

05

Тепловые эффекты при кристаллизации сплавов с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов

© Л.В. Спивак¹, Н.Е. Щепина²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, Россия

² Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, 614990 Пермь, Россия
e-mail: lspivak2@mail.ru; neshchepina@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2018 г.

В окончательной редакции 2 марта 2018 г.

Принято к публикации 18 марта 2019 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы процессы кристаллизации двухкомпонентных сплавов с неограниченной и ограниченной растворимостью образующих их компонентов. Обнаружено, что во всех случаях непосредственно ниже линии ликвидус зафиксирован заметный по величине и скорости скачок выделения тепла кристаллизации. Традиционные подходы к описанию развития кристаллизационных процессов в межкритическом интервале температур не дают объяснения наблюдаемым явлениям. Предполагается, что обнаруженные эффекты связаны с образованием в жидкости при приближении к линии ликвидус значительного количества локальных микрообъемов (концентрационных флуктуаций), обогащенных ведущим кристаллизацию компонентом. Их появление предшествует началу процессов спонтанного образования большого числа кристаллов в заметном объеме жидкой фазы.

Ключевые слова: кристаллизация, плавление, эвтектика, калориметрия.

DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48065.95-18

Введение

Процессы кристаллизации металлов и присущие им закономерности уже достаточно давно стали предметом широкого круга экспериментальных и теоретических исследований. Сложилась точка зрения, что основные проблемы в этой области физики конденсированного состояния уже решены и маловероятно, что может возникнуть ситуация, при которой появляется необходимость вновь вернуться к рассмотрению уже, казалось бы, установленных представлений об этих явлениях. Заметим, однако, что анализ данных, представленных в широко известных обзорах [см., например, 1–5], показывает, что описанию процессов кристаллизации двухкомпонентных сплавов уделено достаточно скромное внимание по сравнению с кристаллизацией однокомпонентных жидкостей. Некоторым исключением следует считать рассмотрение в них эвтектического превращения.

Как правило, все теории кристаллизации оперируют термодинамическими параметрами, в частности, понятием энтальпии кристаллизации. Поэтому регистрация тепловых эффектов при переходе из жидкого состояния в кристаллическое достаточно широко представлена экспериментально для кристаллизации чистых металлов, но практически отсутствует для кристаллизации двухкомпонентных расплавов.

Широкое применение метода дифференциального термического анализа (DTA) при построении диаграмм состояния двухкомпонентных сплавов (см., например, [6]), позволяет в большинстве случаев зарегистрировать точ-

ки линии ликвидус и солидус, но не дает какой-либо информации о процессах, протекающих в межкритическом интервале температур.

Появление в последнее время аппаратуры дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) открыло возможности для анализа явлений, протекающих при кристаллизации двухкомпонентных расплавов в интервале температур между линиями ликвидус и солидус. Однако известные нам исследования по DSC при кристаллизации сплавов относятся к многокомпонентным сплавам, при изучении которых основное внимание было уделено технологическим аспектам их применения [7–9]. Некоторым исключением из этого ряда следует считать исследование, проведенное на сплавах системы Al–Si [10]. Но и в этом случае акцент был сделан на выяснение влияния модификаторов на структуру таких двухкомпонентных сплавов.

Поэтому нам показалось важным для рассмотрения явлений в межкритическом интервале температур провести исследование методом DSC кристаллизации в двухкомпонентных сплавах с неограниченной и ограниченной растворимостью образующих их компонентов. Результаты этого исследования составляют предмет настоящего сообщения.

Методика исследования

Объектом исследования служили системы Cu–Au, Ag–Au. Они являются представителями сплавов с

неограниченной растворимостью. Системы Ag–Cu, Pb–Sn, Pb–Bi, Bi–Sn, Al–Cu являются сплавами с ограниченной растворимостью компонентов.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора STA „Jupiter“ 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение производили со скоростью 5 и 10 K/min в атмосфере аргона (99.999% Ar). Скорость потока газа 25–30 ml/min. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения „Proteus Analyses“ и пакета „Fityk“.

Для исключения при исследовании сплавов возможности появления артефактов, обусловленных особенностями эксперимента, проводили сглаживание экспериментальных данных полиномом восьмой степени. Этот же прием использовался и при анализе данных по первой (DDSC) и второй (DDDSC) производных сигнала DSC по температуре.

