

ТЕОРИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

М.В. Дудоров¹, А.Д. Дрозин¹, А.В. Стрюков², В.Е. Роцин¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² ПАО «Ашинский металлургический завод», г. Аша, Россия

Разработана новая теория кристаллизации переохлажденного метастабильного расплава, базирующаяся на вариационных принципах механики, учитывающая закономерности образования и диффузионного роста равновесных кристаллов, а также бездиффузионный рост метастабильных кристаллов. Проведенные по модели расчеты для расплава $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ показали, что в переохлажденном расплаве наблюдается одновременное зарождение и рост стабильных фаз Fe и Fe_2B с метастабильной фазой Fe_3B , причём скорость роста кристаллов околокритических размеров фазы Fe_3B превышает скорость роста кристаллов Fe и Fe_2B . Для кристаллов Fe_3B наблюдается эффект бездиффузионного роста, когда быстро растущая поверхность кристалла Fe_3B захватывает атомы бора. На основе разработанной теории построена квазиравновесная диаграмма состояния для переохлажденного расплава Fe-B, учитывающая как равновесный рост кристаллов, так и рост метастабильной фазы. Полученная диаграмма позволяет прогнозировать значения концентрации компонентов у поверхности растущих кристаллов как для кристаллов Fe и Fe_2B , для которых соблюдается условие локального равновесия на их поверхности, так и для метастабильных кристаллов Fe_3B , бездиффузионный рост которых обусловлен высокой скоростью движения поверхности кристалла. Проведенное математическое моделирование зарождения и роста кристаллов в переохлажденном эвтектическом расплаве $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ показало, что в переохлажденном расплаве наблюдается одновременное зарождение и рост стабильных фаз Fe и Fe_2B с метастабильной фазой Fe_3B . Изучены закономерности зарождения и роста метастабильной фазы Fe_3B . Механизм роста зародышей Fe_3B отличается от роста зародышей Fe и Fe_2B вследствие бездиффузионного захвата растущей поверхностью кристаллов Fe_3B атомов бора.

Ключевые слова: теория роста, рост кристаллов, метастабильная фаза, бездиффузионный рост, аморфные металлы, нанокристаллические металлы железо–бор.

Введение

Образование метастабильных фаз в сильно переохлажденных эвтектических системах многокомпонентных металлических расплавов вызывает возрастающий интерес в связи с разработкой и освоением промышленного производства аморфных и нанокристаллических металлов, в том числе на крупнейшем производителе таких металлов в России – Ашинском металлургическом заводе [1–3]. Такие металлы обладают уникальными механическими и физическими, в первую очередь магнитными, свойствами.

В традиционных теоретических моделях при описании кристаллизационных процессов в таких системах применяется допущение о локальном равновесии у поверхности растущего кристалла [4, 5]. Однако это допущение оправдано лишь тогда, когда рост кристалла лимитируется диффузионным подводом компонентов из исходного расплава. При этом для определения закономерностей протекания микропроцессов на границе расплав – кристалл используют равновесные диаграммы состояния, характеризующие рассматриваемую макросистему.

При кристаллизации сильно переохлажденных многокомпонентных металлических расплавов рост новой фазы в ряде случаев происходит со столь высокой скоростью, что фронт кристаллизации захватывает атомы компонентов расплава [4]. Поэтому скорости диффузионных потоков при этом не определяют закономерности перемещения фазовой границы. Возникают эффекты, которые не вписываются в обычное понимание закономерностей роста кристаллов. В частности, наблюдается отклонение от условий локального равновесия на границе кристалл – расплав [4–8]. К тому же указанные отклонения имеют нелинейный характер, и для описания системы становятся непригодными методы линейной неравновесной термодинамики. В этой связи в последнее

время развиваются новые методы описания таких систем [4]. В качестве одного из направлений таких исследований можно отметить теорию фазового поля [4, 9–13]. Теория описывает переходный слой вблизи растущего зародыша вариационными методами и позволяет учитывать нелинейные эффекты, связанные с захватом примеси. Расчеты позволяют прогнозировать закономерности роста кристалла, а также определять форму растущего кристалла в динамике.

Ранее авторами разработан новый вариационный подход для описания роста кристалла [14, 15]. Преимущества этого подхода заключаются в комплексном описании взаимосвязанных тепловых и диффузионных процессов в системе растущий кристалл – расплав с учетом влияния нелинейных эффектов на границе раздела фаз. В данной работе разработанная теория использована для анализа кристаллизации двухкомпонентного эвтектического расплава при глубоком переохлаждении. Разработанная математическая модель применена к исследованию эвтектического сплава Fe-B, имеющего исключительно важное значение во многих отраслях промышленности. Проанализирован процесс взаимного влияния роста кристаллов зародышей нескольких, в том числе метастабильных, фаз. Построен метастабильный аналог диаграммы состояния системы Fe-B, позволяющий прогнозировать закономерности роста переохлажденного расплава. Выбор для исследования системы Fe-B обусловлен проблемами оптимизации режима разлива аморфизирующихся расплавов на основе железа при получении аморфной ленты в производственных условиях.

