\partial\tau) \ . \tag{8}$$

Когда объемная доля $X(t)$ не мала, соотношения (8) теряют силу из-за столкновений между зародышами. В этом случае реальную функцию распределения по размерам также можно аппроксимировать функцией распределения по возрасту зародышей [6,13], если ввести понятие «эффективного» объема зародыша $\overline{V}(t, \tau)$ (черта означает усреднение по ансамблю зародышей, появившихся в момент времени τ).

По аналогии с (6) и (8) функция распределения по «эффективным» размерам имеет вид

$$f_i(\overline{V}_i, t) = -A_i(t) q(\tau) I_i(\tau(\overline{V}_i))/(\partial \overline{V}_i(t, \tau)/\partial\tau) \ , \tag{9}$$

где множитель $q(\tau) = 1 - X(\tau)$ учитывает исчерпание объема, в котором возможно зарождение новой фазы.

Величину $\overline{V}_i(t, \tau)$ определяем как отношение объемной доли зародышей, появившихся в интервале $[\tau, \tau + \delta\tau]$, к их числу:

$$\overline{V}_i(t, \tau) = \delta X_i(t, \tau)/\delta N_i(\tau) \ , \tag{10}$$

где число зародышей есть

$$\delta N_i(\tau) = q(\tau) I_i(\tau) \delta\tau \ , \tag{11}$$

а для объемной доли $\delta X_i(t, \tau)$ справедливо уравнение типа Мейла—Джонсона:

$$\partial(\delta X_i(\tau, \tau))/\partial t = q(t)\partial(\delta Y_i(t, \tau))/\partial t \ ,$$
$$\delta Y_i(t, \tau) = I_i(\tau)\delta\tau V_i(t, \tau) \tag{12}$$

с начальным условием

$$\delta X_i(t, \tau) = q(\tau) I_i(\tau) \delta\tau V_{i0}(\tau) \ ,$$

где $V_i(t, \tau)$ — объем свободно растущего зародыша (7); $V_{i0}(\tau)$ — критический объем зародыша i-го типа.

Подставляя в (10) решение уравнения (12) и величину $\delta N_i(\tau)$, определяемую соотношением (11), находим

$$\overline{V}_i(t,\tau) = V_{i0}(\tau) + \frac{1}{q(\tau)} \int_{\tau}^{t} q(t') \frac{\partial V_i(t',\tau)}{\partial t'} dt' \ . \quad (13)$$

Видно, что $\overline{V}_i(t,\tau)$ является монотонной функцией τ и существует взаимно-однозначное соответствие между $\overline{V}_i(t,\tau)$ и моментом зарождения τ. Таким образом, соотношения (9), (7) и (13) являются решением задачи о распределении зародышей новых фаз по размерам в произвольный момент времени t. Функции распределения по линейным размерам (радиусам) связаны с соответствующими функциями распределения по объемам очевидным соотношением

$$f_i^{(R)}(\overline{R}) = 4\pi \overline{R}^2 f_i^{(V)}(\overline{V}) \ . \quad (14)$$

В заключение этого раздела отметим, что нормировочные множители $A_i(t)$ обычно выбирают из условия нормировки функций распределения $f_i(\overline{V}_i, t)$ на единицу. Однако иногда удобно положить $A_i(t) = 1$, тогда функции $\overline{V}_i f_i(\overline{V}_i, t)$ будут нормированы на объемную долю i-й фазы:

$$X_i(t) = \int_0^{\infty} \overline{V}_i f_i(\overline{V}_i, t)\, d\overline{V}_i \ . \quad (15)$$

4. Скорости зарождения кристаллических и некристаллических зародышей

Определим входящие в выражения (4), (5) и (9), (13) скорости зарождения и роста выделений твердотельных фаз. В [12] для скорости зарождения кластеров получено следующее выражение:

$$I(T) = \nu_c^+ Z(n_c) F^0(n_c, T) \ , \quad (16)$$

где ν_c^+ — частота присоединения атомов к кластерам критических размеров n_c, а $Z(n_c)$ — фактор Зельдовича:

$$Z(n_c) = W(n_c) \left\{ -2\pi k_B T / \left[\partial^2 G_{\text{eff}}(n_c) / \partial n^2 \right] \right\}^{-1/2} \ . \quad (17)$$

Здесь $W(n_c)$ — множитель порядка единицы, определяющий меру путей в пространстве структурных состояний, приводящих к образованию закритических кластеров. Величина $G_{\text{eff}}(n)$ отличается от свободной энергии кластера $G(n)$, содержащего n атомов, на слагаемое, пропорциональное ζ_V — конфигурационной энтропии в теле кластера:

$$G_{\text{eff}}(n) = G(n) - n_V \zeta_V T \ , \quad (18)$$

n_V — число атомов в теле кластера.

Последний сомножитель в правой части (16) — равновесная функция распределения

$$F^0(n, T) = N_1 \exp\left[-\Delta G_{\text{eff}}(n)\beta\right] \ , \quad (19)$$

где N_1 — нормировочный множитель, примерно равный числу атомов в единице объема, а ΔG_{eff} — эффективная свободная энергия образования кластера:

$$\Delta G_{\text{eff}}(n) = G_{\text{eff}}(n) - G_l(n) = G_{\text{eff}}(n) - n\mu_l \ . \quad (20)$$

Здесь μ_l — приходящаяся на один атом свободная энергия жидкости.

