

УДК 553.212:548.4

В.С. Постников

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕТАСТРУКТУРНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ МЕТАЛЛОВ

Работа посвящена моделированию процесса образования структурных элементов при высокоэнергетическом импульсном лазерном воздействии на поверхность металлического сплава. При высоких скоростях охлаждения расплава металла после воздействия лазерного импульса в поверхностном слое формируется метаструктурное состояние сплава. Размер избыточных фаз в такой структуре составляет 0,1–0,4 мкм. Для описания условий формирования структуры при импульсном лазерном воздействии разработана математическая модель образования избыточных фаз. В основу этой модели заложены термодинамические условия образования избыточных фаз. В качестве основного приближения модели использовано распределение энергии образования зародыша избыточной фазы на межатомные связи в его кристаллической решетке. В этой модели поверхностная энергия зародыша рассматривается как суммарная энергия нескомпенсированных поверхностных связей. Это позволяет представить выражение для энергии зародыша в виде функции его линейного размера. В этой функции учитываются особенности кристаллического строения избыточной фазы с учетом координационного окружения атомом. С использованием предлагаемой модели были проведены расчеты критических размеров зародышей карбидных и боридных фаз, формирующихся при импульсном лазерном модифицировании поверхности сталей с использованием легирующей композиции. Результаты расчетов по предлагаемой модели показали хорошую согласованность с экспериментально наблюдаемым распределением избыточных фаз по размерам. Кроме того, анализ конкурентных условий формирования избыточных фаз разного стехиометрического состава позволил объяснить особенности структурного состава слоев на поверхности сталей при импульсном лазерном модифицировании.

Ключевые слова: расплав, лазер, модифицирование, метаструктурное состояние, кристаллическая структура, структурный состав, межатомная связь, термодинамические параметры, энергия образования, легирующая композиция, избыточные фазы, зародыш, математическая модель, функция распределения, критический размер.

V.S. Postnikov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

INITIAL STAGE OF NUCLEATING CENTRE FORMATION BY PULSE METHASTRUCTURE MODIFYING OF THE METALS SURFACE

Work is devoted to modelling of process of formation of structure elements during the high-energy influence on a surface of a metal alloy by means of pulsed laser. At high speeds of cooling of a metal melt after action of a laser impulse in a surface layer is formed a metastructural condition of the alloy. The sizes of proeutectoid constituents in such structure are 0,1–0,4 μm . The mathematical model of proeutectoid constituents formation is developed for the description of conditions of structure formation at pulse laser action. At the heart of this model are put thermodynamic conditions of formation of proeutectoid phases. Distribution of energy of formation of a nucleation center of a proeutectoid phase to interatomic bond in its crystal lattice is used as the basic approximation of model. In this model superficial energy of a nucleation center is considered as total energy of not compensated superficial bonds. It allows to present expression for energy of a nucleation center in the form of function of its linear size. Features of a crystal structure of a proeutectoid phase in terms of atom coordination environment is considered by this function. With use of offered model have been carried out calculations of the critical sizes of nucleation centres of carbides and borides which are formed during modifying of a surface of steels by means of pulsed laser with use of the alloying composition. Results of calculations by offered model have shown the good coordination with experimentally observed allocating of sizes of proeutectoid phases. Besides, the analysis of competitive conditions of formation of proeutectoid phases of different stoichiometric composition has allowed to explain features of structural content of layers on a surface of steels during modifying by means of pulsed laser.

Keywords: melt, laser, modifying, metastructural condition, crystal structure, structural composition, interatomic bond, thermodynamic parameters, energy of formation, alloying composition, proeutectoid constituents, nucleation center, mathematical model, distribution function, critical size.

При действии лазерного импульса с удельной энергией 2,5–3 МДж/м² на поверхность металла будет образовываться ванна жидкого металла. После прекращения действия лазерного импульса жидкий металл охлаждается с очень высокой скоростью. Тепловые расчеты [1] показали, что скорость охлаждения может достигать значений 10⁵–10⁶ К/с. При такой скорости охлаждения временной интервал, в течение которого могут образоваться избыточные фазы, сокращается до нескольких миллисекунд. Исследования микроструктуры показывают, что в высоколегированных металлических сплавах в поверхностном слое после импульсного лазерного воздействия формируется высокодисперсная метаструктура с равномерным распределением частиц избыточных фаз в пределах области воздействия лазерного излучения (рис. 1). В настоящей работе представлена математическая модель формирования центров кристаллизации избыточных фаз.

