

УДК 537.525.1:621.793.7

МОДЕЛЬ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКОГО СЛОЯ РАСПЛАВА, ПРИВЕДЕННОГО В КОНТАКТ С МАССИВНОЙ ПОДЛОЖКОЙ

А. И. Федорченко, А. А. Чернов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

Предложена модель спонтанной кристаллизации тонкого слоя расплава металла, приведенного в контакт с массивной подложкой. С использованием теории суммарной кристаллизации Колмогорова данная модель позволяет рассчитать распределение кристаллитов по размерам по толщине слоя, что дает возможность управлять микроструктурой затвердевающего слоя путем выбора соответствующих подложек.

Введение. В последнее время интенсивно разрабатываются методы получения нанокристаллических материалов (НМ) и исследуются их свойства [1, 2]. Это связано с наличием специфических эффектов, присущих только нанокристаллическому состоянию. Например, уменьшение размера зерна до нанометрических значений приводит к увеличению твердости и предела текучести в 4–5 раз [2, 3].

К числу основных методов получения НМ относятся порошковые и пленочные технологии. Для порошковых НМ характерно наличие крупных пор, существенно ухудшающих свойства получаемых материалов. Пленочные технологии, к которым можно отнести методы закалки из жидкого состояния тонких слоев расплавов, лишены отмеченного выше недостатка. Однако, если при компактировании ультрадисперсных порошков размер зерен определен дисперсностью используемого порошка и спектр размеров зерен довольно однороден, то в пленочных технологиях микроструктура затвердевающего слоя зависит от режимных параметров процесса и свойств материалов расплава и подложки. Известно, что при высоких скоростях охлаждения (более 10^3 К/с) для достаточно чистых расплавов выполняется условие гомогенного зародышеобразования, поэтому для определения микроструктуры затвердевшего слоя требуется решить сопряженную задачу кондуктивного теплообмена слоя расплава с массивной подложкой с использованием теории гомогенной нуклеации и суммарной кристаллизации. Решению данной проблемы посвящена настоящая работа.

Постановка задачи. Рассмотрим задачу спонтанной кристаллизации тонкого слоя расплава металла, приведенного в контакт с массивной подложкой. Ось z с началом на свободной поверхности расплава направлена в глубь подложки. В этом случае краевая задача записывается следующим образом:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \lambda_p \frac{\partial^2 T_p}{\partial z^2} + Q, \quad \rho_b c_b \frac{\partial T_b}{\partial t} = \lambda_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2}. \quad (1)$$

Здесь ρ , c , λ — плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность; индексы p и b соответствуют материалу расплава и подложки; $Q = \rho_p L_p d\eta/dt$ — количество тепла, выделяемое в процессе кристаллизации спонтанно возникающими центрами новой фазы; L_p — удельная теплота плавления вещества расплава; η — доля кристаллической массы в расплаве.

Сформулируем начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} T_p(0, z) &= T_p^0, & T_b(0, z) &= T_b^0, \\ T_p(t, h_p) &= T_b(t, h_p), & \left(\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial z}\right)_{z=h_p} &= \left(\lambda_b \frac{\partial T_b}{\partial z}\right)_{z=h_p}, \\ \left(\frac{\partial T_p}{\partial z}\right)_{z=0} &= 0, & (T_b)_{z \rightarrow \infty} &= T_b^0, \end{aligned} \quad (2)$$

где T_p^0, T_b^0 — начальная температура расплава и подложки соответственно; h_p — толщина слоя расплава.

