

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

*Д. Ю. Петухов, К. Н. Пантюхова*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования "Омский государственный  
технический университет", г. Омск, Россия

Аннотация. Статья посвящена рассмотрению особенностей при кристаллизации сплавов. В том числе влиянию различных факторов. Приведен обзор зависимостей кристаллизации от концентрации компонентов сплава. Уделено внимание концентрационному переохлаждению, которое появляется в случае понижения температуры у границ раздела фаз. Это ведет к варьированию формы кристаллов в процессе затвердевания. Конечная структура зависит от скорости охлаждения. Так как особое влияние оказывают условия охлаждения на фазовый состав сплава. Приведены основные условия зарождения и формирования эвтектической составляющей в сплавах.

Ключевые слова: кристаллизация, дендриты, зерна, концентрационное переохлаждение, эвтектическая составляющая, фазовый состав.

Введение. Кристаллизация различных металлов и сплавов играет важную роль для получения необходимых параметров и свойств. Известно, что свойства литого и деформированного металла определяются его структурой. Чем в большей степени измельчена структура слитка, т.е. уменьшены размеры зерен и вторых фаз, тем выше пластичность металла при литье и последующей деформации. Всегда усилия металлургов направлялись на разработку методов литья, позволяющих добиться максимального измельчения структуры слитка.

Целью данной статьи является описание и ознакомление с процессами структурообразования при кристаллизации, в частности концентрационным переохлаждением, зарождением дендритов в эвтектических сплавах, которые оказывают различное влияние на конечную структуру и её свойства, а так же управление эвтектикой путем легирования сплава различными элементами. Далее будут представлены различные факторы, влияющие на кристаллизацию и образование эвтектики.

Атомы компонентов сплава отличаются размерами и строением электронных оболочек. Это служит причиной ограниченной растворимости в твердом состоянии, тогда как в жидком состоянии вещества в общем случае растворяются в большей мере, чем в твердой фазе. Если концентрация растворяемого вещества в расплаве выше, чем в кристалле, температуры начала и конца первичной кристаллизации понижаются. В противном случае,

повышенная растворимость в твердой фазе отражается на подъеме ликвидуса и солидуса. Это объясняется следующим.

Если содержание компонентов в жидкой и твердой фазе одинаковое, то при равновесной температуре кристаллизации из кристалла в расплав переходит больше атомов растворяемого вещества В, чем из расплава в кристалл. Подобное явление наблюдается до тех пор, пока не установится концентрация, уравнивающая количество переходов из одной фазы в другую. Объясняется подобное поведение меньшей энергией активации расплавления растворяемого вещества, по сравнению с растворителем А. Как следствие, понижается уровень свободной энергии, обусловленный нахождением атомов А в кристаллической решетке В.

Если и жидкая и твердая фазы представлены только атомами А, то равновесной для чистой фазы А является такая температура, при которой скорость плавления равна скорости кристаллизации.

При введении компонента В в жидкую и твердую фазу, скорости кристаллизации и плавления уменьшаются пропорционально количеству вводимого элемента. Отсюда: при равновесной температуре для чистого вещества А процесс кристаллизации А и В замедляется в большей степени, чем процесс плавления, т.к. растворение А в расплаве больше, чем в кристалле.

Очевидно, что равновесная температура понижается. Относящиеся к этому случаю кривые скоростей для компонента А схематически изображены на рис. 1, где  $v_{пл}^A$  и  $v_{затв}^A$  относятся к чистому компоненту А, а  $v_{пл}^{A'}$  и  $v_{затв}^{A'}$  – к сплаву АВ.  $T_p$  и  $T'_p$  – равновесные температуры для чистого компонента А и сплава АВ.