В экспериментах с чистым алюминием (99.999 wt.% Al) показано, что температурные интервалы и тепловой эффект превращения, определенные до сглаживания экспериментальных кривых и после их аппроксимации, практически одинаковы. Расхождение составляло около 1%. Приведенные в настоящей работе результаты относятся к скорости охлаждения 10 K/min.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны типичные DSC-зависимости при охлаждении расплавов компонентов с неограниченной растворимостью друг в друге. Судя по диаграммам состояния сплавов Au–Cu и Ag–Au, в них наблюдается весьма малое расстояние между линиями ликвидус и солидус, что и определяет, как известно, их хорошие литейные свойства. Данные DSC также подтверждают эту особенность. Межкритический интервал для сплава Ag–Au составил около 10°C, для сплава Cu–Au — 15°C. Для обоих сплавов на зависимости DSC от тем-

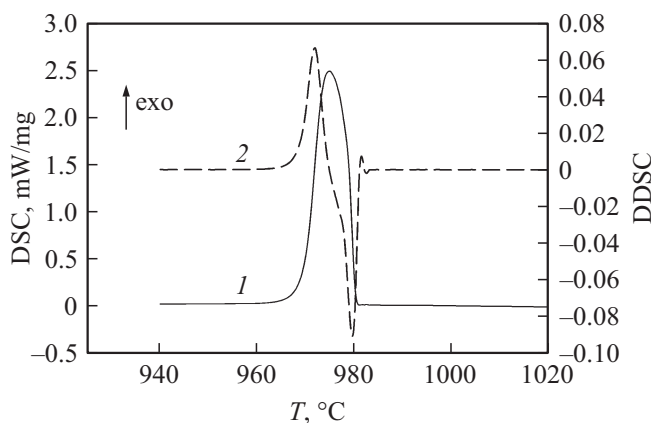


Рис. 1. Зависимость сигнала DSC (1) и DDSC (2) при кристаллизации сплава Ag–Au (22.7 wt.% Au).

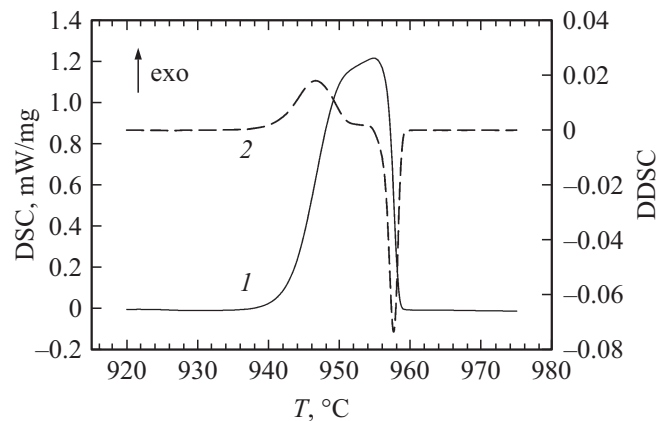


Рис. 2. Зависимость сигнала DSC (1) и DDSC (2) при кристаллизации сплава Cu–Au (67.7 wt.% Au).

пературы между линиями ликвидус и солидус наблюдается асимметричный экзотермический пик. Ход первой производной сигнала DSC по температуре (DDSC) свидетельствует (рис. 1, 2) о скачке скорости выделения тепла по достижении или чуть ниже линии ликвидус.

Величина теплового эффекта в этом случае должна определяться тепловым эффектом превращения и объемной долей участвующей в превращении жидкой фазы (объемная скорость превращения). Как видно из представленных данных, сразу же после перехода линии ликвидус наблюдается значительный тепловой поток.

Согласно правилу отрезков, при переходе линии ликвидус не должно выделяться заметное количество кристаллической фазы. Следовательно, такой скачок теплового потока не должен был бы наблюдаться. Повидимому, традиционные представления о развитии кристаллизационных процессов в межкритическом интервале температур нуждаются в корректировке.

Если рассмотреть DSC-зависимость при кристаллизации расплавов двухкомпонентных сплавов с ограниченной растворимостью в области концентраций, не приводящих при охлаждении к эвтектической реакции, то и в этом случае в межкритическом интервале температур также наблюдается экзотермический максимум, пик которого смещен к линии ликвидус (рис. 3, 4). И для этого типа сплавов сразу же после перехода линии ликвидус фиксируется скачок выделения тепловой энергии. Это явление должно было бы отсутствовать, если было бы правомерно для определения объема кристаллизующейся фазы использовать правило отрезков. Таким образом, объяснение обнаруженным эффектам должно включать предположение, что сразу же после перехода линии ликвидус происходит кристаллизация заметного объема жидкой фазы.