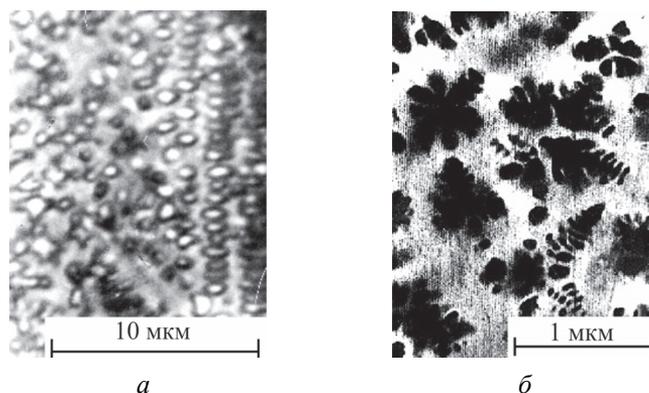


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя стали, пересыщенной хромом и бором, после действия лазерного импульса [2]: *a* – карбиды хрома; *б* – бориды железа и хрома

При охлаждении расплавленного металла центры кристаллизации избыточных фаз формируются в результате возникновения концентрационных флуктуаций.

При медленном охлаждении способность возникшего зародыша к росту определяется диаграммой состояния сплава. В стационарных условиях кристаллизации для роста зародышей метастабильных фаз при заданных условиях существует термодинамический запрет независимо от их размера. Для стабильных фаз образование поверхности раздела между твердой и жидкой фазами приводит к подавлению роста и растворению зародышей размером меньше критического r_0 . Сформировавшиеся зародыши высококонцентрированных фаз посредством диффузии превращаются в фазы, определяемые положением сплава на диаграмме состояния. Процесс диффузии также обеспечивает рост зародышей избыточных фаз. Их конечный размер определяется временем протекания активных диффузионных процессов.

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. При быстром охлаждении временной интервал кристаллизации настолько мал, что влияние диффузии на трансформацию частиц избыточных фаз является ничтожным. Значительное переохлаждение относительно равновесной температуры приводит к формированию большого числа центров кристаллизации.

Кроме того, большая степень переохлаждения замедляет интегральную скорость роста возникших зародышей. Таким образом, охлаждение после действия лазерного импульса «замораживает» структуру, возникшую на начальном этапе кристаллизации.

Главная задача, возникающая при попытке описания механизмов фазового перехода с выделением частиц второй фазы, состоит в нахождении функции распределения по размерам $f(r)$ зародышей как для стабильных, так и для метастабильных фаз.

При интенсивном перемешивании атомов в объеме ванны расплава, независимо от стабильности его состояния, могут образовываться зародыши любых кристаллических структур с любым химическим составом. Их дальнейший рост или исчезновение зависит от их термодинамической стабильности и определяется механизмом диффузионного перемещения вещества в пространстве ванны расплава. Согласно термодинамической теории флуктуаций [3], 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 радиусом r энергия активации образования может быть найдена как сумма объемной и поверхностной энергий:

$$E_r = E_V + E_S.$$

Величина объемной энергии зародыша сферической формы в первом приближении (при больших степенях переохлаждения энергия зародыша твердой фазы во много раз больше энергии равного объема жидкой фазы) может быть определена через энергию Гиббса:

$$E_V = \frac{E_G - E_L}{3\vartheta} 4\pi r^3,$$

где E_L – молярная энергия жидкой фазы; ϑ – молярный объем твердой фазы, $\vartheta = \frac{\mu}{\rho}$; μ и ρ – молярная масса и плотность твердой фазы соответственно.

Объемную энергию зародыша радиусом r можно выразить через количество молекулярных единиц:

$$N_V = N_A \frac{4}{3\vartheta} \pi r^3 \Rightarrow E_V = \frac{N_V}{N_A} (E_G - E_L),$$

где N_A – число Авогадро. Молярный объем ϑ и объем элементарной ячейки V_c связаны соотношением

$$\vartheta = \frac{V_c}{n_V} N_A,$$

где n_V – число молекулярных единиц в одной элементарной ячейке. Это позволяет количество молекулярных единиц N_V представить в виде

$$N_V = \frac{4}{3} \frac{n_V}{V_c} \pi r^3.$$

В этом случае величина объемной энергии может быть представлена соотношением

$$E_V = \frac{4}{3} \frac{n_V}{V_c} \pi r^3 \frac{E_G - E_L}{N_A}.$$

Определение величины поверхностной энергии зародыша представляет наибольшую трудность в рассматриваемой задаче. В настоящее время расчет поверхностной (межфазной) энергии чаще всего производят по формуле [4]:

$$E_S = 1,5 \left\{ \left[\left(3 \frac{2,3kT}{16\pi} \right) (\Delta H_{vt})^2 \left(\frac{\Delta T}{T_s} \right) \right] \lg \left[\frac{N_A}{V_m} \frac{kT}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G_{a-c}}{kT} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{3}},$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура затвердевания металла с учетом переохлаждения ΔT ; ΔH_{vt} – теплота плавления единицы объема металла; N_A – число Авогадро; V_m – молярный объем; h – постоянная Планка; ΔG_{a-c} – энергия активации перехода атома металла из жидкости в кристалл.

