

УДК 541.64:542.62:546.23

В. Д. Александров, Е. А. Покинтелица, А. Ю. Соболев

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА БИНАРНОГО РАСПЛАВА ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ С ЭВТЕКТИКОЙ

Разработаны схемы кластеризации жидкости и ее последующей кристаллизации при охлаждении сплавов с ограниченной растворимостью и без взаимной растворимости компонентов. Показано, что переход от жидкого бинарного раствора к твердой фазе происходит по двум параллельным направлениям как в до-, так и в заэвтектической областях. Первое – это образование крупных кристаллов A и B (либо α - и β -твердых растворов). Второе – образование мелких смешанных кристаллов эвтектического состава. Проанализирована динамика изменения кластерного состояния расплава по мере квазиравновесной кристаллизации и неравновесной кристаллизации из переохлажденного метастабильного состояния.

Ключевые слова: расплавы, бинарная система, сплавы с ограниченной растворимостью, сплавы без взаимной растворимости компонентов, кластеризация, равновесная и неравновесная кристаллизация, твердые растворы, эвтектика.

Введение. Кластерные модели расплавленных веществ вблизи температуры плавления T_L в докристаллизационном состоянии предполагает формирование кристаллоподобных кластеров в жидкости по мере охлаждения [1–3]. В литературе неоднократно делались попытки распространения этих моделей на сплавы. Наиболее удачной в этом плане можно считать трактовку предложенную академиком В. И. Архаровым [4] о кластеризации расплава на примере сплавов эвтектического состава. Согласно этой трактовке совокупность до-кристаллизационных явлений в расплавах позволяет говорить о том, что жидкая фаза оказывается смешанной и состоит из двух наноскопически разделяющихся частей. Сохраняя в одной части массы типично жидкое строение с разупорядоченным расположением атомов, в другой части жидкая фаза оказывается кластеризованной. При каждой температуре в диапазоне до-кристаллизационных состояний последние являются равновесными. Поэтому они могут быть отражены на диаграмме состояния сплава (рис. 1) [4]. Точка P_E характеризует начало кластеризации сплава эвтектического состава, а остальные точки на «бинодали» DP_EF – начало кластеризации эвтектики в сплавах неэвтектического состава. Расслоение кластеризованной части эвтектического состава происходит по пунктирной кривой DP_EF .

Количественное соотношение кластеров K_A и K_B под куполом DP_EF при температуре T' определяется по правилу рычага, отношением отрезков $E'K'_B : E'K'_A$. При дальнейшем понижении температуры нарастает доля кластеризованной части расплава, в ней усиливается расслоение, и кластеры все более различаются по составу. При температуре T'' расслоение определяется положением точек K''_A и K''_B , которым соответствует состав кластеров C''_A и C''_B , а их количества определяются отношением $E''K''_B : E''K''_A$, а при температуре T''' отношением $E'''K'''_B : E'''K'''_A$. При подходе к эвтектической температуре T_E практически весь расплав кластеризован кластерами K_A и K_B , расслоение определяется точками на пунктирной кривой, близкими к точкам D и F , лежащим уже на линии солидуса (соответственно в левой и в правой части диаграммы), а состав кластеров приближается соответственно к точкам C_D и C_F . Следовательно, обе кластерные составляющие расплава подготовлены к переходу в твердое состояние.

Постановка задачи. Анализируя предложенную схему, возникают некоторые вопросы, не затронутые В. И. Архаровым. Во-первых, эта схема разработана лишь для областей температур выше линии ликвидуса и не затрагивает области метастабильного состояния ниже этой линии в докристаллизационном состоянии. Во-вторых, данная схема относится к механизму формирования кластеров эвтектического состава и практически не затрагивает процесса кластерообразования компонентов A и B , а также α -