1. Закономерности кристаллизации эвтектического расплава

Для описания роста кристаллов из переохлажденного расплава рассмотрим модельный случай кристаллизации двухкомпонентной эвтектической системы компонентов А и В. Для начала будем предполагать, что при росте кристаллов соблюдается условие локального равновесия. Считаем, что в нашей системе возможно выделение кристаллов чистого компонента А и химического соединения $A_{n_A}B_{n_B}$ (n_A и n_B – соответствующие стехиометрические коэффициенты), которое мы будем обозначать символом Z^E . Символ E будет указывать на соблюдение локального равновесия при росте кристаллов $A_{n_A}B_{n_B}$. Рост таких кристаллов лимитируется диффузионным подводом компонентов. На поверхности кристаллов устанавливаются условия, близкие к равновесию. Переход компонентов через границу раздела фаз можно рассматривать как химическую реакцию, скорость которой может быть описана уравнением [16]:

$$I_k = L_k A_k(T)/T, \quad (1)$$

где I_k – мольная скорость образования продукта k на единице площади поверхности раздела фаз кристалл – расплав, A_k – химическое сродство процесса перехода компонента k через границу раздела фаз, L_k – феноменологический коэффициент.

Процесс роста кристаллов А и Z^E при переохлаждении расплава можно продемонстрировать на основе диаграммы состояния рассматриваемой эвтектической системы. На рис. 1 изображен участок эвтектической диаграммы с эвтектической точкой О. Линии A_1O и Z_1O соответствуют равновесию между расплавом и компонентами А и Z^E соответственно. В качестве примера рассмотрим случай моментального переохлаждения расплава эвтектического состава до температуры T_1 . В результате переохлаждения в расплаве могут образовываться зародыши состава А и Z^E . В процессе роста зародыша, например зародыша А, происходит потребление компонента А из близлежащих объемов расплава, содержание компонента А в этих объемах убывает и, следовательно, возрастает доля второго компонента В. Поскольку в системе соблюдается условие локального равновесия, то у поверхности зародыша устанавливается некоторая концентрация c_2 компонента В, близкая к равновесной. Таким образом, линии равновесия могут быть продолжены в область низких температур. Примеры построения таких линий рассматривались в ряде работ, например [5, 17]. В нашем случае линии OZ_S^E и OA_S являются продолжением линий Z_1O и A_1O и соответствуют значениям концентраций компонентов, которые устанавливаются у поверхности зародышей при локальном равновесии. Между тем, как было указано ранее, в некоторых случаях указанный механизм роста не соблюдается. Для ряда сплавов при их быстром переохлаждении могут образовываться метастабильные зародыши Z , более богатые компонентом А,

применение которой к физико-химическому описанию системы зародыш – поверхность раздела фаз – исходный расплав позволяет получить уравнение скорости роста зародыша при отклонении от равновесия. Полученные уравнения могут быть легко преобразованы для случая роста зародыша в эвтектическом переохлажденном расплаве.

Для фазы Z выражение мольной скорости образования продукта на единице площади поверхности было получено [14,15] в виде

$$I_Z = - \left(\frac{J_A^\Psi}{M_A x_A^\Psi} - \frac{J_B^\Psi}{M_B x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \left/ \left(\frac{n_A}{x_A^\Psi} - \frac{n_B}{x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_Z} \frac{dx_A^\Psi}{dt} \right/ \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r}, \quad (2)$$

где для компонентов А и В: J^Ψ – диффузионный поток компонента на поверхность зародыша, x^Ψ – мольная доля компонента у поверхности зародыша, M – молекулярная масса компонентов расплава и зародыша, r – расстояние от центра зародыша.

При получении уравнения (2) использовалось допущение о сферической симметрии системы зародыш (Φ) – расплав (Ψ). Второе слагаемое в знаменателе отражает вклад нелинейных эффектов, связанных с отклонением от локального равновесия у поверхности растущего зародыша [14]. В случае, если условия у поверхности зародыша приближаются к локальному равновесию, второе слагаемое стремится к нулю. Соответственно, выражение (2) для таких условий запишется в виде

$$I_Z^E = - \left(\frac{J_A^\Psi}{M_A x_A^\Psi} - \frac{J_B^\Psi}{M_B x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \left/ \left(\frac{n_A}{x_A^\Psi} - \frac{n_B}{x_B^\Psi} \right) \frac{\partial x_A^\Psi}{\partial r} \right. . \quad (3)$$

Здесь I_Z^E – мольная скорость образования продукта Z при условиях, близких к равновесным на поверхности кристалла.

2. Расчет метастабильной диаграммы состояния расплава Fe-B

Приведенное описание закономерностей роста кристаллов в эвтектической системе позволяет сделать расчеты аналогов линий равновесия OA_S , OZ_S^E , OZ_S в области низких температур [17, 18].

В качестве примера выберем диаграмму эвтектической системы Fe-B, являющейся основой для получения ряда аморфных сплавов на основе железа. Эта система на данный момент достаточно хорошо изучена [18, 19]. Расчеты проводили на базе диаграммы состояния, приведенной в работе [19] (рис. 2). При обычном охлаждении расплава эвтектического состава образуются фазы Fe и Fe₂B. При скоростном охлаждении ниже температуры 1387 К наряду с этими фазами образуются и метастабильные кристаллы Fe₃B.

Для оценки закономерностей протекания процессов в исследуемой системе используем упрощенный метод. Результаты расчетов могут быть далее уточнены, например, с использованием подхода CALPHAD [20] за счет использования дополнительных экспериментальных данных. Примем допущение, что для каждой из кристаллических фаз Fe, Fe₂B и Fe₃B изменение стандартной удельной энтропии Δs^0 и энтальпии Δh^0 при образовании кристаллов не зависит от температуры. Тогда для вычисления константы равновесия для каждой из фаз можно воспользоваться известным выражением [21]

$$\Delta g^0 = \Delta h^0 - T \Delta s^0 = RT \ln K, \quad (4)$$

где K – константа равновесия, Δg^0 – изменение стандартной удельной свободной энергии Гиббса.

