

05;12

## Условия аморфизации наноразмерных выделений в металлах

© Р.Е. Воскобойников, В.А. Бородин, А.Е. Волков

Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 20 апреля 1999 г. В окончательной редакции 12 октября 1999 г.)

Согласно теоретическим представлениям, увеличением скорости охлаждения можно расширять набор композиций аморфизируемых металлических сплавов. Предлагается метод проверки этих представлений с помощью закалки нанометрических выделений второй фазы в металлической матрице, расплавленных тепловыми вспышками, сопровождающими воздействие быстрых тяжелых ионов или фемтосекундных лазерных импульсов. Проведен анализ влияния параметров выделения, окружающей матрицы и тепловой вспышки на скорость охлаждения выделений. Показано, что оптимизация этих параметров позволяет достичь скоростей охлаждения выделений, значительно превышающих значения, характерные для традиционных способов получения металлических стекол.

### Введение

Получение и исследование металлов с неупорядоченной структурой (металлических стекол) представляет значительный интерес как для практических приложений, так и с точки зрения фундаментального изучения свойств материалов в метастабильном состоянии. Одним из наиболее широко распространенных способов получения металлических стекол является быстрое охлаждение расплава. Достижимые в настоящее время скорости охлаждения ограничивают композиционный состав аморфизирующихся сплавов составами, близкими к глубоким эвтектикам. Однако, согласно теоретическим представлениям [1], диапазон получаемых аморфных металлических сплавов может быть существенно расширен при увеличении скорости охлаждения. Более того, при сверхбыстром охлаждении не исключена возможность стеклования даже чистых металлов, что до настоящего времени не наблюдалось.

Поскольку время охлаждения образцов расплавленного материала за счет теплоотвода в окружающую среду в значительной степени определяется размерами этих образцов, то можно ожидать достижения сверхвысоких скоростей затвердевания для достаточно мелких легкоплавких металлических выделений второй фазы, плавящихся в результате воздействия тепловых вспышек, локализованных в областях с размерами порядка размера выделения и охлаждения путем отвода тепла в окружающую холодную твердую матрицу с высокой теплопроводностью.

В настоящее время имеется принципиальная возможность проведения подобных экспериментов, поскольку существуют как металлические материалы с наноскопическими выделениями второй фазы [2], так и различные способы воздействия, приводящие к локальному короткоживущему увеличению температуры в областях размером порядка 10 nm (в частности, облучение лазерными импульсами фемтосекундной длительности [3] или быстрыми тяжелыми ионами [4]). Особенностью указанных типов облучения является отсутствие упру-

гого взаимодействия с ионной подсистемой мишени. Время жизни подобной термической вспышки достаточно для плавления выделений, которое происходит за времена порядка нескольких атомных осцилляций. Локальное увеличение температуры в тепловой вспышке также позволяет ожидать плавления выделений самого разнообразного химического состава, достигая, по разным оценкам, от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов [5–9]. Наконец, существенным достоинством предлагаемого способа является то, что замороженная метастабильная структура (металлическое стекло) достаточно устойчива к внешним воздействиям и может быть легко идентифицирована экспериментально.

Поскольку температуры плавления различных материалов хорошо известны (возможные поправки, связанные с малым размером выделений, невелики и могут быть непосредственно измерены [2]), то экспериментальное наблюдение аморфизации выделений из этих материалов может быть использовано для количественной оценки повышения температуры в термическом пике. Действительно, в настоящее время единственным источником информации о локальном разогреве в термических пиках являются аналитические оценки [5–9]. Поскольку при упомянутых выше способах создания тепловых вспышек энергия сначала выделяется в электронную подсистему, и только небольшая ее часть впоследствии идет на нагрев ионной подсистемы матрицы, то теоретические предсказания сильно зависят от используемых моделей электрон-ионного взаимодействия и могут различаться на порядок величины.