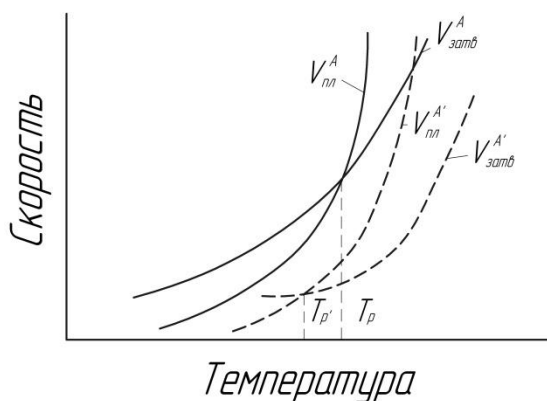


Рисунок 1 - Влияние концентрации растворенного элемента на кристаллизацию и плавление

Довольно часто отношение концентрации растворяемого вещества в твердой фазе к его концентрации в жидкости остается постоянным в широком диапазоне температур. Это отношение  $C_{тв}/C_{ж}$  называется коэффициентом распределения  $k$ . Как правило, этот коэффициент для различных сплавов меньше единицы (рис. 2).

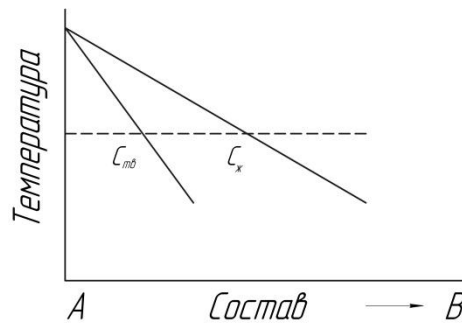


Рисунок 2 - Равновесные составы при растворении в твердой и жидкой фазах

Анализируя, вышеприведенные закономерности, становится очевидным, что если при кристаллизации незначительной части жидкой фазы, содержащей компонент В, в концентрации  $C_{ж}$ , в равновесных условиях, то в твердой фазе должно содержаться  $C_{тв}$  компонента В, где  $C_{тв}/C_{ж}=k$ . В результате остается неучтенное количество компонента В, равное  $(C_{ж}-C_{тв})$ , или  $C_{ж}(1-k)$ . Это количество примеси выталкивается твердой фазой в расплав, концентрация компонента В в котором несколько выше сравнительно с  $C_{ж}$ .

Концентрация растворенного вещества в твердой фазе значительно изменяется, поскольку компонент В в расплаве всегда диффундирует и, кроме того, должно существовать определенное перемешивание из-за конвекции, что сопровождается большим выравниванием концентрации В в жидкости, чем при одной диффузии. В реальных условиях полного смешения жидкости не происходит по следующим причинам. У поверхности твердой фазы скорость течения жидкости равна нулю и увеличивается по мере удаления от поверхности. Следовательно, соприкасающийся с поверхностью твердой фазы слой расплава находится в покое. Его толщина может быть весьма незначительной, но несмотря на это, единственно возможным средством перемещения атомов В через него будет являться диффузия. Вклад конвекции и диффузии зависит от того, в какой мере неподвижный слой препятствует диффузии, т.е. от градиента концентрации в слое. Жидкость у поверхности раздела фаз по своему составу отличается от остального объема расплава. Исходя из этого положения – концентрации компонента В в расплаве у границы раздела фаз выше. Что и приводит к понижению температуры ликвидуса. Это необходимо учитывать, т.к. при повышенных температурах жидкая фаза находится в термодинамически стабильном состоянии, а понижение температуры может привести к образованию твердой фазы. Что свидетельствует о наличии определенной степени переохлаждения расплава. Критерием переохлаждения является разность между фактической температурой расплава и температурой ликвидуса.

В реальных условиях температура расплава может быть выше, равна или ниже температуры фронта кристаллизации. Это зависит от внешних условий: охлаждается или подогревается жидкость. Переохлаждение чистого металла возможно только тогда, когда температура поверхности раздела фаз ниже температуры расплава. В сплавах переохлажденный объем может появляться

даже тогда, когда расплав нагрет больше поверхности раздела. В этом случае при кристаллизации теплота отводится через уже образовавшуюся твердую фазу.

Переохлаждение возникающее из-за понижения температуры у границы раздела фаз называется концентрационным.

Если температура расплава превышает температуру ликвидуса по всему объему, то рост кристаллов в жидкости медленнее, чем у самой границы раздела. Образующиеся кристаллиты отличаются равноосностью формы и достаточно близким строением к кристаллографической плоскости. В случае, когда степень переохлаждения возрастает при удалении от границы раздела фаз, наблюдается более быстрое развитие кристаллов, приводящее к дендритной кристаллизации.