Зная значение константы равновесия $K(T_e)_{\text{ЭВ}}$ в эвтектической точке при температуре T_e , найдем изменение удельной энтропии $\Delta s^0 = \Delta h^0 / T_e - R \ln(K(T_e))$. Подставляя полученное выражение в (4), получим

$$K = K(T_e)_{\text{ЭВ}} \exp \left(\frac{\Delta h^0}{R} \frac{T_e - T}{T T_e} \right). \quad (5)$$

Необходимые значения параметров для расчета по формуле (5) приведены в табл. 1.

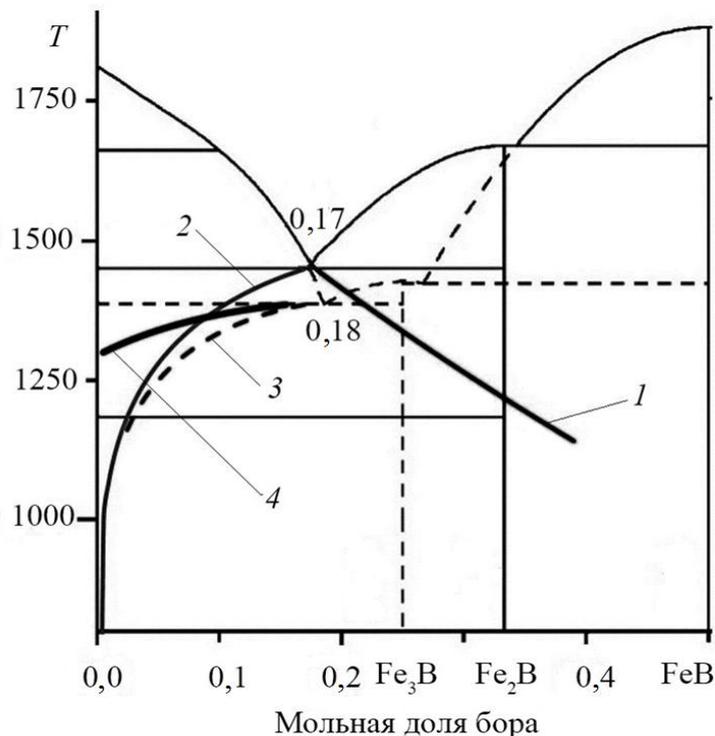


Рис. 2. Модельная диаграмма состояния системы Fe-B с учетом отклонения от локального равновесия на поверхности растущего зародыша. Продолжения линий равновесия в область низких температур: 1 – линия локального равновесия Fe – расплав, 2 – линия локального равновесия Fe₂B – расплав, 3 – линия локального равновесия Fe₃B – расплав, 4 – линия, учитывающая отклонение от равновесия для зародышей Fe₃B

Таблица 1

Термодинамические параметры системы в эвтектической точке

Фаза	Мольная доля бора в расплаве	Температура, К	Δh_{Fe}^0 , кДж/моль	Источник
Fe	0,17	1 452	-12 350	[22]
Fe ₂ B	0,17	1 452	-54 470	[23]
Fe ₃ B	0,18	1 387	-67 900	[22]

Как отмечалось ранее, для зародышей Fe и Fe₂B можно принять условия локального равновесия, т. е. значение концентрации компонента у поверхности зародыша принять равной соответствующей концентрации на равновесной диаграмме состояния на основе формулы (5). Результаты вычислений приведены на диаграмме Fe-B. Расчетные линия 1 (Fe) и линия 2 (Fe₂B) являются продолжением соответствующих линий равновесия в область низких температур на равновесной диаграмме состояния. На диаграмме видно, что линия 1 является не совсем гладким продолжением линии равновесия, что обусловлено упрощенным методом (5). Между тем такое упрощение незначительно влияет на результаты. Линия 1 характеризует резкое смещение линии равновесия в богатую бором область, что подтверждается дальнейшими расчетами и известными экспериментами.

Для зародышей Fe₃B построим соответствующую «метастабильную» линию на диаграмме состояния, учитывающую отклонения от равновесия. Для таких построений воспользуемся разработанной ранее методикой [15]. При рассмотрении кристаллизации метастабильных сплавов наблюдается, как показали расчеты, незначительное отклонение от равновесия. Соответственно, мольная реальная концентрация бора состояния X_B несущественно отличается от равновесной X_B^E . Поскольку эти концентрации соответствуют концентрациям у поверхности зародыша, то можно разложить мольную скорость образования продукта I_Z для зародышей Fe₃B вблизи рав-

новесия как функцию концентрации компонента, соответствующей диаграмме состояния. Ограничимся членами первого порядка:

$$I_{Fe_3B}(X_B) = I_{Fe_3B}^E + (X_B - X_B^E) \frac{\partial I_{Fe_3B}^E}{\partial X_B}. \quad (6)$$

Для преобразования полученного выражения нужно учитывать, что при условии локального равновесия на границе раздела фаз можно воспользоваться уравнением линейной неравновесной термодинамики (1). Подставляя (1) в (6), получим

$$I_{Fe_3B}(X_B) = I_{Fe_3B}^E + (X_B - X_B^E) \frac{L_k}{T} \frac{\partial A_{Fe_3B}}{\partial X_B}. \quad (7)$$

Для дальнейших выводов рассмотрим процесс перехода компонентов из расплава в зародыш как химическую реакцию. В общем виде будем говорить о переходе m исходных компонентов расплава в зародыш постоянного состава (продукт химической реакции). Сродство такой химической реакции можно представить в виде $A = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i^\Psi - \mu^\Phi$, где μ – химические потенциалы соответствующих компонентов, n_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента в реакции.