Долю кристаллической массы в расплаве η определим согласно теории суммарной кинетики кристаллизации Колмогорова [4]:

$$\eta(t) = \frac{V(t)}{V} = 1 - \exp\left(-\int_0^t J(x)V_c(t-x) dx\right), \quad (3)$$

где V — исходный объем; $V(t)$ — объем закристаллизовавшегося вещества; $J = J(\Delta T)$ —

частота зародышеобразования; $V_c(t; x) = \frac{4\pi}{3} \left(\int_x^t v_c(\tilde{x}) d\tilde{x}\right)^3$ — объем растущего центра,

зародившегося при $t = x$; $v_c = K\Delta T$ — скорость роста кристалла; K — кинетический коэффициент; $\Delta T = T_m - T$ — переохлаждение расплава; T_m — температура плавления вещества расплава. Частоту гомогенного зародышеобразования определим согласно результатам, полученным в [5]:

$$J = N_a C \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_m^2}{\Delta H_f^2 \Delta T^2 k_B T}\right).$$

Здесь N_a — число атомов (молекул) в единице объема; $C = (2d_a/h)(\sigma k_B T)^{1/2}$; d_a — диаметр атома; k_B — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; σ — поверхностное натяжение на границе расплав — кристалл; ΔH_f — теплота фазового перехода на единицу объема.

Число центров кристаллизации N_c , образующихся за время t в единице объема, определяется выражением [4]

$$N_c(t) = \int_0^t J(x)(1 - \eta(x)) dx. \quad (4)$$

Введем следующие безразмерные переменные: $\theta = T/T_p^0$, $\zeta = z/h_p$, $\tau = a_p t/h_p^2$, где a — температуропроводность. Тогда задача (1), (2) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial \theta_p}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_p}{\partial \zeta^2} + f(\tau, \zeta); \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta_b}{\partial \tau} = a_{b,p} \frac{\partial^2 \theta_b}{\partial \zeta^2}; \quad (6)$$

$$\theta_p(0, \zeta) = 1, \quad \theta_b(0, \zeta) = \theta_b^0; \quad (7)$$

$$\theta_p(\tau, 1) = \theta_b(\tau, 1), \quad \left(\frac{\partial \theta_p}{\partial \zeta}\right)_{\zeta=1} = \lambda_{b,p} \left(\frac{\partial \theta_b}{\partial \zeta}\right)_{\zeta=1}; \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \theta_p}{\partial \zeta}\right)_{\zeta=0} = 0, \quad \theta_b(\tau, \zeta \rightarrow \infty) = \theta_b^0, \quad (9)$$

где $f(\tau, \zeta) = \text{Ku} \theta_m d\eta/d\tau$; $\text{Ku} = L_p/(c_p T_m)$ — критерий Кутателадзе; $\theta_m = T_m/T_p^0$; $\theta_b^0 = T_b^0/T_p^0$; $a_{b,p} = a_b/a_p$; $\lambda_{b,p} = \lambda_b/\lambda_p$.

Система (5)–(9) совместно с выражениями (3) и (4) полностью определяет динамику кристаллизации и позволяет определить микроструктуру затвердевшего слоя, т. е. найти распределение средних размеров кристаллитов по толщине слоя. Данную систему можно решить только численно.

Численный метод решения и результаты. Для построения конечно-разностной схемы используем метод контрольного объема. Разобьем временной интервал $[0, 1]$ на M , а пространственный интервал $[0, 1]$ на N подслоев. Сечение в подложке ζ_b , где ставится условие (9), выберем таким, чтобы за время полного затвердевания расплава тепловая волна заведомо не достигала данного сечения: $\zeta_b - 1 \gg \sqrt{a_{b,p} \tau_{cr}}$, где $\tau_{cr} = a_p t_{cr}/h_p^2$; t_{cr} — время полной кристаллизации расплава. Полагая шаги по координате ζ в подложке и расплаве равными, получим соотношение $L/N \gg \sqrt{a_{b,p} \tau_{cr}}$, где L — число узлов по ζ в подложке. Целочисленный индекс i соответствует центру пространственного объема, дробные индексы $i \pm 1/2$ — его граням.

