

С.А. Фролова, О.В. Соболев

ГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
Макеевка, Донецкая обл., Россия
(E-mail: primew65@mail.ru)

Динамика изменения кластерной структуры расплавов твердых растворов в процессе равновесной и неравновесной кристаллизаций

Аннотация. В работе описана динамика изменения структуры расплава при охлаждении твердых растворов замещения в процессе квазиравновесной (КРК) и неравновесно-взрывной кристаллизаций (НРВК) с учетом процессов кластеризации. Определены границы перехода в твердое состояние по мере изменения кластерной структуры при кристаллизациях типа КРК и НРВК. Границы определены с учетом критического перегрева T_K^+ и предкристаллизационного переохлаждения относительно линии ликвидус ΔT^- . Определено, что при квазиравновесной кристаллизации расплав меняет свою структуру в следующей последовательности $ж \rightarrow ж+K_\alpha \rightarrow ж+\alpha_T \rightarrow \alpha_T$, а при неравновесно-взрывной кристаллизации – в последовательности $ж \rightarrow ж+K_\alpha \rightarrow ж+\alpha_T \rightarrow \alpha_T$. Применено правило фаз для расчета первых кристаллов, появившихся при различных видах кристаллизаций. Представлены кривые охлаждения сплавов, описывающие различные виды кристаллизации сплавов.

Ключевые слова: расплавы, сплавы, твердые растворы замещения, диаграмма состояния, кластеры, кластеризация, зародыши, равновесная и неравновесная кристаллизация, термограммы.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-143-2-45-51>

Введение. Различными исследованиями показано, что структура материалов чуть выше температуры плавления очень близка к структуре твердой фазы [1-5]. Это привело к тому, что можно схематически описать строение жидкой фазы [6-9]. В литературе делались попытки моделирования расплавов с учетом кластерного строения жидкости. Схема кластеризации расплава, предложенная В.И. Архаровым [9], в материаловедении считается почти совершенной. Однако эта схема описывает кристаллизацию только эвтектических сплавов только при равновесной кристаллизации и не учитывает метастабильного состояния сплавов относительно линий ликвидус и солидус. Нами в работах [10-11] была предложена схема для эвтектических сплавов с учетом равновесной кристаллизации и охлаждения из метастабильного состояния.

Теоретический анализ. Целью данной работы является последовательный анализ изменения структуры расплава непрерывного ряда твердых растворов при кристаллизациях типа КРК и НРВК с учетом стадии зародышеобразования.

Для описания изменения структуры вещества при охлаждении необходимо проследить за этим процессом от температур значительного перегрева расплава выше температуры плавления (ликвидуса) T_L до температур, когда затвердевает последняя капля жидкости.

В жидком состоянии при температурах, близких к температурам T_L , для многих веществ найден т.н. «критический перегрев» $\Delta T_K^+ = T_K^+ - T_L$ ($T_K^+ > T_L$) [5, 12-14], особенностью которого является то, что расплав, охлажденный от температур $< T_K^+$, кристаллизуется

квазиравновесно (КРК) с минимальным предкристаллизационным переохлаждением ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T_{min}$, T_{min} , T_L – температура начала взрывной кристаллизации), т.е. сохраняется кластерное состояние. При кристаллизации типа КРК температура ликвидус T_L почти совпадает с температурой при плавении. А вот расплав, охлажденный от температур $\geq T_K^+$, кристаллизуется со значительным предкристаллизационным переохлаждением ΔT^- и ниже температуры T_L сплав переходит в метастабильное состояние, а взрывная самопроизвольная кристаллизация наступает только после достижения температуры T_{min} . Причем величина ΔT^- для сплавов зависит от многих факторов (термической предыстории, концентрации сплава и т.п.). У некоторых сплавов может наблюдаться переохлаждение ΔT^- только относительно температуры T_L , у некоторых – только относительно температуры солидус (T_S). Но есть сплавы, кристаллизующиеся с наличием двух переохлаждений как относительно T_L , так и относительно T_S .

