

## AMORPHOUS AND LIQUID STATES

PACS numbers: 61.43.Dg, 66.10.C-, 66.20.-d, 66.30.Fq, 81.05.Kf

### Термодиффузионный механизм формирования аморфной фазы при закалке металлического расплава

А. И. Карасевский, А. Ю. Наумук

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03142 Киев, Украина*

Предложена теоретическая модель формирования аморфной фазы при закалке металлического расплава. Показано, что возникновение значительного градиента температуры при закалке металлического расплава приводит к термодиффузии дефектов и их оттока из объёма расплава, что проявляется в существенном уменьшении количества свободных мест для диффузионного перемещения атомов расплава. Вследствие термодиффузионного процесса происходит значительная перестройка микроструктуры среды, которая ведёт к существенному росту вязкости, уменьшению коэффициента диффузии и удельного объёма вещества и изменению механизмов деформации. Проведены соответствующие расчёты распределения температуры, термодиффузии и распределения компонент расплава.

**Ключевые слова:** аморфная фаза, металлический расплав, закалка, градиент температуры, термодиффузия.

Запропоновано теоретичну модель формування аморфної фази при гартуванні металевого розплаву. Показано, що виникнення значного градієнта температури при гартуванні металевого розплаву призводить до термодифузії дефектів та їх відтоку з об'єму розплаву, що проявляється в суттєвому зменшенні кількості вільних місць для дифузійного переміщення атомів розплаву. Внаслідок термодифузійного процесу відбувається значна перебудова микроструктури середовища, яка веде до суттєвого зростан-

Corresponding author: Artem Yurjevich Naumuk  
E-mail: [artem.naumuk@gmail.com](mailto:artem.naumuk@gmail.com)

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. I. Karasevskii and A. Yu. Naumuk, Thermodiffusion Mechanism of Amorphous Phase Formation During Quenching of a Metal Melt, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 9: 1205–1216 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.09.1205](https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1205).

ня в'язкості, зменшення коефіцієнта дифузії і питомого об'єму речовини та до зміни механізмів деформації. Проведено відповідні розрахунки розподілу температури, термодифузії та розподілу компонент розплаву.

**Ключові слова:** аморфна фаза, металічний розплав, гартування, градієнт температури, термодифузія.

A theoretical model of amorphous phase formation during the quenching of a metal melt is proposed. As shown, the appearance of a significant temperature gradient during the quenching of a metal melt leads to thermodiffusion of defects and their outflow from the melt volume, which manifests itself in a significant reduction in the number of free spaces for the diffusion transfer of atoms of the melt. Due to the thermodiffusion process, a significant transformation of the medium microstructure occurs, which leads to a significant increase in viscosity, a decrease in the diffusion coefficient and specific volume of the substance, and changes in the mechanisms of deformation. Corresponding calculations of temperature distribution, thermodiffusion and distribution of the components of the melt are carried out.

**Key words:** amorphous phase, metal melt, quenching, temperature gradient, thermodiffusion.

*(Получено 7 июня 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным способом получения аморфных материалов является замораживание расплава. Необходимым условием образования аморфной фазы при закалке металлического расплава является высокая скорость охлаждения расплава, которая достигается путем нанесения тонкого слоя расплава на холодную металлическую поверхность (см., например, [1, 2]). Однако до сих пор механизм влияния быстрого охлаждения на аморфизацию расплава остается неясным.

Будем исходить из того, что быстрое охлаждение расплава требует создания значительного градиента температуры в расплаве, и рассмотрим влияние градиента температуры на состояние расплава. Для описания расплава будет использоваться дырочная модель жидкости, предложенная Я. И. Френкелем [3], в которой предполагается, что жидкость представляет собой конденсированную среду с растворенными в ней «дырками», то есть полостями, в которые могут переходить соседние атомы жидкости. Такая упрощенная модель жидкости позволяет, по крайней мере, качественно описать весь комплекс ее транспортных и термодинамических свойств: большой коэффициент самодиффузии и низкую вязкость жидкости, увеличение объема при неизменном межатомном расстоянии при плавлении кристалла, самодиффузию атомов в однокомпо-

нентной жидкости, особенности сжимаемости жидкости при высоком давлении и др. [3, 4].

