

В.С. Постников

Пермский государственный технический университет

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАНОСТРУКТУРНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ МЕТАЛЛОВ

Статья посвящена термическим расчетам, в результате которых установлено, что величина критического зародыша r_0 определяется только кристаллографическими параметрами образующейся твердой фазы.

Импульсное лазерное воздействие на поверхность металла при длительности импульсов $\sim 2-6$ мс и энергии 8–12 Дж приводит к образованию в поверхностном слое ванны расплава и последующему формированию при кристаллизации высокодисперсной микроструктуры (рис. 1). Тепловые расчеты¹ показали, что в интервале температур кристаллизации скорость охлаждения достигает $\sim 10^5$ °C/с. При таких скоростях охлаждения элементы микроструктуры формируются в условиях значительного дефицита времени, что и объясняет их малые размеры. При этом было отмечено, что в одних и тех же условиях элементы микроструктуры с разным химическим составом отличаются средним размером частиц (частицы боридов мельче частиц карбидов), а наблюдаемый интервал размеров частиц каждой фазы достаточно мал. В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос о механизме образования частиц избыточных фаз.

Очевидно, что при быстропотекающих процессах нагрева и охлаждения, притом при наличии довольно значительных температурных и концентрационных градиентов, какие наблюдаются при импульсном лазерном легировании, механизм образования способных к росту зародышей избыточных фаз будет иметь свои особенности. Также очевидно, что вследствие весьма ограниченного времени протекания фазовых процессов зародыши фаз, как стабильные, так и метастабильные при данных условиях, образуются в результате возникновения концентрационных флуктуаций. Но если в стационарных условиях для роста зародышей метастабильных фаз при заданных условиях существует термодинамический запрет независимо от их размера,

¹ Вотинин Г.Н., Постников В.С., Цаплин А.И. Математическое моделирование процесса оплавления металла лучом лазера // Вестник ПГТУ. Механика и технология материалов и конструкций. – № 2. – Пермь, 1999. – С. 23–30.

то для стабильных фаз эффект образования поверхности раздела твердой и жидкой фаз приводит к подавлению роста и растворению зародышей размером меньше критического r_0 . В нестационарных условиях протекания процессов образования твердых фаз большую роль начинают играть кинетические процессы, на которые накладываются временные ограничения, связанные с высокой скоростью прохождения температурного интервала активных диффузионных перемещений атомов. Поэтому главная задача, возникающая при попытке описания механизмов фазового перехода с выделением частиц второй фазы, состоит в нахождении области критических размеров зародышей как стабильных, так и метастабильных фаз. Решается эта задача методами термодинамической теории флуктуаций, а конечный размер выделений твердой фазы определяется, очевидно, кинетическими параметрами реакции ее образования.

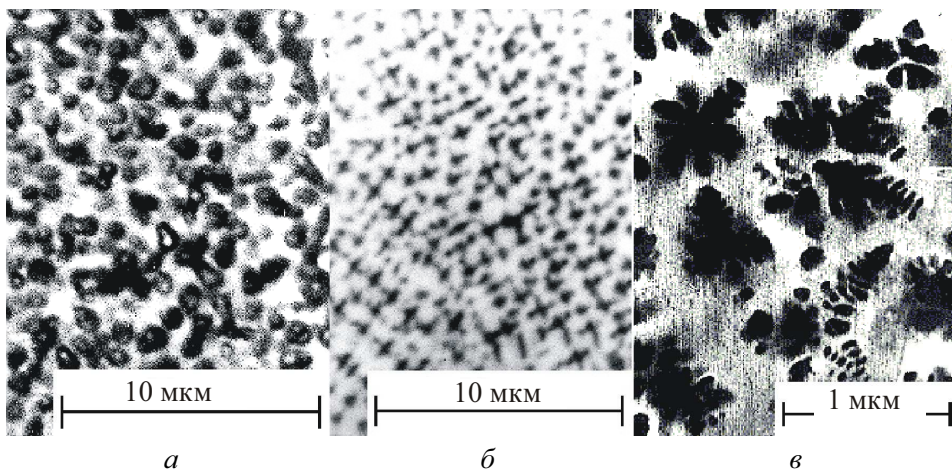


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя после лазерного модифицирования с композицией Cr + V₄C: а, б – сталь 40 (оптический микроскоп); в – сталь X12M (сканирующий электронный микроскоп)

При интенсивном конвективном перемешивании жидкого вещества в объеме ванны расплава могут образовываться зародыши любых кристаллических структур любого химического состава. Дальнейший рост или исчезновение зародышей зависит от их термодинамической устойчивости и определяется механизмом диффузионного перемещения вещества в пространстве ванны расплава. Согласно термодинамической теории флуктуаций, вероятность возникновения зародыша новой фазы при температуре T пропорциональна

$$\exp\left\{-\frac{E_r}{RT}\right\},$$

где R – универсальная газовая постоянная; E_r – энергия активации образования зародыша.