Интегрируя уравнения (5), (6) по пространственно-временному объему $(\zeta_{i-1/2}, \zeta_{i+1/2})(\tau_j, \tau_{j+1})$ с учетом соответствующих граничных условий (8), (9), получим следующую систему конечно-разностных уравнений:

— для внутренних объемов

$$(\theta_{pi}^{j+1} - \theta_{pi}^j)M - (\theta_{pi+1}^j - 2\theta_{pi}^j + \theta_{pi-1}^j)N^2 - f_i^j = 0 \quad (i = 2, 3, \dots, N-1),$$

$$(\theta_{bi}^{j+1} - \theta_{bi}^j)M - a_{b,p}(\theta_{bi+1}^j - 2\theta_{bi}^j + \theta_{bi-1}^j)N^2 = 0 \quad (i = N+2, N+3, \dots, N+L-1);$$

— для граничных объемов

$$(\theta_{p1}^{j+1} - \theta_{p1}^j)M - (\theta_{p2}^j - \theta_{p1}^j)N^2 - f_1^j = 0, \quad \theta_{bN+L}^{j+1} = \theta_b^0,$$

$$(\theta_{pN}^{j+1} - \theta_{pN}^j)M - (\theta_{pN-1}^j - 3\theta_{pN}^j + 2\theta_{pN+1/2}^j)N^2 - f_N^j = 0,$$

$$(\theta_{bN+1}^{j+1} - \theta_{bN+1}^j)M - a_{b,p}(\theta_{bN+2}^j - 3\theta_{bN+1}^j + 2\theta_{bN+1/2}^j)N^2 = 0.$$

Начальные условия (7) примут вид $\theta_{pi}^0 = 1$, $\theta_{pN+1/2}^0 = 1$, $\theta_{bi}^0 = \theta_b^0$, $\theta_{bN+1/2}^0 = \theta_b^0$. Нетрудно показать, что для автоматического выполнения условий сопряжения (8) необходимо соблюдение условия

$$\theta_{pN+1/2}^j = \theta_{bN+1/2}^j = \frac{\theta_{pN}^j + \lambda_{b,p}\theta_{bN+1}^j}{1 + \lambda_{b,p}} \quad (j = 1, 2, \dots, M).$$

Специфика данной задачи состоит в том, что в различных сечениях слоя кристаллизация идет при различных переохлаждениях. Следовательно, доля кристаллической фазы и число образующихся центров параметрически зависят от ζ . Если скорость охлаждения велика (реализуется высокая частота нуклеации), то зародыши, образующиеся в начальный момент, быстро снимают переохлаждение. Тем самым резко снижается частота нуклеации, и число зародышей остается практически постоянным до момента полного затвердевания слоя. Зная число центров кристаллизации $N_{ci}(t_{cr})$, образовавшихся в i -м подслое к моменту полного затвердевания всего слоя расплава, можно определить средний радиус кристаллитов r_i в данном подслое по формуле $r_i = (3/(4\pi N_{ci}(t_{cr})))^{1/3}$ и тем самым найти функцию распределения $r(\zeta)$ кристаллитов по размерам по толщине всего слоя.

Материал	T_m , К	ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	c , Дж/(кг·К)	K , м/(с·К)	ΔH_f , 10 ⁹ Дж/м ³	σ , Дж/м ²	d_a , 10 ⁻¹⁰ м	U , 10 ⁻²⁰ Дж/мол.
Al	933	2700	209	880	0,049	0,975	0,093	2,67	4,15
Cu	1356	8930	384	390	0,02	1,80	0,18	2,38	6,60
Fe	1530	7880	74	45	—	—	—	—	—

Для вычисления интегралов в формулах (3), (4) на каждом шаге интегрирования по времени использовалась формула прямоугольников. Минимальное число разбиений слоя расплава N_{\min} выбиралось таким, что при значениях $N = 2N_{\min}$ и $N = N_{\min}$ расчеты совпадали. Это условие выполнялось при $N = 10 \div 20$. Значения L изменялись в пределах $(50 \div 100)N$. Шаг по времени определялся из условия устойчивости для явных схем $N^2/M < 1/2$ [6]. Данное условие заведомо выполнялось при $M = 1000$.