В рамках дырочной модели, даже расплав, состоящий из атомов одного сорта, можно рассматривать как двухкомпонентную систему, содержащую атомы и дырки, которые подобно вакансиям в кристалле, диффундируют в среде, обеспечивая самодиффузию атомов расплава. Градиент температуры, возникающий в расплаве при контакте с холодной теплопроводящей поверхностью, приводит к термодиффузии компонент и к существенному изменению микроструктуры среды (см., например, [5, 6]).

В данной работе будет исследована термодиффузия дырок в жидком слое расплава, расположенном на холодной теплопроводящей поверхности. Будет показано, что в результате термодиффузии возникает поток дырок, направленный к поверхности расплава, что приводит к истечению дырок из расплавленного слоя и значительному уменьшению количества свободных мест для диффузионного движения атомов расплава. Такое уменьшение числа свободных мест приводит к уменьшению коэффициента диффузии, росту вязкости и уменьшению удельного объема среды, т.е. в результате термодиффузионного процесса происходит существенное преобразование микроструктуры среды, свойства которой непрерывно приближаются к свойствам твердой аморфной фазы.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В РАСПЛАВЛЕННОМ СЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Пусть на холодную плоскую поверхность массивного металла ( $x = 0$ ), температура которого  $U_1$ , наносится слой расплава с температурой  $U_0$ . Поверхность расплавленного металла находится при  $x = l$  (рис. 1).

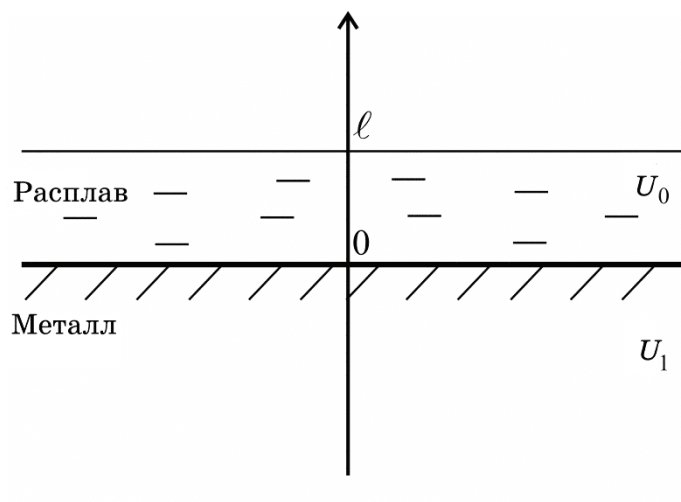
Вследствие теплообмена между расплавом и металлом тепло переходит из расплава в металл, что приводит к изменению температуры  $u(x, t)$  расплавленного слоя металла. Распределение температуры  $u(x, t)$  в слое расплава определяется уравнением теплопроводности [7]

$$u_t = a^2 u_{xx}, \quad (1)$$

где  $u_t$  и  $u_{xx}$  частичные производные, соответственно, по времени  $t$  и координате  $x$ ,  $a^2 = k/c\rho$ , где  $k$  — коэффициент теплопроводности,  $c$  — удельная теплоемкость расплава,  $\rho$  — его плотность.

Решение уравнения (1), в соответствии с постановкой задачи и выбором координат, должно удовлетворять начальному условию

$$u(x, 0) = U_0, \quad (2)$$



**Рис. 1.** Слой металлического расплава на поверхности металла.

**Fig. 1.** The layer of a metal melt on the surface of the metal.

условию отсутствия теплообмена на свободной поверхности расплава

$$u_x(l, t) = 0, \quad (3)$$

и условию теплообмена Ньютона между слоем расплава и металлом:

$$u_x(0, t) - h [u(0, t) - U_1] = 0, \quad (4)$$

где  $h$  — коэффициент теплообмена,  $U_1$  — температура металла.

Решение уравнения (1) в слое расплава толщиной  $l$ , находится методом разделения переменных [7], что дает:

$$u(x, t) = U_1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \mu_n (1 - (x/l)) e^{-\frac{t}{\tau_n}}, \quad (5)$$

где  $\tau_n = l^2 / (\mu_n^2 a^2)$  — характерное время температурной релаксации в среде,  $\mu_n = l \sqrt{\lambda_n}$ ,  $\lambda_n$  — собственные значения краевой задачи (1)–(4).

