

УДК 669.018.548.52.001.57

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВАХ

*Дудоров М.В., к.ф.-м.н., докторант кафедры пирометаллургических  
процессов (dudorov\_m@mail.ru)*

*Рощин В.Е., д.т.н., профессор кафедры пирометаллургических  
процессов (roshchinve@susu.ru)*

Южно-Уральский государственный университет  
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

**Аннотация.** Разработана методика прогнозирования закономерностей роста кристаллов из метастабильных расплавов. Методами неравновесной термодинамики описан процесс роста кристалла из многокомпонентного расплава с учетом взаимного влияния тепловых и диффузионных процессов. Применение к построенной системе уравнений нового вариационного подхода позволило получить удобные для практических расчетов выражения скорости роста кристалла из многокомпонентного расплава. Полученная методика позволила провести анализ особенностей роста кристалла при высокой скорости движения фронта кристаллизации, которые приводят к эффекту «захвата примеси» – отклонению от равновесных условий у поверхности раздела фаз. Разработанная математическая модель дает возможность проводить расчеты скорости роста частиц новой фазы и оценивать влияние метастабильных эффектов на отклонение концентраций компонентов у поверхности растущего кристалла от равновесных значений. Таким образом, с использованием полученного метода может быть построена «метастабильная» фазовая диаграмма исследуемой системы. Развиваемый подход применен к расчету роста нанокристаллов  $\alpha$ -Fe(Si) при отжиге аморфного сплава  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ . Результаты расчета сопоставлены с результатами эксперимента по первичной кристаллизации сплава. Показано, что концентрация железа у поверхности растущего кристалла несущественно отклоняется от равновесных значений. С другой стороны, атомы кремния захватываются фронтом кристаллизации, концентрация кремния у поверхности растущего нанокристалла значительно отклоняется от равновесных значений. Расчет показал, что после первичной кристаллизации аморфной фазы, происходящей при температуре 400 – 450 °С, отклонение концентрации кремния от равновесного значения составит около 2 %, при этом равновесное значение концентрации составит около 13,3 %.

**Ключевые слова:** рост кристаллов, неравновесная термодинамика, захват примеси, метастабильные сплавы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-943-949

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов кристаллизации метастабильных сплавов ставит под сомнение традиционные методы моделирования роста зародышей новой фазы. Классическое описание роста кристаллов в качестве допущения предполагает, что поверхность раздела фаз движется относительно медленно, на ней устанавливается локальное равновесие концентрации компонентов. Опытные экспериментальные исследования [1], проведенные для метастабильных систем, показывают недопустимость таких допущений, концентрации компонентов расплава отклоняются от равновесия. В частности, при кристаллизации аморфных металлических сплавов [1 – 12] фронт роста новой фазы движется столь быстро, что захватывает компоненты примеси, концентрация которых отклоняется от равновесной.

Указанное явление проиллюстрировано на рис. 1 [4]. Новая фаза  $\Phi$  растет из исходной фазы  $\Psi$ . На рис. 1 показано изменение концентрации  $c_i$  примесного  $i$ -го компонента в зависимости от удаления  $r$  от поверхности раздела фаз  $F$ . При «равновесном» росте концентрация примесного компонента  $c_i^\Psi$  у поверхности приближа-

ется к равновесной концентрации  $c_i^L$  (сплошная линия на рис. 1). При «метастабильном» росте концентрация примеси у поверхности раздела (штриховая линия на рис. 1) отклоняется от равновесных значений.

Первое описание кинетики «метастабильного» роста кристаллов приведено в работе [2]. В дальнейшем теория получила активное развитие [3, 4]. С одной стороны, развиваются ставшие классическими модели, построенные на основе теории абсолютных скоростей реакции [2, 4, 5]. Вид получаемых этими методами уравнений позволяет сопоставить результаты расчета с экспериментальными данными, а накопленный материал позволяет использовать полученные уравнения для практических расчетов. С другой стороны, предпринимаются попытки прогнозирования морфологии растущих кристаллов, к примеру, методом фазового поля [5 – 10]. Компьютерное моделирование с применением указанного метода позволяет проследить изменение формы поверхности растущего кристалла.