Элементарные оценки показывают, что скорость охлаждения выделений в нанометрическом диапазоне размеров за счет теплоотвода в окружающую металлическую матрицу может достигать  $10^{14}$ – $10^{16}$  K/s. Однако для достижения максимальных скоростей охлаждения в реальных экспериментах важна оптимизация параметров выделений и матрицы. В данной работе проведено исследование кинетики затвердевания расплавленного выделения в холодной матрице и рассмотрено влияние

параметров системы (свойств материалов матрицы и выделения, исходного температурного профиля, температуры проведения эксперимента и т. д.) на время затвердевания.

## Постановка задачи

Рассмотрим процесс затвердевания изолированного сферического выделения радиуса  $R$  в твердой бесконечной матрице, полностью расплавленного путем локального разогрева в термическом пике. Предполагается, что температура плавления матрицы существенно выше как температуры плавления выделений  $T_m$ , так и максимальной температуры, достигаемой в тепловом пике  $T_{max}$ . Кроме того, объемная плотность выделений в матрице считается достаточно низкой для того, чтобы охлаждение отдельного выделения можно было рассматривать независимо от присутствия остальных. Для упрощения вычислений будем предполагать, что распределение температуры  $T$  внутри выделения и в окружающей матрице сферически симметрично относительно центра выделения, рассматриваемого как начало координат.

Кинетика затвердевания полностью расплавленного выделения представлена следующим образом. Термический пик разогревает выделение до температуры выше  $T_m$ . В результате отвода тепла в окружающую матрицу температура выделения постепенно снижается и, начиная с момента, когда поверхность выделения остывает до температуры фазового превращения расплав–твердое тело, происходит постепенное затвердевание выделения. Так как нас интересует собственно процесс затвердевания, в качестве начала отсчета времени  $t = 0$  удобно использовать момент времени, в который  $T(R, 0) = T_m$ . Если скорость охлаждения достаточно велика, неупорядоченная атомная структура расплава переохлаждается ниже температуры плавления  $T_m$  и при некоторой температуре  $T_g$ , называемой температурой стеклования, фиксируется в аморфном состоянии [1]. Поскольку остывание выделения идет с поверхности, то граница между переохлажденным расплавом и метастабильной твердой фазой (фронт аморфизации) возникает в тот момент, когда температура поверхности выделения падает до  $T_g$  и по мере дальнейшего остывания выделения сдвигается от поверхности выделения к его центру. При этом положение  $R_s$  фронта аморфизации в произвольный момент времени  $t$  определяется соотношением  $T(R_s, T) = T_g$ . В момент времени  $t_0$ , когда фронт аморфизации достигнет центра выделений ( $R_s(t_0) = 0$ ), затвердевание выделения в аморфном состоянии завершается.

Исходя из описанной картины, среднюю скорость охлаждения выделения при закалке в аморфное состояние  $\dot{T}$  можно оценить как

$$\dot{T} \simeq \frac{T_m - T_g}{t_0}. \quad (1)$$

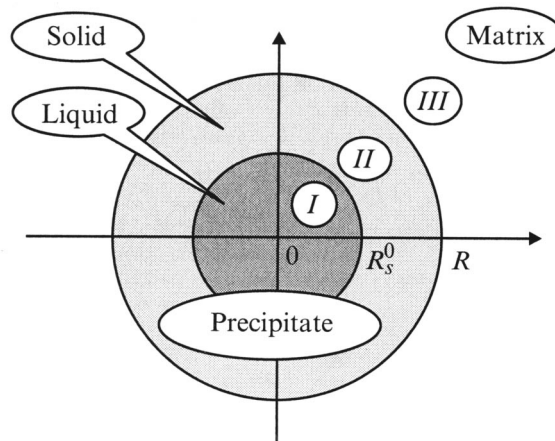


Рис. 1. Геометрия задачи.

Соотношение (1) дает минимальную оценку достигаемой скорости закалки, поскольку реальное время прохождения диапазона температур от  $T_m$  до  $T_g$  в каждой точке выделения во всяком случае меньше  $t_0$ . Поскольку температуры плавления и стеклования являются параметрами материала выделения, то единственной величиной в (1), на которую можно воздействовать изменением параметров матрицы и выделения, остается  $t_0$ .