Как следует из (5), при теплоизоляции свободной поверхности расплава, условие (3) выполняется автоматически. Учет теплообмена между слоем расплава и металлом (4) приводит к уравнению на  $\mu_n$

$$\mu_n / (h l) = \text{ctg } \mu_n. \quad (6)$$

Для определения коэффициентов  $B_n$  необходимо учесть ортогональность системы собственных функций (5) на отрезке  $[0, l]$  и

начальное значение температуры расплавленного слоя металла  $u(x, 0) = U_0$ , откуда

$$B_n = 4(U_0 - U_1) \frac{\sin \mu_n}{\sin 2\mu_n + 2\mu_n}. \quad (7)$$

Учитывая (7), выражение (5) для распределения температуры в расплавленном слое металла можно записать в виде

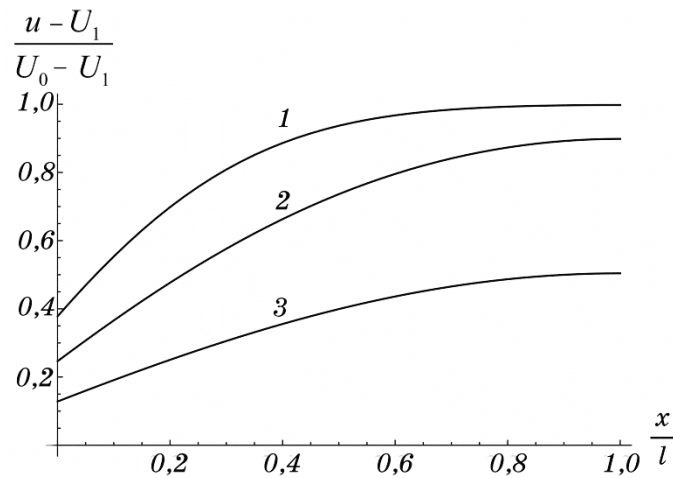
$$u(x, t) = U_1 + 4(U_0 - U_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n}{\sin 2\mu_n + 2\mu_n} \cos \mu_n (1 - (x/l)) e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \quad (8)$$

На рисунке 2 показана зависимость температуры в расплавленном слое металла от координаты  $x$  при различных значениях  $t/\tau$ .

Для дальнейшего важным является значение градиента температуры  $\nabla u(x, t)$ , так как именно градиент температуры является движущим фактором в процессе термодиффузии дефектов в расплаве.

### 3. ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЙ ПОТОК ДЕФЕКТОВ

Возникновение градиента температуры в расплаве при контакте расплава с холодной металлической поверхностью инициирует в расплаве термодиффузионный поток выделенной компоненты [5, 6], в нашем случае — «дырок». Если скорость охлаждения расплава



**Рис. 2.** Приведенное значение температуры (8)  $(u(x, t) - U_1) / (U_0 - U_1)$  в слое расплава при  $hl = 5$ ,  $\tau_1 = 5$ : 1 —  $t = 0,5$ ; 2 — 1,5; 3 — 4,5.

**Fig. 2.** The specific value of temperature (8)  $(u(x, t) - U_1) / (U_0 - U_1)$  in a melt layer at  $hl = 5$ ,  $\tau_1 = 5$ : 1 —  $t = 0.5$ ; 2 — 1.5; 3 — 4.5).

значительно меньше скорости термодиффузионного движения «дырки», то можно считать, что движение «дырок» происходит в квазистационарном поле градиента температуры, тогда, согласно [5, 6], термодиффузионный поток дефектов равен

$$\mathbf{J} = -(D \nabla c + D_T \nabla u), \quad (9)$$

где  $D$  и  $D_T$  — соответственно, коэффициенты диффузии и термодиффузии дефектов,  $c \ll 1$  — концентрация дефектов.

