

08,11

Формирование естественных композитов из расплавов: расчет и управление параметрами аperiodических примесных профилей

© А.А. Чеврычкина, А.Л. Корженевский[†]

Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: alekorzh@mail.ru

Поступила в Редакцию: 23 июня 2022 г.

В окончательной редакции: 5 июля 2022 г.

Принята к публикации: 25 июля 2022 г.

На основе общего аналитического подхода, подкрепленного результатами модельных численных расчетов, предлагается метод целенаправленного создания аperiodических радиальных примесных структур и управления формой их пространственных профилей в разбавленных сплавах.

Ключевые слова: нестационарная направленная кристаллизация, подвижные примеси, аperiodические примесные профили.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53652.414

1. Введение

Хорошо известно, что при значительных отклонениях от равновесия возможно появление метастабильных фаз, нередко обладающих свойствами, качественно отличными от свойств известных веществ, находящихся в равновесных состояниях. Целенаправленное создание определенных метастабильных состояний позволяет заметно расширить набор доступных полезных свойств материалов, не прибегая при этом к изменению их химического состава. Последнее обстоятельство очень существенно, т. к. при наличии химических реакций во многих случаях (а с участием газов — всегда) необходимо создавать специальные оригинальные методики, чтобы обеспечить релаксацию больших механических напряжений (см., например, [1,2]).

Помимо долговечности, стандартные технологические требования к новым метастабильным материалам — это достаточная степень их однородности, а также достаточно высокая скорость формирования метастабильных фаз. При этом заданная форма и размер изделия-продукта реализуются за счет выбора геометрии и конфигурации установки.

Очень распространенным технологическим приемом, позволяющим добиваться необходимой однородности материалов, получаемых из расплавов и растворов, является метод направленной кристаллизации. В этом случае создается градиент температуры, а изотерма, отвечающая температуре фазового превращения (ФП), движется с заданной скоростью. При правильно выбранном знаке градиента и его достаточно большой величине, зародышеобразование в объеме материала подавлено, так что морфология ФП оказывается максимально простой, а расчет его кинетики сводится к расчету динамики изолированного фазового фронта. В свою очередь, наиболее часто используемым на практике является

режим стационарного роста, при котором достаточно рассчитать значение постоянной скорости фронта в экспериментально заданных условиях.

Однако этот режим, как и общепринятое стремление к получению однородных материалов-продуктов, далеко не полностью использует возможности создания метастабильных материалов с максимально широким управляемым набором свойств. Последние, как известно, могут критически зависеть от создаваемых в материале структур, масштабы которых могут варьироваться от макроскопических до нано.

Поэтому далеко не всегда стратегия изготовления однородных продуктов является оптимальным выбором. Во многих случаях требование однородности состояния материала диктуется просто отсутствием надежной технологической методики создания воспроизводимых неоднородных устойчивых структур, а также неразработанности теории, достаточно удобной для практических расчетов.

В то же время экспериментальные наблюдения свидетельствуют, что в природе существуют механизмы, ведущие к появлению таких структур. В частности, многочисленные примеры подобных структур известны в минералогии (см., например, обзоры [3,4]). В минералах наличие структур часто проявляется в виде разноцветных рисунков, имеющих как сложные, так и простые регулярные композиции. В качестве иллюстрации приведем фото образца минерала малахита, на полированном шлифе которого видна регулярная структура колец, окрашенных с разной интенсивностью, см. рис. 1. Хотя детальное описание гидротермальных процессов, ответственных за возникновение такой структуры, отсутствует, ее простота и неизменный характер, наблюдающийся на множестве образцов из разных месторождений, подсказывают, что механизм их формирования должен быть универсальным. Следовательно, можно надеяться,



Рис. 1. Фотография круглой слоистой структуры малахита.

что для его описания достаточно использовать простую модель диффузионного транспорта примесей, локальное изменение концентрации которых обеспечивает разную интенсивность окраски минерала.