В эффективной свободной энергии образования кластеров выделим объемный и поверхностный вклады:

$$\Delta G_{\text{eff}}(n) = G(n) - n\mu_l - n_V(n)\zeta_V T =$$

$$= n(\mu_V - \mu_l) + (n - n_V(n))(\mu_S - \mu_V - \zeta_V T) \ , \quad (21)$$

где μ_V, μ_S — приходящаяся на атом свободная энергия в теле и в поверхностном слое кластера соответственно, причем в μ_S, наряду с колебательной $\zeta_{\text{vib},\,S}$, вносит вклад и конфигурационная энтропия ζ_S:

$$\mu_S = \varepsilon_S - \zeta_{\text{vib},\,S} T - \zeta_S T \ , \quad (22)$$

ε_S — средняя энергия связи на атом в поверхностном слое.

Аналогичное (16) выражение описывает и скорость зарождения кристаллитов:

$$\widetilde{I}(T) = \widetilde{\nu}^+(n_c) \widetilde{Z}(\widetilde{n}_c) \widetilde{F}^0(\widetilde{n}_c, T) \ . \quad (23)$$

Входящие в это соотношение величины имеют тот же смысл, что и в (16)–(19), а тильда обозначает, что они относятся к кристаллитам. При этом следует принимать во внимание, что конфигурационная энтропия кристаллита равна нулю, $\zeta_V = \zeta_S = 0$, и, кроме того, в выражении для фактора Зельдовича $\widetilde{Z}(\widetilde{n}_c)$ множитель $\widetilde{W}(\widetilde{n}_C)$ равен единице.

Выражения (16), (23) для скоростей зарождения кристаллитов и кластеров являются достаточно общими. При вычислении обычно прибегают к упрощениям, которые основаны на использовании некоторого эмпирического выражения для энергии образования кристаллического зародыша [16–19] и учете наиболее существенных отличий энергий образования кристаллических и некристаллических зародышей так, как это сделано в [10–12]. Замечая, что при $n \gg 1$ число поверхностных атомов порядка $n^{2/3}$, представим выражение для энергии образования кристаллического зародыша в обычном виде:

$$\Delta\widetilde{G}(n) = n\Delta\widetilde{\mu} + gn^{2/3}a^2\widetilde{\sigma}(T) \ , \qquad (24)$$

где $g = (36\pi)^{1/3}$ — геометрический фактор; a — среднее межатомное расстояние; $\widetilde{\sigma}(T)$ — поверхностная энергия раздела кристалл—жидкость.

Остановим свой выбор на предложенном Томпсоном и Спапеном [16] выражении для $\Delta\widetilde{\mu}(T)$:

$$\Delta\widetilde{\mu}(T) = \widetilde{\mu}_V(T) - \mu_l = \widetilde{H}_m f(t) \ , \qquad (25)$$

где $\widetilde{H}_m$ — теплота плавления кристалла на один атом и

$$f(T) = \frac{2T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)} \ . \qquad (26)$$

Величину $\widetilde{\sigma}$ можно оценить при помощи выражений, подобных предложенным в [12,15] или воспользоваться эмпирическими данными.

В аналогичном (24) выражении для энергии образования кластеров положим

$$\Delta\mu(T) \equiv \mu_V - \mu_l = \widetilde{\mu}_V - \mu_l - \delta\varepsilon \ , \qquad (27)$$

где $\delta\varepsilon$ — разность свободных энергий на атом в кристаллите и кластере, которая примерно равна разности энергий связи, поскольку теплоемкости, а следовательно, и колебательные энтропии кристаллов и стекол обычно отличаются пренебрежимо мало. Кроме того, будем считать, что основное отличие поверхностной энергии кластера и кристаллита обусловлено наличием поверхностной конфигурационной энтропии кластера:

$$\sigma = \widetilde{\sigma} - \zeta_S T \ . \qquad (28)$$

Величину $\delta\varepsilon$ можно оценить по величине теплоты кристаллизации стекол, учитывая, что значительный вклад в свободную энергию стекол вносят межкластерные границы. Величины ζ_V и ζ_S должны быть меньше конфигурационной энтропии жидкости, которая обычно близка к единице. При этом естественно считать, что $\zeta_V \le \zeta_S$. Экспериментальные исследования [20–23] показывают, что для простых металлов конфигурационная энтропия жидкости вблизи температуры плавления приблизительно равна 0,71 k_B . Конфигурационная энтропия «замороженной» ленард-джонсовской жидкости, как следует из численных экспериментов Стиллингера и Вебера [24], оценивается величиной 0,16 k_B .

Приведенные числа дают представление о порядке и соотношениях конфигурационных энтропий металлических жидкостей и стекол.