При отсутствии конвекции распределение концентрации дефектов в расплаве определяется неоднородным термодиффузионным уравнением, которое следует из условия

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}, \quad (10)$$

или в явном виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + f(x, t), \quad (11)$$

где

$$f(x, t) = -4 G_0 \sum_{n=1}^{\infty} Q_n \cos(\mu_n (1 - (x/l))) e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (12)$$

— термодиффузионная движущая сила (рис. 3),  $G_0 = D_T(U_0 - U_1) / l^2$  и  $Q_n = \mu_n^2 \sin \mu_n / (\sin 2\mu_n + 2\mu_n)$ .

Начальным условием уравнения (11) является однородность распределения дефектов в расплаве:

$$c(x, 0) = c_0. \quad (13)$$

Первое граничное условие обусловлено отсутствием потока дефектов через границу раздела металл–расплав ( $x = 0$ )

$$c_x(0, t) = 0. \quad (14)$$

Второе условие связано с диффузным выходом дефектов через свободную поверхность металлического расплава ( $x = l$ ), который можно описывать как поток атомов через полупроницаемую перегородку

$$c_x(l, t) = -\beta [c(l, t) - c_1], \quad (15)$$

где  $\beta > 0$  аналог коэффициента «пористости». При отсутствии внешнего воздействия,  $c_0$  является равновесной концентрацией дефектов в расплаве,  $c_1$  — отклонение концентрации дефектов от рав-

новесного значения в приповерхностной области расплава.

При возникновении градиента температуры распределение дефектов в расплаве определяется неоднородным уравнением диффузии (11), решение которого можно искать в виде разложения в ряд Фурье по собственным функциям уравнения (11) с переменными коэффициентами

$$c(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k(t) \cos(\kappa_k(x/l)) e^{-\frac{t}{\tau_{D,k}}}. \quad (16)$$

При этом автоматически удовлетворяется условие (14), а условие (15) сводится к уравнению

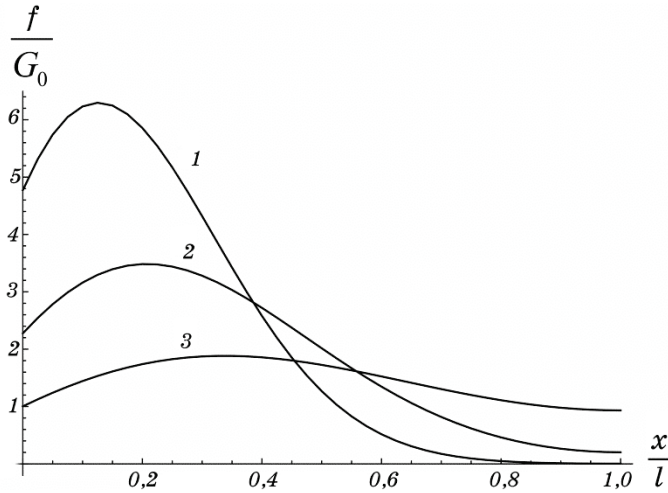
$$\operatorname{ctg} \kappa_k = \kappa_k / (\beta l), \quad (17)$$

где  $\kappa_k = l \chi_k^{1/2}$  — приведенные собственные значения (11),  $\tau_{D,k} = l^2 / (\kappa_k^2 D)$  — характерное время диффузионной релаксации в среде  $\tau_{D,k} = \tau_{D,1} / (\kappa_k / \kappa_1)^2$ .

Разлагая также  $f(x, t)$  (12) по собственным функциям (11), имеем

$$f(x, t) = -G_0 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} B(\kappa_m, \mu_n) \cos(\kappa_m(x/l)) e^{-\frac{t}{\tau_n}}, \quad (18)$$

где



**Рис. 3.** Зависимость  $f(x, t)$  (12) от координаты в разные моменты времени:  $hl = 5$ ,  $\tau_1 = 5$ ; 1 —  $t = 0,25$ ; 2 —  $0,5$ ; 3 —  $1,0$ .