При рассмотрении кинетики затвердевания выделения мы разбиваем пространство на три характерных области (рис. 1). В центральной области выделения (область I) находится расплав с температурой выше  $T_g$ , тогда как внешняя часть выделения (область II) и окружающая матрица (область III) являются твердыми. При этом до возникновения фронта аморфизации область II отсутствует, тогда как при  $t = t_0$  область I исчезает.

Охлаждение выделения в бесконечной матрице описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T, \quad (2)$$

где температуропроводность  $a^2$  принимает различные значения  $a_I^2$ ,  $a_{II}^2$  и  $a_{III}^2$  в соответствующих областях, обозначенных подстрочными индексами.

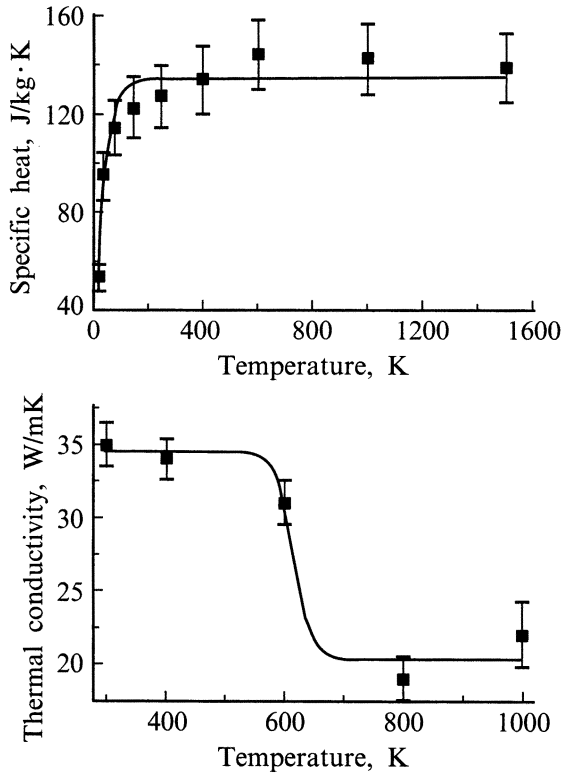
При расчетах мы пренебрегаем температурной зависимостью  $a_I^2$  и  $a_{II}^2$ , поскольку при аморфизации температура в выделении меняется в сравнительно узком диапазоне и температурные зависимости как удельной теплоемкости, так и удельной теплопроводности несущественны (пример на рис. 2).

Граничные условия для уравнения (2) вдали от выделения определяются температурой матрицы  $T_\infty$

$$T(r \rightarrow \infty, t) = T_\infty, \quad (3)$$

в то время как в центре выделения в силу сферической симметрии следует положить

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (4)$$



**Рис. 2.** Пример зависимостей коэффициента теплопроводности и теплоемкости от температуры. Численные значения (значки) для свинца взяты из [11].

Поскольку при затвердевании происходит фазовый переход жидкость–стекло, то скрытой теплоты плавления не выделяется [1]. Дополнительно будем предполагать, что температура и поток тепла непрерывны на границах между областями *I* и *II* и между *II* и *III*.

Наконец, пространственное распределение температуры в момент времени  $t = 0$  имеет вид

$$T(r, 0) = T_0(r), \quad (5)$$

где функция  $T_0$  зависит от предыстории разогрева и охлаждения выделения и в нашем рассмотрении является варьируемым параметром (с упомянутым выше ограничением  $T_0(R) = T_m$ ).

## Аналитическое рассмотрение и численный расчет

Чтобы получить аналитическую оценку времени затвердевания  $t_0$ , начнем рассмотрение с наиболее простого приближения, когда матрица обладает бесконечно высокой теплопроводностью, а исходный температурный профиль представляет собой ступеньку  $T(r \leq R, 0) = T_m$  и  $T(r > R, 0) = T_\infty$ , что соответствует равномерно нагретому выделению в холодной матрице.

Для проведения дальнейших аналитических вычислений и компьютерного моделирования введем безразмер-

ную температуру  $\Theta = T/T_m$ , температуру плавления  $\Theta_m \equiv 1$ , температуру стеклования  $\Theta_g = T_g/T_m$ , температуру матрицы  $\Theta_\infty = T_\infty/T_m$  и расстояние от центра выделения  $\xi = r/R$ . Коэффициенты теплопроводности соответствующих областей нормированы на коэффициент теплопроводности области *II*. Безразмерное время  $\tau$  определяется соотношением  $\tau = t/t_{II}$ , где

$$t_{II} = \frac{R^2}{a_{II}^2} \quad (6)$$

— характерное время охлаждения.

