

УДК 621.373.8:669.017.3

И.Н. Завестовская, В.И. Игошин, А.П. Канавин,
В.А. Катулин, И.В. Шилковский**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ЛАЗЕРНОЙ АМОРФИЗАЦИИ И ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР****Введение**

Получение мелкокристаллической или аморфной структуры в поверхностном слое металлов и сплавов при воздействии концентрированных потоков энергии (лазерная, электронно-лучевая, плазменная и другие виды обработки) является одним из наиболее перспективных направлений технологии термоупрочнения поверхности. Такая структура обладает повышенной твердостью, износ- и коррозионной стойкостью, а в случае аморфизации – ценными магнитными и электрическими свойствами. При облучении поверхности материала потоком энергии с плотностью мощности $q \sim 10^6 - 10^9$ Вт/см² и малой длительностью воздействия $\tau_v \sim 10^{-6} - 10^{-9}$ с поверхностный слой плавится на глубину $\sim \sqrt{\chi \tau_v}$, где χ – коэффициент температуропроводности. После окончания действия импульса облучения расплав быстро кристаллизуется за счет теплоотвода в глубь образца. При этом скорости охлаждения достигают величин $v_{охл} \sim 10^6 - 10^9$ К/с и более, а размер образующихся кристаллов сравним с межатомным расстоянием [1]. Причем если скорость охлаждения больше скорости кристаллизации, то может быть образован аморфный слой.

Для определения условий образования аморфного слоя, а в случае кристаллизации размера образующихся кристаллов и объема закристаллизовавшейся фазы в зависимости от параметров режима воздействия – необходимо исследовать кинетику охлаждения.

Существующие подходы к описанию кинетики процесса охлаждения можно разделить на два типа. В первом случае анализируется динамика перемещения фронта плавления в предположении, что фронт кристаллизации прослеживает фронт плавления при охлаждении [2]. Этот метод позволяет определить глубину слоя закристаллизовавшегося расплава или аморфного слоя, а также эффективность процесса в зависимости от параметров воздействия. Второй, более общий подход основан на исследовании функции распределения числа частиц новой фазы $Z(n, t)$ по числу содержащихся в них атомов (частиц) n в данный момент времени t [3–7]. Тогда по определению

$$\int_0^{\infty} Z(n, t) dn = N, \quad (1)$$

где N – полное число частиц в объеме. Знание же функции распределения $Z(n, t)$ позволяет определять средний размер образующихся при охлаждении кристалли-

тов, а также относительную долю объема новой фазы. Так, авторы [3,4] с этой целью решают общее кинетическое уравнение для $Z(n,t)$, записанное согласно классической теории (см., например, [5,6,8]), путем усреднения коэффициента диффузии и линеаризации кинетического уравнения. Это позволило приближенно определить относительную долю объема и среднее число частиц в зерне закристаллизовавшейся фазы:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\bar{n}} Z(n,t) n dn \propto \langle r \rangle^3, \quad (2)$$

где $\bar{n}$ — достаточно большое, но не близкое к бесконечности число частиц. Следует отметить, что существует феноменологическое уравнение Колмогорова-Авраами, определяющее относительную долю объема новой фазы следующим образом [9]:

$$\eta(t) = 1 - \exp \left[- \int_0^t I(\tau) \frac{4}{3} \pi R^3 (t-\tau)^3 d\tau \right]; \quad (3)$$

здесь τ — текущее время; t — полное время; I , R — скорости зарождения и роста центров новой фазы соответственно. В приближении стационарной скорости зарождения и роста ($I, R = \text{const}$) уравнение (3) сводится к виду [8]

$$\eta(t) = 1 - \exp(-kt^3). \quad (4)$$

Значение показателя степени 3 в экспоненте определяется условиями зарождения и может быть $\sim 0,5+4$, а константа k определяется видом зарождения и скоростью роста центров новой фазы, т.е. детальное исследование кинетики фазового перехода требует выяснения характера и скорости процессов зарождения и роста центров новой фазы. Известно, что в условиях непрерывного изменения температуры, начиная с некоторого ее значения T_0 (температура начала кристаллизации), будет выполняться термодинамическое условие фазового перехода I рода. Для кристаллизации, если $T < T_0$:

$$\Phi_s(T_0) < \Phi_l(T_0), \quad (5)$$

где Φ_s и Φ_l — удельные свободные энергии твердой (s) и жидкой (l) фаз соответственно.