**Fig. 3.** Dependence  $f(x, t)$  (12) on coordinates at different moments of time:  $hl = 5$ ,  $\tau_1 = 5$ ; 1 —  $t = 0.25$ ; 2 —  $0.5$ ; 3 —  $1.0$ .

$$B(\kappa_m, \mu_n) = Q_n \frac{4\kappa_m}{2\kappa_m + \sin 2\kappa_m} \frac{\kappa_m \sin \kappa_m - \mu_n \sin \mu_n}{\kappa_m^2 - \mu_n^2}. \quad (19)$$

Реализуя стандартную процедуру решения параболических неоднородных уравнений (см., например, [7]), получаем

$$c(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{4c_0}{2\kappa_k + \sin 2\kappa_k} e^{-\frac{t}{\tau_{D,k}}} \sin \kappa_k + \right. \\ \left. + G_0 \sum_{n=1}^{\infty} B(\kappa_k, \mu_n) \frac{\tau_n \tau_{D,k}}{\tau_n - \tau_{D,k}} (e^{-\frac{t}{\tau_{D,k}}} - e^{-\frac{t}{\tau_n}}) \right] \cos(\kappa_k(x/l)). \quad (20)$$

На рисунке 4 представлено распределение концентрации дефектов в слое расплавленного металла, которое устанавливается после контакта расплава с холодной поверхностью.

Более информативным является временное изменение среднего значения концентрации дефектов в слое расплава (рис. 5)

$$\frac{c_{cp}(t)}{c_0} = \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{4}{2\kappa_k + \sin 2\kappa_k} e^{-\frac{t}{\tau_{D,k}}} \sin \kappa_k + \right. \\ \left. + \frac{G_0}{c_0} \sum_{n=1}^{\infty} B(\kappa_k, \mu_n) \frac{\tau_n \tau_{D,k}}{\tau_n - \tau_{D,k}} (e^{-\frac{t}{\tau_{D,k}}} - e^{-\frac{t}{\tau_n}}) \right] \frac{\sin \kappa_k}{\kappa_k}. \quad (21)$$

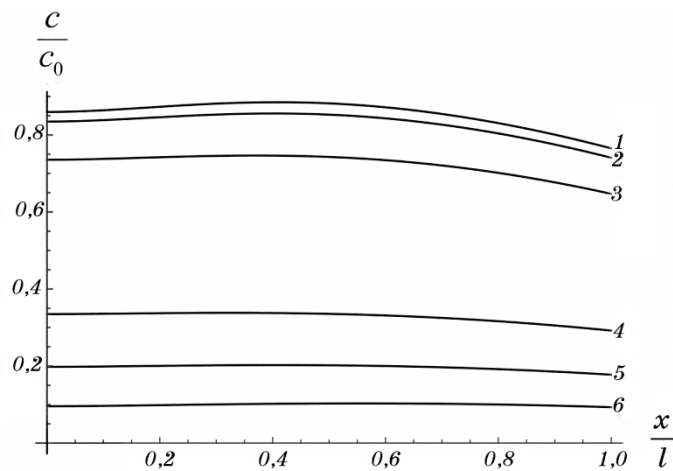
Распределение температуры по толщине расплавленного слоя металла (8) представляет, главным образом, теоретический интерес для вычисления градиента температуры и нахождения термодиффузионной движущей силы (12). При определении температуры стеклования необходимо пользоваться средним значением температуры расплавленного слоя металла

$$u_{cp}(t) = \langle u(x, t) \rangle = \frac{1}{l} \int_0^l u(x, t) dx, \quad (22)$$

$$u_{cp}(t) = U_1 + 4(U_0 - U_1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \mu_n}{(\sin 2\mu_n + 2\mu_n) \mu_n} e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \quad (23)$$

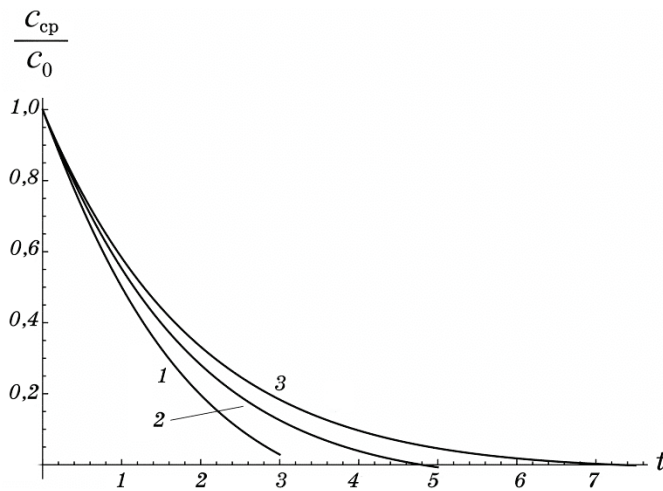
Можно показать, что в (21) в сумме по  $k$ , с хорошей точностью, можно ограничиться первым слагаемым ( $k = 1$ ) и из условия  $c_{cp} = 0$  определить время закалки  $t_g$ , за которое будут полностью заблокированы все свободные места для самодиффузии атомов среды