Расчеты проводились для алюминиевого и медного слоев расплавов на различных подложках. Начальная температура расплава во всех расчетах полагалась равной температуре плавления вещества расплава: $T_p^0 = T_m$, начальная температура подложки $T_b^0 = 300$ К. В таблице приведены свойства веществ, используемые в расчетах. Значения кинетического коэффициента K взяты из работы [7].

На рис. 1 приведены результаты тестового численного расчета сопряженного теплообмена слоя расплава с подложкой в отсутствие кристаллизации. Видно, что они хорошо согласуются с соответствующим аналитическим решением [8].

На рис. 2, *a–в* приведены результаты численных расчетов, иллюстрирующие динамику температурных полей в расплавах алюминия на алюминиевой и железной подложках и меди на медной подложке соответственно. Видно, что интенсивное тепловыделение, связанное с увеличением кристаллической массы, приводит к существенной перестройке температурных полей. Так, при отсутствии кристаллизации температура на границе расплав — подложка к моменту времени $t = 1,46$ уменьшается до 0,58 (см. рис. 1), в то время как при кристаллизации к тому же моменту времени она достигает значения 0,72 (см. рис. 2, *a*). Такой значительный рост температуры обусловлен большими значениями частоты зародышеобразования и кинетической константы у алюминия. Именно это свойство алюминия объясняет его склонность к кристаллизации по равновесному механизму и сложность получения алюминия в аморфном состоянии [7]. На рис. 2, *б* видно, что относительно низкая теплопроводность железной подложки приводит к быстрому уменьшению переохлаждения, а следовательно, к приближению условий затвердевания к равновесным. В отличие от алюминия расплав меди на медной подложке кристаллизуется при очень

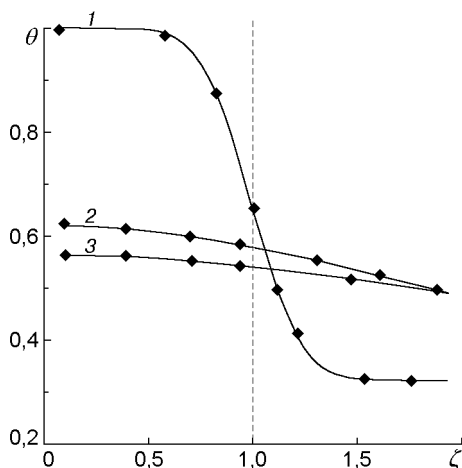


Рис. 1. Динамика температурного поля в расплаве алюминия на алюминиевой подложке в отсутствие затвердевания:
сплошные линии — аналитическое решение, точки — численный расчет; 1 — $\tau = 0,02$; 2 — $\tau = 1,46$; 3 — $\tau = 2,32$