Критические размеры зародышей n_c и $\widetilde{n}_c$ определяются по положениям максимумов энергий образования:

$$\partial G_{\text{eff}}(n)/\partial n = 0 \quad \text{и} \quad \partial\widetilde{G}(n)/\partial n = 0 \qquad (29)$$

при

$$\partial^2 G_{\text{eff}}(n)/\partial n^2 < 0 \quad \text{и} \quad \partial^2\widetilde{G}(n)/\partial n^2 < 0 \ . \qquad (30)$$

Отсюда следует, что

$$n_c = \frac{32\pi}{3}\left[\frac{a^2(\widetilde{\sigma} - \zeta_S T)}{\Delta\mu(T)}\right]^3 , \ \widetilde{n}_c = \frac{32\pi}{3}\left(\frac{a^2\widetilde{\sigma}}{\Delta\widetilde{\mu}(T)}\right)^3 . \qquad (31)$$

5. Скорости роста зародышей

Для скоростей роста зародышей справедливо известное выражение

$$U(n) = \frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{dn}\frac{dn}{dt} = \frac{1}{g}\,an^{-2/3}(\nu^+(n) - \nu^-(n)) \ , \qquad (32)$$

где ρ — радиус зародыша; $\nu^+(n)$ и $\nu^-(n)$ — частоты присоединения и отрыва атомов. Эти частоты связаны уравнением детального баланса [3]

$$\nu^-(n) = \nu^+(n-1)\frac{F^0(n-1, T)}{F^0(n, T)} \approx$$

$$\approx \nu^+(n)\exp(\beta\,\partial\Delta G_{\text{eff}}/\partial n) \qquad (33)$$

и

$$\widetilde{\nu}^-(n) = \widetilde{\nu}^+(n-1)\frac{\widetilde{F}^0(n-1, T)}{\widetilde{F}^0(n, T)} \approx$$

$$\approx \widetilde{\nu}^+(n)\exp(\beta\,\partial\Delta\widetilde{G}_{\text{eff}}/\partial n) \ . \qquad (34)$$

Частоты присоединения атомов принято представлять либо в аррениусовской форме

$$\nu_A^+(T) = \nu_0 e^{-\Delta g\beta} \ , \qquad (35)$$

где ν_0 — дебаевская частота ($\approx 10^{13}\ \text{c}^{-1}$) и Δg — активационная энергия, примерно равная энергии активации самодиффузии, либо в виде зависимости Фулчера—Фогеля (см. [25]):

$$\nu_{FV} = \frac{4}{3}\nu_0\exp(-\nu_a/\nu_f)\exp(-E_h\beta) \ , \qquad (36)$$

где

$$\frac{\nu_f}{\nu_a} = \left[\exp\left(\frac{\gamma\delta T^m}{T} + \left(1 - \frac{1}{n}\right)\right) - 1\right]^{-1} -$$

$$- \left[\exp\left(\gamma + \left(1 - \frac{1}{n}\right)\right) - 1\right]^{-1} . \qquad (37)$$

Заметим, что определяемые из измерений температурной зависимости вязкости, контролируемой диффузионным перемещением атомов, средние частоты скачков атомов в жидкости, возможно, заметно отличаются от частот присоединения атомов к зародышам. Тем не менее выражениями (35) и (36) можно воспользоваться как эмпирическими. Входящие в них параметры определяются из результатов экспериментальных исследований релаксационных процессов переохлажденных жидкостей.

6. Результаты численного интегрирования кинетических уравнений

При выполнении численного интегрирования кинетических уравнений, описывающих процесс затвердевания в условиях охлаждения

$$T = T_0 - qt ,$$

(T_0 — начальная температура), мы выбрали численные параметры, относящиеся к металлическим сплавам. Именно металлические стекла, по нашему мнению, составляют класс аморфных твердых тел, кинетика формирования которых наименее ясна.

Численные значения параметров, входящих в выражения для разностей свободных энергий расплава и твердотельных фаз, а также для скоростей зарождения и роста, взяты из результатов экспериментальных измерений, прямых или косвенных. Там, где это было невозможно (например, при выборе удельных конфигурационных энтропий кластеров), мы стремились, чтобы, с одной стороны, значения параметров лежали в разумных пределах, а с другой стороны, чтобы результаты численного интегрирования при выбранных значениях давали реалистическую картину. В частности, мы следили за тем, чтобы критическая скорость охлаждения q_c (при $q > q_c$ объемная доля кристаллической фазы пренебрежимо мала), температура стеклования T_g и зависимость отношения объемных долей аморфной и кристаллической фаз от скорости охлаждения соответствовали экспериментально наблюдаемым величинам [26–28].

Мы остановим свой выбор на сплаве $Pd_{82}Si_{18}$, ряд термодинамических и кинетических свойств которого описан, например, в [25]. В этой работе приведены следующие значения параметров T_m = = 1 071 K; $\widetilde{H}_m = 0{,}92RT_m$; $\gamma = 1{,}2$, $\gamma\delta = 0{,}62$; n = = 10,9. Измеренная теплота кристаллизации стекла $Pd_{82}Si_{18}$ составляет 3,5 кДж/моль, а его теплота плавления $\widetilde{H}_m$ = 8,2 кДж/моль. Следует иметь в виду, что стекло обладает высокой плотностью кластерных границ, так что примерно каждый сотый атом принадлежит граничному слою, где энергия связи на атом на 0,1–0,2 эВ меньше, чем в теле кластера [29]. Поэтому приходящаяся на структурные дефекты теплота кристаллизации может составлять 1,5–2,5 кДж/моль. Следовательно, $\mu_V - \widetilde{\mu}_V = \delta\varepsilon = (0{,}11 - 0{,}22)\widetilde{H}_m$. При проведении численных расчетов полагалось $\delta\varepsilon = 0{,}17\widetilde{H}_m$. Для конфигурационной энтропии тела кластера ζ_V выбрано значение 0,05, что ниже, чем найденное в численном эксперименте [24] значение конфигурационной энтропии для ленард-джонсовского стекла. Мы считаем, что в локально регулярных структурах ζ_V, вероятнее всего, ниже, чем в случайных плотных упаковках шаров. Значение поверхностной конфигурационной энтропии ζ_S положено равным 0,3. Это значение лежит посредине между ζ_V и значением для конфигурационной энтропии расплавов простых металлов $\zeta_l \approx 0{,}7k_B$ [20–23]. Заметим, что возможны одновременные изменения параметров $\delta\varepsilon$, ζ_V и ζ_S такие, что результаты численного счета меняются весьма слабо. Поэтому отыскание более точных значений этих величин по имеющимся экспериментальным данным не представляется возможным.