Используя общий метод аналитического решения задач теплопроводности подобного класса, приведенный в [10], получаем следующее соотношение для пространственно-временного распределения температуры в выделении

$$\Theta_I = \Theta_\infty + (1 - \Theta_\infty) \frac{2}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \alpha_n \xi}{F'(\alpha_n)} \frac{\exp(-\alpha_n^2 \tau)}{\alpha_n}, \quad (7)$$

где

$$F(\alpha) \equiv \sin \alpha \xi_s \sin \frac{a_I}{a_{II}} (1 - \xi_s) \times \left[ \operatorname{ctg} \alpha \xi_s + \operatorname{ctg} \frac{a_I}{a_{II}} (1 - \xi_s) + \frac{1 - a_I/a_{II}}{\alpha \xi_s} \right] \quad (8)$$

и  $\alpha_n$  является  $n$ -м корнем в упорядоченной по возрастанию последовательности корней уравнения

$$F(\alpha) = 0. \quad (9)$$

Для оценки времени затвердевания  $\tau_0$ , принимая во внимание, что при  $\tau_0$  фронт аморфизации достигает центра выделения ( $r = 0$ ), легко получаем из (7) неявное соотношение для времени затвердевания

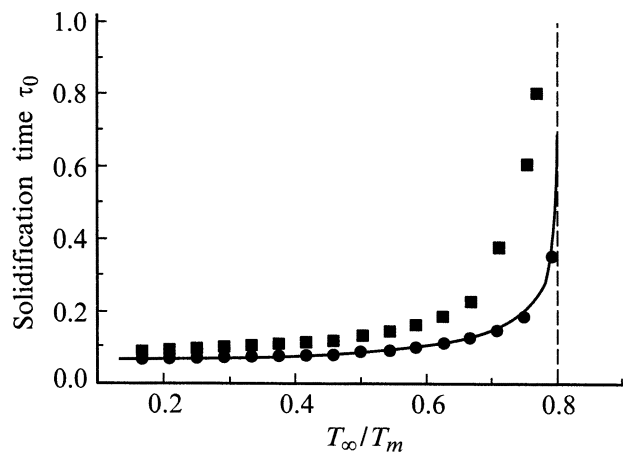
$$\frac{\Theta_g - \Theta_\infty}{1 - \Theta_\infty} = \frac{2a_{II}}{a_I} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-(\pi n)^2 \tau_0). \quad (10)$$

В случаях, когда доминирует первый член суммы в правой части (10), имеем

$$\tau_0 = -\frac{1}{\pi^2} \ln \frac{a_I}{2a_{II}} \left( \frac{\Theta_g - \Theta_\infty}{1 - \Theta_\infty} \right). \quad (11)$$

Для оценки области применимости соотношения (11) сравним зависимость времени затвердевания  $\tau_0$  от температуры матрицы  $\Theta_\infty$  с результатами непосредственного численного решения уравнения теплопроводности (2). Параметры задачи, использованные при этом расчете, как и везде в дальнейшем, где это особо не оговорено, принимают следующие значения [11]:  $a_I^2 = 1.41 \cdot 10^5 \text{ (m/s)}^2$ ,  $a_{II}^2 = 2.30 \cdot 10^5 \text{ (m/s)}^2$ ,  $a_{III}^2 = 9.38 \cdot 10^5 \text{ (m/s)}^2$ ,  $T_m = 600 \text{ K}$ ,  $T_\infty = 150 \text{ K}$ .

Сравнение зависимостей времени затвердевания  $\tau_0$  от относительной температуры матрицы  $\Theta_\infty$ , предсказываемых численным решением уравнения (2) и соотношением (11), показывает, что последнее соотношение



**Рис. 3.** Зависимость времени затвердевания от температуры матрицы. Компьютерное моделирование для ограниченной (■) и бесконечной (●) теплопроводности матрицы. Кривая — аналитическая оценка согласно соотношению (11).