В классической теории предполагается, что фазовые превращения I рода происходят путем термофлуктуационного формирования в отдельных участках метастабильной фазы (в основном на примесях) нового расположения атомов, устойчивого в данных условиях. Зародыши могут расти только при наличии термодинамического стимула превращения, определяемого суммой энергетических изменений, обусловленных появлением зародыша новой фазы. Изменение удельной свободной энергии при появлении зародыша новой фазы может быть записано в виде

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^v + \Delta\Phi^s + \Delta\Phi^h + \Delta\Phi^e, \quad (6)$$

где индексы v, s, h, e означают соответственно объемный, поверхностный, химический и упругий члены. Для охлаждения в случае сферического зародышеобразования можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^v &= \Delta f \cdot n = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Delta v} \Delta f, \quad \Delta f = \Delta h \frac{T_0 - T(t)}{T}, \quad \Delta\Phi^s = 4\pi r^2 \sigma = \phi \pi r^{2/3}, \\ \Delta\Phi^h &= \Delta \mu \cdot n = n k T \cdot \ln \left[\frac{C_{inf}}{C_{fin}} \right], \quad \Delta\Phi^e = \Delta \epsilon \cdot n, \end{aligned} \quad (7)$$

где n , r – число атомов и радиус зародыша новой фазы; Δh – скрытая теплота фазового перехода; $\Delta v \approx a^3$ – элементарный объем (порядка куба параметра решетки a); σ – энергия образующейся поверхности раздела фаз; ϕ – форм-фактор зародыша; Δc определяется соотношением концентрации в старой $C_{i,n}$ по отношению к новой $C_{i,n}$ фазе; $\Delta \varepsilon$ – изменение упругой энергии на образование и движение границы раздела фаз.

На тех или иных стадиях процесса зародышеобразования и в зависимости от вида фазового перехода I рода определяющим может оказаться любой из перечисленных выше членов уравнения (6), однако комплексный учет всей совокупности этих членов при решении кинетического уравнения до настоящего времени в силу математической сложности остается проблематичным. Традиционно при анализе внимание обращается на наибольшие объемный и поверхностный члены (6), учет которых позволяет определить радиус r_c (или число частиц n_c) критического зародыша, соответствующий максимуму изменения свободной энергии:

$$r_c(t) = 2\sigma T_0 / (\Delta h(T_0 - T(t))). \quad (8)$$

Из (8) видно, что из-за сверхбольших скоростей охлаждения докритические зародыши за малые доли времени охлаждения становятся закритическими, а радиус критических зародышей становится сравнимым с постоянной решетки. Следовательно, кинетика процесса охлаждения со сверхбольшими скоростями определяется не столько процессом зарождения, сколько скоростью роста существующих зародышей. Тем более, что в реальных системах содержится большее количество примесей, служащих центрами зарождения новой фазы.

Для скорости роста в предположении поатомного термофлуктуационного перехода через границу раздела фаз можно записать [6,8]

$$dr/dt = \alpha v \exp(-U/kT(t)) [1 - \exp(-\Delta\Phi/kT(t))], \quad (9)$$

где v – характеристическая частота Дебая; U – энергия активации перехода атома через границу раздела фаз.

Выражение (9) получено в теории абсолютных скоростей реакций с учетом прямых и обратных переходов через эту границу. Таким образом, уяснение кинетической модели процесса скоростной кристаллизации из расплава после воздействия концентрационным потоком энергии является актуальной задачей, позволяющей выяснить характеристики модифицированного слоя в зависимости от режима охлаждения. С этой целью в настоящей работе на основе решения кинетического уравнения для функции распределения числа частиц $Z(n,t)$ аналитически и численно исследуется задача о росте ультрадисперсной кристаллической фазы при быстром охлаждении из расплава.