Значение энергии поверхности раздела кристалл—жидкость $\widetilde{\sigma}$ выбрано равным $0{,}43\,\widetilde{H}_m$, что согласуется с оценками, полученными из предложенных в [15] соотношений. На рис. 1 показаны температурные зависимости разностей объемных свободных энергий жидкость—кластер и жидкость—кристалл в тех температурных интервалах, где эти разности положительны. Именно в этих температурных областях происходит зарож-

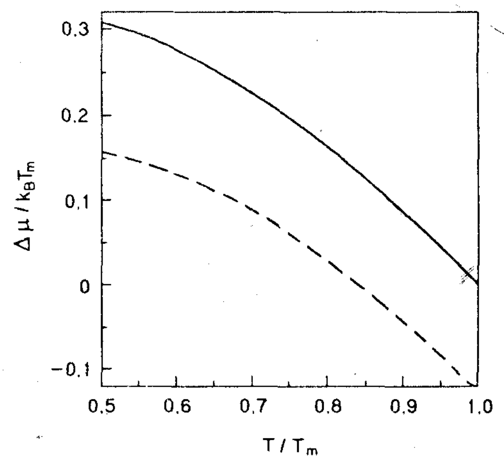

Рис. 1. Разности объемных свободных энергий на атом кристалл—жидкость (сплошная линия) и кластер—жидкость (пунктирная линия).

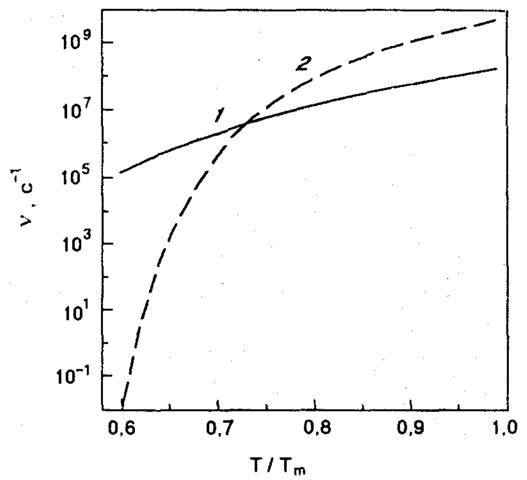

Рис. 2. Частоты присоединения атомов жидкости к зародышам: зависимости Аррениуса $\nu_A(T)$ (*1*) и Фогеля—Фулчера $\nu_{FV}(T)$ (*2*).

дение и рост твердотельных фаз. Эти величины вычислены при помощи соотношений (25)–(27) при указанных выше параметрах.

Скорости зарождения и роста вычислялись как при аррениусовской, $\nu_A(T)$ (35), так и при фогель-фулчеровской, $\nu_{FV}(T)$ (36), частотах присоединения атомов к зародышам. Температурные зависимости ν_A и ν_{FV} представлены на рис. 2. Как видно, $\nu_{FV}(T)$ быстро уменьшается при приближении к T_0 и при $T \leq 0{,}65T_m$ достигает неразумно низких значений, которые ниже частот перемещения вакансий в кристаллах. Поэтому в этой температурной области результатам расчетов с использованием $\nu_{FV}(T)$ не следует придавать большое значение.

Скорости зарождения и роста кристаллов и кластеров представлены на рис. 3. Как видно, при $T < 0{,}75\,T_m$ скорость зарождения кластеров существенно превосходит скорость зарождения кристаллов. Следовательно, по достижении этой температурной области процесс кристаллизации подавлен.

Из соотношений (3)–(5) следует, что характерное время превращения жидкости в какую-либо из фаз пропорционально $(IU^3)^{-1/4}$. Температурные