Показано (рис. 5, 6), что экзотермические пики на DSC-зависимостях при охлаждении двухкомпонентных расплавов с неограниченной растворимостью компонентов можно представить как суперпозицию двух подпиков. Последнее указывает на реализацию двух меха-

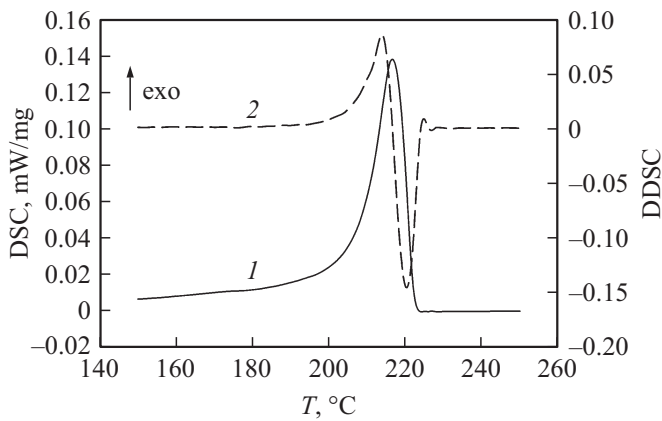


Рис. 3. Зависимость сигнала DSC (1) и DDSC (2) от температуры при кристаллизации сплава Bi–Pb (5.12 wt.% Bi).

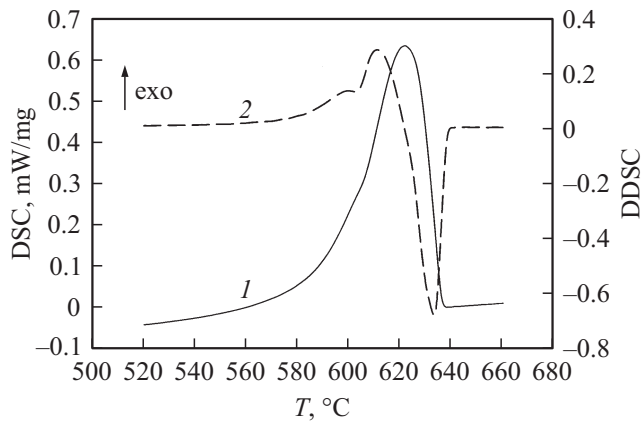


Рис. 4. Зависимость сигнала DSC (1) и DDSC (2) от температуры при кристаллизации сплава Al–Cu (4.1 wt.% Cu).

низмов кристаллизации расплава при его охлаждении между линиями ликвидус и солидус. Как видно из представленных данных, один из таких подпиков (P_1) расположен в верхнем интервале температур между линиями ликвидус и солидус. Он в большинстве случаев описывается функцией с резким правым фронтом (SplitGaussian). Другой пик (P_2), более симметричный, характеризует процессы, протекающие во всем температурном интервале кристаллизации (рис. 5, 6).

Достаточно удовлетворительно такую процедуру можно осуществить и для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов (рис. 7, 8). Несмотря на то что температурный интервал кристаллизации в этом случае много больше, чем для сплавов с неограниченной растворимостью компонентов Ag–Au и Au–Cu, отмеченные выше закономерности наблюдаются и в данном случае без каких-либо исключений. По-видимому, высокотемпературный подпик в структуре экзотермического пика отражает процессы зарождения кристаллической фазы, тогда как второй подпик — рост ранее возникших кристаллов.

Можно предложить следующее объяснение установленным закономерностям. Для того чтобы из жидкости началось выделение кристаллов, состав которых заметно отличается от среднего состава компонентов в жидком состоянии, в этой жидкости при приближении к линии ликвидус должно произойти расслоение на области с относительно низкой и относительно высокой близкой к составу возникающих кристаллов концентрацией одного из компонентов. Происходит нечто близкое к спиновальному распаду пересыщенных твердых растворов [11].

