

## **ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

**Ю. П. Аганаев<sup>1, 2</sup>, А. М. Гурьев<sup>2, 3</sup>, Б. Д. Лыгденов<sup>1, 3</sup>, В. А. Бутуханов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,  
г. Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

<sup>3</sup> Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

Рассмотрено формирование структуры металлов и сплавов при периодической кристаллизации. При атомно-гладкой поверхности раздела фаз переход атомов из жидкой в твердую фазу должен произойти в области толщиной в один атомный слой. Подобный переход атома жидкой фазы в твердую считается энергетически затратным.

В случае диффузной границы раздела фаз полагают, что на твердой поверхности достаточно энергетически выгодных мест для присоединения атомов жидкой фазы. В этом случае поверхность раздела продвигается в жидкую фазу непрерывно. В представленных моделях не учитывается электронное строение поверхности раздела фаз, что уменьшает возможность корректного описания процесса кристаллизации.

Анализ фазового портрета процесса кристаллизации показывает, что наличие в затвердевающем металле центров с минимумом свободной энергии, совпадение межжосевого расстояния кристаллитов с периодом их роста позволяет предположить, что эти точки могут быть центрами кристаллизации для отливок с направленным затвердеванием и сварных швов.

**Ключевые слова:** структура, кристаллизация, фаза, кристаллическая решетка, энтропия, угловая скорость

## **INFLUENCE ENERGETIC INHOMOGENEITY OF THE INTERFACE ON STRUCTURE FORMATION OF METALS AND ALLOYS AT PERIODIC CRYSTALLIZATION**

**J. P. Aganaev<sup>1</sup>, A. M. Guriev<sup>2, 3</sup>, B. D. Lygdenov<sup>1, 3</sup>, V. A. Butukhanov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> East Siberia state university of technology and management, Ulan-Ude, Russia

<sup>2</sup> Altai state technical university, Barnaul, Russia

<sup>3</sup> Wuhan Textile University, Wuhan, China

The paper considers the formation of the structure of metals and alloys in the case of a periodic crystallization. It is assumed that the transition of atoms from the liquid phase to the solid phase can happen in the thickness of one atomic layer. Such a transition is considered to be energetically costly. A model of the atomic smooth surface has a kink.

In the case of diffuse phase boundaries between phases suggest that the solid surface is sufficiently energetically favorable locations for attachment of the atoms of the liquid phase. Then the phase boundary moves into the liquid phase continuously. In the presented model does not take into account the electronic structure of the phase boundaries. This reduces the possibility of a correct description of the crystallization process.

Analysis of the phase portrait of the crystallization process shows that there solidifying metal centers with a minimum of free energy. The coincidence of crystallite interaxial distance with crystallite growth period suggests that these points may be centers of crystallization for the directionally solidified castings or welded joints.

**Keywords:** structure, crystallization, phase, the crystal lattice, entropy, thermodynamics

Известные представления о формировании структуры при кристаллизации металлов и сплавов опираются на работу Таммана [1], где показано, что при малых значениях переохлаждения число центров кристаллизации незначительно, а скорость роста кристаллов достаточно велика. В этих условиях формируется крупнозернистая структура металла. При больших значениях переохлаждения, образуются большое число центров кристаллизации, и при малой скорости роста кристаллов формируется мелкозернистая структура. Необходимо отметить, что указанные представления относятся к «объемной» кристаллизации, а в случае направленной кристаллизации отливок или кристаллизации сварных швов, когда затвердевание идет от твердой подложки, предлагаемый механизм не столь очевиден. Это связано с неопределенностью понятий поверхность раздела фаз и центр кристаллизации при направленном затвердевании.