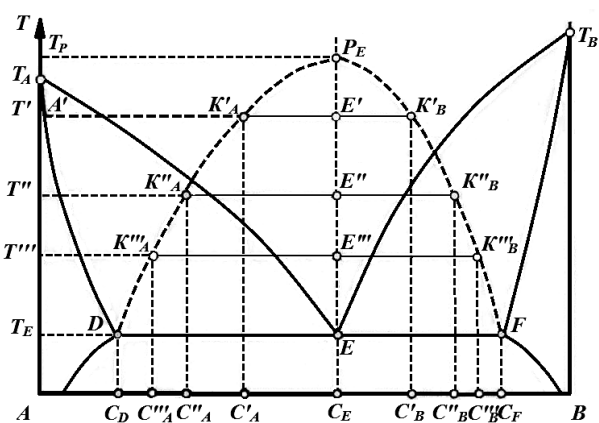


Рис. 1. Схема кластеризации расплава эвтектического состава в докристаллизационном состоянии бинарного сплава с эвтектикой, предложенная академиком В. И. Архаровым [4]

и β -твердых растворов. Непонятно также, почему для расплавов неэвтектического состава максимальные точки P_i соответствующих «куполов» своеобразных бинодалей для разных сплавов проходятся на одну и ту же температуру, тогда как экспериментально показано, что каждый сплав выше температуры ликвидуса имеет свою предельную температуру T_K начала кластеризации.

С учетом изложенного в этой работе предлагается дополнить указанную схему и распространить ее на метастабильную область расплавов в докристаллизационном состоянии. Основанием для этого служат многочисленные экспериментальные исследования по влиянию перегрева ΔT^+ относительно температуры плавления (или ликвидуса) на характер последующей кристаллизации при охлаждении расплавов [5–7]. В этих работах показано, что как для компонентов A и B (химических элементов или соединений), так и бинарных сплавов в жидком состоянии существуют определенные предельные перегревы $\Delta T_K^+ = T_K^+ - T_L$ ($T_K^+ > T_L$). Эти перегревы характерны тем, что при охлаждении «недогретой» предварительно до T_K^+ жидкости при последующем охлаждении происходит квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием предкристаллизационных самопроизвольных переохлаждений. При этом температуры начала равновесной кристаллизации приходится для сплавов на линию ликвидуса, для чистых компонентов на температуру плавления. После же «перегрева» расплава выше T_K^+ и дальнейшего охлаждения: жидкость переходит в метастабильное переохлажденное состояние, а самопроизвольная кристаллизация расплава наступает после достижения определенной для каждого сплава температуры T_{min} или переохлаждения ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T_{min}$, $T_{min} < T_L$).

Решение задачи. Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [7] кластерное строение расплава сохраняется в жидкости до определенных температур T_K^+ . При охлаждении слабо прогретого расплава (до T_K^+) кристаллизация происходит как бы на собственных кристаллоподобных кластерах – затравках. Поэтому начало кристаллизации при температурах T_L носит равновесный характер. При перегревах расплава выше температур T_K^+ кристаллоподобные кластеры полностью разрушаются. При охлаждении такого расплава требуется определенный инкубационный период для восстановления кристаллохимических связей между молекулами и образования кластеров (или зародышей кристаллов). В результате жидкость переохлаждается до T_{min} , а кристаллизация при этой температуре носит неравновесный характер.

Нанесем температуры T_K^+ на диаграммы бинарных сплавов. В качестве первого примера выберем ту же диаграмму, показанную на рис. 1, для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов. Линия $T_A^+ P_E T_B^+$ на рис. 2, проведенная через температуры T_K^+ для всех сплавов, включая и чистые компоненты A, B и лежащая выше линий ликвидуса, разграничивает кластерную область с остатками жидкого состояния от «чистой» жидкости. Она характеризует начало кластеризации и ее продолжение по мере охлаждения до линий ликвидуса. При этом в доэвтектической зоне сосуществуют жидкость «жс» и кристаллоподобные кластеры K_A компонента A , а в заэвтектической области – жидкость и кластеры K_B компонента B . Зона под куполом $DP_E F$ насыщена кластерами K_A и K_B . Эта смесь при переходе к температуре солидуса T_E способствует образованию твердых растворов α_τ и β_τ . Длины перпендикуляров (на рис. 2 они не показаны), опущенные от точек на куполе до линии солидуса, качественно характеризуют концентрацию эвтектики в соответствующем сплаве. Как видно из рис. 2 максимальная концентрация кластеров K_A и K_B приходится на точку P_E на высоте $P_E E$.