Далее воспользуемся теорией идеальных растворов, учитывающей влияние поверхностных эффектов на величину химического потенциала зародыша. Тогда можно записать [14]

$$A = R_G T \ln \varepsilon_M - v (P^\Phi - P^\Psi), \quad (8)$$

где $\varepsilon_M = \prod_{i=1}^m (x_{iM}^\Psi)^{n_i} / K$ – среднее пересыщение раствора по продукту реакции, x_{iM}^Ψ – средняя доля i -го компонента в растворе, v – парциальный молекулярный объем зародыша.

Теперь рассмотрим случай равновесного роста. В этом случае у поверхности растущего зародыша устанавливается локальное равновесие. Следовательно, из (8) можно записать $RT \ln \varepsilon - v (P^\Phi - P^\Psi) = 0$, где ε – пересыщение раствора у поверхности зародыша при условии равновесия. Используя это соотношение в (8), получим выражение для условия равновесного роста

$$A = RT (\ln \varepsilon_M - \ln \varepsilon) = RT \ln \left(\prod_{i=1}^m \left(\frac{(x_{iM}^\Psi)^{n_i}}{(x_i^\Psi)^{n_i}} \right) \right). \quad (9)$$

Перепишем полученное выражения для случая роста зародышей Fe_3B . Поскольку разница $c_i^\Psi - c_{iM}^\Psi$ для каждого из компонентов является малой величиной, получим

$$\frac{A}{RT} \approx (x_{BM}^\Psi - x_B^\Psi) \left(\frac{1}{x_{BM}^\Psi} - \frac{3}{1 - x_{BM}^\Psi} \right). \quad (10)$$

При локальном равновесии $x_B^\Psi = X_B^E$, можно переписать (7) с учетом (1) и (10)

$$\frac{I_{Fe_3B}}{I_{Fe_3B}^E} = 1 - \frac{X_B^E - X_B}{X_B^E - x_{BM}^\Psi}. \quad (11)$$

Теперь применим выражение мольной скорости I_{Fe_3B} для реального роста метастабильного зародыша Fe_3B (2) и выражение мольной скорости $I_{Fe_3B}^E$ при равновесном росте. Подставляя уравнения (2) и (3) в (11), а также применяя уравнение Фика и стационарное выражение для градиента концентрации [14], можно окончательно записать

$$\frac{X_B^E - X_B}{X_B^E - x_{BM}^\Psi} = 2 \frac{v^\Psi M_B}{M_N} \rho^\Phi \frac{n_{Fe} X_B - n_B X_{Fe}}{M_B X_B + M_{Fe} X_{Fe}} \frac{1}{x_{FeM}^\Psi - X_{Fe}}. \quad (12)$$

Полученное выражение позволило рассчитать продолжение линии равновесия в область низких температур при отклонении от равновесия. Расчеты продолжения линии равновесия Fe_3B при условии отклонения от локального равновесия проводились методом Ньютона на основе уравнения (5).

Как видно из графика, «неравновесная» линия 4 Fe₃V (см. рис. 2) существенно отклоняется от «равновесной». Эффект отклонения линии Fe₃V от равновесных значений определяется повышенной скоростью роста кристаллов. Для роста зародышей Fe₃V требуется в полтора раза больше железа, чем для зародышей Fe₂V, и не требуется большого количества бора. В исходном эвтектическом расплаве Fe₈₃V₁₇ концентрация бора существенно меньше концентрации бора в зародыше Fe₂V. Поэтому рост кристалла Fe₂V лимитируется диффузией бора к поверхности зародыша.

Для атомов Fe₃V, очевидно, наблюдается совершенно другой механизм роста. Концентрация бора в зародыше не столь существенно отличается от концентрации в расплаве по сравнению с предыдущим случаем. Кроме того, одновременно с ростом зародышей Fe₃V происходит рост кристаллов Fe и Fe₂V, что способствует увеличению концентрации бора в расплаве. В результате в расплаве образуются зоны, в которых мольная доля бора достигает доли в зародыше Fe₃V. Образование таких зон способствует росту зародыша со скоростью, превышающей диффузионный подвод компонентов из расплава в соответствии с эффектом бездиффузионного роста. Фронт кристаллизации захватывает атомы бора.

Такое понимание механизма роста зародышей Fe₃V подтверждается экспериментальными исследованиями, которые показывают, что зоны метастабильных кристаллов Fe₃V представляют собой вкрапления в формирующуюся эвтектическую структуру кристаллов Fe и Fe₂V [24].

3. Моделирование кристаллизации переохлажденного расплава системы Fe-B

Разработанная метастабильная диаграмма позволила провести моделирование кристаллизации переохлажденного расплава Fe-B. Для построения модели использовали разработанную ранее методику [5]. Обобщенная модель оценивала вероятность зарождения кристаллов Fe, Fe₂V и Fe₃V. С учетом уравнения (2) и диаграммы состояния (см. рис. 2) рассчитывались скорости роста кристаллов для всех возможных размеров. Распределение кристаллов различных размеров рассчитывалось в реальном времени протекания процессов. Тем самым была реализована макромодель протекания процесса кристаллизации расплава в объеме. Одновременно модель позволяла проследить закономерности роста каждого отдельного кристалла.