При переходе линии ликвидус в таких уже „подготовленных“ к возникновению новой фазы объемах спонтанно происходит образование большого числа центров кристаллизации. В этот процесс вовлекается заметная часть кристаллизующейся жидкости. В совокупности, как предполагается, это и приводит к интенсивному тепловыделению при переходе линии ликвидус.

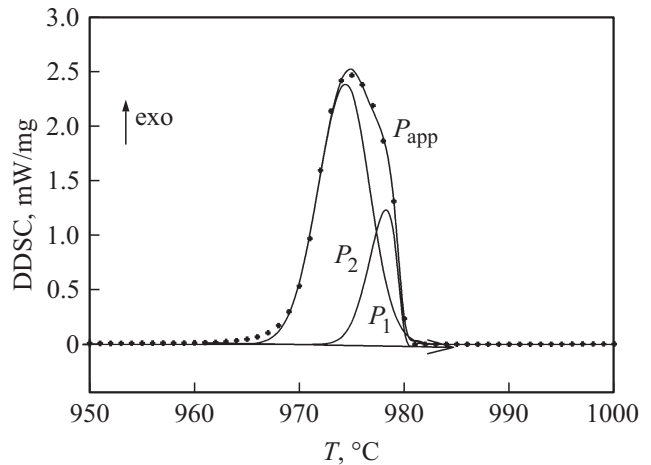


Рис. 5. Строение экзотермического пика на рис. 1. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.

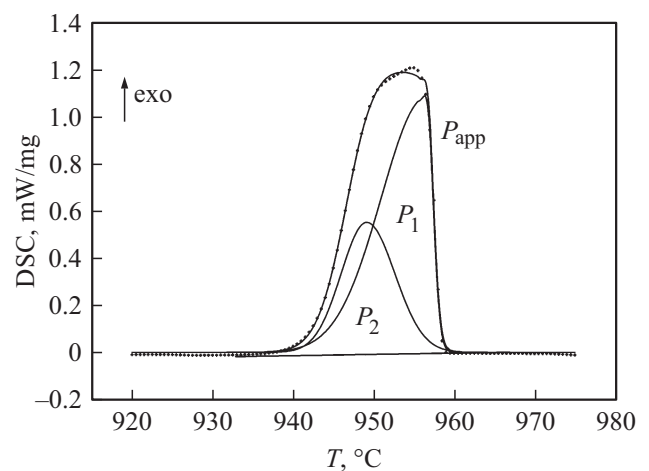


Рис. 6. Строение экзотермического пика на рис. 2. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.

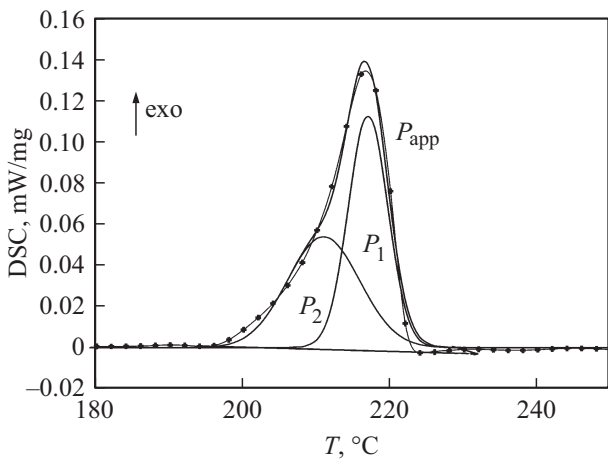


Рис. 7. Строение экзотермического пика на рис. 3. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.

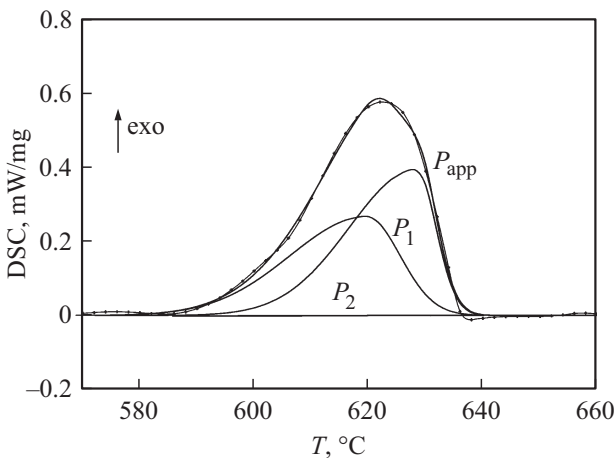


Рис. 8. Строение экзотермического пика на рис. 4. Точки — экспериментальные данные; P_{app} — результат аппроксимации; P_1 и P_2 — подпики.