Однако, несмотря на очевидные успехи последних теоретических исследований, применение распространенных методов неравновесной термодинамики к описанию метастабильных (нелинейных) процессов на

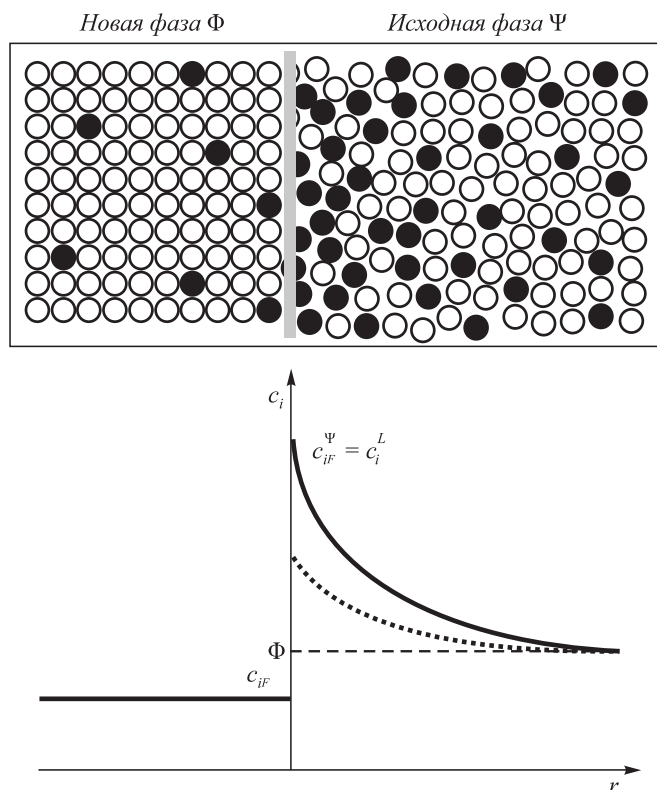


Рис. 1. Распределение концентрации примеси  $c_i$  вблизи поверхности  $F$  раздела фаз  $\Phi$  и  $\Psi$ :

- 1 – исходное содержание примеси в метастабильной фазе;  
2 и 2' – равновесное перераспределение примеси между фазами;  
3 и 3' – распределение при неравновесном захвате примеси растущей фазой  $\Phi$

Fig. 1. Distribution of the concentration of impurities  $c_i$  near the surface  $F$  of  $\Phi$  and  $\Psi$  phases separation:

- 1 – initial impurity content in the metastable phase;  
2 and 2' – equilibrium redistribution of the impurity between the phases;  
3 and 3' – distribution at nonequilibrium capture of impurities by the growing phase  $\Phi$

поверхности новой растущей фазы невозможно. Это является существенным ограничением, так как не позволяет дать общее описание всех взаимосвязанных физико-химических процессов в новой и исходной фазах, а также на границе раздела фаз.

В настоящей работе предпринята попытка построения комплексной математической модели роста кристалла новой фазы из метастабильного расплава. Для описания процессов на границе раздела фаз использован разработанный ранее авторами вариационный метод [13]. Этот метод сочетает описание роста кристалла как макротела с термодинамическим подходом к описанию системы кристалл – расплав.

#### РОСТ ЗАРОДЫША В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ РАСПЛАВЕ

Для демонстрации ограничений применения существующих методов линейной неравновесной термодинамики рассмотрим случай диффузионного роста зародыша новой фазы из исходного многокомпонентного

расплава в изменяющемся температурном поле (рис. 2). Будем считать, что зародыш имеет сферическую форму с радиусом  $R$ . Примем симметричное распределение параметров системы, исходная фаза расплава обозначена индексом  $\Psi$ , фаза зародыша – индексом  $\Phi$ , поверхность раздела фаз – индексом  $F$ .

Пусть в растворе присутствуют  $m$  компонентов  $\mathfrak{R}_1^\Psi, \mathfrak{R}_2^\Psi, \dots, \mathfrak{R}_m^\Psi$ ,  $n$  из которых могут присутствовать в фазе растущего зародыша. Рост зародыша будет определяться  $n$  процессами межфазового перехода компонентов через его поверхность:

$$\mathfrak{R}_i^\Psi \rightarrow \mathfrak{R}_i^\Phi, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Такая запись применима для описания роста кристаллов из растворов смешения.

Взаимосвязанные тепловые и диффузионные процессы в зародыше и расплаве, а также процессы на поверхности определяют изменения в некотором фиксированном объеме расплава. Такое выделение объема из общей системы является традиционным допущением, оно вполне обосновано для этапа независимого роста зародышей, например, на начальном этапе кристаллизации. Таким образом, будем считать рассматриваемую систему изолированной на небольшом интервале времени. При этом примем, что внешний объем имеет сферическую форму радиуса  $R^V$ .

Выражение для производства энтропии в таком ограниченном объеме запишется как

$$P = \int_{V^\Phi} \sigma^\Phi dV + \int_{V^\Psi} \sigma^\Psi dV + \int_{F^\Phi} \sigma^F dF, \quad (2)$$

где  $\sigma^\Phi, \sigma^\Psi$  и  $\sigma^F$  – интенсивности производства энтропии в соответствующих фазах и на поверхности раздела фаз (первое слагаемое определяет производство энтропии в фазе  $\Phi$ , второе слагаемое – в фазе  $\Psi$ , третий интеграл учитывает эффекты на поверхности раздела фаз  $\Phi$  и  $\Psi$ ).

