

УДК 544:546

ВЛИЯНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВОВ НА ВИД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

©2024 г. С.А. Фролова, О.В. Соболев, Е.А. Покинтелица, Н.В. Савенков

*ГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка
E-mail: primew65@mail.ru**Поступила в редакцию 24 октября 2023 г.**После доработки 28 декабря 2023 г. принята к публикации 15 февраля 2024 г.*

Методами циклического термического анализа изучены условия перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НРВК) для ряда легкоплавких металлов и сплавов в одинаковых условиях эксперимента. Установлено, что переходы КРК $\rightleftharpoons$ НРВК зависят от соответствующих критических перегревов расплавов. Результаты работы трактуются на базе кластерно-коагуляционной модели кристаллизации.

Ключевые слова: термический анализ; термограмма; кристаллизация; олово; висмут; галлий; сурьма; свинец; цветные сплавы; перегрев; переохлаждение.

Исследование кинетики кристаллизации легкоплавких цветных металлов и сплавов имеет большое значение, так как они находят широкое применение в автомобиле- и машиностроении, радиотехнической промышленности и т.д. Например, двойные сплавы на основе галлия применяются в качестве присадочного материала для диффузионной сварки и наплавки в вакууме титановых изделий, в частности автомобильных дисков. Сплавом свинец-индий гальваническим путем покрывают вкладыши подшипников, применяемых в узлах конструкций, не нагреваемых выше 120 °С.

Многочисленные сведения в литературе посвящены вопросам влияния разных факторов на кристаллизацию олова, висмута, галлия, индия, свинца и других легкоплавких металлов [1—12]. При этом важно отметить противоречивость многих сведений по переохлаждаемости в зависимости от степени перегрева расплава, длительности изотермической выдержки в перегретом и переохлажденном состояниях, скорости охлаждения, массы образцов, вида примесей, внешних воздействий. Это связано с разнообразием применяемых в работах методов и методик. Ввиду этого актуальным является вопрос о систематическом и последовательном изучении влияния термической предыстории распла-

вов на их кристаллизацию в одних и тех же условиях эксперимента. Для этого нами разработан и запатентован способ циклического термического анализа (ЦТА) [13].

Суть метода ЦТА заключается в непрерывной записи температуры в заданном температурном интервале при циклическом нагревании и охлаждении. При этом нижняя температурная граница термоциклов поддерживается одинаковой, а верхняя систематически от цикла к циклу либо повышается, либо понижается. Заданный температурный интервал термоциклирования включает тот или иной фазовый переход.

Материалы и методика эксперимента. Испытывали цветные металлы квалификации ОСЧ (Bi, Ga, Pb, Sn, Sb) и эвтектические сплавы в системах Pb-Sn (39 мас.% Pb + 61 мас.% Sn), Ga-Sn (96,3 мас.% Ga + 13,7 мас.% Sn). Эксперименты проводили методом термического анализа (ТА) в координатах температура T , К — время τ , мин по методике [1]. Для анализа переохлаждений необходимо было соблюдение одних и тех же условий при проведении экспериментов, а именно:

- исследование образцов массой не менее 0,5 г;
- использование скоростей охлаждения в пределах 5,3—5,5 К/мин;

• перегрев расплава выше температуры плавления от нуля до 100 К;

• использование одних и тех же алундовых тиглей, хромель-копелевых (ХК) термопар и др.

Эвтектические сплавы готовили перемешиванием компонентов определенной концентрации при температурах жидкого состояния обоих химических элементов. Общая масса сплава также составляла 0,5 г. Нагревание и охлаждение образцов проводили в так называемой «безградиентной» печи сопротивления, предназначенной для метода ЦТА. Эвтектические сплавы Ga-Sn и Ga-In при термоциклировании находились в холодильной камере «Веко» с температурой 249 К. Скорости нагревания и охлаждения образцов с печью в холодильной камере поддерживали также в пределах 5,3—5,5 К/мин. Температуру ХК-термопарой определяли цифровым термометром UT325 с записью результатов в программе Excel. Обработка результатов и построение графиков проводились с помощью программы Origin. Погрешность измерения температуры составляла ~0,1 К. Достоверность результатов подтверждалась их повторяемостью на основании многократного термоциклирования.