В подтверждение высказанного предположения можно привести следующие соображения. Согласно принятым представлениям, при изотермических условиях (задана величина переохлаждения ΔT) максимальная скорость возникновения центров кристаллизации и скорость роста кристаллов наблюдаются при температурах, значительно более низких, чем температура начала кристаллизации [3–5]. В этом случае максимум скорости зарождения центров кристаллизации лежит при $1/2 T_s < \Delta T < 2/3 T_s$, где T_s — температура плавления в К. Это считается справедливым для однокомпонентных жидкостей.

В контексте вышесказанного, представляется целесообразным остановиться и на других попытках теоретического определения скорости зарождения центров кристаллизации. Одна из них осуществлена Чалмерсом [3,4]. Предполагается, что число зародышей, состоящих из n_i атомов, определяется из следующего

выражения:

$$n_i = n \exp[-\Delta G/kt],$$

где n — общее число атомов в единице объема, ΔG — изменение свободной энергии при образовании зародыша кристаллизации.

Для скорости образования зародышей им предложено следующее выражение:

$$v = n_i^* \varepsilon \nu_L n \exp[-(\Delta G_d^* + \Delta G^*)/kT],$$

где n_i^* — число атомов жидкости, контактирующих с поверхностью критического зародыша, $\varepsilon \sim 1/6$ — вероятность перескока атома в заданном направлении, $\nu_L \sim 10^{13}$ — частота атомных колебаний, $\Delta G_d^* \sim kT$ — свободная энергия активации процессов диффузии в расплаве, ΔG^* — изменение свободной энергии при образовании объема и поверхности зародыша.

Если это уравнение представить графически, то можно увидеть, что при переохлаждении $\sim 0.2 T_s$ наблюдается быстрое возрастание скорости образования зародышей, причем она настолько чувствительна к величине экспоненциального члена в этом уравнении, что изменение предэкспоненциального множителя на несколько порядков не оказывает существенного влияния на величину переохлаждения.

Результаты применения метода диспергирования образцов кристаллизующейся жидкости к каплям микроскопического размера были обобщены Торнбаллом [3], и для большинства жидкостей $\Delta T_{max} > 0.15 T_s$, для ГЦК и ОЦК металлов $\Delta T_{max} \sim 0.18 T_s$. Это достаточно близко к теоретическому анализу ситуации. Обзоры по затвердеванию жидкостей, опубликованные в последнее время ([4,5]), мало что изменили в представлениях о скорости зарождения центров кристаллизации.

Принципиальной особенностью таких исследований по определению скорости образования центров кристаллизации и скорости их последующего роста является то, что они предполагают проведение изотермических экспериментов при заданной величине переохлаждения ΔT . Но и в этих монографиях практически не рассмотрены процессы при кристаллизации двухкомпонентных сплавов. Приведенные же данные по кристаллизации эвтектических расплавов касаются не столько скорости зарождения новых кристаллов, сколько скорости роста ячеек с чередующимися выделениями двух одновременно кристаллизующихся фаз (см., например, [1–5]).

Совершенно иная ситуация реализуется при непрерывном охлаждении расплавов. При достижении температуры кристаллизации однокомпонентного сплава, согласно правилу фаз наступает невариантное равновесие. Наблюдается остановка на кривых, характеризующих изменение температуры во времени при охлаждении жидкой фазы.

По нашим данным, максимальная скорость кристаллизации при охлаждении однокомпонентных жидкостей чистых металлов с ГЦК и ГПУ кристаллическими решетками наблюдается при $(0.015–0.02) T_s^*$ (скорости

охлаждении 10 K/min). Здесь T_s^* — температура плавления, определенная по данным DSC. В работе [5] она дается как $0.15 T_s$.

Столь малая величина переохлаждения позволяет высказать предположение, что скорость зарождения центров кристаллизации не является лимитирующим фактором при кристаллизации однокомпонентных жидкостей. Если это предположение справедливо, то отсюда следует, что при приближении к температуре кристаллизации в жидкой фазе возникают многочисленные кластеры, расположение атомов в которых близко к пространственному расположению атомов в кристалле.