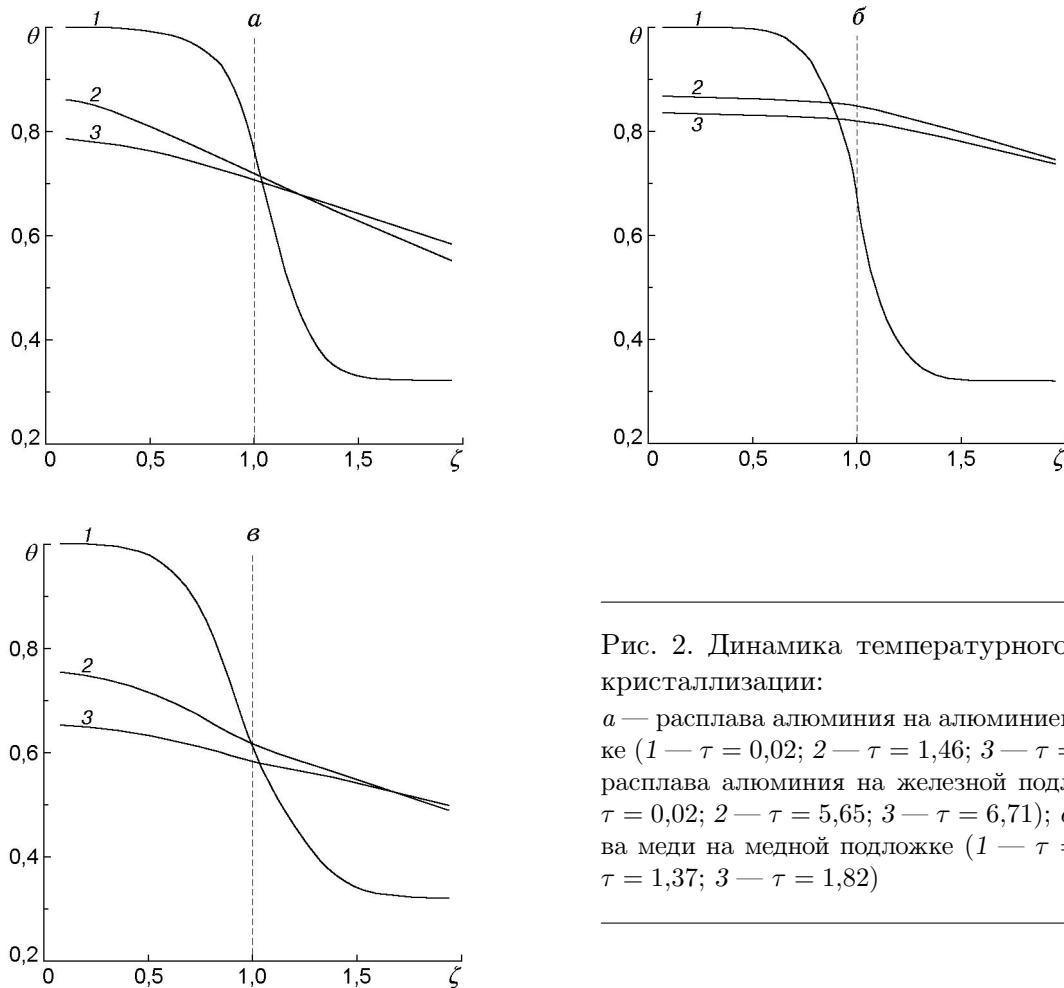


Рис. 2. Динамика температурного поля при кристаллизации:

a — расплава алюминия на алюминиевой подложке (1 — $\tau = 0,02$; 2 — $\tau = 1,46$; 3 — $\tau = 2,32$); *б* — расплава алюминия на железной подложке (1 — $\tau = 0,02$; 2 — $\tau = 5,65$; 3 — $\tau = 6,71$); *в* — расплава меди на медной подложке (1 — $\tau = 0,04$; 2 — $\tau = 1,37$; 3 — $\tau = 1,82$)

больших переохлаждениях (см. рис. 2, в), которые обусловлены как высокой теплопроводностью медной подложки, так и относительно низкими значениями частоты зародышеобразования у расплава меди.

На рис. 3 показана динамика увеличения доли кристаллической массы в различных сечениях слоя расплава алюминия на алюминиевой и железной подложках. Видно, что вблизи подложки (в сечении $z = 0,85$) в обоих случаях мгновенно формируется плоский фронт кристаллизации, который остается плоским для подложки из алюминия вплоть до сечения $z = 0,45$. Для железной подложки уже в сечении $z = 0,65$ фронт кристаллизации не является плоским, так как увеличение доли кристаллической фазы происходит на значительном интервале времени от $t = 1$ до $t \simeq 2,5$. Это связано с интенсивным выделением тепла за счет высокой частоты зародышеобразования у расплава алюминия и низкой теплоотводящей способностью железной подложки. Поэтому длительность затвердевания слоя расплава алюминия на железной подложке почти в два раза превышает длительность затвердевания расплава на подложке из алюминия.