С формированием структур, обладающих регулярным концентрационным упорядочением, сталкиваются также в некоторых металлургических процессах. Среди них особенно важны процессы с образованием эвтектических структур, поскольку сплавы, обладающие ими, имеют целый ряд полезных свойств [5]. Как и в случае разноцветно окрашенных минералов, в основе механизма появления регулярных зерен эвтектик также лежит транспорт примесных атомов [6].

В серии наших предыдущих работ мы предложили использовать для создания регулярных метастабильных композитов стационарные режимы быстрой направленной кристаллизации [7–14]. Мы показали, что при определенных условиях, достаточно легко реализуемых на практике, скорость границы расплав (или раствор) — кристалл испытывает автоколебания вокруг экспериментально заданного постоянного значения скорости изотермы ФП. Важно, что расчет динамики межфазной границы с хорошей точностью оказалось возможным упростить до решения обыкновенного дифференциального уравнения для нелинейного осциллятора с отрицательным трением. Параметры устойчивого предельного цикла этого уравнения определяют не только динамику границы, но и осцилляции концентрации примеси на ней. Поскольку коэффициент диффузии примеси в твердофазном материале-продукте мал, возникающий в нем метастабильный периодический примесный профиль полностью определяется этими осцилляциями. Их характеристиками можно целенаправленно управлять, изменяя значение заданной постоянной скорости изотермы V_{iso} и/или величины внешнего градиента температуры ∇T .

В настоящей статье мы распространим методику создания плоских периодических концентрационных структур в ситуации, когда требуется получить простые регулярные, но не периодические, двумерные метастабильные концентрационные структуры. Будет показано, что при больших радиусах кривизны расчет аperiodических примесных профилей материалов-продуктов может быть упрощен до решения уравнения на нелинейный осциллятор с отрицательным трением, находящийся под действием переменной во времени внешней силы. Наши численные расчеты показали, что можно легко управлять степенью аperiodичности возникающей концентрационной структуры, поскольку времена переходов от одного квазипериодического режима к другому соответствуют малому числу периодов колебаний.

2. Описание процесса и его физическая модель

Кратко напомним суть принципа направленной кристаллизации, лежащего в основе его нескольких технологических реализаций, таких как методы Бриджмена, Чохральского, зонной плавки, быстрой направленной кристаллизации и др. Ключевым моментом является продвижение через образец с заданной скоростью изотермы, отвечающей температуре равновесного ФП расплав–кристалл. Позади этой изотермы ее перемещение отслеживает неравновесная межфазная граница, которая стремится удержать (реже — вытолкнуть) примеси в находящемся перед ней расплаве. Обычно используют постоянную скорость проводки V_{iso} , чтобы получить равномерное распределение примесей в материале-продукте.

Однако в определенной области значений скоростей V_{iso} и градиентов температуры ∇T граница сохраняет плоскую морфологию поверхности изотермы, но ее скорость $V(t)$ испытывает периодические осцилляции вокруг заданной постоянной скорости V_{iso} [7]. При минимальных значениях $V(t)$ концентрация примеси на границе приближается к равновесной, при максимальных — заметно отклоняется от нее. Тем самым в охлажденном твердом продукте, где диффузия примеси очень медленная, создается долгоживущий метастабильный периодический профиль избыточной концентрации примеси, наследуемой из расплава.

Впервые теоретическая возможность появления таких периодических профилей была обнаружена в работах Конти, который провел численные расчеты в рамках модели фазового поля для разбавленных сплавов [15,16]. Он отметил, что его численные результаты заметно отличаются от результатов Курца с соавторами, полученных в рамках чисто феноменологического подхода [17,18]. В работе [19] было математически строго показано, каким образом модель фазового поля, использованная Конти, может быть существенно упрощена. Выведенная в [19] капиллярно-волновая модель была

затем использована в [20–23] для проведения аналитического расчета автоколебательной динамики плоской межфазной границы при быстрой направленной кристаллизации разбавленных сплавов, а также формирующихся в твердой фазе при постоянных значениях скоростей V_{iso} периодических примесных профилей.