1. Постановка задачи. Кинетическое уравнение

Кинетическое уравнение для функции распределения числа частиц $Z(n,t)$ одновременно учитывает ее флуктуационное изменение и эффект направленного уменьшения или увеличения размеров образований новой фазы под влиянием термодинамических факторов. При таком рассмотрении изменение размеров одного зародыша считается независимым от наличия других. Согласно [5,6,8] кинетическое уравнение может быть записано в виде

$$\frac{\partial Z(n,t)}{\partial t} = v n^{2/3} \exp\left(-\frac{U}{kT(t)}\right) \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial n^2} + \frac{1}{kT(t)} \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{\partial \Delta\Phi(n)}{\partial n} Z(n,t) \right] \right]. \quad (10)$$

Первый член в правой части описывает диффузию, т.е. расплывание изначально заданного распределения числа частиц, а второй – дрейф или перемещение этого распределения в пространстве числа частиц. Оба процесса происходят термofлуктуационным образом. Движущей силой процесса является переохлаждение на границе расплав–твёрдое тело, которое с учетом объемного члена дает

$$\partial \Delta \Phi^v / \partial n = -\Delta h (T_0 - T(t)) / T_0. \quad (11)$$

В качестве начального условия используем условие полноты системы, означающее сохранение числа частиц в ней:

$$Z(n, t = 0) = 2N\delta(n-1), \quad \int_1^\infty \delta(n-1) = 1/2. \quad (12)$$

Граничные условия:

$$Z(n, t)|_{n=1} = N, \quad Z(n \rightarrow \infty, t) = 0. \quad (13)$$

Второе уравнение в (13) означает отсутствие в рассмотрении очень больших новообразований. Это так называемое граничное условие теории Беккера–Деринга, развитой для зарождения частиц пара, которая требует, чтобы после достижения некоторого размера (достаточно большого) центр новообразований как бы расщеплялся на атомы и вновь появлялся в системе. В результате этого общее число частиц в системе сохраняется, обеспечивая неисчерпаемость исходной фазы, и позволяет выйти на стационарное решение для $Z(n, t)$. Это утверждение тем более справедливо для малых длительностей охлаждения, реализуемых при воздействии концентрированных потоков энергии, когда большие новообразования не успевают вырасти. Сверхбольшие скорости охлаждения позволяют также использовать два других условия. Первое заключается в том, что сразу предполагается наличие достаточного количества кристаллических зародышей сверхкритического размера, т.е. все закритические зародыши автоматически включаются в систему. Второе связано с тем, что мы считаем преимущественным существование зародышей пластинчатой формы [1]. Тогда предэкспоненциальный фактор в (10) пропорционален n , а не величине $n^{2/3}$, характерной для сферических зародышей. После сделанных предположений (10) может быть записано в виде

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = n \nu \exp\left(-\frac{U}{kT(t)}\right) \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial n^2} - \frac{\Delta h}{kT} \frac{T_0 - T}{T_0} \frac{\partial Z}{\partial n} \right]. \quad (14)$$

2. Решение кинетического уравнения

Делаем замену переменных:

$$\theta(t) = \frac{\Delta h}{kT_0} \frac{T_0 - T(t)}{T(t)}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\Delta h}{kT^2(t)} \left(-\frac{\partial T}{\partial t}\right), \quad \nu(t) = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (15)$$

где ν – скорость охлаждения из расплава. Тогда (14) предстанет в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \theta} &= n D_0(\theta) \exp\left(-\frac{U_\theta}{\Delta h}\right) \left[\frac{\partial^2 Z(n, \theta)}{\partial n^2} - \theta \frac{\partial Z}{\partial n} \right], \\ D_0(\theta) &= \frac{\Delta h \nu}{\nu(\theta) k} \left[\theta + \frac{\Delta h}{kT_0} \right]^2 \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right). \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнение (16) решаем с помощью операторного метода, применяемого для решения уравнения Шрёдингера.

Введем операторы:

$$\hat{X} = n \frac{d^2}{dn^2}, \quad \hat{Y} = n \frac{d}{dn}. \quad (17)$$

После разделения пространственных и временных переменных мы получим

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = D_0(\theta) \exp\left(-\frac{U_\theta}{\Delta h}\right) [\hat{X} - \theta \hat{Y}] Z \quad (18)$$

или

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \hat{L}(\theta) Z, \quad \hat{L}(\theta) = D_0(\theta) \exp\left(-\frac{U_\theta}{\Delta h}\right) [\hat{X} - \theta \hat{Y}]. \quad (19)$$

Другими словами, требуется найти оператор эволюции $\hat{S}$ системы:

$$Z_t = \hat{S} Z_{i_n}, \quad Z_{i_n} = Z(n, \theta = 0), \quad Z_t = Z(n, \theta \rightarrow \infty), \quad (20)$$

