

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный
университет, 2013

УДК 532.7:532.783:539.213

СХЕМА КЛАСТЕРИЗАЦИИ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица

Донбасская академия строительства и архитектуры

Украина, Донецкая область, 86123, Макеевка, ул. Державина, 2

lnk0013@gmail.com

Аннотация: 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. Проанализирована динамика изменения кластерного состояния расплава по мере квазиравновесной и неравновесной кристаллизации.

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

Разработке различных схем кластеризации расплавов посвящено немало работ. Наиболее близкими к тематике предлагаемой работы являются схемы, предложенные В.И. Архаровым [1] и О.М. Игнатьевым [2]. Однако обе эти схемы являются узко-специфическими. Первая [1] была разработана только для расплава эвтектического состава в докристаллизационный период и касалась области жидкого состояния выше температур ликвидуса, не затрагивая метастабильную область переохлажденной жидкости. Вторая схема [2], наоборот, разработана лишь для переохлажденного состояния для объяснения аморфизации двухкомпонентного расплава без его кристаллизации. Поскольку целью нашего исследования является установление взаимосвязи кластерного строения расплавов (как выше, так и ниже температур ликвидуса) с процессами кристаллизации, то за базовую основу примем условную диаграмму метастабильного равновесия жидкой и кластерной фаз двойной системы $A-B$ [2].

На рис. 1 приведена данная схема без каких-либо поправок. Как видим, на нем нанесены штрихованными линиями зоны сосуществования жидкость плюс кластеры K_A компонента A в доэвтектической зоне и жидкость плюс кластеры K_B компонента B в заэвтектической зоне. Пересечение этих зон образует область $MSNM$ жидкость плюс смешанные кластеры K_A и K_B , а при температурах окончательной аморфизации (стеклования) ниже линии MN остается смесь «твердых» кластеров K_A и K_B .

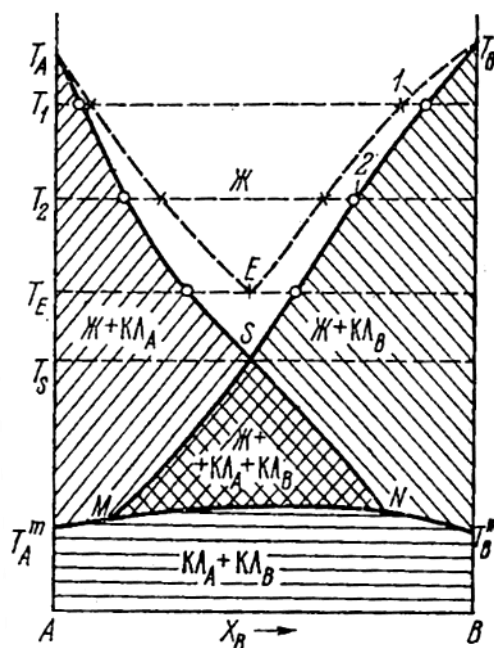


Рис. 1. Диаграмма метастабильного равновесия жидкой и кластерной фаз двойной системы $A-B$.

Попытаемся трансформировать данную схему к областям, характеризующим кластерное строение выше температур T_L , с учетом кластерных моделей жидкостей вблизи температур плавления [3-5]. Основанием для этого служат многочисленные экспериментальные исследования по влиянию перегрева ΔT^+ расплава относительно температуры плавления (или ликвидуса) на характер последующей кристаллизации при охлаждении [6-8]. 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 приходятся для сплавов на линию ликвидуса, а 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 $\Delta T^- (\Delta T^- = T_L - T_{\min}, T_{\min} < T_L)$.

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.

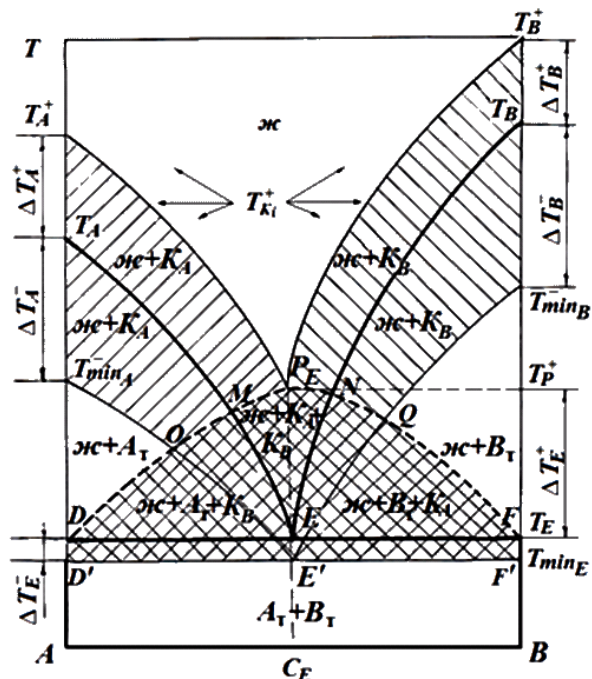


Рис. 2. Схема кластеризации расплавов, начиная от температур T_{ki}^+ выше линии ликвидуса и заканчивая метастабильной с нижними границами $T_{min_i}^-$, на примере сплавов без взаимной растворимости компонентов.