Полученная математическая модель включала следующие основные уравнения:

- уравнения интенсивности образования зародышей Fe, Fe₂V и Fe₃V [5]:

$$J_i = N_0 p_i (q_{KPi}) \sqrt{\frac{G_{2i}}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G_i(q_{KPi})}{kT}\right), \quad (13)$$

где q_{KP} – число молекул в критическом зародыше, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\Delta G(q)$ – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из q молекул, G_2 – вторая производная от $\Delta G(q)$ для критического зародыша, p – вероятность присоединения частицы к поверхности критического зародыша, N_0 – исходное число молекул в растворе.

- уравнения распределения частиц для каждого типа зародышей Fe, Fe₂V и Fe₃V [5]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (Nb)}{\partial q} = 0, \quad (14)$$

$$b_{Fe}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (15)$$

$$b_{Fe_2V}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (16)$$

$$b_{Fe_3V}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{n_{Fe} x_B^\Psi - n_B x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi RN_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_N}, \quad (17)$$

где $N(t, q)$ – плотность распределения зародышей по размерам, v – удельный объем зародыша, D – коэффициент диффузии, N_A – число Авогадро, x_M^Ψ – средняя доля компонента в растворе, ε – пересыщение раствора по соответствующему компоненту, b – скорость роста частицы

(выражения b_{Fe} и b_{Fe_2B} получены в работе [5], скорость роста b_{Fe_3B} метастабильной частицы получена в работах [14, 15]).

- уравнения баланса компонентов системы [5]:

$$N_{Fe}^l(t) = N_{исх} (1 - c^0) - \int_{q_{Fe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - n_{Fe}^E \int_{q_{Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_{Fe} \int_{q_{Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (18)$$

$$N_B^l(t) = N_{исх} c^0 - n_B^E \int_{q_{Fe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{Fe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (19)$$

где $N_{исх}$ – исходное количество молекул, N_{Fe}^l и N_B^l – оставшееся их количество.

Расчеты проводили для расплава эвтектического состава $Fe_{83}B_{17}$. Уравнения математической модели решали с использованием разностных методов. Для решения уравнений разработан комплекс программ на языке C++. При проведении расчетов использовали следующие исходные данные [5]: энергия активации диффузии бора в расплаве Fe-B – 80 000 Дж/моль, межфазное натяжение (для зародышей железа в расплаве Fe-B) – 0,204 Дж/м², межфазное натяжение (для зародышей Fe₂B и Fe₃B в расплаве Fe-B) – 0,3 Дж/м².

На первом этапе расчетов вычисляли изменения критического размера и интенсивности зарождения зародышей. Расчет показал, что при охлаждении в интервале температур 1100–1200 К интенсивность зарождения зародышей фазы Fe₃B весьма низкая (рис. 3а). В этом температурном интервале преобладает образование и рост зародышей фаз Fe и Fe₂B, что подтверждается результатами экспериментов [24]. Причина этого эффекта наглядно следует из построенной метастабильной диаграммы состояния (рис. 2). При небольшом переохлаждении ниже эвтектической точки 1 387 К для роста зародышей Fe₃B недостаточно атомов бора. При дальнейшем переохлаждении «метастабильная» линия (линия 4) резко уходит в сторону уменьшения концентрации бора, что способствует увеличению интенсивности зарождения зародышей Fe₃B.

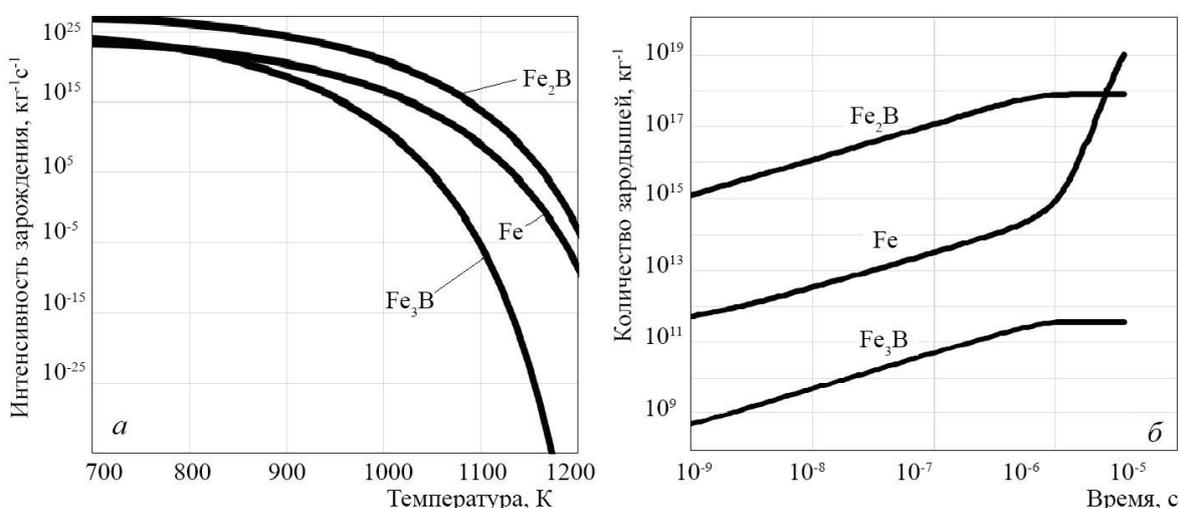


Рис. 3. Изменение интенсивности зарождения зародышей в зависимости от температуры (а); изменение количества зародышей в 1 кг расплава от времени протекания процесса при температуре 900 К (б)