где Z_{i_n} и Z_t — начальная и конечная функции распределения. Этот оператор эволюции обладает следующими свойствами:

$$\hat{S} = \exp(\hat{\Omega}), \quad \hat{S}(0) = 1, \quad \alpha(0) = \beta(0) = 0, \quad \hat{\Omega}(\theta) = \alpha(\theta) \cdot \hat{X} + \beta(\theta) \cdot \hat{Y}, \quad (21)$$

Тогда (19) переписывается в виде

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = (\alpha \hat{X} + \beta e^{\alpha \hat{X}} \hat{Y} e^{-\alpha \hat{X}}) e^{\alpha \hat{X}} e^{\beta \hat{Y}} Z. \quad (22)$$

Разлагая (22) в ряд Тейлора, получаем

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = [\alpha \hat{X} + \beta(\hat{Y} + \alpha \hat{X})] Z. \quad (23)$$

Таким образом, определение оператора эволюции $\hat{S}$ сводится к решению системы дифференциальных уравнений относительно параметров α и β при начальных условиях (21):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta}{\partial t} &= -D_0(\theta) \theta \exp\left(-\frac{U_\theta}{\Delta h}\right), \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial \beta}{\partial t} \alpha &= D_0(\theta) \exp\left(-\frac{U_\theta}{\Delta h}\right). \end{aligned} \quad (24)$$

В исходных обозначениях решение (24) будет следующим:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \nu \exp(-\beta(t)) \int_0^t \exp\left[\beta(\tau) - \frac{U}{kT(\tau)}\right] d\tau, \\ \beta(t) &= -\frac{\Delta h \nu}{kT_0} \int_0^t \frac{T_0 - T(\tau)}{T(\tau)} \exp\left(-\frac{U}{kT(\tau)}\right) d\tau. \end{aligned} \quad (25)$$

Окончательный вид $\alpha(t)$ и $\beta(t)$ можно найти, зная закон изменения температуры при охлаждении. Он определяется режимом воздействия концентрированного потока энергии и теплофизическими свойствами материала. Поскольку в (25) принципиален лишь временной характер поведения температуры $T(\tau)$, рассмотрим наиболее распространенные зависимости — линейную, степенную и экспоненциальную:

$$T(t) = \begin{cases} T_0 - \varepsilon t, & 0 \leq t \leq T_0/\varepsilon, \\ T_0 (\tau_B/t)^m, & \tau_B \leq t < \infty, \\ T_0 \exp(-pt), & 0 \leq t < \infty, \end{cases} \quad (26)$$

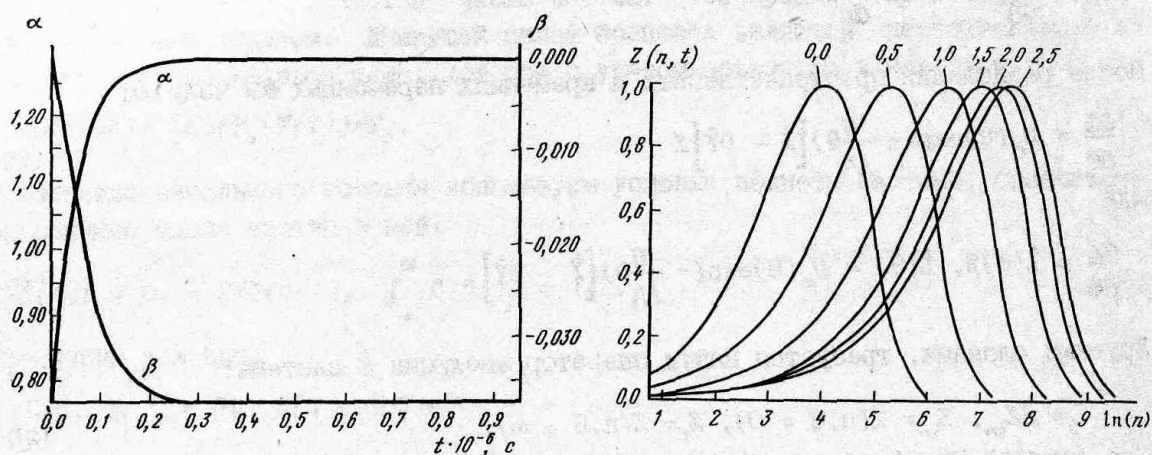


Рис.1. Зависимости параметров $\alpha(t)$ и $\beta(t)$ для Fe при линейном законе охлаждения ($\tau_b \approx 5$ мкс, $U/kT_0 \approx 17,1$)