В литературе [2] приведены сведения о строении границы раздела фаз, которые обозначены, как диффузная и атомно-гладкая поверхности. Энергетически выгодным предполагается диффузная граница раздела фаз, где переход атомов от жидкой фазы к твердой происходит на протяжении нескольких атомных слоев. В пределах этой границы степень упорядоченности атомов возрастает по мере приближения к полностью кристаллической области. Переход атома из жидкой в твердую фазу считается завершенным, когда атом закрепляется в узле кристаллической решетки. Поверхность раздела между атомами твердой и жидкой фаз является

условной и неплоской.

При атомно-гладкой поверхности раздела фаз переход атомов из жидкой в твердую фазу должен произойти в области толщиной в один атомный слой. Подобный переход атома жидкой фазы в твердую считается энергетически затратным, поэтому предлагается модель атомно-гладкой поверхности со ступенькой, имеющей излом.

В случае диффузной границы раздела фаз полагают, что на твердой поверхности достаточно энергетически выгодных мест для присоединения атомов жидкой фазы. В этом случае поверхность раздела продвигается в жидкую фазу непрерывно. Для атомно-гладкой поверхности поступательное движение границы складывается из перемещений ступенек, происходящих вдоль поверхности раздела. Отмечается [2], что сама ступень на атомно-гладкой поверхности является «диффузной». В представленных моделях не учитывается электронное строение поверхности раздела фаз, что уменьшает возможность корректного описания процесса кристаллизации.

Известно, что атомы металлов удерживаются в узлах кристаллической решетки за счет перекрывания  $p$ ,  $d$  и  $f$ -электронов (сильная  $\sigma$ -связь) и антипараллельности их спинов (слабая  $\pi$ -связь) [3]. Тогда, поверхность твердой фазы представляет из себя атомы, связанные с решеткой, но имеющие свободные  $p$ ,  $d$  и  $f$ -электроны со стороны жидкой фазы. Причем  $p$ ,  $d$  и  $f$ -электроны соседних атомов на поверхности твердой фазы ориентированы таким образом, чтобы их спины были антипараллельны (рисунок 1).

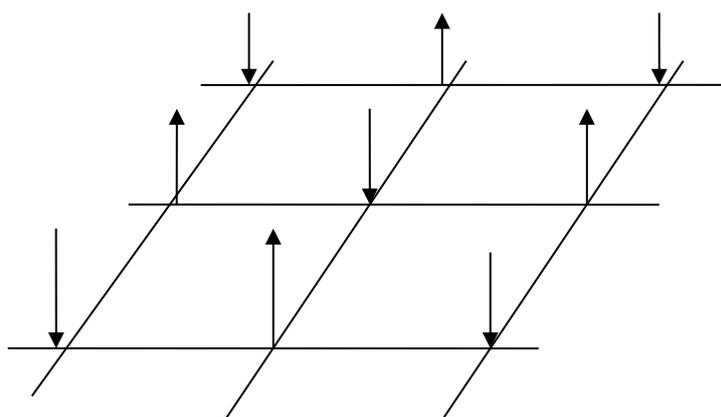


Рисунок 1 – Ориентация спинов на поверхности твердой фазы

Подобное условие налагается и к сопряженным атомам жидкой фазы. Однако в начальный момент поверхность жидкой фазы не когерентна с твердой, поэтому необходимо различать две поверхности на межфазной границе. Поверхность твердой фазы более

консервативна по отношению к жидкой и обозначена, как матричная. Атомы жидкой фазы имеют большую подвижность, по сравнению с поверхностными атомами твердой фазы и здесь следует ожидать развития сопряженной поверхности жидкой фазы. В отличие от