Несмотря на довольно удовлетворительные результаты расчетов физический смысл этой формулы не совсем ясен. Кроме того, она не учитывает особенности кристаллического строения возникающих избыточных фаз.

Более корректного результата можно достичь, если величину поверхностной энергии зародыша представить в виде суммы энергий не-

скомпенсированных связей поверхностных атомов. Для этого необходимо объемную энергию зародыша представить через суммарную энергию межатомных связей.

На одну молекулярную единицу приходится объемная энергия

$$\epsilon_V = \frac{E_G}{N_A}. \quad (1)$$

На одну молекулярную единицу поверхности зародыша приходится поверхностная энергия ϵ_S , величина которой для N_S поверхностных молекулярных единиц определяет поверхностную энергию

$$E_S = N_S \epsilon_S. \quad (2)$$

Молекулярные единицы на поверхности зародыша обладают большей энергией из-за некомпенсированных межмолекулярных связей. Каждая молекулярная единица на поверхности зародыша может иметь k_S некомпенсированных связей с энергией ϵ_k , а общее количество таких связей $n_k = k_S N_S$ определяет значение поверхностной энергии зародыша

$$E_S = n_k \epsilon_k.$$

Величина энергии некомпенсированной связи ϵ_k в первом приближении может быть определена через отношение модуля объемной энергии молекулярной единицы ϵ_V к количеству связей k_V внутри молекулярной единицы:

$$\epsilon_k = \frac{|\epsilon_V|}{k_V}.$$

Это позволяет величину поверхностной энергии зародыша представить через такие же величины, как и для объемной энергии:

$$E_S = \frac{k_S}{k_V} N_S \left| \frac{E_G}{N_A} \right|.$$

Если поверхность зародыша ограничена плоскостями плотнейшей упаковки (что обычно и наблюдается у растущих кристаллов твердой фазы), то количество молекулярных единиц в поверхностном слое N_S можно определить из соотношения

$$N_S = \frac{4\pi r^2}{S_c} n_S,$$

где S_c – размер ограничивающей плоскости в пределах элементарной ячейки; n_S – количество атомов, приходящихся на ограничивающую плоскость в пределах элементарной ячейки.

В этом случае величина поверхностной энергии будет определяться выражением

$$E_S = \frac{k_S}{k_V} \frac{4\pi r^2}{S_c} n_S \left| \frac{E_G}{N_A} \right|.$$

Таким образом, выражение для энергии активации E_r примет вид

$$E_r = \frac{4}{3} \frac{n_V}{V_c} \pi r^3 \frac{E_G - E_L}{N_A} + \frac{k_S}{k_V} \frac{4\pi r^2}{S_c} n_S \left| \frac{E_G}{N_A} \right|.$$

Следует учесть, что рассмотрение процесса образования зародышей твердой фазы имеет смысл только при условии $E_G - E_L < 0$. В этом случае конечным выражением для энергии активации будет соотношение

$$E_r = \frac{4\pi r^2}{N_A} \left(\frac{k_S}{k_V} \frac{n_S}{S_c} |E_G| + \frac{n_V}{3V_c} r |E_G - E_L| \right).$$

В процессе охлаждения жидкого металла могут возникать зародыши разных размеров. Способность возникших зародышей к последующему росту определяется условием $\frac{dE_r}{dr} < 0$. Это условие позволяет определить минимальный размер r_0 зародыша, рост которого будет приводить к уменьшению его полной энергии. Критический размер зародыша r_0 можно определить из равенства

$$\frac{dE_{r_0}}{dr} = 4\pi r_0 \left(2 \frac{k_S}{k_V} \frac{n_S}{S_c} |E_G| - 3r_0 \frac{n_V}{3V_c} |E_L - E_G| \right) = 0.$$

Из этого равенства следует

$$r_0 = 2 \frac{k_S}{k_V} \frac{n_S}{n_V} \frac{V_c}{S_c} \frac{|E_G|}{|E_L - E_G|}.$$

Предлагаемая модель была реализована при расчете размера зародышей боридов железа и карбидов хрома, которые являются основными избыточными фазами при импульсной лазерной обработке поверхности сталей с одновременным легированием хромом и карбидом бора.