Анализ динамики затвердевания каждого подслоя позволяет сделать следующие выводы. Закристаллизовавшаяся масса в начале процесса очень мала и медленно увеличивается (небольшое число растущих кристаллитов и их малая площадь поверхности). Этот интервал времени τ_i (см. рис. 3) называется инкубационным периодом. Затем скорость кристаллизации резко увеличивается и не меняется до момента, когда объем незакристаллизовавшегося вещества составит 10–20 % первоначального. При этом быстро уменьшается

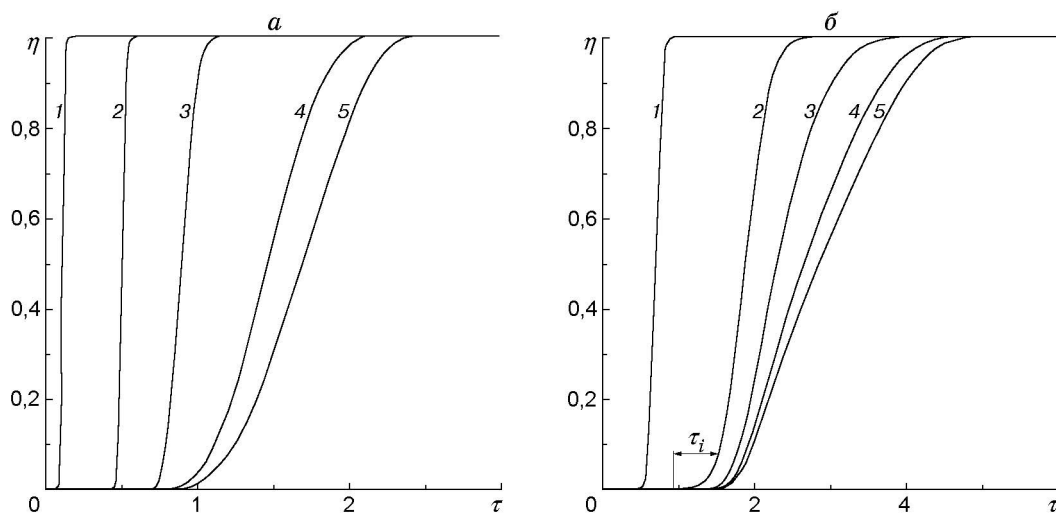


Рис. 3. Зависимость доли кристаллической массы от времени в различных сечениях слоя расплава алюминия:
a — на алюминиевой подложке; *б* — на железной подложке; 1 — $z = 0,85$;
 2 — $z = 0,65$; 3 — $z = 0,45$; 4 — $z = 0,25$; 5 — $z = 0,05$

исходное переохлаждение и соответственно уменьшается частота гомогенной нуклеации. В результате скорость роста кристаллической массы уменьшается.

Зависимость времени полной кристаллизации от параметра относительной тепловой активности $K_\varepsilon = \sqrt{\lambda_p \rho_p c_p / (\lambda_b \rho_b c_b)}$ приведена на рис. 4. Из приведенных данных следует, что время полного затвердевания слоя сильно зависит от параметра K_ε . Так, при увеличении K_ε от 0,6 для пары Al–Cu до 1,4 для пары Al–Fe, т. е. в 2,3 раза, время полного затвердевания увеличивается почти в 3,8 раза.

Предложенная модель позволила рассчитать распределение кристаллитов по размерам в поперечном сечении слоя расплава. Для слоя расплава алюминия толщиной 1 мкм на подложках из железа, алюминия и меди такие данные приведены на рис. 5. Наибольший разброс значений r во всех трех случаях наблюдается вблизи подложки, где реализуется максимальное переохлаждение и, следовательно, наибольшая частота зародышеобразования. Так как числовая плотность зародышей в данной области велика, то дальнейший их рост ограничивается соседними близкорасположенными кристаллитами. По мере увеличения кристаллической массы за счет выделения скрытой теплоты фазового перехода