При дальнейшем переохлаждении расплава в интервале температуры 1000–1100 К интенсивность зарождения кристаллов Fe₃B быстро растет. При более глубоких переохлаждениях интенсивность зарождения фазы состава Fe₃B приближается к интенсивности зарождения фазы Fe и Fe₂B. На этом этапе наблюдается активный рост всех трех фаз. Между тем, несмотря на то, что интенсивность зарождения фазы Fe₃B меньше, чем интенсивность зарождения фазы Fe₂B, скорость роста зародышей фазы Fe₃B существенно выше скорости роста зародышей Fe₂B, что подтверждает сделанное выше предположение об особом механизме роста зародышей Fe₃B. К примеру, дополнительный расчет при моментальном переохлаждении расплава до температуры 1000

К показал, что увеличение количества молекул в зародыше в секунду для околокритического зародыша составляет: $b_{Fe} = 1,07 \cdot 10^{10}$, $b_{Fe_2B} = 7,79 \cdot 10^{10}$, $b_{Fe_3B} = 4,01 \cdot 10^{11}$.

На втором этапе проводили расчет изменения количества зародышей в зависимости от времени при температуре 900 К. Расчет показал, что при таком переохлаждении наблюдается активный рост всех зародышей независимо от их состава, что также соответствует результатам экспериментов [24]. На последних этапах кристаллизации раствор обедняется бором, что приводит к более активному росту кристаллов железа.

Выводы

1. Разработана новая вариационная теория кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов. Теория позволяет прогнозировать закономерности кристаллизации переохлажденных эвтектических сплавов при различных условиях, обеспечивая экономию затрат на проведение дорогостоящих экспериментальных исследований.

2. Построена метастабильная диаграмма состояния расплава Fe-B. Изучено влияние метастабильных эффектов на рост кристаллов. Получены зависимости концентрации компонентов у поверхности кристаллов от температуры как для стабильных кристаллов Fe и Fe₂B, у которых наблюдаются условия локального равновесия у поверхности растущего зародыша, так и для метастабильных кристаллов Fe₃B, рост которых обусловлен эффектом захвата примеси.

3. Проведено математическое моделирование зарождения и роста кристаллов в переохлажденном эвтектическом расплаве Fe₈₃B₁₇. Показано, что в переохлажденном расплаве наблюдается одновременное зарождение и рост стабильных фаз Fe и Fe₂B с метастабильной фазой Fe₃B. Изучены закономерности зарождения и роста метастабильной фазы Fe₃B. Показано, что механизм роста зародышей Fe₃B принципиально отличается от роста зародышей Fe и Fe₂B вследствие бездиффузионного захвата растущей поверхностью кристаллов Fe₃B атомов бора, а скорость бездиффузионного роста околокритических зародышей фазы Fe₃B превышает скорость роста зародышей Fe и Fe₂B.

4. Рассчитанная метастабильная диаграмма состояния системы Fe-B позволяет прогнозировать закономерности отвердевания и кристаллизации переохлажденных расплавов при получении аморфных металлов в производственных условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-48-740034.

Литература

1. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Yoshizawa, Y. New Fe-based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // J. Appl. Phys. – V. 64. – P. 6044–6046. DOI: 10.1063/1.342149.
3. Роцин, В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник для вузов / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия. – 2021. – 572 с.
4. Herlach, D.M. Metastable Solids from Undercooled Melts / D.M. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 448 p.
5. Dudorov, M.V. Features of the Use of Equilibrium State Diagrams for Description of Crystal Growth from Metastable Melts / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, B.G. Plastinin // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 299. – P. 622–627. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.622.
6. Baker, M. Solute Trapping by Rapid Solidification / M. Baker, J.W. Cahn // Acta Metallurgica. – 1969. – № 17. – P. 575–578.
7. Aziz, M.J. Rapid Solidification: Growth Kinetics / M.J. Aziz. // In The Encyclopedia of Advanced Materials, ed. David Bloor et al. – Oxford: Pergamon Press. – 1994. – P. 2186–2194.
8. Галенко, П.К. Бездиффузионный рост кристаллической структуры при высокоскоростном затвердевании эвтектической бинарной системы / П.К. Галенко, Д.М. Херлах // Вестник удмуртского университета, Физика. – 2006. – № 4. – С. 77–92.
9. Phase-Field Simulation of Solidification / W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma et al. // Annual Review of Materials Research. – 2002. – V. 32. – P. 163–194. DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803.