Рис.2. Зависимость функции распределения $Z(n, t)$ от логарифма числа частиц $-\lg(n)$ в различные моменты времени ($U/kT_0 \approx 15$)

где ε , m , p являются функциями параметров источника концентрированного потока энергии. Тогда соответствующие скорости охлаждения:

$$v_{\text{охл}} = \begin{cases} -\varepsilon = \text{const}, \\ \frac{T}{t} = \frac{1}{\tau_b} (T_0)^{-1/m} T^{1-1/m}, \\ T \cdot (-p). \end{cases} \quad (27)$$

Сделав подстановку (26) в (27), найдем асимптотический вид для α и β :

$$\begin{aligned} \beta_1(t \Rightarrow T_0/\varepsilon) &= \frac{\Delta h \nu}{kT_0} \frac{1}{\varepsilon} \left[T_0 \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right) + \left(T_0 + \frac{U}{k}\right) \text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \right]; \\ \beta_2(t \Rightarrow \infty) &= -\frac{\Delta h \nu}{kT_0} \frac{\tau_b}{m} \left[\left(\frac{U}{kT_0}\right)^{-1+1/m} \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}, \frac{U}{kT_0}\right) - \left(\frac{U}{kT_0}\right)^{-1/m} \Gamma\left(\frac{1}{m}, \frac{U}{kT_0}\right) \right]; \\ \beta_3(t \Rightarrow \infty) &= -\frac{\Delta h \nu}{kT_0} \frac{1}{p} \left[\frac{kT_0}{U} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right) + \text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \right]; \\ \alpha_1(t \Rightarrow T_0/\varepsilon) &= \frac{\nu}{\varepsilon} \left[T_0 \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right) - \frac{U}{k} \text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \right] F(\beta_1(t \Rightarrow T_0/\varepsilon)); \\ \alpha_2(t \Rightarrow \infty) &= \frac{\nu \tau_b}{m} \left(\frac{U}{kT_0}\right)^{-1/m} \Gamma\left(\frac{1}{m}, \frac{U}{kT_0}\right) F(\beta_2(t \Rightarrow \infty)); \\ \alpha_3(t \Rightarrow \infty) &= -\frac{\nu}{p} \text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) F(\beta_3(t \Rightarrow \infty)); \\ F(\beta_i) &= \exp(-\beta_i) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} (\beta_i)^k \left[1 - k + k(k-1) - k(k-1)(k-2) + \dots \right. \\ &\quad \left. + k(k-1)(k-2) \dots \times 5 \times 4 \times 3 \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь $\text{Ei}(x)$ - интегральная показательная функция, а $\Gamma(\xi, x)$ - неполная гамма-функция. На рис.1 представлены зависимости параметров $\alpha(t)$ и $\beta(t)$ для линей-

ного закона охлаждения. Видно, что за доли от полного времени охлаждения α и β достигают своего стационарного значения.

Знание явного вида оператора эволюции $\hat{S}$ системы позволяет перейти к рассмотрению действия его на начальную функцию распределения Z_{in} . Так, можно показать, что оператор $\hat{Y}$ выполняет сдвиг в пространстве числа частиц, а последовательное действие операторов $\hat{X}, \hat{Y}$ приводит к дифференциальному уравнению типа Бесселя. Решение такого уравнения в принципе известно, и функция распределения числа частиц новой фазы, если возвратиться к первоначальным обозначениям, запишется в следующем интегральном представлении:

$$Z_t(\alpha, \beta, n) = \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \int_0^\infty d\xi Z_{in} \left(\frac{1}{4} \xi^2 e^\beta \right) \exp \left(- \frac{4n + \xi^2}{4\alpha} \right) I_1 \left(\xi \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \right), \quad (29)$$

где I_1 — модифицированная функция Бесселя I рода. Явный вид начальной функции распределения Z_{in} определяется, среди прочего, скоростью теплоотвода, например если

$$Z_{in} \left(\frac{1}{4} \xi^2 e^\beta \right) = 2Ne^\beta \delta \left(\frac{1}{4} n^2 - 1 \right), \quad (30)$$