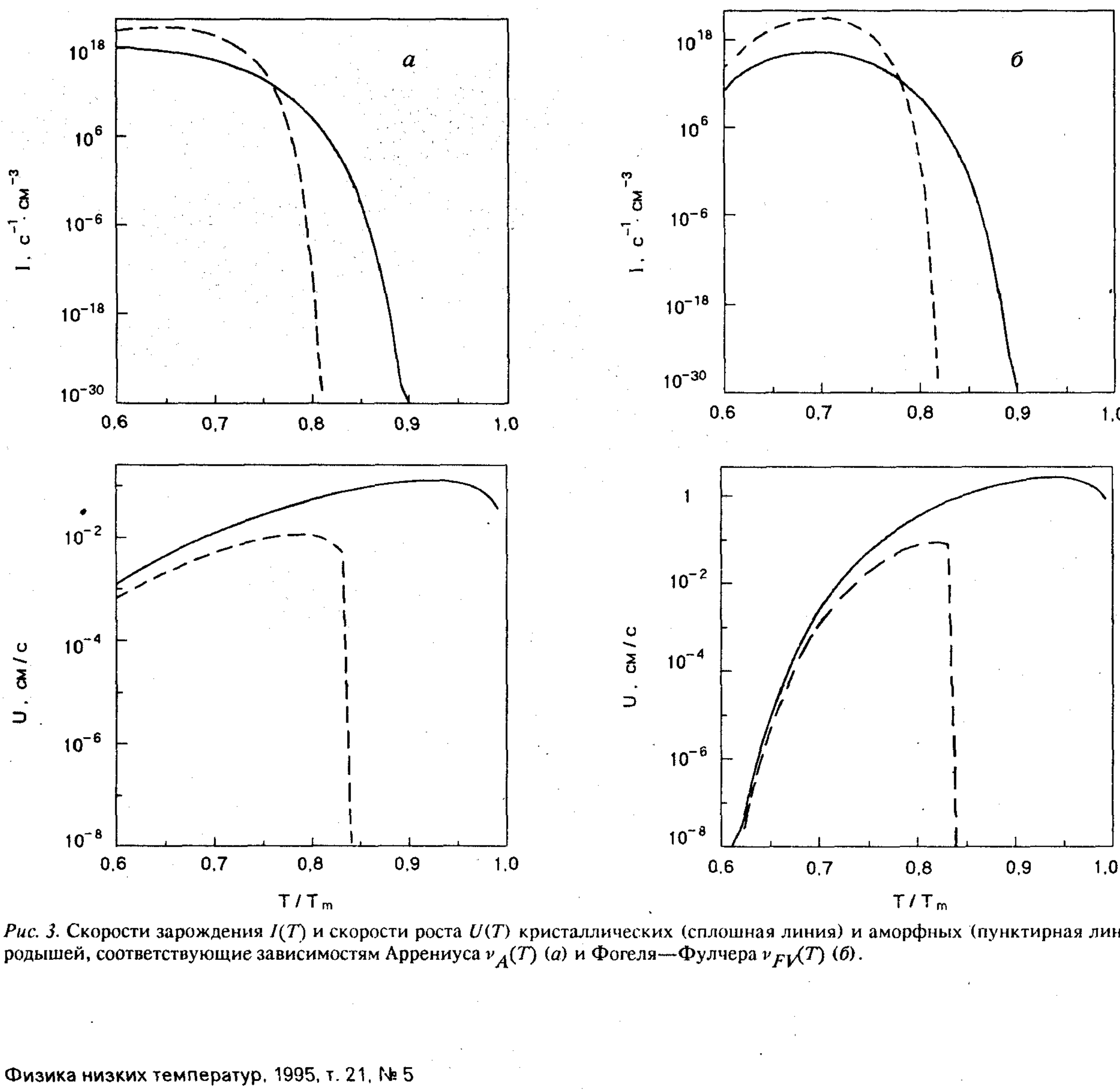

Рис. 3. Скорости зарождения $I(T)$ и скорости роста $U(T)$ кристаллических (сплошная линия) и аморфных (пунктирная линия) зародышей, соответствующие зависимостям Аррениуса $\nu_A(T)$ (*а*) и Фогеля—Фулчера $\nu_{FV}(T)$ (*б*).

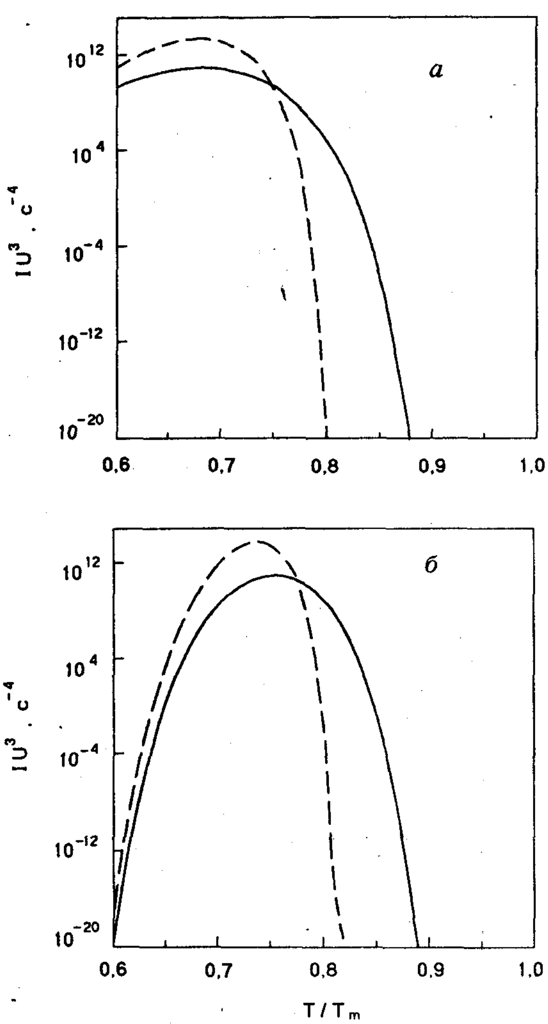

Рис. 4. Температурная зависимость IU^3, соответствующая $\nu_A(T)$ (*а*) и $\nu_{FV}(T)$ (*б*); сплошная линия — кристаллические зародыши; пунктирная линия — аморфные зародыши.