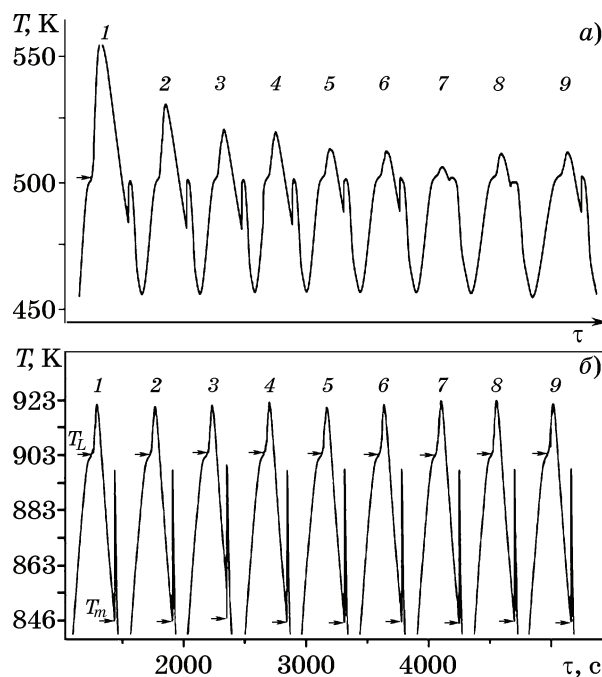
Результаты исследования и их обсуждение. На примере приведенной на фиг. 1 серии термоциклов нагревания и охлаждения олова и сурьмы можно сделать несколько выводов:

• устойчиво от цикла к циклу фиксируются температуры плавления элементов (505,1 К для Sn, 903,8 К для Sb);

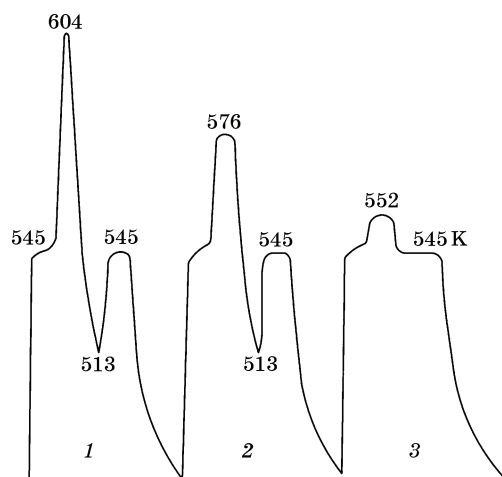
• наблюдается переход от неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК) с переохлаждением ΔT^- относительно температуры плавления T_L к квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения по мере понижения температуры предварительного прогрева расплава (фиг. 1, а, кривые 1—7) и обратный переход от КРК к НРВК по мере повышения температуры предварительного прогрева жидкой фазы (циклы 7—9);

• кристаллизация из переохлажденного состояния на начальной стадии неизменно носит взрывной характер.

Переход от КРК к НРВК наблюдался в экспериментах и на других металлах (Bi, Ga, Pb) и эвтектических сплавах Sn-Bi, Sn-Ga. На фиг. 2 приведены три последовательные тер-



Фиг. 1. Последовательные термоциклы 1—9 нагревания и охлаждения образцов олова (а) и сурьмы (б) массой по 0,5 г