то для линейного и степенного законов отвода тепла

$$Z(\alpha, \beta, n) = \frac{\sqrt{n}}{\alpha} 2N \exp \left(\beta + \frac{1-n}{\alpha} \right) I_1 \left(2 \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \right). \quad (31)$$

В случае $Z_{in} = Z_0 \delta(n - n_0)$

$$Z_t = (ne^{-\beta/\alpha^2})^{3/4} \exp \left[- (\sqrt{n} - \sqrt{n_0} e^{-\beta/2})^2 / \alpha \right]. \quad (32)$$

Результаты расчета перемещения во времени функции распределения $Z(n, t)$ приведены на рис. 2. Видно, что если в начальные моменты охлаждения функция дрейфует существенно, то к концу охлаждения $Z(n, t)$ практически не меняется.

3. Определение среднего числа частиц и объема закристаллизовавшейся фазы

Можно показать, что (29) отвечает условию сохранения (12). Действительно,

$$\int_0^\infty Z(\alpha, \beta, n) dn = \int_0^\infty \frac{\sqrt{n}}{\alpha} dn \int_0^\infty d\xi Z \left(\frac{1}{4} \xi^2 e^\beta \right) \exp \left[- \frac{4n + \xi^2}{4\alpha} \right] I_1 \left(\frac{\sqrt{n}\xi}{\alpha} \right) = Ne^\beta.$$

Фактически это есть число частиц новой фазы при $t \rightarrow \infty$. При $t \rightarrow 0$, параметр $\beta \rightarrow 0$ (см. (25)), следовательно, и соотношение (1) верно. Тогда относительное изменение объема новой фазы можно найти явно [11]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{in} - V_f}{V_{in}} = \frac{N\Delta v - Ne^\beta \Delta v}{N\Delta v} = 1 - e^\beta. \quad (33)$$

Формула (33) соответствует уравнению Колмогорова-Авраами (3), (4). Явный вид из (28), как функция термодинамических параметров вещества, позволяет определить $\Delta V/V$.

Другой важной величиной является средний размер закристаллизовавшихся зародышей или среднее число атомов в новообразовании. Исходя из определения (2) и с учетом того, что для больших скоростей охлаждения возможен переход в пределах интегрирования от $\bar{n}$ к ∞ , среднее число частиц в кристаллите находится также в явном виде [7]:

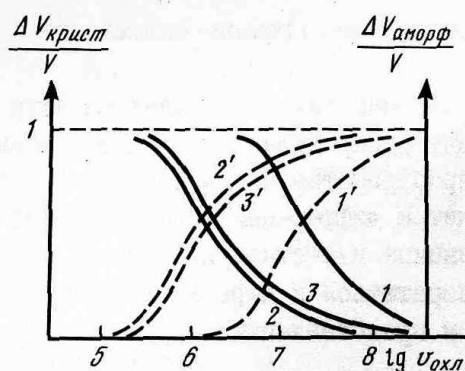


Рис.3. Расчетная зависимость относительной доли объема новой фазы от логарифма скорости охлаждения

1,1'- Fe; 2,2'- Al; 3,3'- Ni; штриховые линии - аморфизация; сплошные линии - кристаллизация

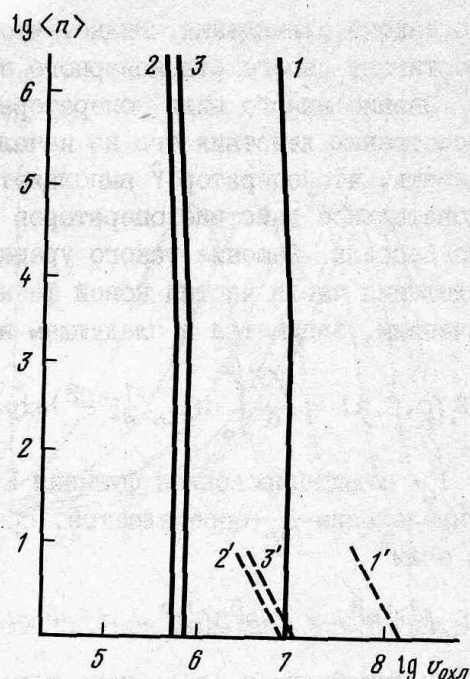


Рис.4. Расчетная зависимость логарифма среднего числа частиц в зародыше новой фазы от логарифма скорости охлаждения