Рассмотрим диаграмму состояния двухкомпонентного сплава с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 1) и нанесем на нее «критические» температуры T_K^+ для соответствующих сплавов. Эта линия образует границу раздела между жидким раствором и кластеризованной жидкостью (см. пунктирную линию выше кривой ликвидуса). Процесс охлаждения расплава из кластеризованной жидкости (от точки a^*) при равновесной кристаллизации от точки a до точки g и дальнейшего охлаждения твердой фазы от точки g до точки M проходит таким образом, что кластеры K_α превращаются в устойчивые к росту зародыши Z_α при температуре, близкой к T_L или с небольшим (~ 1 К) переохлаждением ΔT^- . В данном случае при охлаждении расплав меняет свою структуру в следующей последовательности $ж \rightarrow ж + K_\alpha \rightarrow ж + \alpha_T \rightarrow \alpha_T$. При этом кристаллизация начинается при температурах ликвидуса, заканчивается при температурах солидуса и носит равновесный характер. Состав первых кристаллов согласно правилу фаз характеризуется точкой a'' и составляет $A + f\% B$, а состав последних капель жидкости характеризуется точкой g' и составляет $A + h\% B$ (рис. 1). Отсутствие предкристаллизационного переохлаждения у сплавов можно трактовать с помощью кластерно-коагуляционной модели [11,13], согласно которой в расплаве сохраняются кластеры со структурой будущей твердой фазы, и расплав кристаллизуется как бы на собственных затравках.

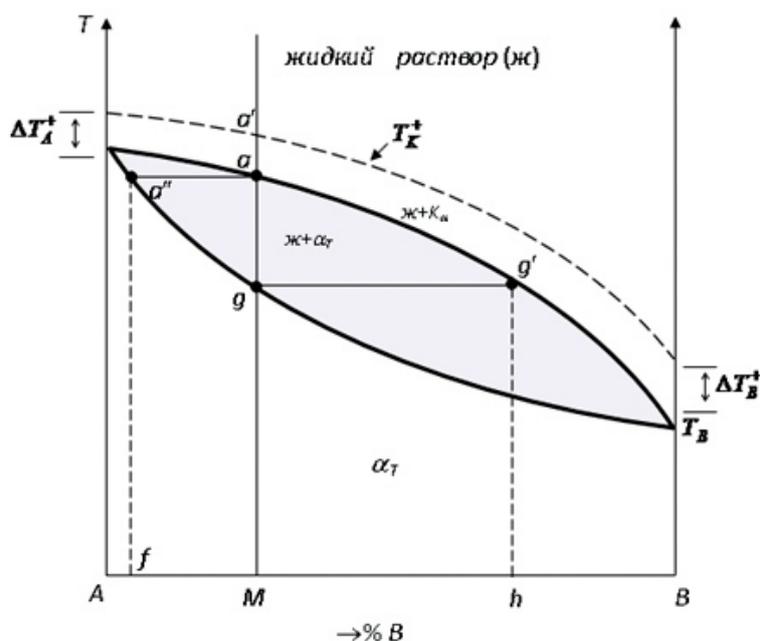


Рис. 1. Схематическое изображение структурных изменений в жидкой, жидко-твердой и твердой фазах для сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов

Неравновесно-взрывная кристаллизация, например, от точки a' (рис. 2), характеризуется тем, что время кристаллизации $\tau_{кр}$ состоит из трех этапов: τ_1 – инкубационный период; τ_2 – время коагуляции; τ_3 – время квазиравновесной докристаллизации (рис. 3, термограмма II). За время τ_1 вещество находится в метастабильном состоянии, за которое образуются первичные и вторичные и т.п. зародыши кристаллов. При достижении критических концентраций кластеров-зародышей последние сближаются и коагулируют между собой за время τ_2 , образуя первичный твердый конгломерат, т.е. устойчивый к росту зародыш. При этом выделяется теплота коагуляции Q_k , способствующая быстрому повышению температуры от T_{min} до температуры, при которой за время τ_3 происходит докристаллизация оставшейся жидкой фазы.

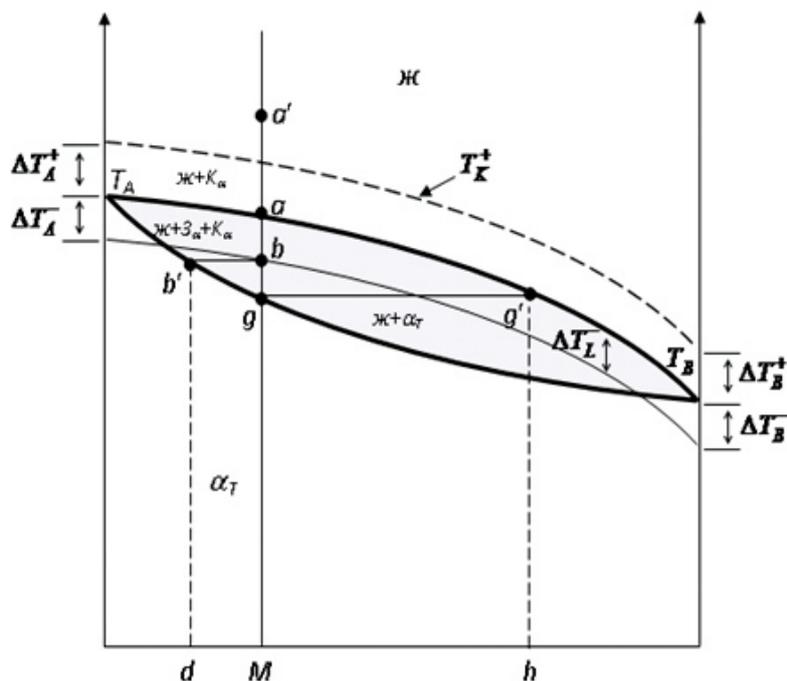


Рис. 2. Схема изменения структуры фаз при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов

Проанализируем теперь область диаграммы состояния, характеризующую метастабильное состояние переохлажденных расплавов (рис. 2) относительно температуры ликвидус (для сплавов и отсутствием предкристаллизационных переохлаждений относительно линии солидус). Нанесем на нее как точки T_K^+ , так и минимальные температуры T_{min} начала самопроизвольной кристаллизации.

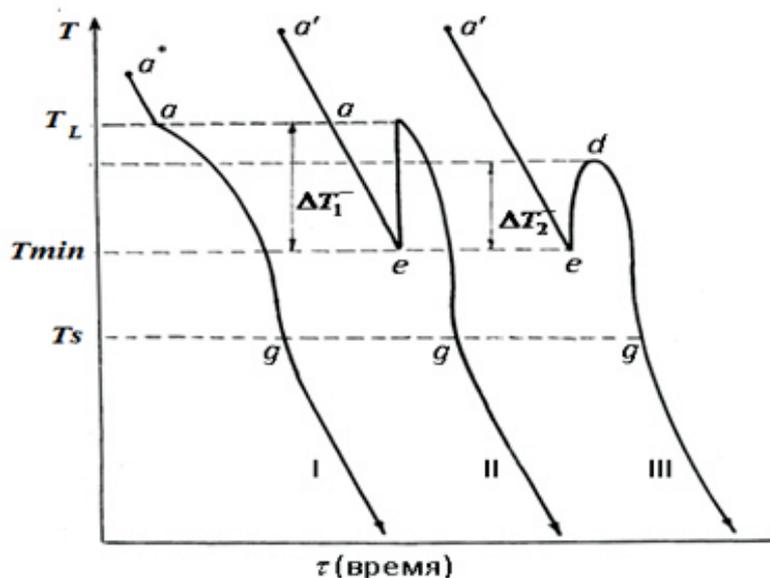


Рис.3. Кривые охлаждения сплавов, описывающие различные виды кристаллизации сплавов

Ниже температур ликвидуса часть кластеров K_α перестраивается в устойчивые зародыши Z_α , а переохлажденный расплав можно рассматривать как сосуществование зародышей Z_α и кластеров K_α . Появление зародышей кристаллов в метастабильной области термодинамически обосновано, т.к. размеры и работы их образования зависят от переохлаждений относительно линии ликвидуса [6, 12-14].

Если после начала взрывной кристаллизации температура сплава за время τ_2 поднимается от T_{min} до линии ликвидуса, то в этом случае можно предположить, что выделившаяся теплота Q_k объединяет образованные зародыши почти в полном объеме и далее от линии ликвидуса до линии солидуса происходит последующее охлаждение готовой твердой фазы (кристаллов твердого раствора α_T). Состав первых кристаллов логично было бы определять при температуре T_{min} (точка e на рис. 2), который будет характеризоваться точкой b'' и иметь концентрацию $A + d \% B$. В реальных системах в результате неравновесной кристаллизации температура сплава часто не поднимается от T_{min} до T_L , тогда можно предположить, что выделившаяся теплота коагуляции Q_k частично расплавляет образованные зародыши и при последующем охлаждении до температуры солидус происходит докристаллизация оставшегося расплава. При кристаллизации типа НРВК расплав меняет свою структуру в следующей последовательности $ж \rightarrow ж + K_\alpha \rightarrow ж + K_\alpha + Z_\alpha \rightarrow ж + Z_\alpha \rightarrow ж + \alpha_T \rightarrow \alpha_T$.

Выводы. Диаграмма состояния с нанесенными областями выше (критических перегревов) и ниже температуры ликвидус (метастабильная область), в которых имеются различные структурные единицы, позволяет отслеживать динамику изменения этапов кластеризации при охлаждении из расплава.