В настоящей работе мы используем обобщение капиллярно-волновой модели для расчета параметров аperiодических примесных профилей, возникающих в режиме нестационарной быстрой направленной кристаллизации. Для определенности мы рассмотрим экспериментальную ситуацию, когда сначала лазерным лучом расплавляется круговое пятно на поверхности сплава, а затем мощность облучения снижается, вследствие чего происходит обратная рекристаллизация расплава. Отметим, что в последние годы произошел значительный рост экспериментальных возможностей по детальному наблюдению подобных процессов *in situ*, с пространственным и временным наноразрешением формирующихся метастабильных структур (см. обзор [24]).

Уравнения движения координаты $R(t)$ границы расплав–кристалл совместно с уравнением диффузии на локальную концентрацию $C(r, t)$ примеси, увлекаемой движущейся границей, принимают в этом случае вид

$$\frac{1}{p} \frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{R} + F_s - g(R - R_{\text{iso}}(t)) - \gamma \int_0^{+\infty} dr \frac{dC_{\text{eq}}(r - R)}{dr} (C(r, t) - C_{\text{eq}}(r - R(t))), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \Delta_r [C(r, t) - C_{\text{eq}}(r - R(t))], \quad (2)$$

где оператор $\Delta_r = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r})$, начальное положение границы $R(t = 0) = R_0 \gg 1$, заданная, зависящая от времени, скорость изотермы $\dot{R}_{\text{iso}}(t) = V_{\text{iso}}(t)$, C_{eq} — примесный профиль, отвечающий равновесному положению границы.

В (1), (2) был произведен переход от размерных величин задачи, таких как заданный градиент температуры ∇T , заданная скорость продвижения изотерм $V_{\text{iso}}(t)$, заданная концентрация примеси исходного материала C_0 , профиль равновесной концентрации примеси через межфазную границу $C_{\text{eq}}(r - R)$, скачок концентрации примеси при ФП — ΔC_{eq} , скрытая теплота ФП — L , температура ФП — T_0 , ширина границы — δ , наклон линии ФП на фазовой диаграмме — $\frac{\partial T_0}{\partial C}$, максимальная скорость межфазной границы чистого вещества — V_c , скорость перескока примесного атома в соседнюю ячейку — $V_d \approx D/\delta$, и D — коэффициент диффузии к безразмерным переменным

$$\frac{r}{\delta} \rightarrow r, \quad \frac{Dt}{\delta^2} \rightarrow t, \quad \frac{2(C - C_0)}{\Delta C_{\text{eq}}} \rightarrow C, \quad (3)$$

и независимым безразмерным параметрам

$$\gamma = \left(\frac{\Delta C_{\text{eq}}}{2} \right)^2 \frac{\rho \delta^3}{k_B T_0}, \quad \rho(T) = - \left(\frac{\partial T_0}{\partial C} \right) \frac{L}{T_0} \frac{1}{\Delta C(T)},$$

$$p = \frac{V_c}{V_d}, \quad F_s(R) = \frac{\delta^3 L}{k_B T_0} \left[\frac{T(R) - T_0}{T_0} \right],$$

$$g = \left(\frac{\delta^3 L}{k_B T_0} \right) \left(\frac{\delta \nabla T}{T_0} \right), \quad (4)$$

где k_B — константа Больцмана. Чтобы найти решения уравнений (1), (2), необходимо задать конкретный вид функций $C_{\text{eq}}(r - R)$ и $V_{\text{iso}}(t)$. Для упрощения расчетов равновесный примесный профиль всегда будем выбирать в виде плавной ступеньки: $C_{\text{eq}}(x) = H(x) \exp(-x) + H(-x)[2 - \exp(x)]$, где $H(x)$ — функция Хэвисайда. Решения системы (1), (2) для различных режимов движения изотерм $V_{\text{iso}}(t)$ будут получены в следующем разделе.