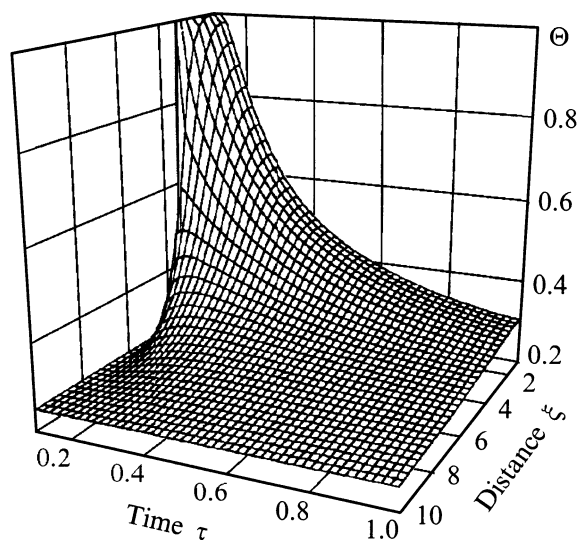
удовлетворительно аппроксимирует время  $\tau_0$  практически везде, кроме узкого диапазона значений температуры матрицы вблизи температуры стеклования  $\Theta_g$  (рис. 3).

Как можно видеть на рис. 3, при достаточно низких относительных температурах матрицы с бесконечной теплопроводностью скорость затвердевания нанометрического выделения достигает  $\sim 10^{14}$  K/s, что близко к теоретическому пределу, когда характерное время охлаждения становится порядка нескольких периодов атомных колебаний. Очевидно, однако, что сделанные при выводе соотношения (11) упрощающие предположения имеют тенденцию уменьшать длительность затвердевания выделения. Поэтому рассмотрим, насколько может возрасти  $t_0$  при более реалистичных предположениях относительно свойств выделения и матрицы. Поскольку при этих предположениях аналитическое рассмотрение затруднительно, то кинетика затвердевания выделения моделировалась путем численного решения задачи теплопроводности. Пример результатов такого расчета пространственно-временного изменения температуры в треке приведен на рис. 4.

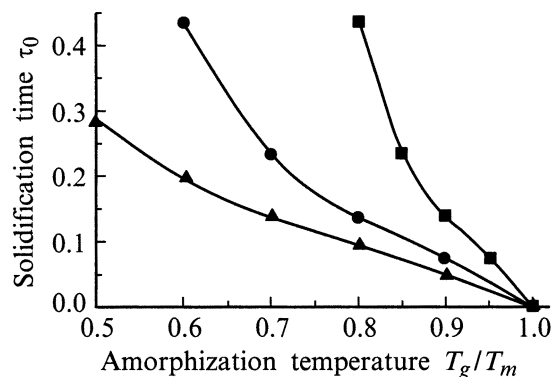
Результаты расчетов показывают, что время затвердевания выделения существенно зависит от относительной температуры стеклования материала выделения и температуры окружающей матрицы. Как можно видеть на рис. 5, снижение относительной температуры стеклования материала выделения  $\Theta_g$  приводит к возрастанию времени затвердевания, особенно резко выраженному при приближении  $\Theta_g$  к температуре матрицы  $\Theta_\infty$ . Напротив, до тех пор пока  $\Theta_\infty$  остается значительно ниже температуры стеклования, изменения  $\tau_0$  сравнительно невелики.

Изменение параметров матрицы и выделения также по-разному проявляется в зависимости от соотношения между  $\Theta_\infty$  и  $\Theta_g$ . Например, для конечных значений теплопроводности матрицы время затвердевания