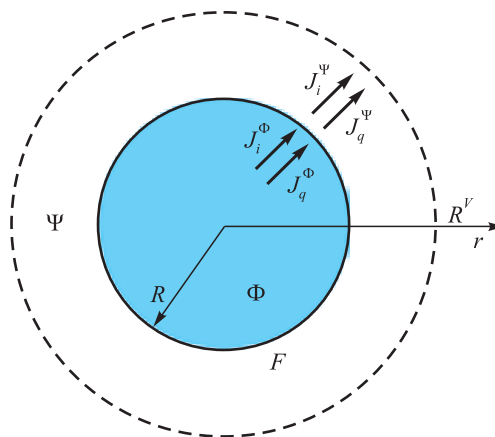


Рис. 2. Сферический зародыш, растущий в многокомпонентном расплаве

Fig. 2. Spherical nucleus growing in a multicomponent melt

При этом для вычисления интенсивностей производства энтропии можно использовать известные выражения [14 – 16]:

$$\sigma^{\Phi} = \bar{J}_q \overline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \bar{J}_i^{\Phi} \left[ \overline{\text{grad}} \mu_i^{\Phi} \right]_T; \quad (3)$$

$$\sigma^{\Psi} = \bar{J}_q^{\Psi} \overline{\text{grad}}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m \bar{J}_i^{\Psi} \left[ \overline{\text{grad}} \mu_i^{\Psi} \right]_T, \quad (4)$$

где для соответствующих фаз  $\bar{J}_i$  – плотность диффузионного потока  $i$ -го компонента;  $\bar{J}_q$  – плотность теплового потока;  $\left[ \overline{\text{grad}} \mu_i \right]_T$  – градиент химического потенциала  $i$ -го компонента, вычисленный при условии постоянства температуры  $T$ .

Для поверхности раздела фаз можно использовать выражение, определяющее процессы межфазового перехода компонентов (1) через поверхность зародыша [16 – 18]:

$$\sigma^F = \sum_{i=1}^n I_i \frac{A_i}{T}, \quad (5)$$

где  $I_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) – мольная скорость образования компонента  $\mathfrak{R}_i^{\Phi}$  на единице площади раздела фаз;  $A_i = M_i (\mu_i^{\Psi} - \mu_i^{\Phi})$  – химическое сродство межфазового перехода  $i$ -го компонента через границу раздела зародыш – расплав;  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента.

Классический подход к решению системы (3) – (5) предполагает использование допущений линейной неравновесной термодинамики [14, 15], согласно которым каждый термодинамический поток является линейной комбинацией всех термодинамических сил. Использование этих принципов, известных как соотношения Онзагера, к уравнениям (3), (4) позволяет получить выражения для диффузионных и тепловых потоков в исходной фазе и фазе зародыша. При использовании полученных выражений совместно с балансовыми уравнениями можно записать известные уравнения теплопроводности и диффузии, которые будут применимы как для «равновесного», так и для «метастабильного» случая.

Использование метода Онзагера применительно к поверхности раздела фаз преобразует выражение (5) к виду

$$I_i = \alpha_i \frac{A_i}{T}, \quad (6)$$

где  $\alpha_i$  – феноменологический коэффициент.

Между тем известно [11, 12], что такая линейная зависимость между мольной скоростью и сродством применима лишь при условиях, близких к равновесным, и совершенно неприменима в случае метастабильного расплава [1, 2, 4]. Таким образом, требуется разработка нового подхода для описания физико-химических про-

цессов на границе растущий кристалл – метастабильный расплав.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ

### КРИСТАЛЛ – МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ РАСПЛАВ

Воспользуемся разработанным ранее авторами вариационным подходом [13]. Рассмотрим сферический зародыш как макрообъект, растущий в исходном расплаве. Учитывая изолированность системы, можно принять допущение о том, что рост зародыша характеризуется только двумя параметрами: значением радиуса  $R$  в заданный момент времени  $t$  и скоростью изменения радиуса по времени  $\dot{R}$ . Поскольку любое изменение в системе характеризуется изменением выбранных параметров, то и производство энтропии можно представить как функционал этих параметров  $P = P(R, \dot{R}, t)$ . Соответственно, следуя логике Лагранжа [13], функционал  $P = P(R, \dot{R}, t)$  будет стремиться пройти из точки  $(R(t_1), \dot{R}(t_1), t_1)$  в точку  $(R(t_2), \dot{R}(t_2), t_2)$  по пути минимальной длины  $\int_{t_0}^{t_1} P(R, \dot{R}, t) dt$ .