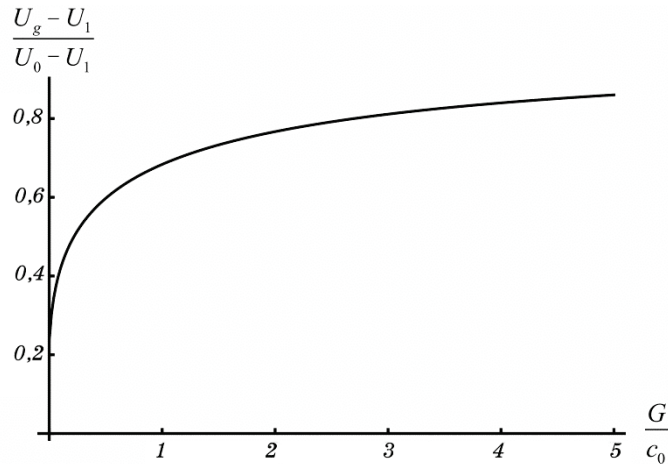
**Рис. 4.** Распределение концентрации дефектов в слое расплава:  $\beta l = 0,5$ ,  $\tau_{D1} = 10$  (1 —  $t = 0,25$ ; 2 —  $t = 0,3$ ; 3 —  $t = 0,5$ ; 4 —  $t = 1,5$ ; 5 —  $t = 2$ ; 6 —  $t = 2,50$ ), значение  $G_0/c_0 = 0,5$ .

**Fig. 4.** Distribution of the defect concentration in the melt layer:  $\beta l = 0.5$ ,  $\tau_{D1} = 10$  (1 —  $t = 0.25$ ; 2 —  $t = 0.3$ ; 3 —  $t = 0.5$ ; 4 —  $t = 1.5$ ; 5 —  $t = 2$ ; 6 —  $t = 2.50$ ), value  $G_0/c_0 = 0.5$ .



**Рис. 5.** Средняя концентрация дефектов (21) в расплавленном слое металла. Значение  $t = 0$  соответствует началу теплообмена между расплавом и металлом; 1 —  $G_0/c_0 = 0,5$ ; 2 —  $0,25$ ; 3 —  $0,1$ .

**Fig. 5.** Average defect concentration (21) in the molten metal layer. The value  $t = 0$  corresponds to the beginning of the heat exchange between the melt and the metal; 1 —  $G_0/c_0 = 0.5$ ; 2 —  $0.25$ ; 3 —  $0.1$ .



**Рис. 6.** Зависимость приведенного значения температуры стеклования от параметра  $G_0/c_0$ . Значения  $\tau_1 = 5$ ,  $\tau_{D1} = 1$ .

**Fig. 6.** Dependence of the specific value of the glass transition temperature on the parameter  $G_0/c_0$ . Values  $\tau_1 = 5$ ,  $\tau_{D1} = 1$ .

$$\frac{4 e^{-\frac{t_g}{\tau_{D,1}}}}{2\kappa_1 + \sin 2\kappa_1} \sin \kappa_1 + \quad (24)$$

$$+ D_T \frac{U_0 - U_1}{c_0 l^2} \sum_{n=1}^{\infty} B(\kappa_1, \mu_n) \frac{\tau_n \tau_{D,1}}{\tau_n - \tau_{D,1}} \left( e^{-\frac{t_g}{\tau_{D,1}}} - e^{-\frac{t_g}{\tau_n}} \right) = 0.$$

При этом, как следует из (23), временем стеклования  $t_g$  определяется также и температура стеклования  $u_{cp}(t_g)$ . На рисунке 6 показана зависимость приведенного значения температуры стеклования от параметра  $G/c_0$ .