Список литературы

1. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества / Уббелоде А.Р. –М.: МГУ, 1986. – 264 с.
2. Фрост Б.Р.Т. Строение жидких металлов // В кн. «Успехи физики металлов»/ Фрост Б.Р.Т. –М.: МГУ, Т. II, 1958. –С. 126-176.
3. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред / Скрышевский А.Ф. –М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
4. Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Татарина Л.И. –М.: Наука, 1983. –152с.
5. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей / Данилов В.И. – К.: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. –568 с.
6. Chalmers В. Principles of Solidification / Chalmers В. –New York. London. Sidney: John Wiley Sons/ Inc., 1968. – 288 p.
7. Флеминг М. Процессы затвердевания / Флеминг М. –М.: Мир, 1977. –423 с.
8. Архаров В.И., Новохатский И.А. О внутренней адсорбции в расплавах // Доклады АН СССР, 1969. –Т. 185, № 5. –1069 с.
9. Архаров В.И. К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов // Физика твердого тела (Респ. межвед. науч.-техн. сборник). –Киев-Донецк: Высшая школа, 1979. Вып. 9. – . 73-80.
10. Александров В.Д., Фролова С.А., Покинтелица Е.А., Зозуля А.П., Амерханова Ш.Л. Динамика изменения кластерной структуры в процессе равновесной и неравновесной кристаллизации // Расплавы, 2017, №6 . –С. 484-490.
11. Александров В.Д. Кластерно-коагуляционная кристаллизация переохлажденных жидкостей / Александров В.Д., Покинтелица Е.А. –Донецк: Нордкомпьютер, 2015. –176 с.
12. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Кидяров Б.И. – Новосибирск: Наука, 1979. –79 с
13. Александров В.Д., Баранников А.А., Фролова С.А. Построение диаграмм состояния Bi-Sb, Sn-Bi с предкристаллизационными переохлаждениями // Металлы, 2002, № 5. –С. 105-111
14. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / Александров В.Д. –Донецк: Донбасс, 2011. –591 с.
15. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов / Коттрелл А.Х. –М.: Металлургиздат, 1961. –288 с.
16. Жданов Г.С. Физика твердого тела / Жданов Г.С. –М.: МГУ, 1962. –502 с.

С.А. Фролова, О.В. Соболев

ГБОУ ВО «Донбасс Ұлттық құрылыс және сәулет академиясы», Макеевка,
Донецк облысы, Ресей

Тепе-теңдік және тепе-теңдіксіз кристалдану процесінде қатты ерітінділердің балқымаларының кластерлік құрылымының өзгеру динамикасы

Аңдатпа. Жұмыста кластерлену процестерін ескере отырып, квазитепе-теңдік (QEC) және тепе-теңдіксіз жарылғыш кристалдану (ТНЭК) процесінде алмастырушы қатты ерітінділерді салқындату кезінде балқыма құрылымының өзгеру динамикасы сипатталған. Қатты күйге өту шекаралары CRC және NRVC типтерінің кристалдануы кезінде кластер құрылымының өзгеруіне қарай анықталады. Шекаралар ΔT^- ликвидус сызығына қатысты сыни қызып кету T_K^+ және кристалданудың алдын ала суытуын ескере отырып анықталады. Квазитепе-теңдік кристалдану кезінде балқыма құрылымын келесі ретпен $ж \rightarrow ж + K_\alpha \rightarrow ж + \alpha_T \rightarrow \alpha_T$, ал тепе-теңдіксіз жарылыссыз кристалдануда $ж \rightarrow ж + K_\alpha \rightarrow ж + \alpha_T \rightarrow \alpha_T$ ретімен өзгертетіні анықталды. Фазалық ереже кристалданудың әртүрлі түрлері кезінде пайда болған алғашқы кристалдарды есептеу үшін қолданылды. Қорытпалардың салқындату қисықтары берілген, олар қорытпалардың кристалдануының әртүрлі түрлерін сипаттайды.

Түйін сөздер: балқымалар, қорытпалар, орынбасушы қатты ерітінділер, фазалық диаграмма, кластерлер, кластерлену, ядролар, тепе-теңдік және тепе-теңдіксіз кристалдану, термограммалар.

S.A. Frolova, O.V. Sobol

BEI HE Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, Russia

Dynamics of changes in the cluster structure of solid solution melts during equilibrium and nonequilibrium crystallizations

Abstract. The article describes the dynamics of changes in the melt structure during cooling of solid substitution solutions in the process of quasi-equilibrium (CRC) and non-equilibrium explosive crystallization (NRCC), considering clustering processes. The boundaries of the transition to the solid state have been determined as the structure of clusters changes during crystallizations of the KRK and NRK types. The boundaries have been defined taking into account the critical superheat T_K^+ and pre-crystallization supercooling with respect to the liquidus line ΔT^- . It has been found that during quasi-equilibrium crystallization, the melt changes its structure in the following sequence $l \rightarrow l+C_\alpha \rightarrow l+\alpha T \rightarrow \alpha T$, and during non-equilibrium explosive crystallization - in the sequence $l \rightarrow l+C_\alpha \rightarrow l+\alpha_T \rightarrow \alpha_T$. The phase rule is used to calculate the first crystals that appeared during various types of crystallization. Alloy cooling curves describing various types of alloy crystallization.