В такой формулировке принцип минимального производства энтропии Пригожина [19] приобретает новый вид. Применяя уравнение Эйлера-Лагранжа, получим

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P}{\partial R} = 0. \quad (7)$$

Далее для упрощения выводов (2) – (5) примем дополнительные допущения для рассматриваемого случая нанокристаллизации метастабильных металлических систем. Известно [4, 16], что ключевое влияние на рост зародыша в таких многокомпонентных системах оказывают диффузионные процессы на поверхности раздела фаз, поэтому можно пренебречь влиянием тепловых потоков (положим  $\bar{J}_q^{\Phi} = \bar{J}_q^{\Psi} = 0$ ). Кроме того, будем считать, что потоки компонентов расплава, не участвующие в переходе через поверхность раздела фаз, малы ( $\bar{J}_j^{\Psi} \approx 0$ ,  $j = n + 1, \dots, m$ ). Такое допущение особенно применимо для начальных этапов кристаллизации.

Применяя указанные допущения, перепишем выражения для производства энтропии (2) – (5) в виде

$$P = \sum_{i=1}^n \left( - \int_{V^{\Phi}} \frac{1}{T} \bar{J}_i^{\Phi} \left[ \overline{\text{grad}} \mu_i^{\Phi} \right]_T dV - \int_{V^{\Psi}} \frac{1}{T} \bar{J}_i^{\Psi} \left[ \overline{\text{grad}} \mu_i^{\Psi} \right]_T dV + \int_{V^F} I_i \frac{A_i}{T} dF \right) = \sum_{i=1}^n P_i, \quad (8)$$

где  $P_i$  – вклад в производство энтропии системы  $i$ -го компонента, связанный с диффузионными процессами в зародыше, расплаве и на поверхности раздела фаз.

Поскольку для системы в целом выполняется условие минимума производства энтропии, то, игнори-

руя перекрестные эффекты, можно считать, что это условие выполняется и для  $i$ -го компонента. Тогда к выражению (8) можно применить уравнение Эйлера-Лагранжа (7)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial P_i}{\partial \dot{R}} - \frac{\partial P_i}{\partial R} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (9)$$

В работе [8] подробно рассмотрены дальнейшие преобразования выражения (9), поэтому здесь приведем финальный результат:

$$I_i = \frac{\frac{1}{T} \left( J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right) + \frac{\chi_i \rho^\Phi}{M_i} \frac{d}{dt} \left( \frac{A_i}{T} \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{A_i}{T} \right)}, \quad (10)$$

где  $\chi_i$  – коэффициент, учитывающий степень участия каждого компонента жидкой фазы в процессе роста;  $\rho^\Phi$  – плотность фазы  $\Phi$ .

Важно отметить, что слагаемое  $\frac{\chi_i \rho^\Phi}{M_i} \frac{d}{dt} \left( \frac{A_i}{T} \right)$  характеризует отклонение от равновесия на поверхности зародыша, то есть как раз отражает эффекты, связанные с захватом примеси. При условиях, близких к равновесным, это слагаемое обращается в ноль, мольная скорость приближается к равновесным значениям  $I_i^E$ , а выражение (10) принимает форму традиционных диффузионных уравнений роста

$$I_i^E = \frac{\frac{1}{T} \left( J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{A_i}{T} \right)}. \quad (11)$$

Получение выражений (10, 11) наталкивает на интересный вывод: разделив выражение (10) на (11), получаем степень прироста мольной скорости образования продукта  $\mathcal{R}_i^\Phi$  при метастабильной кристаллизации по отношению к равновесной

$$\frac{I_i}{I_i^E} = 1 + \frac{\frac{\chi_i \rho^\Phi}{M_i} \frac{d}{dt} \left( \frac{A_i}{T} \right)}{\frac{1}{T} \left( J_i^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Phi}{\partial r} - J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} \right)}. \quad (12)$$

Принимая допущение о незначительном изменении концентрации компонентов внутри зародыша, можно записать это выражение в виде

$$\frac{I_i}{I_i^E} = 1 - \frac{\chi_i \rho^\Phi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}{J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r}}. \quad (13)$$

## «МЕТАСТАБИЛЬНАЯ» ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

При вычислении концентрации компонентов вблизи поверхности растущего зародыша можно провести некоторую аналогию с построением диаграммы состояния. В практических целях было бы удобно при различных значениях температуры получить значения концентрации компонентов при «равновесных» и «метастабильных» условиях. Для проведения таких расчетов воспользуемся следующей методикой.

При рассмотрении кристаллизации метастабильных сплавов наблюдается незначительное отклонение от равновесия. Соответственно, концентрация  $i$ -го компонента  $C_i$  на «метастабильной» диаграмме состояния несущественно отличается от равновесной  $C_i^E$ . Рост зародышей при «метастабильной» кристаллизации определяется отклонением концентрации на его поверхности от равновесия. При этом изменение мольной скорости образования продукта будет определяться разностью  $C_i - C_i^E$ .