Карбид хрома Cr_3C_2 имеет ромбическую решетку (рис. 2), в которой каждый из 8 атомов углерода расположен в центре трехгранной призмы, в углах которой находятся атомы хрома. Четыре гибридные ковалентные sp -связи соединяют атомы углерода с атомами хрома, а атомы хрома образуют пространственную подрешетку. В этой подрешетке атомы хрома с углеродом соединяются гибридными ковалентными sd -связями, а с соседними атомами хрома тип связи близок к металлическому.

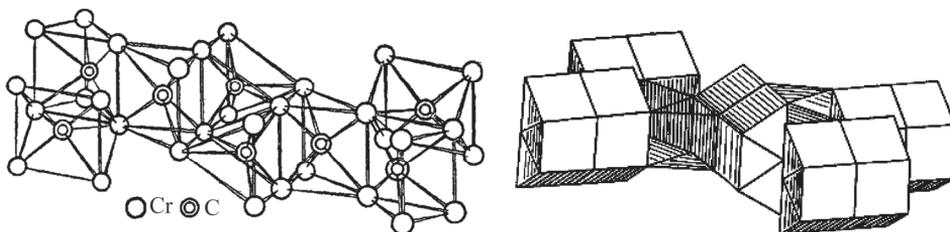


Рис. 2. Кристаллическая структура карбида хрома Cr_3C_2 и расположение полиэдров [5]

При образовании зародыша его поверхность ограничена плоскостями плотнейшей упаковки (211). Это означает, что при образовании межфазной поверхности в каждой молекулярной единице возникает шесть нескомпенсированных связей металлического типа.

Расчеты для карбида хрома Cr_3C_2 показывают, что в интервале температур активной кристаллизации (1300–1500 °С) критический размер зародышей составляет около 80 нм. Размер зародышей r^* , обладающих максимальной вероятностью образования, может быть найден из условия $E_r = 0$: $r^* = 3r_0/2$, что дает величину около 120 нм, достаточно хорошо совпадающую с наблюдаемой экспериментально величиной (100–400 нм).

Карбид хрома Cr_7C_3 имеет решетку ромбического типа (рис. 3) со сложным взаимным расположением атомов хрома и углерода. Структура решетки содержит комбинацию двух немного отличающихся структурных элементов (прямых и искаженных тригональных призм). Атомы углерода располагаются только в прямых тригональных призмах. Образование межфазной поверхности приводит к возникновению

также шести нескомпенсированных связей металлического типа. Это предполагает, что величина зародышей r^* , обладающих максимальной вероятностью образования, также составляет около 120 нм. Рентгеноструктурный фазовый анализ показывает, что в экспериментальных образцах количество карбидов обоих видов примерно одинаково.

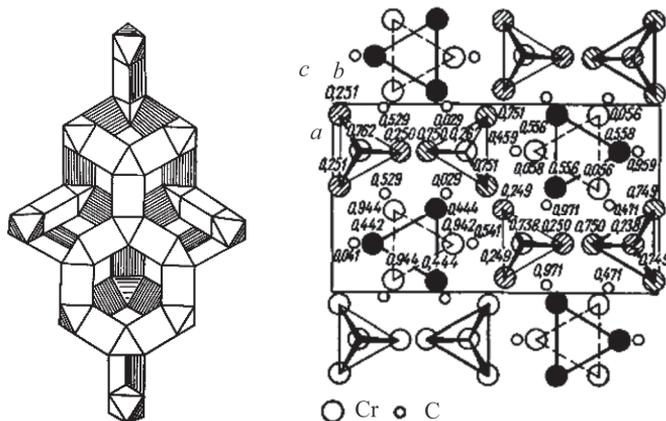


Рис. 3. Расположение полиэдров в карбиде хрома Cr_7C_3 и проекция положения атомов на базисную плоскость (001) [6]

Низший карбида хрома Cr_{23}C_6 (основной карбид в хромистых сталях) имеет очень сложную кристаллическую структуру. Поверхность зародыша может ограничиваться несколькими кристаллографическими плоскостями (511, 844, 971). Это приводит к образованию достаточно большого количества нескомпенсированных связей в расчете на одну формульную единицу (1), (2). По этой причине критический размер зародышей этого карбида достаточно велик и он может образовываться только диффузионным путем.