В случае образования эвтектического сплава в равновесии находится две твердые фазы и жидкость при определенной температуре. Расплав приобретает эвтектической концентрации за счет обогащения атомами одного из компонентов у границы раздела. Формируется эвтектическая система при неэвтектическом составе.

Геометрическая форма формирующихся кристаллитов определяется соотношением объемов твердых фаз и скоростью их роста. Кроме того вносит свой вклад более легкий рост кристаллов по кристаллографическим направлениям, характеризующимся большей плотностью упаковки атомов. Необходимо также учитывать влияние случайных примесей.

В случае приблизительного равенства двух фаз эвтектика обычно приобретает пластинчатое строение (рис. 3).

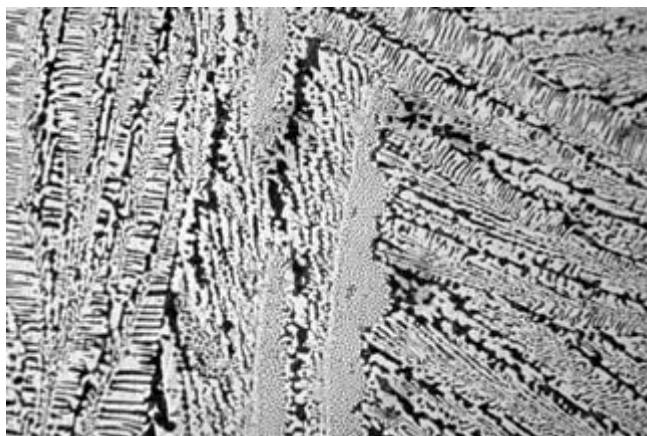


Рисунок 3 - микроструктура белого эвтектического чугуна

Часто оказывается, что в такой структуре каждая фаза имеет общую для всех пластинок ориентировку, что говорит о их совместном зарождении в едином центре кристаллизации. Образование зародышей происходит при переохлаждении жидкости до соответствующей температуры, при этом появляется зародыш той или иной фазы, скажем К. Развитие этого зародыша ведет к обогащению объема вокруг него атомами компонента В, и, в конечном итоге, пресыщение этим компонентом приводит к зарождению кристаллов второй фазы, назовем ее М. Обычно, вторая фаза зарождается на

кристаллах первой фазы. В дальнейшем происходит их совместный рост и развитие. Диффузионные расстояния ограничиваются уже взаимным проникновением фаз, а не образованием новых центров кристаллизации. Четкой формы у растущих зародышей еще нет. Они развиваются непрерывно, проникая одна в другую. Расстояние между пластинками определяется скоростью кристаллизации. Чем выше скорость, тем меньше расстояние [1]. При рассматриваемых условиях, как правило, образуется регулярная эвтектика (рис. 4).