Разложим мольную скорость образования продукта вблизи равновесия как функцию молекулярной концентрации  $i$ -го компонента, соответствующей диаграмме состояния. Ограничимся членами первого порядка:

$$I_i(C_i) = I_i^E + (C_i - C_i^E) \frac{\partial I_i^E}{\partial C_i}$$

или, учитывая выражение (6),

$$I_i(C_i) = I_i^E + (C_i - C_i^E) \frac{\alpha_i}{T} \frac{\partial A_i}{\partial C_i}. \quad (14)$$

Для дальнейших выводов получим выражение для сродства межфазового перехода  $i$ -го компонента. Воспользуемся теорией идеальных растворов

$$A_i = M_i (\mu_i^\Psi - \mu_i^\Phi) = R_G T M_i \ln \varepsilon_i - M_i v_i (P^\Phi - P^\Psi); \quad (15)$$

здесь  $\varepsilon_i = \frac{c_i^\Psi}{c_i^\Phi K_i}$  – пересыщение раствора  $\Psi$  по  $i$ -му компоненту;  $c_i^\Phi$  и  $c_i^\Psi$  – средние молекулярные концентрации  $i$ -го компонента в соответствующих фазах;  $v_i$  – парциальный молекулярный объем  $i$ -го компонента;  $K_i$  – константа равновесия межфазового перехода;  $R_G$  – универсальная газовая постоянная.

Рассмотрим случай равновесного роста. Как было указано ранее, в этом случае у поверхности растущего зародыша устанавливается локальное равновесие. Следовательно, из выражения (15) можно записать

$$R_G T M_i \ln \varepsilon_{iF} - M_i v_i (P^\Phi - P^\Psi) = 0, \quad (16)$$

где  $\varepsilon_{iF}$  – пересыщение раствора  $\Psi$  по  $i$ -му компоненту у поверхности зародыша.



Тогда, объединяя выражения (15) и (16), для условий равновесного роста можно записать выражение сродства межфазового перехода  $i$ -го компонента в виде

$$A_i = R_G T (\ln \varepsilon_i - \ln \varepsilon_{iF}). \quad (17)$$

Принимая допущение о постоянстве концентрации  $i$ -го компонента внутри зародыша и считая концентрации компонентов  $c_{iF}^\Psi - c_i^\Psi$  малой величиной, перепишем выражение (17) в следующем виде:

$$\frac{A_i}{R_G T} = -\ln \frac{c_{iF}^\Psi}{c_i^\Psi} = -\ln \left( 1 + \frac{c_{iF}^\Psi - c_i^\Psi}{c_i^\Psi} \right) \approx \frac{c_{iF}^\Psi - c_i^\Psi}{c_i^\Psi}. \quad (18)$$

Учитывая, что при локальном равновесии  $c_{iF}^\Psi = C_i^E$ , преобразуем зависимость (14) с учетом выражений (6) и (18):

$$\frac{I_i}{I_i^E} = 1 - \frac{C_i^E - C_i}{C_i^E - c_{iF}^\Psi}. \quad (19)$$

Для проведения практических расчетов сопоставим уравнения (19) и (13):

$$\frac{\chi_i \rho^\Phi \frac{d\mu_i^\Psi}{dt}}{J_i^\Psi \frac{d\mu_i^\Psi}{dr}} = \frac{C_i^E - C_i}{C_i^E - c_{iF}^\Psi}. \quad (20)$$

Полученное уравнение позволяет рассчитать «метастабильные» концентрации диаграммы состояния  $C_i$ .

Упростим выражение, используя теорию идеальных растворов. Учитывая, что левая часть выражения (20) отражает процессы на поверхности зародыша, получим

$$\frac{\chi_i \rho^\Phi \frac{dc_i^\Psi}{dt}}{J_i^\Psi \frac{dc_i^\Psi}{dr}} = \frac{C_i^E - C_i}{C_i^E - c_i^\Psi}. \quad (21)$$

Далее, используя упрощенное стационарное выражение для градиента концентрации, а также уравнение Фика для плотности потока  $i$ -го компонента, преобразуем полученное выражение (21) к виду

$$-\rho^\Phi \chi_i \frac{v^\Psi}{M_i} (C_i^E - c_i^\Psi) = (C_i^E - C_i) (c_i^\Psi - C_i). \quad (22)$$

Таким образом получено выражение, связывающее концентрацию  $i$ -го компонента  $C_i$  на «метастабильной» диаграмме с концентрациями  $C_i^E$  равновесной диаграммы. Следует, однако, отметить, что указанное выражение будет верно лишь при незначительных отклонениях от локального равновесия.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Применим полученное выражение (22) к процессу роста кристаллов при отжиге аморфных лент сплава FINEMET®. Широкое распространение сплавы FINEMET® получили благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Процессы кристаллизации при отжиге аморфных металлических сплавов характеризуются рядом особенностей. Твердые аморфные сплавы представляют собой метастабильные жидкости, при нагреве которых формируется кристаллическая фаза. При этом происходят резкие изменения физических свойств, связанные с «историей» – условиями получения аморфного материала. Обширное экспериментальное исследование этих сплавов [20 – 22] является хорошей основой для проверки теоретических моделей роста.