10. Sekerka, R.F. Fundamentals of Phase Field Theory // *Advances in Crystal Growth Research*, ed. By K. Sato, Y. Furukawa and K. Nakajima / R.F. Sekerka. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – P. 21–41.
11. Sobolev, S.L. An Analytical Model for Solute Diffusion in Multicomponent Alloy Solidification / S.L. Sobolev, L.V. Poluyanov, F. Liu // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – № 395. – P. 46–54. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2014.03.009.
12. Pinomaa, T. Quantitative Phase Field Modeling of Solute Trapping and Continuous Growth Kinetics in Quasi-rapid Solidification / T. Pinomaa, N. Provatas // *Acta Materialia*. – 2019. – № 168. – P. 167–177. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.02.009.
13. Jokisaari, A.M. Benchmark Problems for Numerical Implementations of Phase Field Models / A.M. Jokisaari, P.W. Voorhees, J.E. Guyer // *Computational Materials Science*. – 2017. – V. 126. – P. 139–151. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.09.022.
14. Dudorov, M.V. Decomposition of Crystal-growth Equations in Multicomponent Melts / M.V. Dudorov // *J. Crystal Growth*. – 2014. – № 396. – P. 45–49. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.035.
15. Дудоров, М.В. Моделирование роста кристаллов в многокомпонентных метастабильных сплавах / М.В. Дудоров, В.Е. Рошин // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2019. – Т. 62, № 12. – С. 943–949. DOI: 10.3103/S0967091219120039.
16. Glansdorff, P. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations / P. Glansdorff, I. Prigogine. – New York: Wiley-Interscience, 1971. – 305 p.
17. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
18. Driving Forces for Crystal Nucleation in Fe–B Liquid and Amorphous Alloys / M. Palumbo, G. Cacciamanib, E. Boscoa et al. // *Intermetallics*. – 2003. – V. 11. – P. 1293–1299. DOI: 10.1016/S0966-9795(03)00171-7.
19. Zhang, D. In Situ Observation of the Competition Between Metastable and Stable Phases in Solidification of Undercooled Fe-17at. pctB Alloy Melt / D. Zhang, J. Xu, F. Liu // *Metall and Mat Trans A*. – 2015. – V. 46. – P. 5232–5239. DOI: 10.1007/s11661-015-3104-0.
20. Palumbo, M. Modelling of Primary Bcc-Fe Crystal Growth in a Fe₈₅B₁₅ Amorphous Alloy / M. Palumbo, M. Baricco // *Acta Materialia*. – 2005. – V. 53. – P. 2231–2239. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.029.
21. Prigogine, I. Chemical Thermodynamics / I. Prigogine, R. Defay. – London: Prentice Hall, 1954. – 543 p.
22. Михайловский, Б.В. Оценка термодинамических функций кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Si-B / Б.В. Михайловский, И.Б. Куценко, В.А. Гейдерих // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71, № 3. – С. 409.
23. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.
24. Battezzati, L. Undercooling of Ni-B and Fe-B Alloys and Their Metastable Phase Diagrams / L. Battezzati, C. Antonione, M. Baricco // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – V. 247. – P. 164–171.

Дудоров Максим Владимирович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dudorovmv@susu.ru.

Дрозин Александр Дмитриевич – доктор технических наук, профессор кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: drozinad@susu.ru.

Стрюков Александр Васильевич – начальник заводской лаборатории, ПАО «Ашинский металлургический завод». 456010, Челябинская область, г. Аша, ул. Мира, д. 9. E-mail: stryukov@amet.ru.

Рошин Василий Ефимович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры пиromеталлургических процессов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, просп. Ленина, 76. E-mail: roshchinve@susu.ru.

Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.

THEORY OF METASTABLE CRYSTALLIZATION OF SUPERCOOLED EUTECTIC MELT

M.V. Dudorov¹, dudorovmv@susu.ru

A.D. Drozin¹, drozinad@susu.ru

A.V. Stryukov², stryukov@amet.ru

V.E. Roshchin¹, roshchinve@susu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² OJSC "Ashinsky Metallurgical Plant", Asha, Russian Federation

A new theory of crystallization of a supercooled metastable melt, based on the variational principles of mechanics, was developed. The theory takes into account the regularities of the diffusion growth of equilibrium crystals, as well as the regularities the diffusionless growth of metastable crystals. Mathematical modeling showed that in the supercooled melt Fe₈₃B₁₇ there is simultaneous nucleation and growth of the stable Fe and Fe₂B phases with the metastable Fe₃B phase. The growth rate of crystals of near-critical sizes of the Fe₃B phase exceeds the growth rate of the Fe and Fe₂B crystals. For the Fe₃B crystals the effect of diffusionless growth has been observed; in this case, the rapidly growing surface of the Fe₃B crystal captures the boron atoms.

On the basis of the developed theory, a quasi-equilibrium phase diagram for a supercooled Fe-B melt was constructed. The phase diagram takes into account both the equilibrium crystal growth and the growth of the metastable phase. The resulting diagram makes it possible to predict the values of the concentration of components at the surface of growing crystals for the Fe and Fe₂B crystals, for which the condition of local equilibrium is observed on their surface, and for the metastable Fe₃B crystals, whose diffusionless growth is due to the high speed of the crystal surface movement.

The performed mathematical modeling of the nucleation and growth of crystals in the overcooled eutectic melt Fe₈₃B₁₇ showed that in a supercooled melt there is simultaneous nucleation and growth of the stable Fe and Fe₂B phases with the metastable Fe₃B phase. The regularities of nucleation and growth of the metastable Fe₃B phase have been studied. The growth mechanism of the Fe₃B nuclei differs from the growth of the Fe and Fe₂B nuclei due to diffusionless capture of the boron atoms by the growing surface of the Fe₃B crystals.

Keywords: growth theory, crystal growth, metastable phase, diffusionless growth, amorphous metals, nanocrystalline iron-boron alloys.