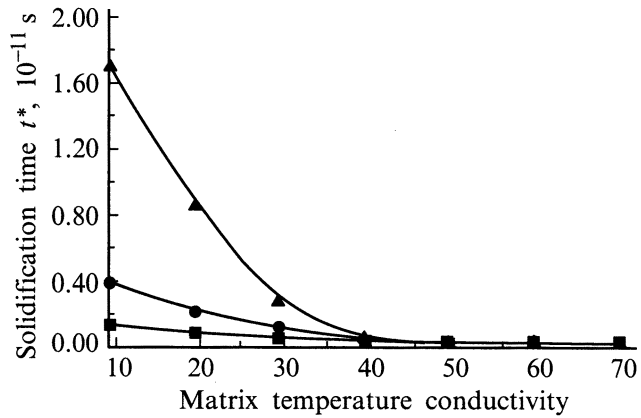
растет с уменьшением  $a_{III}^2$  (рис. 3, ■). Однако для температур  $\Theta_\infty$ , достаточно низких по сравнению с  $\Theta_g$ , соотношение (11) разумно аппроксимирует время  $\tau_0$  даже при теплопроводности матрицы, сравнимой с теплопроводностью выделения (рис. 6). Напротив, при "высоких" (сравнимых с  $\Theta_g$ ) температурах матрицы время затвердевания остается сопоставимым с предсказаниями уравнения (11) только при достаточно быстром теплоотводе в материале матрицы. Положение температурной границы между областями "низких" и "высоких" температур определяется соотношением  $a_{III}^2/a_{II}^2$ . Например, для представленного на рис. 3 случая соотношение (11) дает разумное приближение времени  $\tau_0$  при температурах  $T_\infty < 0.6T_g$ . Аналогичным образом в области низких температур матрицы время затвердевания оказывается слабо чувствительным к изменению теплопроводности расплавленного материала выделения  $a_I^2$  (рис. 7).



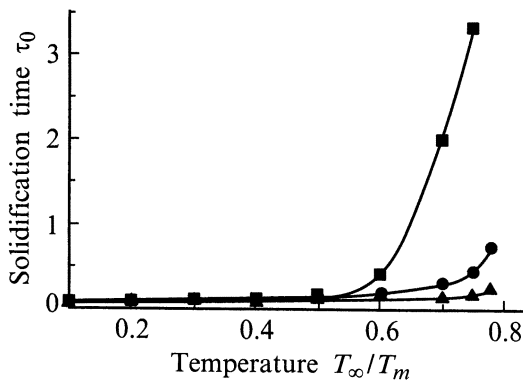
**Рис. 4.** Зависимость температуры от времени и расстояния от центра выделения.



**Рис. 5.** Зависимость времени затвердевания от относительной температуры стеклования.  $T_\infty/T_m$ : ■ — 0.25, ● — 0.5, ▲ — 0.75.



**Рис. 6.** Зависимость времени затвердевания выделения от коэффициента теплопроводности матрицы. ■ — 275, ● — 375, ▲ — 475 К.

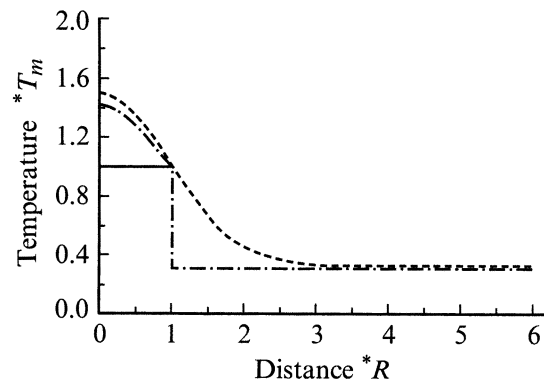


**Рис. 7.** Зависимость времени затвердевания выделения от коэффициента теплопроводности расплавленного материала выделения.  $a_l/a_{II} = 5$  (▲), 1 (●), 0.1 (■).