Выберем в качестве примера ранее исследованный сплав  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ . При нагреве происходит зарождение кристаллов  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  [20 – 22]. В соответствии с теорией захвата примеси [2 – 4] рост кристалла определяется диффузией основного компонента, в рассматриваемом случае – это диффузия железа. При этом концентрация железа у поверхности зародыша близка к равновесной концентрации  $C_{\text{Fe}}^E \approx C_{\text{Fe}}$ . Растущий фронт кристаллизации захватывает атомы примеси кремния, поэтому концентрация атомов кремния Si отклоняется от равновесной.

Анализ уравнения (22) позволяет сделать подтверждаемый результатами экспериментов вывод. Подставляя условие  $C_{\text{Fe}}^E \approx C_{\text{Fe}}$  в выражение (22), получаем  $c_{\text{Fe}}^\Psi = C_{\text{Fe}}^E = C_{\text{Fe}}$ . Таким образом, получаем, что при нагреве метастабильного аморфного сплава кристаллизация начинается при достижении температуры, соответствующей равновесной концентрации железа. Объединяя известные результаты экспериментов по нагреву аналогичных сплавов с различным содержанием железа, можно сформировать диаграмму равновесных концентраций железа.

Для анализа концентрации кремния у поверхности растущего зародыша проведем расчеты по формуле (22). На рис. 3, а приведены результаты расчета изменения молекулярной концентрации кремния у поверхности растущего зародыша в зависимости от равновесной концентрации кремния. На рис. 3, б показано изменение отклонения концентрации от равновесной.

Для проведения практических расчетов важно оценить соотношение равновесной и «метастабильной» концентрации кремния. Первичная кристаллизация системы  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  происходит при температуре 400 – 450 °C [20 – 22]. В результате первичной кристаллизации образуются кристаллы  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ , а также сохраняется аморфная фаза, обедненная железом и кремнием. Можно предположить, что остаточная концентрация кремния в аморфной фазе приблизительно равна его концентрации у поверхности растущего зародыша.

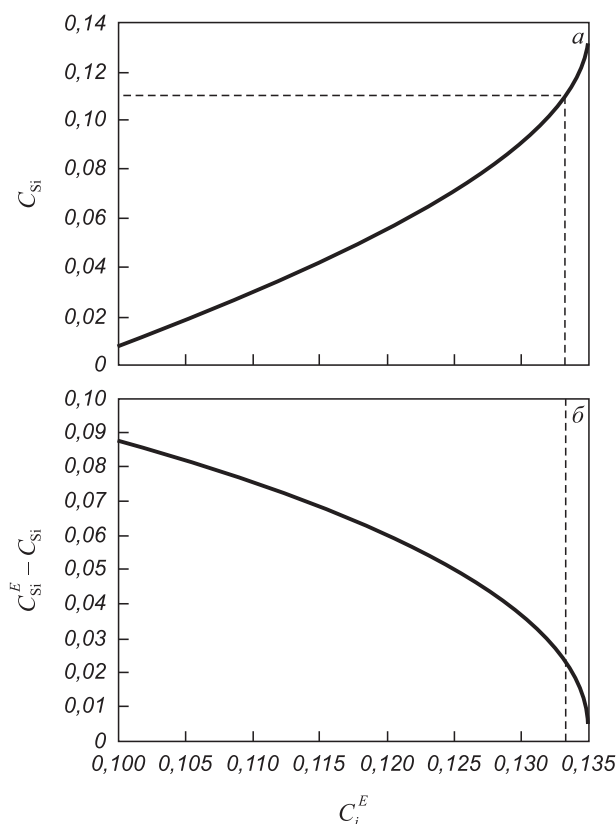


Рис. 3. Изменение молярной концентрации кремния ( $C_{Si}$ ) вблизи поверхности  $F$  раздела фаз  $\Phi$  и  $\Psi$  (1) и ее отклонение от равновесия ( $C_{Si}^E - C_{Si}$ ) в зависимости от его равновесной концентрации в сплаве  $Fe_{73.5}Cu_1Ni_3Si_{13.5}B_9$  (2)

Fig. 3. Change in the molar concentration of silicon ( $C_{Si}$ ) near the surface  $F$  of  $\Phi$  and  $\Psi$  phases separation (1) and its deviation from equilibrium ( $C_{Si}^E - C_{Si}$ ) depending on its equilibrium concentration in  $Fe_{73.5}Cu_1Ni_3Si_{13.5}B_9$  alloy (2)

Для оценки отклонения концентрации кремния от равновесных значений воспользуемся графиками (рис. 3) как диаграммами, связывающими значения равновесной и «метастабильной» концентрации кремния. Проведенные исследования [20 – 22], а также исследования авторов настоящей работы [23, 24] указывают на наличие в системе после первичной кристаллизации остаточной аморфной фазы с концентрацией кремния 11 %. Следовательно, можно принять, что у поверхности растущего кристалла в исходной метастабильной фазе установилась концентрация кремния  $C_{Si} = 0,11$ . Следуя за пунктирной линией на диаграмме, определяем, что соответствующая равновесная концентрация кремния в этой фазе будет равна  $C_{Si}^E = 0,133$ . При такой равновесной концентрации кремния отклонение от равновесия составит  $C_{Si}^E - C_{Si} = 0,02$  или 2 % (рис. 3).