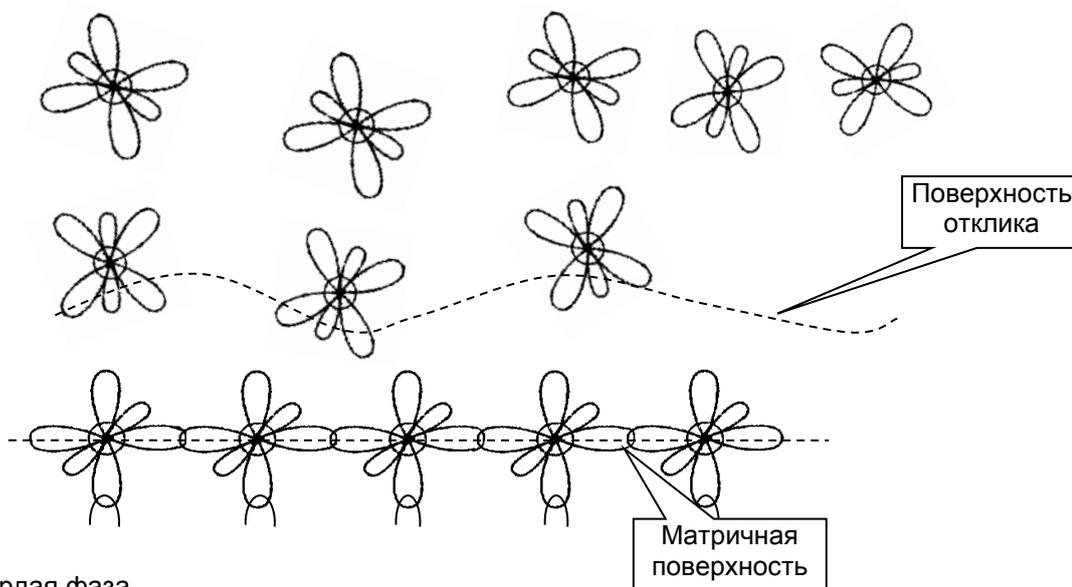
## ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

матричной поверхности назовем ее поверхностью отклика.

Упорядочивание поверхности отклика,

вероятно, происходит в несколько стадий. В начальной стадии поверхности матрицы и отклика не когерентны (рисунок 2).

Жидкая фаза



Твердая фаза

Рисунок 2 – Начальная стадия упорядочивания поверхности отклика

Развитие поверхности отклика заключается в спиновом упорядочивании атомов жидкой фазы. Атомы жидкой фазы, находящиеся на поверхности отклика совершают колебания, амплитуда которых позволяет образовать  $\sigma$ -связь с атомом на матричной поверхности. Однако, если атом жидкой фазы не имеет пространственную ориентацию обеспечивающую образование  $\pi$ -связи с соседними атомами, то в результате вращательных движений связь с матрицей будет нарушена. Таким образом, на начальной стадии упорядочивания атомы, находящиеся на поверхности отклика должны обеспечить ориентацию спинов, требуемую матрице.

На следующей стадии спиновое упорядочивание распространяется вглубь жидкой фазы, при этом возрастает количество  $\sigma$ -связей, причем следует ожидать уменьшения шероховатости поверхности отклика. Заключительной стадией сопряжения поверхностей должно стать образование между ними кооперированных  $\sigma$ -связей при условии спинового упорядочивания поверхности отклика и прилегающего участка жидкой фазы.

При кристаллизации мы имеем колебательную систему, состоящую из трех элементов. Твердое тело с наименьшей температу-

рой, амплитудой и периодом колебаний. Граница раздела фаз с наибольшей амплитудой и частотой колебаний. Жидкая фаза со средней амплитудой и частотой. Между частями системы осуществляется обмен энергией. В связи с тем, что колебания атомов при кристаллизации происходят при звуковых частотах, вероятней всего, передача энергии носит дискретный характер, соответствующий фоновым взаимодействиям.

Исходя из дискретного характера обмена энергией в работе [4] предложена термодинамическая модель периодической кристаллизации, где угловая частота перемещения межфазной поверхности зависит от удельного значения потенциала Гиббса. Выражение, описывающее скорость кристаллизации ( $V$ ), имеет вид:

$$V = L \omega \cos(\omega t) + \omega_0 \quad (1)$$

здесь,  $\omega = (G/M d^2)^{0,5}$  – угловая частота,

где  $G$  – значение изобарного потенциала 1-го моля, кДж,

$M$  – масса моля,

$d$  – толщина кристаллизующегося слоя, м.