Борид железа Fe_2B имеет тетрагональную решетку с четырьмя формульными единицами (рис. 4). Каждая формульная единица содержит со стороны атома бора три ковалентные гибридные sp -связи. Три ковалентные гибридные sd -связи соединяют атомы железа с атомами бора, а остальные гибридные связи формируют каркас из атомов железа. При образовании межфазной поверхности в каждой формульной единице на поверхности зародыша остаются нескомпенсированными четыре связи. Расчеты показывают, что размер зародышей бориды железа Fe_2B , обладающих максимальной вероятностью образования, r^* составляет около 70 нм. Это хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной (100–200 нм).

Кристаллическая структура борида железа FeB (рис. 5) состоит из тригональных призм, образованных атомами железа, внутри которых несимметрично расположены атомы бора. В сочетании с достаточно большим количеством возможных ограничивающих плоскостей (111, 200, 021, 210, 122, 212) количество нескомпенсированных связей в поверхностных молекулярных единицах достаточно велико. По этой причине борид железа FeB редко встречается в структуре, которая получена импульсной лазерной обработкой.

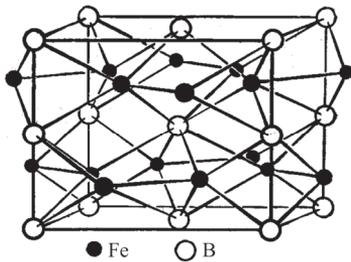


Рис. 4. Кристаллическая структура борида железа Fe₂B [7]

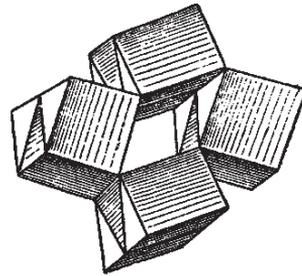


Рис. 5. Кристаллическая структура борида железа FeB

Если сделать замену $\frac{n_V}{3V_c} |E_L - E_G| = \frac{2 k_S n_S}{3 k_V S_c} \frac{|E_G|}{r_0}$, то энергию

активации можно представить в виде

$$E_r = \frac{4\pi r^2}{N_A} \frac{k_S}{k_V} \frac{n_S}{S_c} |E_G| \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{r_0} \right).$$

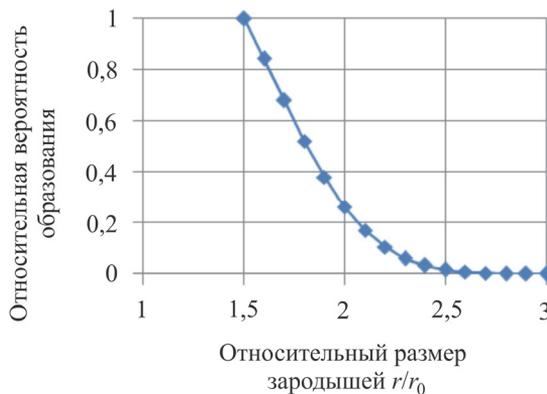


Рис. 6. Зависимость относительной вероятности образования зародышей от относительного размера

Экспонента $\exp\left\{-\frac{E_r}{RT}\right\}$ круто уменьшается в интервале значений от $1,5r_0$ до $2r_0$ (рис. 6). На интервал значений от r_0 до $1,5r_0$ накладывается термодинамический запрет, и поэтому вероятность возникновения зародышей в этом интервале очень мала.

Таким образом, процесс образования зародышей избыточных фаз при высокоскоростном охлаждении после действия лазерного импульса может быть описан в рамках предложенной модели. Проведенные расчеты показывают, что предложенная модель вполне удовлетворительно описывает процесс образования зародышей при кристаллизации высококонцентрированных расплавов.

Список литературы

1. Постников В.С., Вотинин Г.Н. Математическое моделирование процесса оплавления металла лучом лазера // Вестник Пермского государственного технического университета. Механика и технология материалов и конструкций. – 1999. – № 2. – С. 23–30.
2. Postnikov V.S., Belova S.A. Surface layer structure of Cr–Mo-steel after laser chromium-boron-carbiding // 5th International Conference on Industrial Lasers and Laser Applications'95, Proc. SPIE 2713. – Moscow, 1996. – P. 337–339.
3. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 416 с.
4. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах: пер. с польск. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.
5. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 300 с.
6. Ионкина Е.М. Карбиды хрома. – Минск: Энциклопедикс, 2013. – 476 с.
7. Матюшенко И.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. – М.: Металлургия, 1969. – 303 с.

Получено 16.02.2015

Постников Валерий Сергеевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая физика» Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: postnikovvs@yandex.ru.

Postnikov Valery (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Docent, Department “General Physics”, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: postnikovvs@yandex.ru.