## Выводы

Разработана комплексная математическая модель роста кристаллов в металлических метастабильных расплавах. В рамках разработанной модели получены

выражения для расчета «метастабильной» фазовой диаграммы.

Разработанный метод применен к расчету роста нанокристаллов при отжиге аморфных сплавов типа FINEMET®. Исследованы локальные отклонения концентрации кремния от равновесных значений у поверхности растущего кристалла.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Baker J.C., Cahn J.W. Solute trapping by rapid solidification // *Acta Metallurgica*. 1969. No. 17. P. 575 – 578.
2. Aziz M.J. Model for solute redistribution during rapid solidification // *Journal Applied Physics*. 1982. No. 53. P. 1158 – 1168.
3. Jackson K.A., Beatty K.M., Gudgel K.A. An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization // *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 271. No. 3-4. P. 481 – 494.
4. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 448 p.
5. Garcke H., Nestler B., Stinner B. A diffuse interface model for alloys with multiple components and phases // *SIAM J Appl. Math.* 2004. Vol. 64. No. 3. P. 775 – 799.
6. Galenko P.K., Gomez H., Kropotin N.V., Elder K.R. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation // *Phys. Rev.* 2013. Vol. 88. No. 013310. P. 1 – 12.
7. Galenko P.K., Ankinov V. Local non-equilibrium effect on the growth kinetics of crystals // *Acta Materialia*. 2019. No. 168. P. 203 – 209.
8. Sobolev S.L., Poluyanov L.V., Liu F. An analytical model for solute diffusion in multicomponent alloy solidification // *Journal of Crystal Growth*. 2014. No. 395. P. 46 – 54.
9. Sobolev S.L. Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification // *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60. No. 6-7. P. 2711 – 2718.
10. Thompson C.V., Spaepen F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts // *Acta Metallurgica*. 1983. Vol. 31. No. 12. P. 2021 – 2027.
11. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1984. – 168 с.
12. Dudorov M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multi-component melts // *J. Crystal Growth*. 2014. No. 396. P. 45 – 49.
13. De Groot S.R., Mazur P. Non-Equilibrium thermodynamics. – New York: Dover, 1984. – 528 p.
14. Kjelstrup S., Bedeaux D. Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems, series on advances in statistical mechanics. Vol. 16. – Singapore: World Scientific, 2008. – 433 p.
15. Дрозин А.Д. Рост микрочастиц продуктов химических реакций в жидком растворе. – Челябинск: изд. ЮУрГУ, 2007. – 56 с.
16. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
17. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: В 10 т. Т. 1. Механика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 224 с.
19. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* 1988. No. 64. P. 6044 – 6046.
20. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *Mater. Trans. JIM*. 1990. Vol. 31. No. 4. P. 307 – 314.
21. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // *Phys. Scr.* 1993. No. 49. P. 307 – 314.
22. Гамов П.А., Дрозин А.Д., Дудоров М.В., Рошин В.Е. Модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве // *Металлы*. 2012. № 6. С. 101 – 106.
23. Гойхенберг Ю.Н., Гамов П.А., Дудоров М.В. Структура аморфизирующегося сплава 5БДСР, используемого для производст-

ва нанокристаллической ленты // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. 2012. № 39 (298). С. 128 – 133.

Поступила в редакцию 23 октября 2019 г.  
После доработки 15 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 12, pp. 943–949.

## SIMULATION OF CRYSTAL GROWTH IN MULTICOMPONENT METASTABLE ALLOYS

M.V. Dudorov, V.E. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**Abstract.** A method for predicting the regularities of crystal growth from metastable melts has been developed. The process of crystal growth from a multicomponent melt is described by the methods of nonequilibrium thermodynamics, taking into account the mutual influence of thermal and diffusion processes. The application of a new variational approach to the constructed system of equations made it possible to obtain expressions of the crystal growth rate from a multicomponent melt convenient for practical calculations. The obtained technique allowed us to analyze the features of crystal growth at high rate of crystallization front, which leads to “impurity capture” effect – deviation from equilibrium conditions at the phase interface. The developed mathematical model makes it possible to calculate the growth rate of new phase particles and to estimate the effect of metastable effects on deviation of the components’ concentration at surface of the growing crystal from equilibrium values. Thus, using the obtained method, a “metastable” phase diagram of the system under study can be constructed. The developed approach is applied to the calculation of growth of  $\alpha$ -Fe(Si) nanocrystals during annealing of amorphous alloy Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>. The calculation results were compared with the results of the experiment on the alloy primary crystallization. It is shown that the concentration of Fe at the surface of the growing crystal does not significantly deviate from the equilibrium values. On the other hand, silicon atoms are captured by the crystallization front, silicon concentration at the surface of the growing nanocrystal deviates significantly from equilibrium values. The calculation has shown that after the initial crystallization of the amorphous phase, occurring at a temperature of 400 – 450 °C, the deviation of silicon concentration from equilibrium value is about 2 %, while this equilibrium value is about 13.3 %.