При перегревах расплава выше температур ликвидуса кристаллоподобные кластеры полностью разрушаются. При охлаждении такого расплава T_K^+ 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 [6-8]. Нанесем температуры T_K^+ и T_{min}^- на диаграмму сплавов эвтектического типа (рис. 2). Линии $T_A^+ P_E T_B^+$ и $T_{min_A}^- E' T_{min_B}^-$, образованные этими температурами, характеризуют всю область существования кристаллоподобных кластеров относительно кривой ликвидуса. Очевидно, что в процессе охлаждения от T_K^+ до T_{min} в расплаве число кластеров увеличивается, достигая критических концентраций на линиях $T_{min_A}^- E'$ и $T_{min_B}^- E'$. При этом ниже температур ликвидуса $T_A E$ и $T_B E$ часть кластеров превращается в устойчивые зародыши кристаллов A (или B), а переохлажденный расплав можно

рассматривать как сосуществование зародышей, кристаллоподобных и некристаллоподобных кластеров. Их взаимная концентрация зависит от условий (температуры, скорости охлаждения, внешних воздействий, примесей и пр.). При достижении критических концентраций кластеров-зародышей, последние сближаются и коагулируют между собой, образуя первичный твердый конгломерат объемом V_x . При этом выделяется теплота коагуляции, способствующая повышению температуры от T_{\min} до T_L и выпадению кристаллов A в доэвтектической области и кристаллов B в заэвтектической области. При этом расплав обедняется вторым компонентом, а последующая кристаллизация вновь начинается на линии ликвидуса и окончательно заканчивается при температуре солидуса T_E . Как показывают последние данные [7,9], кристаллизация сплавов из переохлажденного состояния происходит как бы в два этапа. Первый – вблизи T_L с выпадением кристаллов A и второй – вблизи эвтектической температуры T_E . Очевидно, что при обеднении расплава молекулами второго компонента после появления кристаллов первого компонента, последующее образование кристаллов как A , так и B происходит с некоторым запозданием и осуществляется уже вблизи T_E . Заштрихованные участки на рис. 2 характеризуют наличие кластеров составов A и B как выше, так и ниже линий ликвидуса $T_A E$ и $T_B E$. Область же $D' D P_E F F' D'$, показанная пересекающимися штрихами, характеризует под «куполом» зону сосуществования кластеров K_A и K_B в докристаллизационный период в переохлажденном метастабильном расплаве. Линия $O P_E Q$, разграничивающая область смешанных кластеров $ж + K_A + K_B$ от жидкости, в которой преобладают кластеры одного компонента, напоминает своеобразную кривую расслоения.

В докристаллизационный период заштрихованная площадь фигуры $T_A^+ P_E E' T_{\min_A}^- T_A^+$ характеризует состояние жидкость плюс кластеры K_A вещества A , т.е. $ж + K_A$ в доэвтектической зоне, а площадь фигуры $T_B^+ T_{\min_B}^- E' P_E T_B^+$ – состояние $ж + K_B$ в заэвтектической зоне, как выше, так и ниже линий ликвидуса. Нижняя часть этих областей $O M P_E N Q E' O$, образованная при пересечении фигур $T_A^+ P_E E' T_{\min_A}^- T_A^+$ и $T_B^+ T_{\min_B}^- E' P_E T_B^+$, характеризует состояние жидкость плюс смешанные кластеры K_A и K_B , т.е. $ж + K_A + K_B$.

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 $T_A MDT_A$ отражает состояние жидкость плюс кристаллы компонента A ($ж + A_m$), а область $T_B NFT_B$ состояние жидкость плюс кристаллы компонента B ($ж + B_r$). Область под куполом, проходящая через точки M , E , D , M , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента A плюс кластеры K_B компонента B ($ж + A_r + K_B$) 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 ($ж + B_r + K_A$) 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 $T_A MDT_A$, в области $MEDM$ формируются дополнительные мелкие кристаллы A , а из оставшейся (обедненной компонентом A) жидкости и кластеров K_B образуются мелкие кристаллы B_r . Таким образом, при температуре солидуса окончательно образуется смесь крупных кристаллов A_r и эвтектики из мелких кристаллов $A_r + B_r$. Аналогичная картина имеет место и в заэвтектической области, где при температурах солидуса на линии EF формируются крупные кристаллы B_r и эвтектика из мелких кристаллов $A_r + B_r$. 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 .

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.

Библиографический список:

1. **Архаров, В.И.** К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов / В.И. Архаров // Физика твердого тела: республиканский межведомственный тематический научно-технический сборник. – 1979. – Вып. 9. – С. 73-80.
2. **Игнатъев, О.М.** Об аморфизации двухкомпонентного расплава эвтектического состава / О.М. Игнатъев // Физика твердого тела: республиканский межведомственный тематический научно-технический сборник. – 1982. – Вып. 2. – С. 71-74.
3. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

4. **Регель, А.Р.** Физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
5. **Баум, Б.А.** Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов. – М.: Metallurgy, 1984. – 208 с.
6. **Данилов, В.И.** Строение и кристаллизация жидкостей / В.И. Данилов. – Киев: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. – 568 с.
7. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
8. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 79 с.
9. Methods of phase diagrams determination / Ed. by J.C. Zhao. – GE Global Research USA, 2007. – 505 p.