зависимости величин IU^3 для кристаллов и кластеров при различных законах присоединения атомов к зародышам показаны на рис. 4. Как видно, при $T \le 0{,}75T_m$ скорость превращения жидкости в некристаллическую фазу является преобладающей.

На рис. 5 представлены зависимости объемных долей кристаллической и некристаллической фаз от скорости охлаждения ($Y(q)$ и $X(q)$ соответственно). Как видно, $X(q)$ быстро нарастает с ростом q при $q > 2\cdot 10^4$ K/c, и при $q \ge 5\cdot 10^4$ K/c $\equiv q_c$ объемная доля кристаллической фазы исчезающе мала, хотя $X(q)$ не достигает единицы и быстро убывает с ростом q при $q > 10^5$ K/c (кривая *2*). Это означает, что часть жидкости не успевает превратиться в кластеры закритических размеров, однако значительная доля жидкости может пребывать в виде кластеров докритических размеров, представляющих гетерофазные флуктуации. За этой долей вещества здесь не следили, очевидно, она возрастает

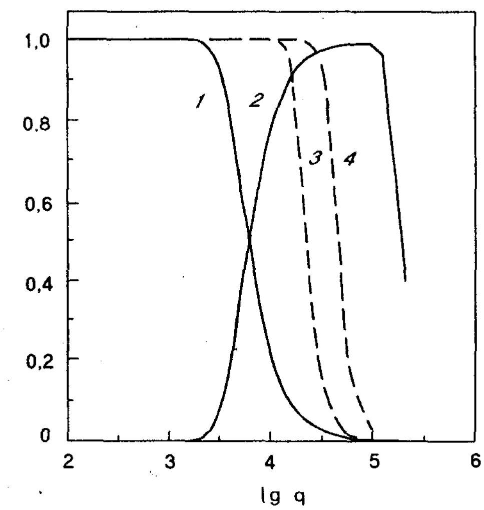

Рис. 5. Зависимости объемных долей твердотельных фаз X и Y от скорости охлаждения q: $X(q)$ и $Y(q)$ при конкурентном зародышеобразовании кристаллов (*1*) и кластеров (*2*) и $\nu = \nu_A$; $Y(q)$ в пренебрежении конкурентной кластеризацией при $\nu = \nu_{FV}$ (*3*) и $\nu = \nu_A$ (*4*).

по мере роста скорости охлаждения при $q > 10^5$ K/c.

Заметим, что эмпирический закон Фулчера—Фогеля для температурной зависимости вязкости (и среднего коэффициента диффузии) установлен при изучении вязкости переохлажденных жидкостей. Образование кластеров приводит к блокированию течения и существенно влияет на вязкость [9]. Следует ожидать, что закон Фулчера—Фогеля справедлив именно для кластеризованных жидкостей и поэтому выбор температурной зависимости частоты присоединения атомов в форме (38) должен в какой-то мере приводить к учету влияния кластеризации на кристаллизацию жидкости. Из рис. 5 (кривая *3*) вид-

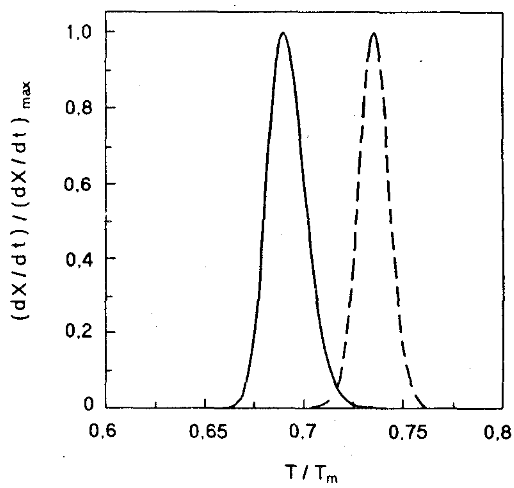

Рис. 6. Скорость перехода в некристаллическую фазу для зависимостей Аррениуса $\nu_A(T)$ (сплошная линия) и Фогеля—Фулчера $\nu_{FV}(T)$ (пунктирная линия); скорость охлаждения $q = q_c = 5\cdot 10^4$ K/c.