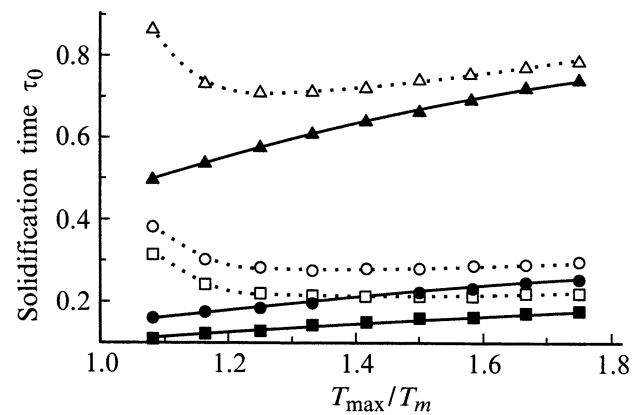
Фактором, существенно влияющим на время затвердевания, может являться вид начального температурного профиля в тепловой вспышке. Температурный профиль в виде ступеньки (рис. 8), использованный для аналитических оценок, соответствует мгновенному рассеянию тепла в матрице ( $a_{III}^2 \gg a_{II}^2$ ) и дополнительно подразумевает быстрое выравнивание температурного профиля в расплаве. Чтобы проанализировать другие возможные ситуации, были рассмотрены еще два исходных температурных профиля (рис. 8), а именно: а) смешанный профиль, когда исходная температура матрицы вблизи выделения остается постоянной и равной  $T_\infty$ , но внутри выделения распределение температуры задается гауссовской кривой с максимумом  $T_{\max}$  в центре выделения, и нормированной так, чтобы на поверхности выделения выполнялось соотношение  $T(R, 0) = T_m$ ; б) гауссовский профиль с параметрами, указанными в пункте а во всем объеме, включая выделение и матрицу (что позволяет оценить влияние ограниченной теплопроводности матрицы).

Результаты численных экспериментов по оценке времени затвердевания для указанных исходных профилей представлены на рис. 9 в зависимости от максимальной температуры в центре выделения  $\Theta_{\max} = T_{\max}/T_m$ . Как можно видеть, поведение времени затвердевания существенно различно для случаев а и б. Для профиля а время  $\tau_0$  монотонно растет с  $\Theta_{\max}$ , что вполне естественно, поскольку количество тепла, запасенного в выделении, также монотонно увеличивается с ростом  $\Theta_{\max}$ . Для профиля б наблюдается более сложная зависимость. При относительно малых перегревах  $\Theta_{\max} - 1 \ll 1$  наличие температурного "хвоста" в матрице довольно существенно замедляет теплоотвод от выделения и увеличивает  $\tau_0$ . В то же время уже при  $\Theta_{\max} \geq 1.5$  влияние неоднородности исходной температуры окружающей матрицы на  $\tau_0$  уменьшается, и кривые времени затвердевания стремятся к соответствующим кривым для профиля а (рис. 9).

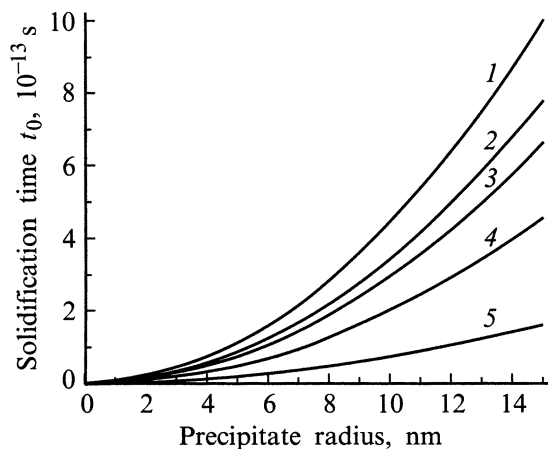
Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что соответствующий выбор параметров матрицы и выделения (в частности, проведение экспериментов при достаточно низких температурах  $\Theta_\infty \ll \Theta_g$ , использова-



**Рис. 8.** Исходный профиль распределения температуры внутри выделения и в окружающей матрице.



**Рис. 9.** Зависимость времени затвердевания от относительной максимальной температуры выделения при  $T_\infty/T_m = 0.25$  (□, ■), 0.5 (○, ●), 0.75 (△, ▲). Пунктир — гауссовский профиль, сплошная кривая — составной профиль.



**Рис. 10.** Время затвердевания выделений в алюминиевой матрице как функция радиуса выделений. 1 — Pb, 2 — In, 3 — Tl, 4 — Co, 5 — Bi.