The research was funded by RFBR and Chelyabinsk Region, project number 20-48-740034.

References

1. Sudzuki K., Fudzimori, H., Hasimoto, K. *Amorfnye metally* [Amorphous metals]. Moscow, Metallurgija Publ., 1987, 328 p.
2. Yoshizawa Y., Oguma, S., Yamauchi, K. New Fe-based Soft Magnetic Alloys Composed of Ultrafine Grain Structure. *J. Appl. Phys.*, 1988, vol. 64, pp. 6044–6046. DOI: 10.1063/1.342149.
3. Roshhin V.E., Roshhin A.V. *Jelektrometallurgija i metallurgija stali: uchebnyj dlja vuzov* [Electrometallurgy and steel metallurgy. Textbook for universities]. Moscow, Vologda, Infra-Inzhenerija, 2021, 572 p. (in Russ.).
4. Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz, D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam, Elsevier, 2007, 448 p.
5. Dudorov M.V., Drozin A.D., Plastinin B.G. Features of the Use of Equilibrium State Diagrams for Description of Crystal Growth from Metastable Melts. *Solid State Phenomena*, 2020, vol. 299, pp. 622–627. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.622.
6. Baker M., Cahn J.W. Solute Trapping by Rapid Solidification. *Acta Metallurgica*, 1969, no. 17, pp. 575–578.
7. Aziz M.J. *Rapid Solidification: Growth Kinetics*. In *The Encyclopedia of Advanced Materials*, ed. David Bloor et al. Oxford: Pergamon Press, 1994, pp. 2186–2194.

8. Galenko P.K., Herlach D.M. [Diffusion-free growth of the crystal structure during high-speed solidification of a eutectic binary system]. *Vestnik udmurtskogo universiteta, Fizika*, 2006, no. 4. pp. 77–92. (in Russ.).
9. Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C., Karma A. Phase-Field Simulation of Solidification. *Annual Review of Materials Research*, 2002, vol. 32, pp. 163–194. DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803.
10. Sekerka R.F. Fundamentals of Phase Field Theory. *Advances in Crystal Growth Research*, ed. by K. Sato, Y. Furukawa and K. Nakajima. Amsterdam, Elsevier, 2001, pp. 21–41.
11. 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. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.009.
12. Pinomaa T., Provatas N. Quantitative Phase Field Modeling of Solute Trapping and Continuous Growth Kinetics in Quasi-rapid Solidification. *Acta Materialia*, 2019, no. 168, pp. 167–177. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.02.009.
13. Jokisaari A.M., Voorhees P.W., Guyer J.E., Benchmark Problems for Numerical Implementations of Phase Field Models. *Computational Materials Science*, 2017, vol. 126, pp. 139–151. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.09.022.
14. Dudorov M.V. Decomposition of Crystal-growth Equations in Multicomponent Melts. *J. Crystal Growth*, 2014, no. 396, pp. 45–49. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.035.
15. Dudorov M.V. Roshchin V.E. Simulation of Crystal Growth in Multicomponent Metastable Alloys. *Steel in Translation*, 2019, vol. 49, no. 12, pp. 836–842. DOI: 10.3103/S0967091219120039.
16. Glansdorff P. Prigogine I. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. New York, Wiley-Interscience, 1971, 305 p.
17. Skripov V.P., Koverda V.P. *Spontannaja kristallizacija pereohlazhdennykh zhidkostej* [Spontaneous crystallization of supercooled liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1984, 230 p. (in Russ.).
18. Palumbo M., Cacciamanib G., Boscoa E., Baricco M. Driving Forces for Crystal Nucleation in Fe–B Liquid and Amorphous Alloys. *Intermetallics*, 2003, vol. 11, pp. 1293–1299. DOI: 10.1016/S0966-9795(03)00171-7.
19. Zhang D., Xu J., Liu F. In Situ Observation of the Competition Between Metastable and Stable Phases in Solidification of Undercooled Fe-17at. pctB Alloy Melt. *Metall and Mat Trans A*, 2015, vol. 46, pp. 5232–5239. DOI: 10.1007/s11661-015-3104-0.
20. Palumbo M., Baricco M. Modelling of Primary Bcc-Fe Crystal Growth in a Fe₈₅B₁₅ Amorphous Alloy. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, pp. 2231–2239. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.01.029.
21. Prigogine I. Defay R. *Chemical Thermodynamics*. Prentice Hall, London, 1954, 543 p.
22. Mihajlovskij B.V., Kucenok I.B., Gejderih V.A. [Estimation of the thermodynamic functions of crystallization of amorphous alloys in the Fe–Si–B system], 1997, vol. 71, no. 3, p. 409. (in Russ.).
23. Gasik M.I., Ljakishev N.P. *Teoriya i tehnologija jelektrometallurgii ferrosplavov: uchebnik dlja vuzov* [Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys: textbook for universities]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 1999, 764 p. (in Russ.).
24. Battezzati, L. Antonione, C. Baricco, M. Undercooling of Ni–B and Fe–B Alloys and Their Metastable Phase Diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, vol. 247, pp. 164–171.

Received 10 March 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Теория метастабильной кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, А.В. Стрюков, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 79–90. DOI: 10.14529/chem210309

FOR CITATION

Dudorov M.V., Drozin A.D., Stryukov A.V., Roshchin V.E. Theory of Metastable Crystallization of Supercooled Eutectic Melt. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 79–90. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210309