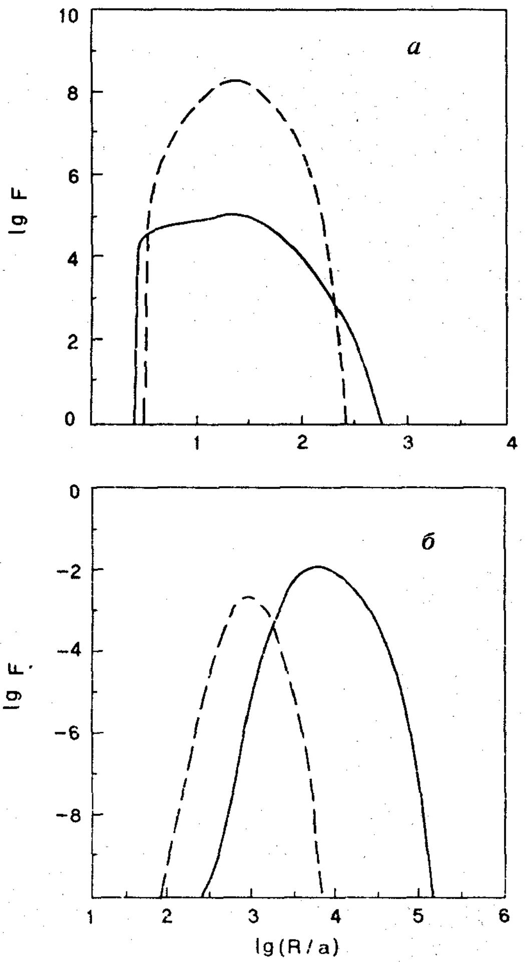

Рис. 7. Функции распределения кристаллитов (сплошная линия) и кластеров (пунктирная линия) по размерам: при скорости охлаждения $q = 1{,}2\cdot10^5$ К/с $> q_c$ (*а*) и при $q = 10^3$ К/с $< q_c$ (*б*) ($q_c = 5\cdot10^4$ К/с).

но, что при $\nu^+ = \nu^+_{FV}$ кристаллизация действительно подавляется по сравнению со случаем $\nu^+ = \nu^+_A$. Вместе с тем из сравнения зависимостей $Y(q)$ при $\nu^+ = \nu^+_A$, $I \neq 0$ и при $\nu^+ = \nu^+_{FV}$, $I = 0$ видно, что кластеризация жидкости приводит к более существенному подавлению кристаллизации за счет исключения объема кристаллизации. Поэтому использование только $\nu(T) = \nu^+_{FV}(T)$ при описании кристаллизации без рассмотрения конкурентного кластерообразования, по-видимому, не является достаточным.

Сравнение кинетики затвердевания при аррениусовской и фулчер-фогелевской формах температурной зависимости частот присоединения удобно провести, используя температурные зависимости скоростей превращения жидкости в некристаллическую фазу dX/dt для того и другого случаев (рис. 6). Как видно, при аррениусовской зависимости $\nu_A(T)$ процесс кластеризации оказывается более медленным и сдвигается в область более низких температур.

Распределение кристаллов и кластеров по размерам, как видно из рис. 7, существенно зависит от скорости охлаждения. Вид функций распределения также показывает, что при скоростях охлаждения, бóльших критической, $q > q_c$, основная доля вещества находится в некристаллической фазе, при $q < q_c$ — в кристаллической либо доли обеих фаз одного порядка (смешанное аморфно-кристаллическое состояние). Максимумы функций распределения для обоих типов зародышей находятся в области малых радиусов. При увеличении скорости охлаждения они быстро смещаются в сторону меньших размеров и возрастают по величине. При этом возрастает и доля вещества, содержащегося в кластерах (при $q > q_c$) малых размеров. Средний размер зародыша уменьшается с ростом скорости охлаждения. Например, средний размер кластера $\bar{R}$ при $q = q_c = 5\cdot10^4$ К/с равен $75a$, а при $q = 10^5$ К/с $\bar{R} \approx 45a$.

Найденные линейные размеры кластеров примерно равны измеренным в ионно-полевом микроскопе для других металлических стекол [10,29,30], а также соответствуют размерам микронеоднородностей, обнаруженных при помощи просвечивающей электронной микроскопии в стекле $Pd_{82}Si_{18}$ [31].

7. Обсуждение

Основным в предложенном подходе описания процесса затвердевания и, в частности, стеклования охлаждаемой жидкости является рассмотрение конкурентного зарождения и роста некристаллических твердотельных кластеров. Оказывается, что при различных численных значениях набора параметров, определяющих кинетику затвердевания (разность химических потенциалов кристаллической и некристаллической фаз, значения конфигурационных энтропий, активационных энергий и т.д.), удается получить реалистическую картину образования гетероструктурных конденсатов.

Существенно, что, наряду с объемными долями кристаллической и некристаллической фаз, можно найти также распределение кристаллов и кластеров по размерам при различных скоростях охлаждения. Видно, что структура поликластера и, в частности, средний размер кластера существенно зависят от скорости охлаждения. Экспериментально обнаруженная поликластерная структура ряда металлических стекол [29,30] и в квазикристаллах [32] (см. также [10]) показывают, что образование по крайней мере некоторых металлических стекол происходит путем роста твердотельных кластеров из расплава.

Заметим, что рост кластеров происходит не только путем присоединения отдельных атомов (только этот случай и рассмотрен в настоящей статье), но и в результате присоединения других кластеров или коагуляции кластеров докритических размеров. Упомянутые механизмы роста кластеров особенно существенны при больших переохлаждениях, когда объемная доля кластеров докритических размеров сравнительно велика. При увеличении скорости закалки, когда время роста кластеров (равно как и кристаллов) из расплава уменьшается, именно коагуляция мелких кластеров должна играть основную роль в образовании стекла. Эти процессы подлежат исследованию.