Для определения концентрации кластеров K_A в жидкой фазе в любой точке внутри доэвтектической зоны $T_A^+ P_E M T_A^+$ или концентрации кластеров K_B в зоне $T_B^+ T_B N P_E T_B^+$ можно пользоваться правилом рычага. Например, по конноде νP_E концентрация кластеров K_A в зоне $жс+K_A$ в точке a будет равна $a P_E / \nu P_E$, а содержание жидкости в этой области отношением отрезков $av / \nu P_E$. Концентрация кластеров K_A и K_B под куполом $DP_E F$ определяется по конноде, пересекающей точки купола, так же, как по рис. 1.

При температурах ликвидуса начинается кристаллизация. Ниже ликвидуса $T_A M$ из зоны $жс+K_A$ формируются α -твердые растворы и система переходит в состояние $жс+\alpha_\tau$. Аналогично, ниже ликвидуса

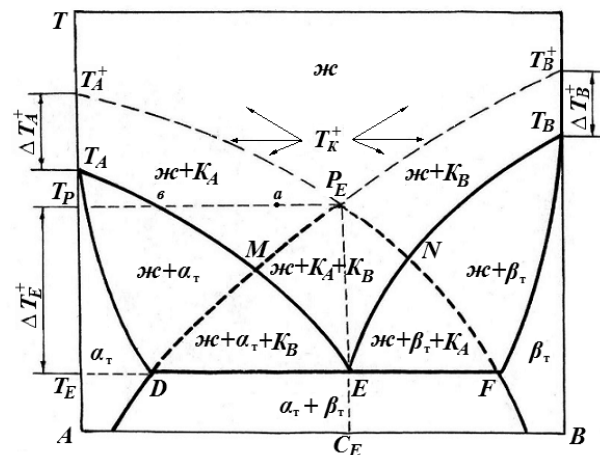


Рис. 2. Схема последовательных процессов кластеризации и равновесной кристаллизации для всех расплавов в бинарной системе с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

$T_B N$ формуються β -тверді розчини і стан $\mathcal{L}+K_B$ переходить в стан $\mathcal{L}+\beta$. Нижче ліквідусної лінії ME область $\mathcal{L}+K_A+K_B$ переходить в область $\mathcal{L}+\alpha+K_B$ (т.е. суміш кристалів α -твердого розчину, кластерів K_B і залишкової рідини). Аналогічно нижче ліквідусної лінії NE в заэвтектичеській зоні стан $\mathcal{L}+K_A+K_B$ переходить в стан $\mathcal{L}+\beta+K_B$ (т.е. суміш кристалів β -твердого розчину, кластерів K_B і залишкової рідини). На лінії солідуса з станів $\mathcal{L}+\alpha+K_B$ і $\mathcal{L}+\beta+K_B$ остаточно формуються залишки α і β в формі евтектичеських сумішей, які поряд з уже сформованими кристалами α і β нижче ліквідусів $T_A M$ і $T_B N$ утворюють суміш твердих розчинів $\alpha+\beta$. На лінії DE – це великі кристали α плюс евтектичеська суміш $\alpha+\beta$, а на лінії EF – великі кристали β плюс дрібна механічеська суміш $\alpha+\beta$.