3. Динамика межфазной границы расплав–кристалл и твердофазные примесные профили при стационарных и нестационарных скоростях изотерм

При больших радиусах пятна расплава $R(t)$ можно пренебречь членом $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ll \frac{\partial^2}{\partial r^2}$ в (2); следовательно, в предположении реализации режима релаксационных автоколебаний скорости межфазной границы приближенное решение диффузионного уравнения (2) может быть получено точно таким же способом, как это было сделано в [8] для плоской границы. Не повторяя поэтому вывода, приведем лишь результат для значения концентрации примеси на границе

$$C(r = R, t) = C^{(1)}(R, t) + C^{(2)}(R, t), \quad (5)$$

$$C^{(1)}(r = R, t) = \int_{-\infty}^R dr' e^{-(R-r')} C'_{\text{eq}}(r'), \quad (6)$$

$$C^{(2)}(r = R, t) = \frac{1}{2} v \left(\frac{\partial^2}{\partial v^2} \right) \left(\frac{C^{(1)}(R, v) + C^{(1)}(R, 0)}{v} \right). \quad (7)$$

После подстановки решения (5–7) в уравнение (1) оно переходит в уравнение для осциллятора, обладающего нелинейно зависящими от скорости силой трения $G(v)$ и массой $M(v)$:

$$M(\dot{R})\ddot{R} + G(\dot{R}) + g(R - R_{\text{iso}}(t)) - F_s + \frac{1}{R} = 0, \quad (8)$$

где

$$G(v) := \frac{v}{p} - f(v) + f(0), \quad (9)$$

$$M(v) := -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left[\frac{f(v) - f(0)}{v} \right], \quad (10)$$

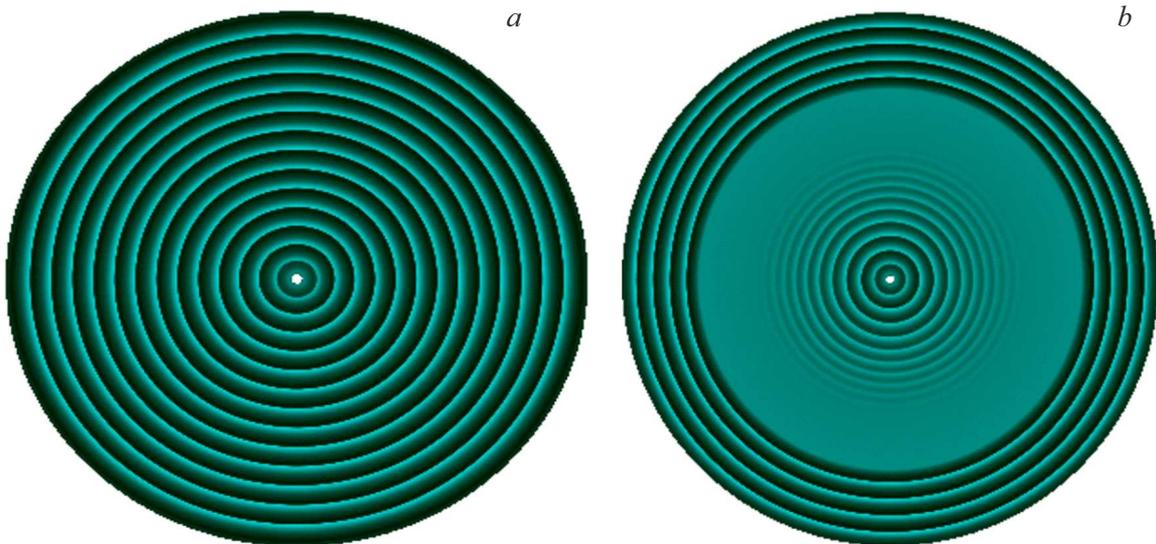


Рис. 2. Распределение концентрации примеси, полученное численным решением системы (1), (2): *a*) при постоянной скорости проводки $V_{iso}(t) = 0.4$; *b*) при скорости $V_{iso}(t) = V_0 + kt \cdot [H(t) - H(t - \Delta t)]$ при значениях параметров $V_0 = 0.4$, $\Delta t = 2 \cdot 10^4$, $k = 10^{-5}$.