Экспериментально обнаруживаемое уменьшение плотности стекол с увеличением скорости охлаждения расплава принято объяснять как результат закалки свободного объема. Это объяснение всегда является правильным, поскольку означает только то, что приходящийся на атом средний объем увеличивается с ростом скорости охлаждения. При этом свободный объем может представлять собой полости произвольного размера, либо составлять части полиэдров Вороного, т.е. проявляться как среднее увеличение занимаемых атомами полостей. В поликластерных структурах свободный объем существует в виде регулярных вакансий в телах кластеров либо в виде частичных и полных вакансий на межкластерных и внутрикластерных границах. Уменьшение среднего размера кластеров приводит к понижению плотности стекла, причем уменьшение плотности стекла за счет роста плотности границ обратно пропорционально среднему размеру кластеров. Как видно, с увеличением скорости закалки измельчаются кластеры, растет плотность границ и, следовательно, уменьшается средняя плотность стекла. Поскольку увеличение удельного объема стекла пропорционально плотности границ, относительное уменьшение плотности стекла пропорционально $a/\overline{R}(q)$, где $\overline{R}(q)$ — средний размер кластера. Приведенными численными расчетами можно воспользоваться для определения $\overline{R}(q)$ путем сравнения с экспериментальными данными по зависимости плотности стекла от скорости закалки.

Для выяснения деталей кинетики затвердевания желательно тщательное изучение термодинамики процесса затвердевания и наноструктуры (структуры на масштабах порядка нанометра) аморфно-кристаллических и аморфных твердых тел, образованных при различных скоростях охлаждения.

Работа выполнена при частичной поддержке фондом фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий.

1. M. Volmer and A. Weder, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1925); М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы*, Наука, Москва (1986).
2. P. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.* (5) **24**, 719 (1935).
3. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
4. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва (1945).
5. А. Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР, Сер. матем.*, Москва (1937), вып. 3, с. 355.
6. W. A. Johnson and R. Mehl, *Trans. AIME* **135**, 416 (1939).
7. Г. А. Дэвис, *Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов, в кн.: Быстрозакаленные металлы*, Мир, Москва (1983).
8. В. П. Набережных, А. И. Лимановский, В. И. Ткач, Л. В. Кукса, В. Ю. Каменева, *ФММ* 66, 169 (1986).
9. A. R. Ubbelode, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford (1965); А. Уббелоде, *Плавление и кристаллическая структура*, Мир, Москва (1969).
10. A. S. Bakai, in: *Glassy Metals III*, H.-J. Güntherodt, and H. Beck (eds.), *Topics Appl. Phys.*, Vol. 72, Springer, Heidelberg (1994), p. 209.
11. А. С. Бакай, *ФНТ* 20, 469 (1994).
12. А. С. Бакай, *ФНТ* 20, 477 (1994).
13. В. З. Беленький, *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации*, Наука, Москва (1980).
14. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, New York (1965); Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Ч. 1, Мир, Москва (1978).
15. F. Spaepen, *Acta Met.* 23, 729 (1975).
16. C. V. Thompson and F. Spaepen, *Acta Met.* **27**, 1855 (1979).
17. J. D. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 29, 1192 (1958).
18. K. S. Dubey and P. Ramachandrarao, *Acta Met.* 32, 91 (1984).
19. A. M. Bratkovski and V. G. Vaks, *Phys. Lett.* **113A**, 429 (1986).
20. С. М. Стишов, *УФН* **114**, вып. 1, 3 (1984).
21. S. M. Stishov, I. N. Makarenko, V. A. Ivanov, and A. M. Nikolaenko, *Phys. Lett.* **45A**, 18 (1973).
22. M. Lasocka, *Phys. Lett.* **51A**, 137 (1982).
23. J. L. Tallon, *Phys. Lett.* 87A, 311 (1975).
24. H. Stillinger and T. Weber, *Phys. Rev.* A23, 2408 (1983).
25. J. Wachter and F. Sommer, *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 890 (1990).
26. A. Diefenbach, F. Gillessen, D. M. Herlach, and G. Dietz, *J. Non-Cryst. Solids* **156–158**, 580 (1993).
27. D. Holland-Moritz, D. M. Herach, and K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1196 (1993).
28. F. Gillessen and D. M. Herlach, *Mater. Sci. Eng.* **A134**, 1220 (1991).
29. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
30. A. S. Bakai, V. B. Kulko, I. M. Mikhailovskij, V. B. Ryabukhin, and O. A. Velikodnaja, *J. Non-Cryst. Solids* (to be published).
31. Y. Hirotsu, M. Uehara, and M. Ueno, *J. Appl. Phys.* **52**, 3081 (1986).
32. A. Melmed and R. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1478 (1986).

Kinetics of supercooled liquid on competitive formation of several solid phases

N. V. Alekseechkin, A. S. Bakai, and N. P. Lazarev

The process of solidification of the liquid quenched with a constant cooling rate is considered allowing for the competitive formation and growth of crystalline and non-crystalline embryos. The results of description of the non-crystalline embryos (clusters) nucleation, the growth kinetics and the Kolmogorov equation generalized for the case the competitive two-component phase transformation are used. The dependence of the solid structure on the cooling rate is found through numerical inegration of the kinetic equations. The crystallites and clausters distributions in sizes are studied at different coling rates, and the conditions of the formation of polycrystalline, amorphous-crystalline and polycluster amorphous solids are defined. The effect of liquid clusterization on the crystallization rate is found.