Розглянемо тепер область метастабільного стану переохолоджених сплавів. Для зручності (щоб не загромождати малюнок не обов'язковими деталями) розглянемо бінарну систему компонентів A і B без їх взаємної розчинності (рис. 3). Нанесемо на неї як точки T_K^+ , так і температури T_{min} . Лінії $T_A^+ P_E T_B^+$ і $T_{min_A}^- E' T_{min_B}^-$, утворені цими температурами характеризують всю область існування кристалоподібних кластерів відносно кривої ліквідуса. Очевидно, що в процесі охолодження від T_K^+ до T_{min} в розплаві кількість кластерів збільшується, досягаючи критичних концентрацій на лініях $T_{min_A}^- E'$ і $T_{min_B}^- E'$. При цьому нижче температур ліквідуса $T_A E$ і $T_B E$ частину кластерів перетворюється в стійкі зародки кристалів A (або B), а переохолоджений розплав можна розглядати як співіснування зародків, кристалоподібних і некристалоподібних кластерів. Їх взаємна концентрація залежить від умов (температури, зовнішніх впливів, домішок і т.д.). При досягненні критичних концентрацій кластерів-зародків, останні зближуються і коагулюють між собою, утворюючи первинний твердий конгломерат об'ємом V_x . При цьому виділяється теплота коагуляції, що сприяє підвищенню температури від T_{min} до T_L і випадінню кристалів A в доэвтектичеській області і кристалів B в заэвтектичеській області. При цьому розплав бідніє другим компонентом, а наступна кристалізація знову починається на лінії ліквідуса і остаточно закінчується при температурі солідуса T_E . Як показують останні дані [8, 9], кристалізація сплавів з переохолодженого стану відбувається як би в два етапи. Перший – поблизу T_L з випадінням кристалів A і другий – поблизу евтектичеської температури T_E . Очевидно, що при бідненні розплаву молекулами другого компонента після появи кристалів першого компонента, наступне утворення кристалів як A , так і B відбувається з деяким запізненням і здійснюється вже поблизу T_E . Штриховані ділянки на рис. 3 характеризують наявність кластерів складів A і B вище, так і нижче ліній ліквідуса $T_A E$ і $T_B E$. Область $D'DP_E F F'D'$, позначена перетинаючими штрихами, характеризує під «куполем» зону співіснування кластерів K_A і K_B в докристалізаційний період в переохолодженому метастабільному розплаві. Лінія $OP_E Q$, що обмежує область сумішних кластерів $\mathcal{L}+K_A+K_B$ від рідини, в якій переважають кластери одного компонента, нагадує своєрідну криву розшарування.

В докристалізаційний період штрихована площа фігури $T_A^+ P_E E' T_{min_A}^- T_A^+$ характеризує стан рідини плюс кластери K_A речовини A , т.е. $\mathcal{L}+K_A$ в доэвтектичеській зоні, а площа фігури $T_B^+ T_{min_B}^- E' P_E T_B^+$ – стан $\mathcal{L}+K_B$ в заэвтектичеській зоні, як вище, так і нижче ліній ліквідуса. Нижня частина цих областей $OMP_E N Q E' O$, утворена при перетині фігур $T_A^+ P_E E' T_{min_A}^- T_A^+$ і $T_B^+ T_{min_B}^- E' P_E T_B^+$, характеризує стан рідини плюс сумішні кластери K_A і K_B , т.е. $\mathcal{L}+K_A+K_B$.

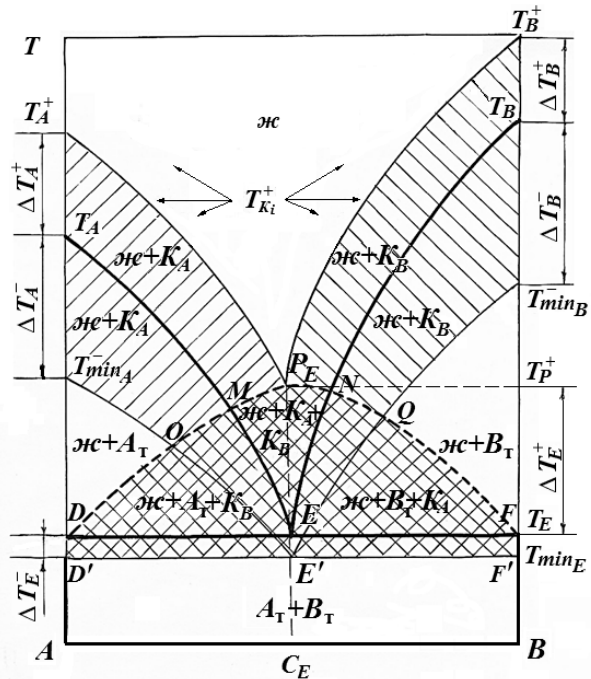


Рис. 3. Схема кластеризації розплавів, починаючи з температур $T_{K_i}^+$ вище лінії ліквідуса і закінчуючи метастабільною з нижніми границями $T_{min_i}^-$, на прикладі сплавів без взаємної розчинності компонентів