Keywords: melts, binary system, alloys, solid solutions, state diagram, solubility, entropy, clusters, clustering, nucleus, equilibrium and nonequilibrium crystallization, thermograms.

References

1. Ubbelode A.R. Rasplavlennoe sostoyanie veshstva [The molten state of the substance] (M.: MGU, 1986. – 264 s.) [in Russian]
2. Frost B.R.T. Stroenie zhidkikh metallov // V kn. «Uspekhi fiziki metallov» [structure of liquid metals] (T. II, 1958. –S. 126-176) [in Russian]
3. Skrihshevskiy A.F. Strukturniy analiz zhidkostey i amorfnykh sred. (M.: Vihsshaya shkola, 1980, 328 p.)
4. Tatarinova L.I. Struktura tverdikh amorfnykh i zhidkikh veshstv [Structure of solid amorphous and liquid substances] (M.: Nauka, 1983,152p.) [in Russian]
5. Danilov V.I. Stroenie i kristallizatsiya zhidkostey [Internal adsorption in melts] (K.: Izd-vo AN Ukrainskoy SSR, 1956. –568 p.) [in Russian]
6. Chalmers B. Principles of Solidification. –New York. London. Sidney: John Wiley Sons/ Inc., 1968. – 288 p. [in English]
7. Flemings M. Processy zatverdevaniya [Solidification processes] (M.: Mir, 1977. –423 p.) [in Russian]
8. Arkharov V.I., Novokhatskiy I.A. O vnutrenney adsorbtsii v rasplavakh [On internal adsorption in melts], Doklady AN SSSR [Reports of the Academy of Sciences USSR],185(5),1069 (1969). [in Russian]
9. Arkharov V.I. K voprosu o traktovke mekhanizma fazovykh prevrashcheniy na osnove diagramm ravnovesnykh sostoyaniy splavov [On the interpretation of the mechanism of phase transformations based on diagrams of equilibrium states of alloys], Fizika tverdogo tela (Resp. mezhved. nauch.-tekhn. Sbornik) [Solid State Physics (Republican Interdepartmental Scientific and Technical Collection)], Kiev-Doneck: Vitha shkola, 9,73-80(1979). [in Russian]
10. Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Pokintelica E.A., Zozulya A.P., Amerkhanova Sh. K. Dinamika izmeneniya klasternoy struktury v processe ravnovesvoy i neravnovesvoy kristallizatsii [Dynamics of changes in the cluster structure in the process of equilibrium and nonequilibrium crystallization], Metally, 6, 484-490(2017). [in Russian]
11. Aleksandrov V.D., Pokintelica E.A. Klasterno-koagulyatsionnaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey [Cluster-coagulation crystallization of supercooled liquids].176 (2015). [in Russian]
12. Kidyarov B.I. Kinetika obrazovaniya kristallov iz zhidkoy fazy [Kinetics of crystal formation from the liquid phase], (Novosibirsk, Nauka, 1979,79). [in Russian]
13. Aleksandrov V.D., Barannikov A.A., Frolova S.A. Postroyeniye diagramm sostoyaniya Bi-Sb, Sn-Bi s predkristallizatsionnyimi pereokhlazhdeniyami [Construction of Bi-Sb, Sn-Bi state diagrams with pre-crystallization overcooling], Metally, 5, 105-111(2002). [in Russian]

14. Aleksandrov V.D. Kinetika zarodihsheobrazovaniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennikh rasplavov i amorfnykh sred [Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled melts and amorphous media] (Doneck, Donbass, 2011, 591) [in Russian]

15. Kottrell A.Kh. Stroenie metallov i splavov [Structure of metals and alloys] (M.: Metallurgizdat, 1961, 288p.) [in Russian]

16. Zhdanov G.S. Fizika tverdogo tela [Solid State Physics] (M.: MGU, 1962, 502p.) [in Russian]

Сведения об авторах:

Фролова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физики и прикладной химии, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Россия.

Соболь Оксана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Россия.

Frolova Svetlana – Ph.D., Associate Professor, Head of the Department of Physics and Applied Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, Russia.

Sobol Oksana – Ph.D, Associate Professor of the Department of Physics and Applied Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, Russia.