$$f(v) := -\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dr C'_{eq}(r) C^{(1)}(r, v). \quad (11)$$

Очевидно, что в наиболее простом случае $V_{iso}(t) = V_s = \text{const}$ уравнение (8) является обобщенным уравнением Рэлея, которое при наличии падающей ветки $G'(v) < 0$ у силы трения обладает устойчивым предельным циклом с периодом T_s . Соответственно, при больших размерах пятна расплава $R(t) \gg V_s T_s := d$ возникнет кольцеобразный примесный профиль с пространственным периодом d .

Если отклонения скорости изотермы от ее среднего значения V_s невелики, $V_{iso}(t) = V_s + \varepsilon V(t)$, $\varepsilon \ll 1$ (это предположение гарантирует, что повторное плавление закристаллизовавшихся областей материала невозможно), то уравнение (8) можно переписать как

$$M(\dot{R})\ddot{R} + G(\dot{R}) + g(R - V_s t) - F_s + \frac{1}{R} = g(R_{iso}(t) - V_s t), \quad (12)$$

т. е. оно приобретает вид обобщенного уравнения Рэлея, содержащего зависящую от времени внешнюю силу.

Уравнение (12) полезно в двух отношениях. Во-первых, достаточно хорошо математически изучен характер его возможных решений и построена их классификация [25,26]. Во-вторых, для конкретных экспериментальных случаев оно может быть решено численно гораздо легче и быстрее, чем интегро-дифференциальная система уравнений (1), (2). Оба эти фактора целесообразно использовать для предварительного поиска оптимального выбора значений управляющих параметров: функции $V_{iso}(t)$ и величины ∇T .

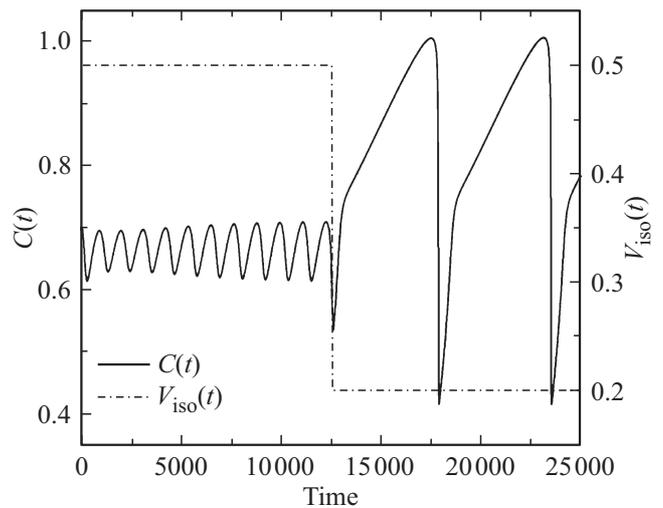


Рис. 3. Распределение концентрации примеси, полученное численным решением системы (1), (2) при „переключении“ скорости $V_{iso}(t)$ согласно (13), при значениях параметров $V_1 = 0.5$, $V_2 = 0.2$, $\Delta t = 1.25 \cdot 10^4$, $\tau = 50$.

Наиболее интересным для приложений вопросом является возможность создания и эффективного управления разнообразными профилями примесных структур, возникающих в затвердевшем материале. В частности, важно, насколько компактно можно расположить области колец разного радиуса при „переключении“ скорости изотермы от одного значения к другому (см., например, [27]). Чтобы выяснить это, мы провели ряд численных расчетов системы уравнений (1), (2) для разных режимов $V_{iso}(t)$. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 2 и 3.