#### 4. ВЫВОДЫ

Как следует из рисунка 5, возникновение градиента температуры в слое расплава приводит к интенсивному оттоку дефектов из расплавленного слоя металла. Уменьшение числа структурных дефектов, которые являются свободными местами для перехода атомов при их самодиффузии, приводит к уменьшению коэффициента самодиффузии атомов  $D_{ат} = Dc$  и росту вязкости расплава  $\eta = k_B T / (6\pi a Dc)$ , т.е. в среде происходит непрерывный переход от жидкого состояния, которое характеризуется большим значением коэффициента самодиффузии  $D_{ат}$  и малой вязкостью  $\eta$ , к твердому

состоянию с практически нулевым значением  $D_{ат}$  и бесконечной величиной  $\eta$ , характерной для твердого вещества.

Необходимо отметить, что блокирование путей диффузии (например, кислорода) обуславливает коррозионную стойкость материала, что как раз и свойственно аморфным материалам.

В качестве подтверждения предложенной модели можно привести экспериментальные результаты по изменению удельного объема расплава при переохлаждении жидкости [1]. Переход от температуры кристаллизации к температуре стеклования расплава сопровождается значительным уменьшением удельного объема среды при практически неизменном межатомном расстоянии в расплаве, что можно объяснить только выходом избыточного объема из расплава.

Отметим, что переохлаждение расплава может сопровождаться образованием квазикристаллических нанокластеров, термодинамическая стабильность которых обусловлена ростом энтропии при спонтанном вращении наночастиц [8, 9].

В заключение необходимо отметить, что при решении термодиффузионного уравнения (11) было принято достаточно серьезное приближение о независимости коэффициента диффузии дефектов  $D$  от температуры, а следовательно, и от времени, и от координат.

Исследования были выполнены при поддержке Национальной академией наук Украины в рамках бюджетной программы КПКВК 6541230-3А «Поддержка развития приоритетных направлений научных исследований».

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Москва: Металлургия: 1987).
2. *Current Topics in Amorphous Materials: Physics & Technology* (Eds. Y. Sakurai, Y. Hamakawa, K. Shirae, T. Masumoto, and K. Suzuki), (Amsterdam: North-Holland: 1993).
3. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости* (Ленинград: Наука: 1975).
4. А. Р. Уббелоде, *Расплавленное состояние вещества* (Москва: Металлургия: 1982).
5. Rafael Delgado-Buscalioni, Mohamed Khayet, José Maria Ortiz de Zárate, and Fabrizio Croccolo, *Eur. Phys. J. E*, **40**: 51 (2017).
6. W. Köhler and K. I. Morozov, *J. Non-Equilib Thermodyn.*, **41**: 151 (2016).
7. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики* (Москва: Наука: 1966).
8. А. I. Karasevskii, *Philos. Mag.*, **95**: 1717 (2015).
9. А. I. Karasevskii, *Philos. Mag. Lett.*, **97**: 66 (2017).

## REFERENCES

1. K. Suzuki, H. Fujimori, and K. Hasimoto, *Amorfnye Metally* [Amorphous Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1987) (in Russian).
2. *Current Topics in Amorphous Materials: Physics & Technology* (Eds. Y. Sakurai, Y. Hamakawa, K. Shirae, T. Masumoto, and K. Suzuki) (Amsterdam: North-Holland: 1993).
3. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkosti* [Kinetic Theory of Liquids] (Leningrad: Nauka: 1975) (in Russian).
4. A. R. Ubbelode, *Rasplavlennoe Sostoyanie Veshchestva* [The Molten State of Matter] (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
5. Rafael Delgado-Buscalioni, Mohamed Khayet, José Maria Ortiz de Zárate, and Fabrizio Croccolo, *Eur. Phys. J. E*, **40**: 51 (2017).
6. W. Köhler and K. I. Morozov, *J. Non-Equilib Thermodyn.*, **41**: 151 (2016).
7. A. N. Tikhonov and A. A. Samarskiy, *Uravneniya Matematicheskoy Fiziki* [Mathematical Physics Equations] (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).
8. A. I. Karasevskii, *Philos. Mag.*, **95**: 1717 (2015).
9. A. I. Karasevskii, *Philos. Mag. Lett.*, **97**: 66 (2017).