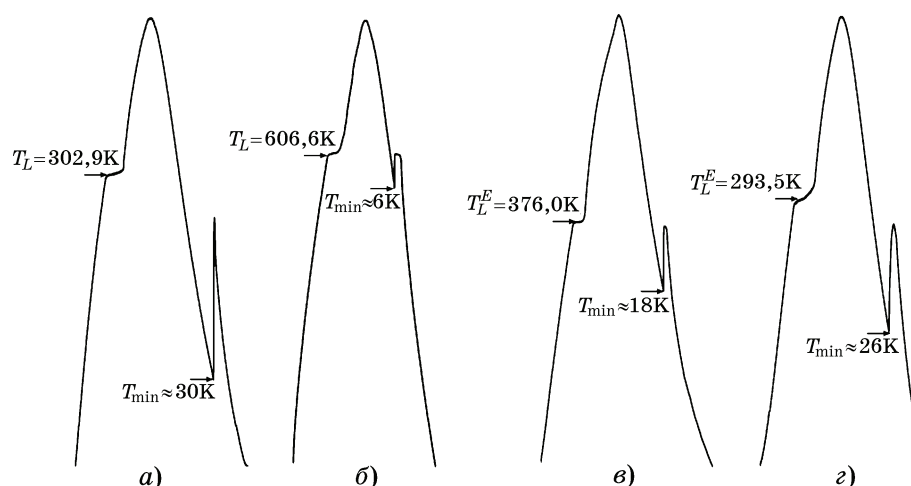


Фиг. 2. Термоциклы 1—3 нагревания и охлаждения образца висмута массой 1 г

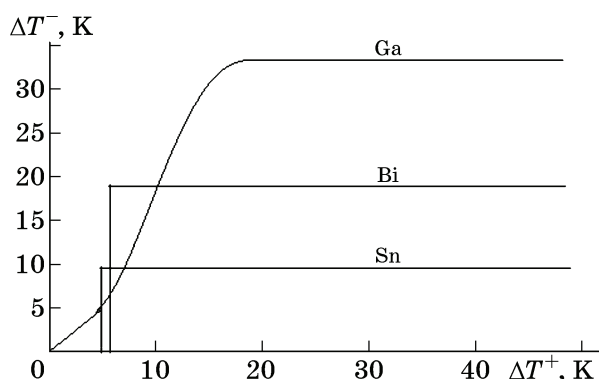
мограммы для образца висмута массой 1,0 г по мере понижения перегрева. На термограммах, приведенных на фиг. 1, 2, можно отметить постоянство переохлаждений и увеличение длин плато плавления и кристаллизации для образцов большей массы.

Некоторые термограммы на фиг. 3 характеризуют наличие хороших переохлаждений и взрывной характер кристаллизации у галлия (а), свинца (б), эвтектических сплавов Pb-Sn (в), Ga-Sn (г).

На примере олова, висмута, галлия на фиг. 4 показан характер зависимости пере-



Фиг. 3. Термограммы плавкости образцов галлия (а), свинца (б), эвтектических сплавов 39 мас.% Pb + 61 мас.% Ga (в) и 96,3 мас.% Ga + 3,7 мас.% Sn (г) массами по 0,5 г, характеризующие наличие переохлаждений и взрывной кристаллизации



Фиг. 4. Зависимость средних переохлаждений от перегрева расплавов галлия, висмута, олова

охлаждений ΔT^- от перегревов ΔT^+ на обобщенном графике. Видно, что с определенного для каждого металла уровня перегрев расплава не влияет на среднее переохлаждение.

Для олова и висмута эта зависимость описывается функцией Хэвисайда. В частности для олова:

$$\Delta T^- = \langle \Delta T_{\text{np}}^{\text{Sn}} \rangle \theta(\Delta T^+ - \Delta T_{\text{к}}^+), \quad (1)$$

$$\text{где } \theta = \begin{cases} 1, & \Delta T^+ > \Delta T_{\text{к}}^+, \\ 0, & \Delta T^+ \leq \Delta T_{\text{к}}^+, \end{cases} \quad \Delta T_{\text{к}}^+ = 5 \text{ K}, \Delta T_{\text{np}}^{\text{Sn}} = 10 \text{ K}.$$

В уравнении (1) величина $\Delta T_{\text{к}}^+$ означает критический перегрев расплава олова, после которого скачкообразно меняется характер процесса от КРК к НРВК. После охлаждения перегретого расплава от величины $\Delta T_{\text{к}}^+$ и выше реализуется НРВК с переохлаждением, а при недогреве расплава до $\Delta T_{\text{к}}^+$ и последующем охлаждении — кристаллизация протекает без переохлаждения [14, 15].

Для висмута эта зависимость описывается уравнением:

$$\Delta T^- = \langle \Delta T_{\text{np}}^{\text{Bi}} \rangle \theta(\Delta T^+ - \Delta T_{\text{к}}^+), \quad (2)$$

$$\text{где } \theta = \begin{cases} 1, & \Delta T^+ > \Delta T_{\text{к}}^+, \\ 0, & \Delta T^+ \leq \Delta T_{\text{к}}^+, \end{cases} \quad \Delta T_{\text{к}}^+ = 6 \text{ K}, \Delta T_{\text{np}}^{\text{Bi}} = 20 \text{ K}.$$

Для галлия эта зависимость описывается уравнением:

$$\Delta T_{\text{л}}^- = \frac{\Delta T_{\text{np}}^{\text{Ga}}}{1 + \exp(-a(\Delta T^+ - b))}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Ga}} = 34 \text{ K}$, $a = 0,36 \text{ K}^{-1}$, $b = 8 \text{ K}$.

Результаты работы можно объяснить на основании взаимосвязи структуры жидкой и твердой фаз. Данные рентгеноструктурного анализа [1, 2, 16] свидетельствуют о том, что сразу после плавления в расплаве в небольшой области с температурой выше температуры плавления сохраняются кристаллоподобные кластеры (элементы наследственности). При охлаждении такого расплава кристаллизация происходит как бы на собственных затравках (кластерах). Поэтому она протекает квазиравновесно с практическим отсутствием переохлаждений. При перегреве расплава кластеры разрушаются и жидкость теряет элементы наследственности. В процессе охлаждения подобного расплава в нем начинается обратный процесс: образование вначале кластеров, а ниже температуры плавления — зародышей кристаллов в течение определенного инкубационного периода. Если концентрация кластеров-зароды-

шей достигает максимального значения, происходит их коагуляция с быстрым выделением теплоты кристаллизации, приводящая к так называемой взрывной кристаллизации, температура при этом резко повышается (см. термограммы на фиг. 1—3)

Выводы. 1. На основании исследования процессов плавления и кристаллизации некоторых легкоплавких металлов и сплавов методом циклического термического анализа установлен эффект перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК), происходящей практически без переохлаждения, к неравновесно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния.