Закон переключения $V_{\text{iso}}(t)$ от V_1 к V_2 был нами выбран на рис. 3 в форме

$$V_{\text{iso}}(t) = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{2} \left(\text{th} \left(\frac{t - \Delta t}{\tau} \right) + 1 \right), \quad (13)$$

где τ — это характерное время переключения.

Из этих рисунков мы видим, что: а) нетрудно подобрать режим $V_{\text{iso}}(t)$, который обеспечивает практически любой заданный примесный профиль в твердом материале-продукте, и б) переходные области от одной характерной формы профиля к другой достаточно короткие и соответствуют, как правило, всего нескольким осцилляциям концентрации.

4. Заключение

В статье обсуждаются возможности применения метода быстрой нестационарной направленной кристаллизации для создания метастабильных микроструктур с заданным радиальным профилем концентрации примеси. Показано, что для практического определения временной зависимости скорости изотермы фазового превращения расплав—кристалл, обеспечивающего возникновение таких профилей, включая аperiодические, с хорошей точностью достаточно получить решение обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения типа обобщенного уравнения Рэлея, содержащего вклад переменной внешней силы.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00552 П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 7, 1188 (2008).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 8, 1457 (2014).
- [3] M. Shore, A.D. Fowler. Can. Mineral. **34**, 1111 (1996).
- [4] I. L'Heureux. Phil. Trans. R. Soc. London A **371**, 2004, 20120356 (2013).
- [5] Р. Эллиот. Управление эвтектическим затвердеванием. Металлургия, М. (1987). 351 с.
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖФХ **77**, 10, 1830 (2003).
- [7] А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский. ФТТ **61**, 10, 1904 (2019).
- [8] А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский. ФТТ **61**, 11, 2122 (2019).
- [9] А.А. Chevrychkina, N.M. Bessonov, A.L. Korzhenevskii, D.V. Alexandrov. Eur. Phys. J. Spec. Top. **229**, 2–3, 253 (2020).
- [10] А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский. ФТТ **62**, 8, 1244 (2020).
- [11] А.А. Чеврычкина, А.Л. Корженевский. ФТТ **62**, 12, 2101 (2020).
- [12] А.А. Чеврычкина, А.Л. Корженевский. ФТТ **63**, 10, 1598 (2021).
- [13] А.А. Чеврычкина, Н.М. Бессонов, А.Л. Корженевский. ФТТ **63**, 11, 1927 (2021).
- [14] A.A. Chevrychkina, A.L. Korzhenevskii. Eur. Phys. J. Spec. Top. **231**, 6, 1147 (2022).
- [15] M. Conti. Phys. Rev. E **56**, 6, R6267 (1997).
- [16] M. Conti. Phys. Rev. E **58**, 2, 2071 (1998).
- [17] M. Gremaud, M. Carrard, W. Kurz. Acta Met. Mater. **39**, 7, 1431 (1991).
- [18] M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmerman, W. Kurz. Acta Metall. **40**, 5, 983 (1992).
- [19] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. Phys. Rev. E **83**, 4, 041609 (2011).
- [20] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. Phys. Rev. Lett. **108**, 046101 (2012).
- [21] A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. Phys. Rev. E **85**, 2, 021605 (2012).
- [22] E. Babushkina, N.M. Bessonov, A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. Phys. Rev. E **87**, 4, 042402 (2013).
- [23] R.E. Rozas, A.L. Korzhenevskii, R. Bausch, R. Schmitz. Physica A **413**, 394 (2014).
- [24] J.T. McKeown, A.J. Clarke, J.M.K. Wiezorek. MRS Bulletin **45**, 11, 916 (2020).
- [25] А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин. Нелинейные колебания. Физматлит, М. (2002). 292 с.
- [26] А.Б. Каток, Б. Хасселблат. Введение в современную теорию динамических систем. Факториал, М. (1999). 768 с.
- [27] A. Talaat, D.W. Greve, A. Leary, Y. Liu, J. Wiezorek, P.R. Ohodnicki Jr. AIP Advances **12**, 3, 035313 (2022).

Редактор Е.В. Толстякова