После начала неравновесной кристаллизации температуры T_{min}^- для всех сплавов поднимаются до линии ликвидуса. При этом прекращают свое существование метастабильные области $T_A E' T_{min_A}^- T_A$ и $T_B E' T_{min_B}^- T_B$. При неравновесной кристаллизации в начальный период образуются кристаллы A в доэвтектической зоне и кристаллы B в заэвтектической зоне. В дальнейшем кристаллизация от температур ликвидуса до температур солидуса носит обычный равновесный характер. При этом область $T_A M D T_A$ отражает состояние жидкость плюс кристаллы компонента A ($\mathcal{J}c+A_t$), а область $T_B N F T_B$ состояние жидкость плюс кристаллы компонента B ($\mathcal{J}c+B_t$). Область под куполом, проходящая через точки M, E, D, M , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента A плюс кластеры K_B компонента B ($\mathcal{J}c+A_t+K_B$) в доэвтектической зоне. Область, проходящая через точки N, F, E, N , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента B плюс кластеры K_A компонента A ($\mathcal{J}c+B_t+K_A$) в заэвтектической зоне. По мере охлаждения расплава и приближения температуры к линии солидуса из оставшейся жидкости в доэвтектической зоне наряду с образовавшимися крупными кристаллами A в области $T_A M D T_A$, в области $M E D M$ формируются дополнительные мелкие кристаллы A , а из оставшейся (обедненной компонентом A) жидкости и кластеров K_B образуются мелкие кристаллы B_t . Таким образом, при температуре солидуса окончательно образуется смесь крупных кристаллов A_t и эвтектики из мелких кристаллов A_t+B_t . Аналогичная картина имеет место и в заэвтектической области, где при температурах солидуса на линии $E F$ формируются крупные кристаллы B_t и эвтектика из мелких кристаллов A_t+B_t . Концентрация эвтектики уменьшается по мере приближения к точкам D и F , а по мере удаления от этих точек концентрация эвтектики растет, достигая максимума в точке E .

Выводы. Подводя итог, можно сделать вывод о том, что диаграмма состояния, дополненная областями кластерного строения жидкости как выше, так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно проследить этапы кластеризации жидкой фазы и последующей кристаллизации в соответствии с кластерно-коагуляционной моделью.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Уббелодде А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелодде. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
2. Регель А. Р. Физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
3. Архаров В. И. О внутренней адсорбции в расплавах / В. И. Архаров, И. А. Новохатский // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 185, № 5. – 1069 с.
4. Архаров В. И. К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов / В. И. Архаров // Физика твердого тела: Респ. межвед. науч.-техн. сборник. – Киев-Донецк: Вища школа, 1979. – Вып. 9. – С. 73–80.
5. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей / В. И. Данилов. – К.: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. – 568 с.
6. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 79 с.
7. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
8. Hohnе G. Methods of Phase Diagrams Determination / G. Hohnе, I. Zhao // GE Global Research, 2007. – 505 p.
9. Александров В. Д. Расхождение экзотермических эффектов при кристаллизации расплавов бинарных углеводородов / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская // Расплавы. – 2014. – Вып. 1. – С. 72–77.

Поступила в редакцию 14.03.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Розроблено схеми кластеризації рідини та її подальшої кристалізації при охолодженні сплавів з обмеженою розчинністю і без взаємної розчинності компонентів. Показано, що перехід від рідкого бінарного розчину до твердої фази відбувається за двома паралельними напрямками як в до-, так і в заэвтектичних областях. Перше – це утворення великих кристалів A і B (або α - і β - твердих розчинів). Друге – утворення дрібних змішаних кристалів евтектичного складу. Проаналізовано динаміку зміни кластерного стану розплаву в міру квазірівноважної кристалізації і нерівноважної кристалізації з переохладженого метастабільного стану.

Ключові слова: розплави, бінарна система, сплави з обмеженою розчинністю, сплави без взаємної розчинності компонентів, кластеризація, рівноважна і нерівноважна кристалізація, тверді розчини, евтектика.

SUMMARY

Schemes clustering liquid and its subsequent crystallization by cooling the alloy with limited solubility and no mutual solubility of the components. It is shown that the transition from a binary mixture of liquid to the solid phase occurs in two parallel lines as in the pre- and in hypereutectic areas. First is a formation of large crystals A and B (or α - and β - solid solution). Second is the formation of small crystals of mixed composition of the eutectic. The dynamics of changes in the cluster state of the melt as a quasi-equilibrium solidification and nonequilibrium solidification of a metastable supercooled state.

Keywords: melts, the binary system, alloys with limited solubility, alloys without mutual solubility of components, clustering, equilibrium and non-equilibrium crystallization, solid solutions, eutectic.