Согласно Чалмерсу [3–5], такой кластер должен состоять приблизительно из 100 атомов. Теория Френкеля [1,2] дает размер критического зародыша на порядки больше (10^4 атомов). Однако не только теоретические расчеты, но и некоторые эксперименты показывают [1–5], что ближний порядок в расположении атомов жидкости согласуется с их расположением в кристаллической фазе. Здесь же можно упомянуть и об идее существования сиботаксических групп атомов, расположение которых близко к их расположению в кристалле. Эти представления в определенной степени интегрированы в работе [5].

На затруднение процесса кристаллизации в тех случаях, когда состав кристаллов отличается от состава жидкой фазы, в свое время обратил внимание Пуассон [1,12], который ввел представления о существовании концентрационных флуктуаций. Рассмотренная выше теория кристаллизации достаточно полно охватывает лишь те процессы, в результате которых состав твердой фазы совпадает с составом затвердевающей жидкости: кристаллизацию расплавленных чистых металлов и однородных химических соединений. Только в этих случаях вероятность образования равновесного кристаллического зародыша определяется одной лишь необходимостью создания поверхности раздела между твердой и жидкой фазами и равна вероятности энергетической флуктуации.

Таким образом, не только при кристаллизации однокомпонентной жидкости, но, в первую очередь, при кристаллизации двухкомпонентных расплавов вблизи температуры ликвидус происходит расслоение жидкой фазы на огромное число кластеров, структура которых и соотношение компонентов в которых близки к таковым для возникающей кристаллической фазы. Как следствие, при переходе линии ликвидус в значительном объеме жидкой фазы возникают многочисленные кристаллы. Спонтанное появление большого числа таких кристаллов приводит к наблюдаемым калориметрическим эффектам.

Надо полагать, что обнаруженные в настоящей работе закономерности, т.е. скачок тепловыделения, могут иметь место и при распаде пересыщенных твердых растворов. Некоторые экспериментальные доказательства этого получены в работе [13].

Заключение

Показано, что при кристаллизации сплавов с неограниченной и ограниченной растворимостью образующих их компонентов вблизи линии ликвидус резко возрастает скорость выделения и величина тепла кристаллизации, которые затухают по мере исчерпания жидкой фазы.

Высказано предположение, что при приближении к линии ликвидус двухкомпонентных расплавов происходит образование в жидкости обогащенных ведущим кристаллизацию компонентом локальных микрообъемов, кластеров, появление которых предшествует началу процессов образования и роста кристаллов новой фазы. Скачкообразный характер развития кристаллизационного процесса в значимом объеме жидкости сопровождается активным выделением тепла сразу же после перехода линии ликвидус.

Методы DSC высокого разрешения позволяют дополнить существующие представления о закономерностях кристаллизации двухкомпонентных сплавов различного состава на диаграммах состояния I–III рода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Уманский Я.С., Финкельштейн Б.И., Блантер М.Е. Физическое металловедение. М.: Металлургиздат, 1958. 721 с.
- [2] Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 с.
- [3] Biloni H., Boettinger W.J. In Physical Metallurgy, 4th ed. / Ed. by R.W. Cahn, P. Haasen. North–Holland, Amsterdam. 1996. P. 669–779.
- [4] Glicksman M.E. Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts. NY.: Springer, 2011. 520 p.
- [5] Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Trans. Tech. Publication, Ltd. Switzerland. 4th edition. 1998. 305 p.
- [6] Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Изд. 4-е доп. М.—Л.: Издательство АН СССР, 1940. 562 с.
- [7] Cantor B. // J. Thermal Analysis. 1994. Vol. 42. N 4. P. 647–665.
- [8] Heusler L., Schneider W. // J. Light Metals. 2002. Vol. 2. P. 17–26.
- [9] Piątkowski J., Przeliorz V., Szymaszal V. // Archives of Foundry Engineering. 2017. Vol. 17. N 2. P. 207–211.
- [10] Piątkowski J., Gajdzik B. // MetaBK. 2013. Vol. 52. N 4. P. 469–472.
- [11] Скрипов А.В., Скрипов В.П. // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С. 193–281.
- [12] Венцель Е.С., Овчаров Л.А. Теория вероятностей и ее инженерные приложения. 2-е изд. М.: Высшая школа, 2000. 480 с.
- [13] Спивак Л.В., Шепина Н.Е. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 3. С. 376–380.