ние матриц с высокой теплопроводностью) позволяет поддерживать безразмерное время затвердевания на уровне  $\sim 10^{13} - 10^{15}$  K/s. Поскольку время затвердевания  $t_0$  связано с  $\tau_0$  соотношением

$$t_0 = \frac{R^2}{a_{II}^2} \tau_0,$$

то эффективно влиять на процесс затвердевания выделения можно изменением размеров выделений  $R$  и их теплопроводностью (отметим, что  $\tau_0$  не зависит ни от  $R$ , ни от конкретной величины  $a_{II}$ ).

На рис. 10 представлены результаты численных расчетов времени затвердевания выделений различного состава (Pb, Bi, In, Tl, Cd) и размера ( $0 < R < 15$  nm) в алюминиевой матрице. Отметим, что указанные металлы обладают низкой растворимостью в алюминии, а наноразмерные выделения могут быть реально получены [2]. Максимальное время затвердевания наблюдается для выделений из свинца  $t_0 \approx 0.7 \cdot 10^{-12}$  s, что, согласно (1), соответствует скорости охлаждения  $\dot{T} \sim 1.7 \cdot 10^{14}$  K/s. Столь высокие скорости охлаждения выделений (на несколько порядков превышающие скорости, достигаемые при охлаждении объемных образцов аморфных металлов) представляют реальную возможность использования тепловых пиков, возникающих при облучении материала быстрыми тяжелыми ионами или лазерными импульсами фемтосекундной длительности, для сверхбыстрой закалки выделений в металлах и проверки теоретических предсказаний возможности аморфизации чистых металлов [12].

Разумеется, при проведении экспериментов необходимо иметь в виду, что скорость охлаждения не единственный фактор, необходимый для предотвращения кристаллизации при затвердевании. К примеру, гетерогенная кристаллизация и/или эпитаксиальный рост с поверхности могут заметно облегчать кристаллизацию. Однако

для целей наблюдения стеклования чистых металлов при сверхбыстрой закалке влияние нежелательных факторов можно существенно ослабить соответствующим подбором материалов матрицы и выделения (например, с различными типами и параметрами кристаллической решетки) [12]. Материалы, полученные и исследованные в [2], удовлетворяют этим требованиям.

## Выводы

Проведены исследования параметров наноразмерных выделений, окружающей матрицы и термической вспышки на время затвердевания выделений. Показано, что оптимизацией параметров системы достигаются сверхбыстрые скорости охлаждения выделений, близкие к теоретическому пределу и превышающие на 5–6 порядков скорости охлаждения, получаемые при обычных способах получения металлических стекол. Полученные результаты обосновывают применение металлов с наноразмерными выделениями для экспериментальной проверки принципиальной возможности получения чистых аморфных металлов методом закалки из расплава.

Проведенные исследования частично профинансированы грантом РФФИ (№ 98-02-16216) и молодежными грантами РНЦ "Курчатовский институт".

## Список литературы

- [1] Luborsky F.E. Amorphous Metallic Alloys. London, Butterworths: 1993. P. 640.
- [2] Andersen H.H., Johnson E. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1995. Vol. B106. P. 480–491.
- [3] Saeta P., Wang J.-K., Siegal Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 1023.
- [4] Huo M.D., Klaumünzer S., Schumacher G. // Phys. Rev. 1990. Vol. B41. P. 1145–1157.
- [5] Volkov A.E., Borodin V.A. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1998. Vol. B146. P. 137–141.
- [6] Toulemonde M., Dufour C., Paumier R. // Phys. Rev. 1993. Vol. B46. P. 14362–14369.
- [7] Гинзбург В.Л., Шабанский В.П. // ДАН СССР. 1955. Т. 100. № 3. С. 445–452.
- [8] Каганов М.И., Лившиц И.М., Тантаров Л.В. // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. Вып. 2. С. 232–237.
- [9] Гегузин Г.Е., Каганов М.И., Лившиц И.М. // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 8. С. 2425–2428.
- [10] Carslaw H.S. Introduction to the Mathematical Theory of the Conduction of Heat in Solids. Dover. New York, 1945. P. 268.
- [11] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. Энергоатомиздат, М., 1991. 1232 с.
- [12] Herlach D.M. // Mat. Sci. Eng. 1994. Vol. R12. P. 177.