2. Показано, что выявленный эффект связан с термической предысторией жидкой фазы, а именно с температурой предварительного нагрева. Подчеркнуто, что это явление имеет место не только для чистых металлов, но и для сплавов. Переход от КРК к НРВК убедительно продемонстрирован соответствующими термограммами плавкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. — Донецк : Донбасс, 2011. 591 с.
2. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов : сб. избр. тр. : в 2 ч. Ч.2 / под общ. ред. проф. В.Д. Александрова. — Донецк : Донбасс, 2018. 413 с.
3. Abyzov, A.S. Crystallization of supercooled liquids : Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate / A.S. Abyzov, J.W. Schmelzer, V.M. Fokin, E.D. Zanolto // *Entropy*. 2020. V.22. №5. P.558.
4. Норман, Г.Э. Коллективные движения атомов в перегретом кристалле и переохлажденном расплаве простого металла / Г.Э. Норман, Д.Ю. Флейта // *Письма в журн. эксп. и теорет. физики*. 2020. Т.111. №4. С.251—256.
5. Fleita, D.Y. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions / D.Y. Fleita, G.E. Norman, V.V. Pisarev // *J. Phys. : Conf. Ser.* — IOP Publishing, 2018. V.946. №1. Art.012102.
6. Tourret, D. Multiple non-equilibrium phase transformations : Modeling versus electro-magnetic levitation experiment / D. Tourret, Ch.-A. Gandin, T. Volkman, D.M. Herlach // *Acta Materialia*. 2011. №59. P.4665—4677. DOI : 10.1016/j.actamat.2011.04.013.
7. Herlach, D.M. Non-equilibrium solidification, modeling for microstructure engineering of industrial alloys (NEQUISOL) / D.M. Herlach, R. Lengsdorf, S. Reutzel, P. Galenko, H. Hartmann, C.A. Gandin, S. Mosbah, A. Garcia-Escorial, H. Henein // *JASMA (J. Japan Soc. Microgravity Appl.)*. 2008. №25(3). P.437—442.
8. Александров, В.Д. Построение неравновесной диаграммы состояния системы галлий-олово и ее анализ / В.Д. Александров, А.П. Зозуля, С.А. Фролова // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2020. №1. С.39—47.
9. Wang, M. Explosive crystallization characteristic of Ge-Cu-Te thin films for phase-change memory / M. Wang, L. Chen // *Crystal Growth & Design*. 2023. V.23. №8. P.5839—5845.
10. Wang, Z. Local chemical ordering within the incubation period as a trigger for nanocrystallization of a highly supercooled Ti-based liquid / Z. Wang, C. Chen, S.V. Ketov, K. Akagi, A.A. Tsarkov, Y. Ikuhara, D.V. Louzguine-Luzgin // *Mater. Design*. Online 2018-07-08. V.156. P.504—513. DOI : 10.1016/j.matdes.2018.07.013.
11. Требухов, А.А. Исследование физико-химических свойств системы галлий-олово / А.А. Требухов, Р.К. Сармурзина, Д.В. Сокольский // *ЖФХ*. 1985. №8. С.2065—2067.
12. Lin, S. Ab initio-aided CALPHAD thermodynamic modeling of the Sn-Pb binary system under current stressing [Электронный ресурс] / Lin S., Yeh C., Xie W., Liu Y., Yoshimura M. // *Scientific Reports*. 2013. №3. Art.2731. DOI : 10.1038/srep02731.
13. Пат. 83721 Украина : МПК G01N 25/02, G01N 25/20. Способ совмещенного циклического и дифференциального термического анализа / Александров В.Д., Постников В.А., Фролова С.О., Прокофьев С.В ; №а200608831 ; заявл. 07.08.2006 ; опубл. 11.08.2008.
14. Александров, В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi / В.Д. Александров, С.А. Фролова // *Расплавы*. 2003. №3. С.14—21.
15. Александров, В.Д. Коагуляционный механизм взрывной кристаллизации переохлажденных жидкостей / В.Д. Александров, С.А. Фролова // *Расплавы*. 2021. №1. С.10—20.
16. Татаринова, Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татаринова. — М. : Наука, 1983. 149 с.