**Keywords:** crystal growth, non-equilibrium thermodynamics, solute trapping, metastable melts.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2019-12-943-949

### REFERENCES

1. Baker J.C., Cahn J.W. Solute trapping by rapid solidification. *Acta Metallurgica*. 1969, no. 17, pp. 575–578.
2. Aziz M.J. Model for solute redistribution during rapid solidification. *Journal Applied Physics*. 1982, no. 53, pp. 1158–1168.
3. Jackson K.A., Beatty K.M., Gudgel K.A. An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization. *Journal of Crystal Growth*. 2004, vol. 271, no. 3–4, pp. 481–494.
4. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melts*. Amsterdam: Elsevier, 2007, 448 p.
5. Garcke H., Nestler B., Stinner B. A diffuse interface model for alloys with multiple components and phases. *SIAM J Appl. Math.* 2004, vol. 64, no. 3, pp. 775–799.
6. Galenko P.K., Gomez H., Kropotin N.V., Elder K.R. Unconditionally stable method and numerical solution of the hyperbolic phase-field crystal equation. *Phys. Rev.* 2013, vol. 88, no. 013310, pp. 1–12.
7. Galenko P.K., Ankudinov V. Local non-equilibrium effect on the growth kinetics of crystals. *Acta Materialia*. 2019, no. 168, pp. 203–209.
8. Sobolev S.L., Poluyanov L.V., Liu F. An analytical model for solute diffusion in multicomponent alloy solidification. *Journal of Crystal Growth*. 2014, no. 395, pp. 46–54.
9. Sobolev S.L. Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification. *Acta Materialia*. 2012, vol. 60, no. 6–7, pp. 2711–2718.
10. Thompson C.V., Spaepen F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts. *Acta Metallurgica*. 1983, vol. 31, no. 12, pp. 2021–2027.
11. Miroshnichenko I.S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Liquid quenching]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 168 p. (In Russ.).
12. Dudorov M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts. *J. Crystal Growth*. 2014, no. 396, pp. 45–49.
13. De Groot S.R., Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York: Dover, 1984, 528 p.
14. Kjelstrup S., Bedeaux D. *Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems, series on advances in statistical mechanics*. Vol. 16. Singapore: World Scientific, 2008, 433 p.
15. Drozin A.D. *Rost mikrochastits produktov khimicheskikh reaktsii v zhidkom rastvore* [Growth of microparticles of chemical reactions products in liquid solution]. Chelyabinsk: izd. YuUrGU, 2007, 56 p. (In Russ.).
16. Glansdorff P., Prigogine I. *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. London: Wiley-Interscience, 1971. (Russ.ed.: Glansdorff P., Prigogine I. *Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoychivosti i fluktuatsii*. Moscow: Mir, 1973, 280 p.).
17. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. London: Prentice Hall Press, 1954. (Russ.ed.: Prigogine I., Defay R. *Khimicheskaya termodinamika*. Novosibirsk: SO Nauka, 1966, 512 p.).
18. Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika: V 10 t. T. 1: Mekhanika* [Theoretical Physics: In 10 vols. Vol. 1: Mechanics]. Moscow: FIZMATLIT, 2004, 224 p. (In Russ.).
19. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* 1988, no. 64, pp. 6044–6046.
20. Yoshizawa Y., Yamauchi K. Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Mater. Trans. JIM*. 1990, vol. 31, no. 4, pp. 307–314.
21. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials. *Phys. Scr.* 1993, no. 49, pp. 307–314.
22. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E. Model for nanocrystal growth in an amorphous alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, no. 11, pp. 1002–1005.
23. Goikhenberg Yu.N., Gamov P.A., Dudorov M.V. Structure of 5BDSR recrystallized alloy used for production of nanocrystalline tape. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya*. 2012, no. 39 (298), pp. 128–133. (In Russ.).

### Information about the authors:

M.V. Dudorov, Cand. Sci. (Phys.-math.), Doctoral of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (dudorov\_m@mail.ru)  
V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (roshchinve@susu.ru)

Received October 23, 2019  
Revised November 15, 2019  
Accepted November 22, 2019