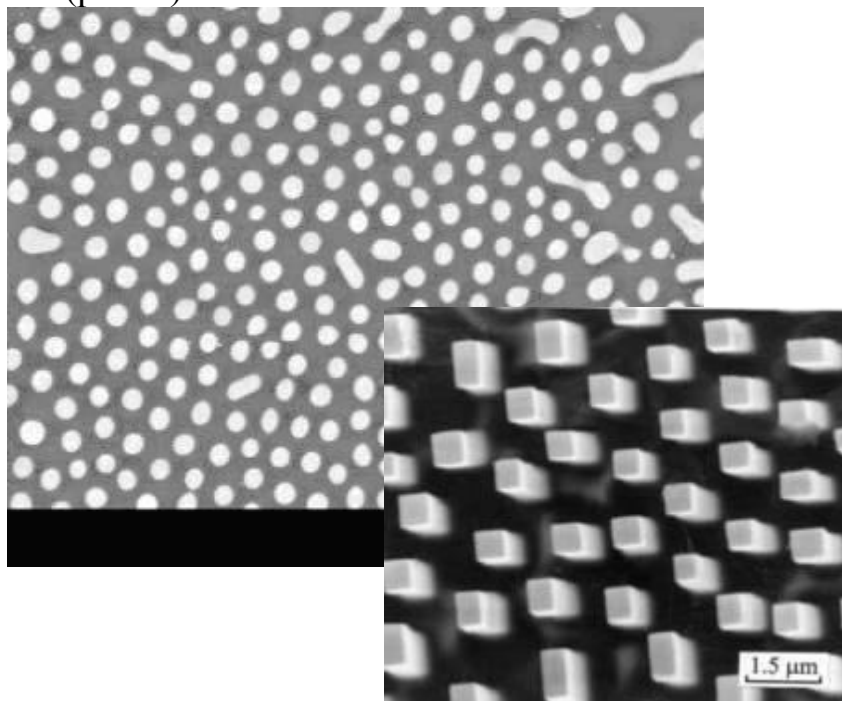


Рисунок 4 - Регулярная эвтектика(Al-Ni, Al-Cu)

Если одна из фаз занимает значительно меньший объем, по сравнению с другой, то она развивается в виде отдельных пластинок, стержней или сфер. В этом случае образуется нерегулярная эвтектика (рис. 5).

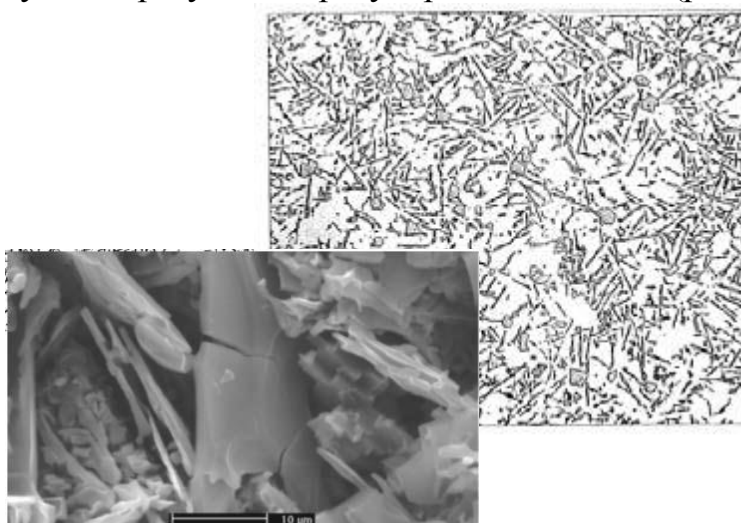


Рисунок 5 - Нерегулярная эвтектика (Al-Si, Fe-C)

Условия кристаллизации во многом влияют на формирование регулярности эвтектической составляющей [2]. Направленная кристаллизация способствует регулярности чередования фаз. При искусственном фасетировании одной из фаз добиваются получения нерегулярной эвтектики [3]. В первом случае возникают сплошные устойчивые структуры развивающиеся в направлении противоположном отводу теплоты. Во втором – прерывистые, характеризующиеся частым зарождением центров кристаллизации нефасетированной фазы. Специально формируются условия для создания сплошной и прерывистой фазы. Прерывистые структуры бывают двух видов. В одном случае она развивается в виде игл, в другом в виде глобул (рис. 6).

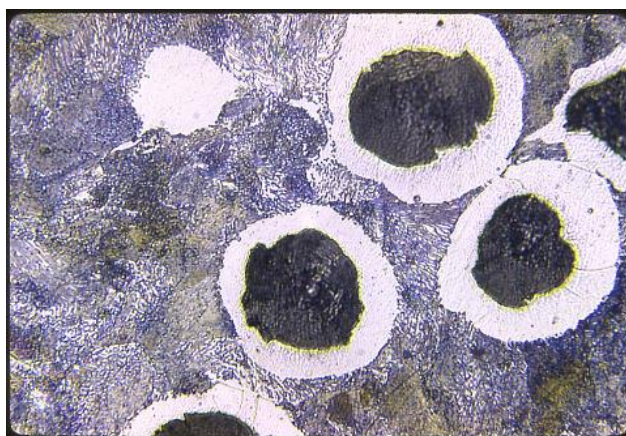


Рисунок - 6. Графит глобулярный (в структуре с пластинчатым перлитом)