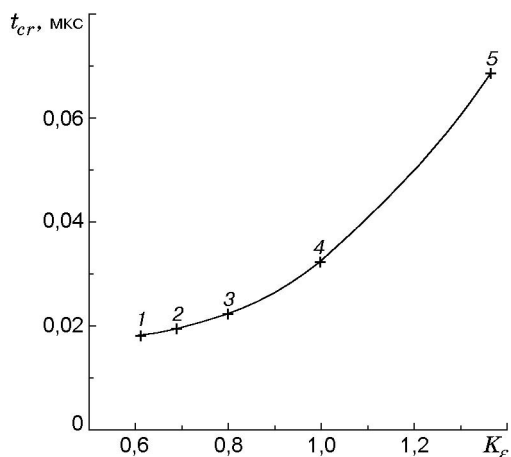


Рис. 4. Зависимость времени полного затвердевания слоя расплава алюминия толщиной 1 мкм от параметра относительной тепловой активности K_ε :
 1 — на медной подложке; 2 — серебряной; 3 — золотой; 4 — алюминиевой; 5 — железной

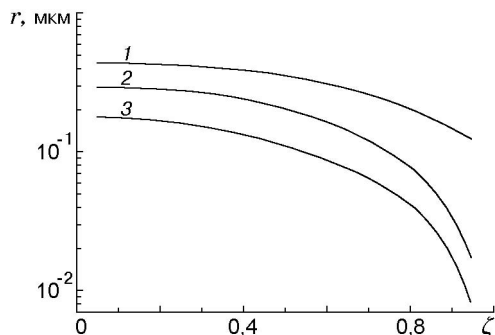


Рис. 5

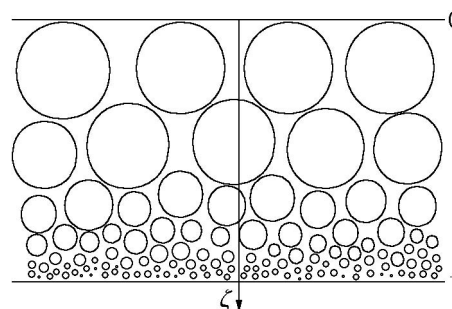


Рис. 6

Рис. 5. Распределение кристаллитов по размерам по толщине затвердевшего слоя расплава алюминия ($h_p = 1$ мкм):

1 — на железной подложке; 2 — алюминиевой; 3 — медной

Рис. 6. Схема распределения кристаллитов по размерам по толщине затвердевшего слоя расплава алюминия ($h_p = 1$ мкм) на алюминиевой подложке

переохлаждение уменьшается, и соответственно уменьшается частота образования зародышей. Тем самым увеличивается предельный размер кристаллита. Наименьший разброс значений r , наблюдающийся для железной подложки с низкой теплопроводностью, существенно увеличивается по мере уменьшения K_ε . Микроструктурная структура поперечного сечения затвердевшего слоя, соответствующая кривой 2 на рис. 5, показана на рис. 6. Таким образом, выбирая материал подложки, можно эффективно управлять микроструктурой затвердевающего слоя, обеспечивая как его резкую неоднородность в случае выбора подложек с высокой теплопроводностью (кривые 2, 3 на рис. 5), так и почти однородное распределение в случае выбора подложек с низкой теплопроводностью (кривая 1 на рис. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73.
2. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 2. Механические и физические свойства // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89, № 1. С. 91–112.
3. Штремель М. А. Прочность сплавов. М.: Моск. ин-т стали и сплавов, 1997. Т. 2.
4. Колмогоров А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Вып. 3. С. 355–359.
5. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975.
6. Роуч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980.
7. Федорченко А. И. Фазовый переход при закалке из жидкого состояния // ПМТФ. 2001. Т. 42, № 1. С. 108–114.
8. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967.

Поступила в редакцию 20/XI 2000 г.,
в окончательном варианте — 4/V 2001 г.