Обозначения те же, что на рис.3

$$\langle n \rangle = \frac{3\alpha}{2} \left[\alpha - 1 - \frac{1}{\alpha} \ln \left(1 - \frac{\alpha}{3} \right) \right]. \quad (34)$$

Интересно отметить, что $\langle n \rangle$ полностью определяется величиной α , т.е. характером диффузионного размывания начального распределения числа частиц, а $\Delta V/V$ зависит только от β , т.е. дрейфа функции распределения в пространстве числа частиц. Результаты расчетов $\Delta V/V$ и $\lg \langle n \rangle$ для экспоненциального закона охлаждения (26)–(28) (учтено 5 членов ряда в разложении α) представлены на рис.3 и 4. Если считать исходной фазой расплав с объемом V_{in} , а β асимптотически не зависящим от времени t (см. рис.1), то на рис.3 представлен объем закристаллизовавшейся фазы в зависимости от скорости охлаждения v и термодинамических свойств металла [10,11]. Видно (см. рис.3), что при малых v (например, для Fe до $v \sim 1,8 \cdot 10^6$ К/с; Al до $v \sim 2,8 \cdot 10^5$; Ni до $v \sim 1,73 \cdot 10^5$ К/с) $\exp(\beta) \rightarrow 0$ и $\Delta V_{крист}/V \rightarrow 1$, т.е. расплав кристаллизуется практически полностью. В то же время $\langle n \rangle$ изменяется довольно существенно. Так, для Fe при изменении v от $4,6 \cdot 10^6$ до $4,7 \cdot 10^6$ К/с $\langle n \rangle$ меняется в интервале от 537 до 14 частиц в зародыше, у Al при $v = (4,34 \pm 4,43) \cdot 10^5$ $\langle n \rangle = (462 \pm 2)$, а для Ni при $v = (4,58 \pm 4,7) \cdot 10^5$ К/с $\langle n \rangle = (1243 \pm 3)$ частиц. Однако дальнейшее увеличение v приводит к кристаллизации лишь части расплава (см. рис.3). В асимптотическом пределе $t \rightarrow \infty$, $\exp(\beta) \rightarrow 1$ и $\Delta V_{крист}/V \rightarrow 0$. Тогда можно предположить, что оставшаяся часть расплава склонна к аморфизации (застывшая жидкость и $\Delta V_{аморф}/V \rightarrow 1$). Так, для Fe при $v \sim 1,8 \cdot 10^9$ К/с аморфизуется ~0,996 доли расплава, а среднее число частиц в зародыше аморфной фазы при изменении v от $5,4 \cdot 10^7$ до $9,4 \cdot 10^7$ меняется от 14 до 2. Для Al и Ni такая же доля аморфизации достигается при $v \sim 9,3 \cdot 10^7$ и $\sim 7,3 \cdot 10^7$ К/с соответственно. В [12] методом распыления для стали Р6М5 получена структура быстрой закалки ($v \sim 10^7 + 10^8$ К/с). Среднее число частиц в образованиях структуры, названной авторами η -фазой, составляет около 80 атомов. Имеется корреляция с приведенными рас-

четами. Следует, однако, отметить, что точный расчет и сопоставление исследуемых величин с экспериментом затруднены из-за отсутствия точных значений термодинамических параметров системы - U , Δh , T_0 , ν . Эти параметры относительно неплохо изучены лишь для чистых металлов и изотермических процессов. В связи с этим и расчеты проводились для чистых Al, Ni, Fe, в то время как известно, что наибольшей склонностью к аморфизации обладают многокомпонентные системы.

4. Критерий аморфизации

Развитый в работе подход к решению кинетического уравнения (14), когда конечная функция распределения (29) определяется через начальную с помощью параметров α и β , найденных в асимптотическом приближении (28), позволяет естественно определить асимптотический характер поведения относительно доли объема новой фазы (см. (33) и рис.3). В конце предыдущего раздела было показано, что, начиная с некоторых скоростей охлаждения, у расплава появляется склонность к аморфизации. Очевидно, должно существовать оптимальное соотношение между кинетическими и термодинамическими параметрами процесса аморфизации [13]. Кинетическим условием аморфизации является реализация таких скоростей охлаждения, когда процессы кристаллизации протекать не успевают. С другой стороны, скорость отвода тепла из расплава в объем материала при остывании определяется его теплофизическими свойствами и может лимитировать скорость охлаждения. Будем считать, что аморфная фаза реализуется, когда

$$\exp[\beta(t \rightarrow \infty)] = P, \quad (35)$$

где P - некоторое число, близкое к единице. Например, пусть $P = 0,99$.