Наглядным примером первого случая является эвтектика образованная компонентами алюминий – кремний (рис. 5). Здесь прерывистость фазы обусловлена тем, что иглы богатой кремнием фазы растут в направлении, определяемом их кристаллографией и ориентировкой, с которой им довелось зародиться. Поэтому расположение игл в пространстве и их направление не отличается однообразием, необходимым для непрерывного роста [1]. Ярким примером прерывистой фазы, формируемой в рамках второго рассматриваемого случая, служит эвтектика железо – углерод, образующаяся в чугунах, в которой богатой углеродом фазой является графит (рис. 6). Геометрическая форма графита никак не определяется направлением кристаллизации.

Обе рассмотренные эвтектики отличаются пониженными механическими свойствами. В случае формирования эвтектики Al–Si, кремний образует весьма хрупкую фазу, резко понижающую прочность сплава. Малопрочные графитовые включения также способствуют снижению прочностных характеристик. В обоих случаях улучшить показатели прочности, а также пластичности, можно путем формирования условий, при которых прерывистая фаза будет образовываться уже не в виде игл или пластинок, а в виде глобул. Это как правило достигается введением дополнительно компонента, который не образует третью фазу, но способствует прекращению роста прерывистой фазы на более ранней стадии, чем в

обычных условиях. Например, добавление незначительно количества натрия к алюминиево-кремниевому сплаву, а также магния или церия к железоуглеродистому сплаву приводит к достижению описываемого эффекта (рис. 7). Добавление стронция к алюминиево-кремниевым сплавам приводит к измельчению структуры, за счет возникновения тонких кристаллов.

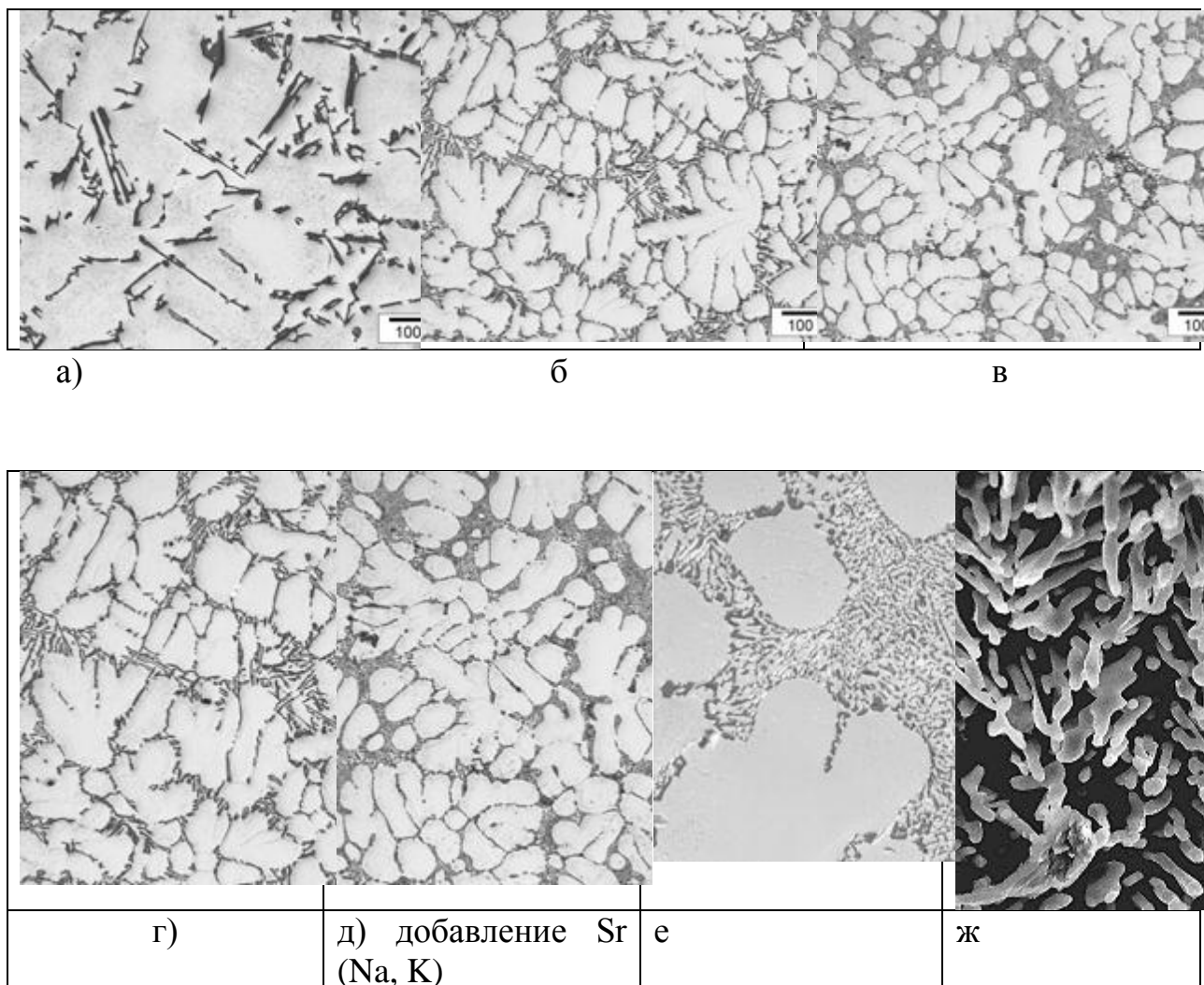


Рисунок 7 - Этапы формирования эвтектики Al-Si и её модификация путем добавления стронция, натрия, калия

В производстве широко используются сплавы на основе алюминия и кремния (силумины). Больше их число на основе алюминиево-кремниевой эвтектики. В деформируемых сплавах наблюдается присутствие вырожденной эвтектики следующего состав ( $Al+Al_2Cu$ ), которая в качестве избыточной фазы выделяется по границам зерен алюминия. Эвтектика ( $Al+Si+Cu$ ) всегда дисперснее, чем двойная ( $Al+Si$ ) [3].

По механическим свойствам пластинчатые эвтектические сплавы, как правило, лучше своих структурных составляющих. Однако сплавы эвтектического состава редко применяются там, где требуются хорошие эвтектические свойства.

Подводя итог, можно сформулировать основные закономерности зарождения и формирования эвтектической составляющей в сплавах.

Эвтектические сплавы характеризуются:

- Низкой температурой кристаллизации
- Совместным ростом, по крайней мере, двух твердых фаз, каждая из которых является составной частью отдельно взятого зерна
- Совместный рост способствует выравнивающей диффузии между фазами, образующими эвтектику.

Для образования эвтектики необходимо термическое переохлаждение. Чем меньше межпластинчатое расстояние, тем тоньше эвтектика.

Условие формирования более сложной эвтектики:

- образуется при более низкой температуре большим концентрационным переохлаждением;
- увеличение поверхностного натяжения препятствует росту прерывистой эвтектической составляющей.
- уменьшение поверхностного натяжения облегчает зарождению фаз, способствует формированию регулярной эвтектики.

#### Библиографический список

1. Чалмерс, Б. Физическое металловедение / Б. Чалмерс ; пер. с англ. В. А. Алексеева, В. К. Григоровича ; под ред. А. К. Натансона. – М. : Государственное науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963. – 455 с.

2. Петухов, Д. Ю. Кристаллизация: основные закономерности структурного и морфологического формирования / Д. Ю. Петухов, К. Н. Пантюхова // Наука и молодёжь в XXI веке : материалы Всерос. студенческой науч. конф. (Омск, 01 декабря 2015 г.) / Минобрнауки России, ОмГТУ ; [редкол.: Ю. А. Краус (отв. ред.) и др.]. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2015. – С. 77–84. – ISBN 978-5-8149-2130-7/

3. J. W. K. van Boggelen, D. G. Eskin, L. Katgerman. Light Metals 2003, Edited by P. Crepeau. TMS, Warrendale, 2003. – P. 759–766