$L$  и  $\omega_0$  – произвольные величины, соответственно линейная и угловая.

В соответствии с выражением (1) угловая частота  $\omega$  зависит от значения изобарно-

го потенциала. Структура изобарного потенциала представлена выражением:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST - \mu \Delta n - \sigma \Delta F, \quad (2),$$

где

$\Delta G$  – изменение изобарного потенциала,

$\Delta H$  – изменение энтальпии при кристаллизации,

$S$  – энтропия системы,

$\Delta T$  – изменение температуры,

$\mu$  – химический потенциал,

$\Delta n$  – изменение количества вещества,

$\sigma$  – поверхностная энергия,

$\Delta F$  – изменение площади поверхности раздела фаз.

Выражение (1) использовано для построения фазовых траекторий, описывающих процесс кристаллизации модельного сплава (рисунок 3).

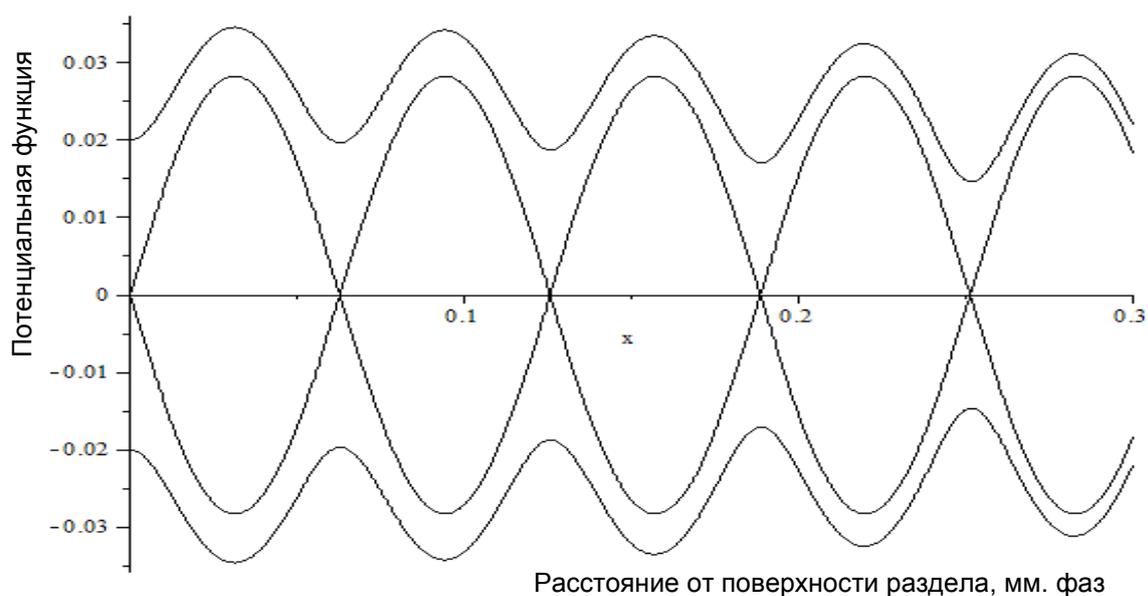


Рисунок 3 – Фазовый портрет процесса кристаллизации

Фазовый портрет процесса кристаллизации построен по методике, описанной в литературе [4] и включает два типа траекторий. Замкнутые траектории окружают особые точки типа «Центр» с координатами  $Y = 0$ ,  $X = 2n\pi$ , которые характеризуются минимальным значением потенциала Гиббса. Точка типа «Седло» или точка бифуркации имеет координаты  $Y = 0$ ,  $X = (2n-1)\pi$  и соответствует максимуму потенциала Гиббса. Устойчивый процесс кристаллизации имеет место вокруг точек типа «Центр», при увеличении потенциала Гиббса процесс смещается к точке типа «Седло». При этом процесс кристаллизации становится неустойчивым и описывается незамкнутыми (убегающими) фазовыми траекториями [5, 6, 7]. Таким образом, фазовый портрет процесса кристаллизации указывает на то, что выделение скрытой теплоты кристаллизации, упорядочивание структуры, перераспределение в системе вещества, образование новых поверхностей приводят к неравномерному распределению свободной энергии. Отметим, что