В случае импульсного лазерного воздействия максимальная скорость охлаждения достигается в окрестности T_0 и равна

$$v_{\max} = Aq/\lambda\sqrt{\pi\tau_B}, \quad (36)$$

где A - поглощательная способность; λ - теплопроводность материала [14]. Тогда критерий аморфизации можно записать в виде

$$\exp\left[\frac{\Delta h\nu}{kT_0} \frac{1}{v_{\max}} \left[\frac{kT_0}{U} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right) + \text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \right]\right] = P. \quad (37)$$

При $U/kT_0 > 5$ можно считать

$$\text{Ei}\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \approx C_0 \frac{kT_0}{U} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right), \quad C_0 \approx 0,95.$$

Тогда (37) запишется так:

$$\exp\left[\frac{\Delta h\nu}{Uv_{\max}} (1 - C_0) \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right)\right] = P. \quad (38)$$

Таким образом, видно, что возможность осуществления аморфизации определяется одновременным выбором источника воздействия $\sqrt{\tau_B}/q$ и свойствами материала (тепловыми - λ, α , термодинамическими - Δh , U , ν , T_0 и т.д.). С учетом (38) и (36) можно записать критическую скорость охлаждения, соответствующую порогу для скоростей охлаждения, при которых возможна аморфизация:

$$v_{\text{кр}} = \frac{\nu\Delta h(1-C_0)}{U \cdot \ln P} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right). \quad (39)$$

С помощью (39), зная термодинамические характеристики вещества, легко определить область $v > v_{кр}$, когда возможно образование аморфных слоев.

Заключение

В работе получено явно решение кинетического уравнения для функции распределения числа частиц новой фазы по размерам при скоростном охлаждении из расплава. Кинетическое уравнение решено точно в случае использования реализуемых на практике физических предпосылок процесса кристаллизации при сверхбыстром охлаждении (существование достаточно большого числа закритических зародышей и пластинчатая их форма вместо сферической). Знание интегрального представления для функции распределения позволяет вычислить $Z_i(n, t)$ по начальному ее виду. Определены средний размер кристаллов, а также относительная доля объема закристаллизовавшейся фазы.

Итак, в рамках предложенного кинетического рассмотрения можно описывать режимы воздействия для реализации аморфной фазы.

Литература

1. Ильин А.И., Кропосин В.С. Стеклообразованные структуры в металлических сплавах, подвергнутых действию высокоэнергетических пучков // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. №6. С.5-16.
2. Шкловский В.А., Маторная А.А., Маслов К.В. К теории лазерного остекловывания с учетом кинетики фазового превращения // Там же. 1986. №6. С.91-104.
3. Кудинов Г.М., Шмаков В.А. К теории зарождения новой фазы. Амorfизация металлов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, №6. С.610-614.
4. Глытенко А.Л., Шмаков В.А. Зарождение и рост новой фазы в металле, оплавленном лазерным импульсом // Там же. 1984. Т.276, №6. С.1392-1396.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 591 с.
6. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 276 с.
7. Шликовский И.В. Расчет параметров новой фазы при скоростном охлаждении расплава из анализа кинетического уравнения // Тез. докл. 3 Всесоюз. конф. "Применение лазеров в народном хозяйстве", 4-8 дек. Шатура. 1989. С.79-80.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1987. Ч.1. 780 с.
9. Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
10. Алфимцев Г.А., Федоров А.П. Кинетика роста кристаллов с низкой энтропией плавления // Металлофизика. 1981. Т.3, №4. С.114-118.
11. Свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 800 с.
12. Фирсов А.С., Голуб С.А. и др. Новая метастабильная фаза на основе железа, образующаяся при сверхбыстрой кристаллизации высоколегированной стали // Физика металлов и металловедение. 1988. Т.65, №7. С.772-775.
13. Шликовский И.В. К критерию амorfизации при скоростном охлаждении из расплава // Тез. докл. 3 Всесоюз. совещ. "Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов", 4-6 июля. М., 1989. С.12-13.
14. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Под ред. Н.Н. Рыкалина, А.А. Углова. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.