Для сферических зародышей радиуса r энергия активации образования E_r может быть найдена как разность полных энергий твердой и жидкой фаз с учетом энергии образующейся поверхности раздела E_S . При достаточно больших степенях переохлаждения полная энергия зародыша избыточной фазы по модулю во много раз больше полной энергии равного объема жидкой фазы, а потому в первом приближении в качестве энергии активации можно использовать полную энергию зародыша избыточной фазы

$$E_r = E_V - E_S.$$

Величина объемной энергии E_V зародыша сферической формы в первом приближении может быть определена через энергию Гиббса E_G :

$$E_V = \frac{N_V}{N_A} E_G,$$

где N_V – количество молекул в зародыше твердой фазы; N_A – число Авогадро.

Отношение E_G/N_A представляет собой энергию Гиббса, приходящуюся на одну молекулу:

$$\varepsilon = \frac{E_G}{N_A},$$

а количество молекул в зародыше твердой фазы N_V определяет размер этого зародыша:

$$N_V = n_V \frac{V_r}{V_a} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{n_V}{V_a},$$

где r – размер зародыша твердой фазы; V_r – объем зародыша твердой фазы; V_a – объем элементарной ячейки; n_V – количество молекул, приходящихся на элементарную ячейку.

В этом случае величина объемной энергии может быть представлена в виде

$$E_V = \varepsilon N_V = \varepsilon \frac{n_V}{V_a} \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Наибольшие затруднения при расчете вероятности возникновения зародыша новой фазы вызывает определение величины поверхностной энергии E_S . Величина поверхностной энергии зародыша в общем случае определяется размером ограничивающей поверхности и формой зародыша. Эти затрудне-

ния можно снять, если представить поверхностную энергию через энергию нескомпенсированных (оборванных) связей атомов в поверхностном слое зародыша. Для зародышей сферической формы в первом приближении (пренебрегая энергией деформации поверхностных слоев) поверхностная энергия зародыша будет пропорциональна количеству a нескомпенсированных связей:

$$E_S = a\varepsilon_k,$$

где $\varepsilon_k = \frac{\varepsilon}{k}$ – энергия, приходящаяся на одну связь; k – количество связей в одной молекуле. Количество нескомпенсированных связей определяется количеством поверхностных атомов и кристаллографическими характеристиками атомных плоскостей, ограничивающих зародыш. Если в пределах элементарной ограничивающей плоскости (кристаллографическая плоскость плотнейшей упаковки атомов размером S_a в пределах элементарной ячейки) содержится n_a атомов, у каждого из которых оборвано k_a связей, то общее количество нескомпенсированных связей для зародыша радиуса r

$$a = k_a n_a \frac{4\pi r^2}{S_a},$$

а величина поверхностной энергии определится выражением

$$E_S = \varepsilon_k \frac{k_a n_a}{S_a} 4\pi r^2.$$

Таким образом, энергия активации зародыша радиуса r

$$E_r = \varepsilon_k \frac{kn_V}{V_a} \frac{4}{3} \pi r^3 - \varepsilon_k \frac{k_a n_a}{S_a} 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \varepsilon_k \left(\frac{kn_V}{3V_a} r - \frac{k_a n_a}{S_a} \right).$$

Проведем анализ полученного выражения. Очевидно, что способными к росту будут только зародыши размером $r > r_0$. Величина r_0 определится при условии уменьшения удельной энергии зародыша ($\frac{dE_r}{dr} < 0$) при увеличении его размера (превышении им критического размера).

$$\frac{dE_r}{dr} = 0 = 4\pi \varepsilon_k \left(\frac{kn_V}{V_a} r_0^2 - 2 \frac{k_a n_a}{S_a} r_0 \right) \Rightarrow r_0 = 2 \frac{k_a n_a V_a}{kn_V S_a}.$$

Таким образом, величина критического зародыша r_0 определяется только кристаллографическими параметрами образующейся твердой фазы.

Энергия активации E_r образования зародыша при этом представляет собой функцию

$$\frac{k_a n_a}{S_a} = \frac{k n_v}{2V_a} r_0 \Rightarrow E_r = 4\pi r^2 \varepsilon_k \frac{k n_v}{V_a} \left(\frac{r}{3} - \frac{r_0}{2} \right) = E_v \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_0}{r} \right).$$

Функция плотности вероятности образования зародышей твердой фазы может быть записана в виде

$$f_0(r) = \varphi \exp\left\{-\frac{E_r}{RT}\right\} = \varphi \exp\left\{-\frac{E_v}{RT} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r_0}{r}\right)\right\},$$

где φ – нормировочный множитель, вид которого требует отдельного рассмотрения.

Получено 10.06.2010