существует определенный диапазон значений от минимума (центр) до максимума (седло) потенциала Гиббса, в котором процесс кристаллизации протекает устойчиво. В пространстве точки типа «Седло» образуют сферу, а точки типа «Центр» образуют центры сфер, что позволяет представить области устойчивой кристаллизации на плоскости в виде прилегающих друг к другу окружностей. Применительно к реальному строению металлов и сплавов следует отметить, что на различных уровнях структуры имеют место аналогичные округлые формообразования (зерна, блоки и др.). Анализ фазового портрета процесса кристаллизации показывает, что наличие в затвердевающем металле центров с минимумом свободной энергии, совпадение межосевого расстояния кристаллитов с периодом их роста позволяет предположить, что эти точки могут быть центрами кристаллизации для отливок с направленным затвердеванием и сварных швов. Следствием анализа фазового портрета процесса кристаллизации является

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ  
НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ  
ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

ся также то, что затвердевание на сферической поверхности, являющейся геометрическим местом точек типа «Седло» происходит в условиях неустойчивого равновесия, характерных для точек бифуркации. Здесь, равновероятным является как затвердевание, так и плавление.

Выводы:

1. Электронное строение поверхности раздела фаз налагает условие кооперативно-упорядочивания атомов жидкой фазы перед их переходом в твердую фазу.

2. Периодичность процесса кристаллизации обусловлена необходимостью упорядочивания атомов жидкой фазы и особенностями обмена энергией между поверхностью раздела и фазами.

3. Анализ фазового портрета термодинамической модели периодической кристаллизации показал, что затвердевание структур округлой формы начинается от центров с минимальной свободной энергией и устойчиво до точек бифуркации, располагающихся по сфере или границам зерен, где в силу максимального значения свободной энергии и неустойчивого равновесия равновероятно плавление или затвердевание.

**Список литературы**

1. Tamman, G. Krystallizieren und Schmelzen. - Leipzig, - 1903. - 38 s.
2. Флемингс, М. Процессы затвердевания [Текст] / М. Флемингс. - М.: Мир, 1977. - 327 с.

3. Григорович, В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа [Текст] / В. К. Григорович. - М.: Наука, 1970. - 115 с.

4. Мигулин, В. В. Основы теории колебаний [Текст] / В. В. Мигулин [и др.]. - М.: Наука, 1978. - 49 с.

5. Аганаев, Ю. П. Термодинамическая модель периодической кристаллизации сплавов [Текст] / Ю. П. Аганаев // Современные наукоемкие технологии. - 2006. - № 5. - С. 33.

6. Аганаев, Ю. П. Оценка устойчивости формы межфазной границы при периодической кристаллизации сплавов в условиях воздействия высококонцентрированных источников тепла [Текст] / Ю. П. Аганаев, А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, Мэй Шунчи // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2014. - Т. 11. - № 1. - С. 115-119.

7. Аганаев, Ю. П. Моделирование кристаллизации сварного шва [Текст] / Ю.П. Аганаев // Ползуновский альманах. - 2004. - № 4. - С 189-191.

**Аганаев Юрий Петрович**<sup>1,2</sup> – к.т.н., доцент, докторант

**Гурьев Алексей Михайлович**<sup>2,3</sup> – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой

**Лыгденов Бурьял Дондокович**<sup>1,3</sup> – д.т.н., заведующий кафедрой

**Бутуханов Вячеслав Александрович**<sup>1,2</sup> – аспирант

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления» (ВСГУТУ), г. Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (АлтГТУ), г. Барнаул, Россия

<sup>3</sup> Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай