

PACS: 536.421

І.М. Спиридонова<sup>1</sup>, О.Ю. Береза<sup>2</sup>

## ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ КВАЗІЄВТЕКТИК

<sup>1</sup>Дніпропетровський національний університет  
пр. Науковий, 13, м. Дніпропетровськ, 49050, Україна

<sup>2</sup>Дніпропетровський державний аграрний університет  
вул. Ворошилова, 25, м. Дніпропетровськ, 49027, Україна

Стаття надійшла до редакції 27 грудня 2005 року

*Досліджено особливості фазового складу квазієвтекстик при кристалізації рідини й аморфного стану. Розглянуто термодинамічні параметри систем і показано, що при квазієвтекстичній кристалізації рідини фазовий склад квазієвтекстики залежить від розчинності компонентів системи і ступеня переохолодження. При квазієвтекстичній кристалізації аморфного стану фазовий склад відповідає стабільному згідно з діаграмою фазової рівноваги. В обох випадках квазієвтекстичної кристалізації суттєво змінюються властивості сплавів.*

Прискорене охолодження сплавів призводить до виникнення ефектів, які суттєво впливають на фазовий склад, структуру і властивості матеріалів [1], тому всебічне дослідження цих ефектів має не тільки наукове, а й велике прикладне значення. Одним з недостатньо досліджених ефектів затвердіння сплавів в нерівноважних умовах є формування квазієвтекстичних структур [2]. Зміна характеру фазових перетворень при квазієвтекстичній кристалізації значно впливає на багато-які параметри сплавів, тому встановлення її особливостей і механізмів та вміння керувати нею дасть можливість розширити клас природних композиційних матеріалів – евтекстик.

В даній роботі при дослідженні квазієвтекстичного перетворення аналізували термодинамічні параметри відповідних діаграм стану, проводили мікроскопічний та фазовий аналіз сплавів й вимірювали мікротвердість.

З металознавської точки зору характерною особливістю процесу квазієвтекстичної кристалізації є подавлення виділення первинних кристалів фаз в сплавах неевтекстичного складу. Якщо ж звернутися до сутності фазових переходів, то можна відзначити наступне. При відхиленні складу сплаву від евтекстичної точки процес фазових перетворень складається з двох послідовно здійснюваних переходів. Спочатку в рідині неевтекстичного складу виникають первинні кристали відповідної твердої фази, кількість

яких визначається діаграмою фазової рівноваги, в той час як залишкова рідина поступово змінює свій склад, наближаючись до евтектичного. Це відбувається в інтервалі температур нижче лінії ліквідус і до лінії трифазної рівноваги:  $L_x \rightarrow L_e + \Phi_1$ , де  $x$  – склад вихідної рідини. Другою стадією є саме евтектична кристалізація:  $L_e \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_e$ .

При формуванні квазіевтектики відбувається тільки одне фазове перетворення:  $L \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$ . Таким чином, перше фазове перетворення подавляється.

В той же час слід відзначити, що в евтектичних системах за умов, близьких до рівноважних, процес кристалізації також може відбуватися в одну стадію, однак це відповідає сплаву, склад якого описується евтектичною точкою.

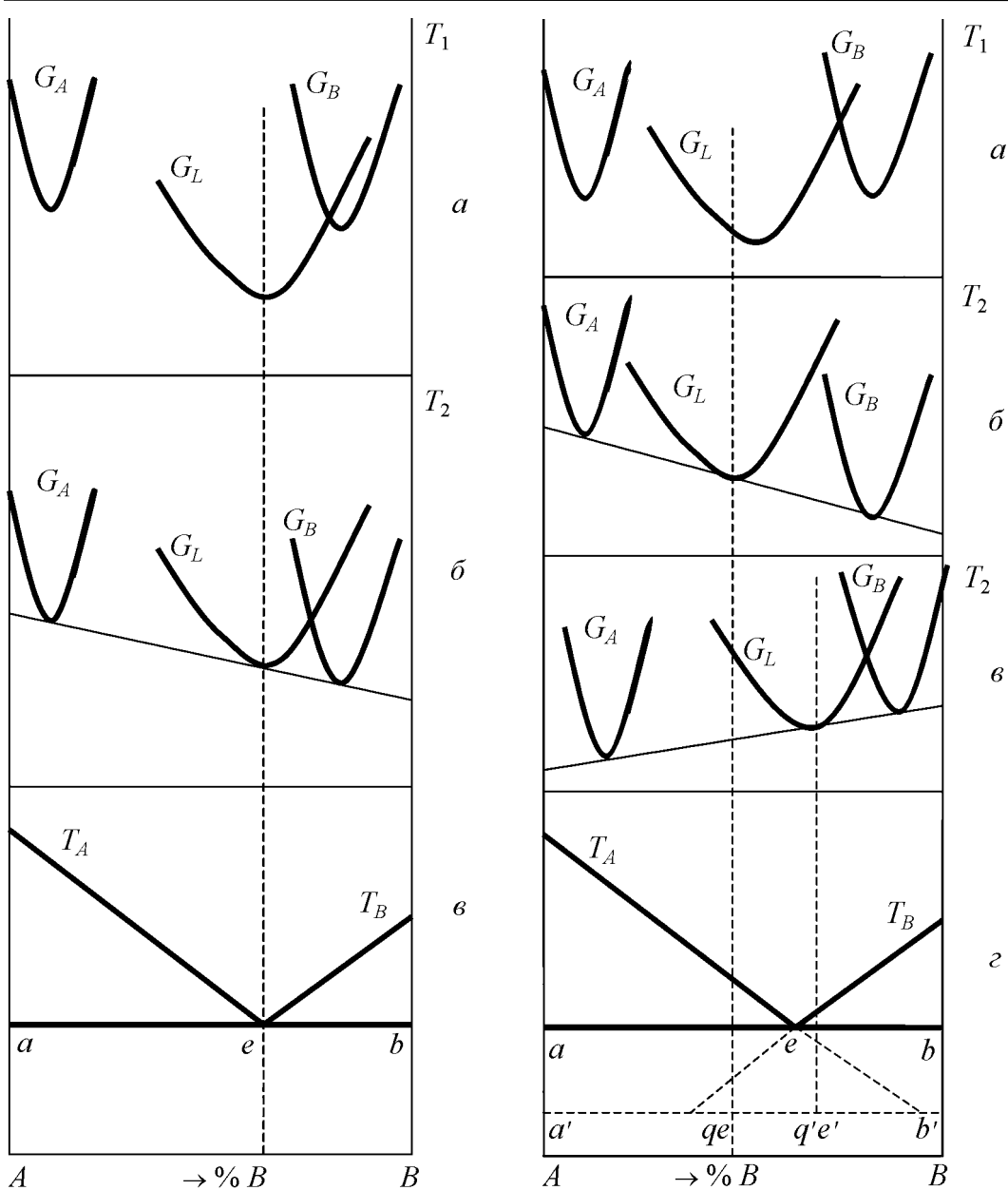
При утворенні квазіевтектичної структури під час кристалізаційного процесу особливу зацікавленість викликає склад квазіевтектичних партнерів. В цьому випадку відмінність складу рідини від евтектичної точки на рівноважній діаграмі стану може призводити до двох імовірних ефектів: по-перше, до зміни співвідношення між фазами, що беруть участь у перетворенні, і, по-друге, до зміни складу й співвідношення між фазами.

Якщо звернутися до першого варіанту, то він реалізується за умов відсутності розчинності елементів подвійної евтектичної системи.

На рис. 1 надано зміну термодинамічних потенціалів рідкої фази  $G_L$  і твердих компонентів  $A$  ( $G_A$ ) і  $B$  ( $G_B$ ) при зниженні температури від  $T_1$  до  $T_2$  (а, б) й відповідна діаграма стану (в). При температурі  $T_1$  (рис. 1,а), значно вищій за температуру ліквідусу, мінімум вільної енергії відповідає рідкому стану, який є стійким за даних умов при будь-якій концентрації. Подальше зниження температури до  $T_2$  призводить до того, що криві термодинамічних потенціалів всіх фаз мають загальну дотичну й можливою є тільки трифазна рівновага – саме за цієї температури і відбувається евтектична кристалізація за реакцією:  $P_e \rightarrow A + B$ . При цьому евтектична точка діаграми стану (рис. 1,в) відображає склад рідини, а співвідношення між компонентами  $A$  і  $B$  в евтектиці показують відрізки  $eb$  і  $ae$ . Нижче температури  $T_2$  стійкою є тільки тверда евтектична структура.

При відхиленні складу рідини від евтектичного кристалізаційні процеси відбуваються в два етапи. Спочатку виникають надлишкові первинні кристали відповідних фаз – в доевтектичних сплавах кристали компонента  $A$  і в заевтектичних сплавах кристали компонента  $B$  – і лише потім, коли рідина набуде евтектичного складу, відбувається евтектична кристалізація рідини. Таким чином, при утворенні структури сплавів евтектичних систем співвідношення фаз завжди відповідає лінії евтектичної фазової реакції.

В разі квазіевтектичного перетворення картина змінюється (рис. 2). В сплаві доевтектичного складу при температурі  $T_1$ , значно вищій температурі ліквідусу системи, як і в попередньому випадку, стійкою є рідка фаза через мінімальне значення термодинамічного потенціалу (рис. 2,а). Але картина



**Рис. 1.** Термодинамічні потенціали фаз (*a, б*) і відповідна евтектична діаграма стану (*в*) при відсутності розчинності в твердому стані

**Рис. 2.** Термодинамічні потенціали квазіевтектичних фаз (*a, б, в*) і відповідна діаграма стану (*г*)

стає зовсім іншою при переохолодженні до  $T_2$ . На відміну від попереднього випадку виділення надлишкових первинних кристалів компонента  $A$  не відбувається. Наявність загальної дотичної (рис. 2,*б*) свідчить про те, що в даному випадку єдиною є трифазна рівновага, а, як наслідок, відбувається розпад рідкої фази за фазовою реакцією:  $P_{qe} \rightarrow A + B$ . Таким чином, в доевтектичному сплаві відбувається квазіевтектична кристалізація. Співвідношення фаз в квазіевтектиці не відповідає евтектичній точці діаграми стану через відхилення

складу вихідної рідини, і цю інформацію дає точка  $qe$ . При цьому кількість компонента  $A$  показує відрізок  $b'qe$ , а кількість компонента  $B$  – відрізок  $a'qe$  (рис. 2,з). Аналогічна ситуація відбувається і в сплавах заевтектичного складу (рис. 2,в) з тією лише відмінністю, що кількісне співвідношення між компонентами  $A$  і  $B$  в квазіевтектиці змінюється на користь компонента  $B$  у відповідності до зміни складу рідкої фази (її склад відповідає точці  $q'e'$ ): кількість компонента  $A$  показує відрізок  $b'q'e'$ , а кількість компонента  $B$  – відрізок  $a'q'e'$  (рис. 2,з).

Таким чином, при відсутності розчинності компонентів евтектичної системи при квазіевтектичній кристалізації, на відміну від евтектичної, може змінюватись кількісне співвідношення між компонентами системи.

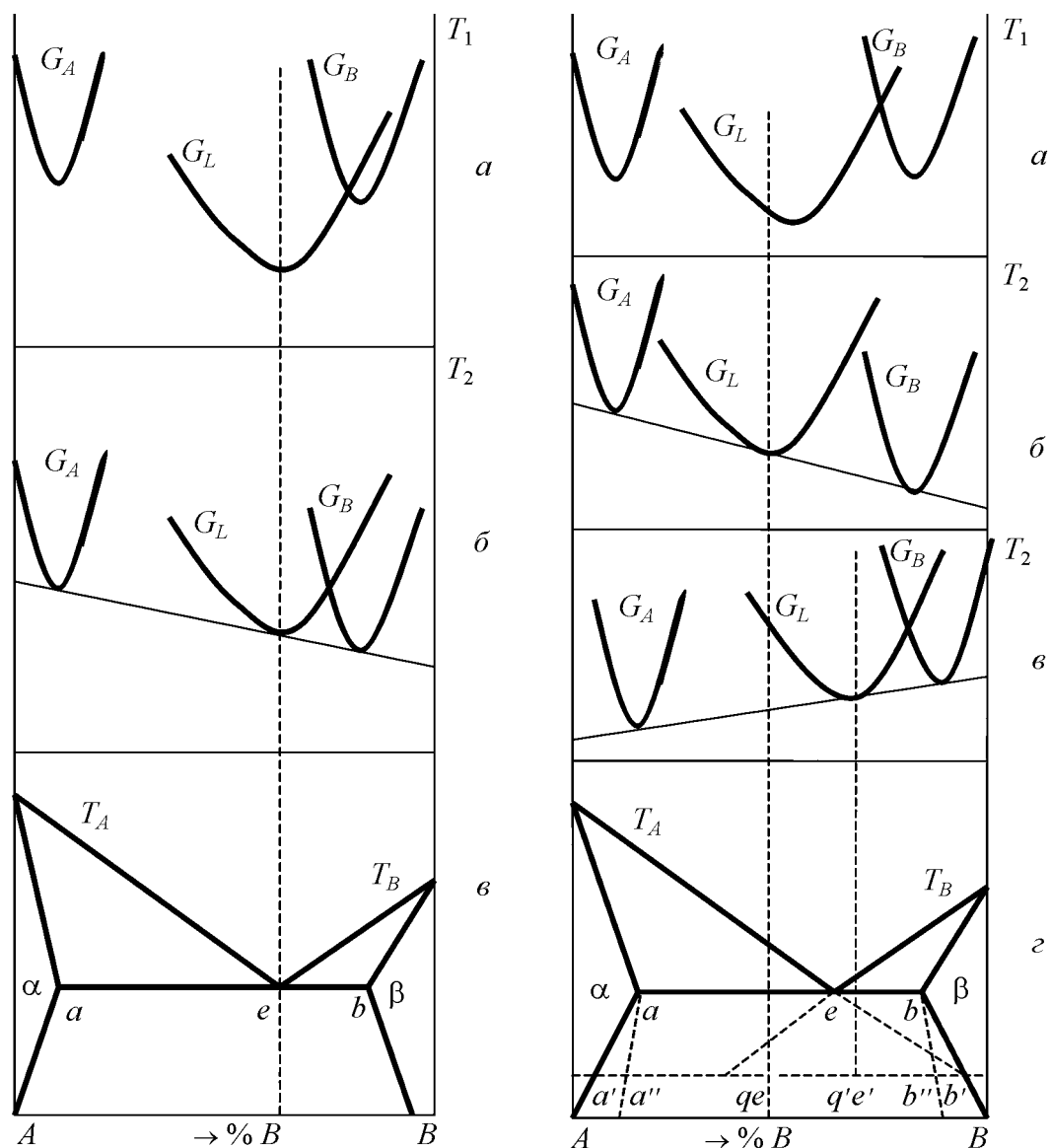
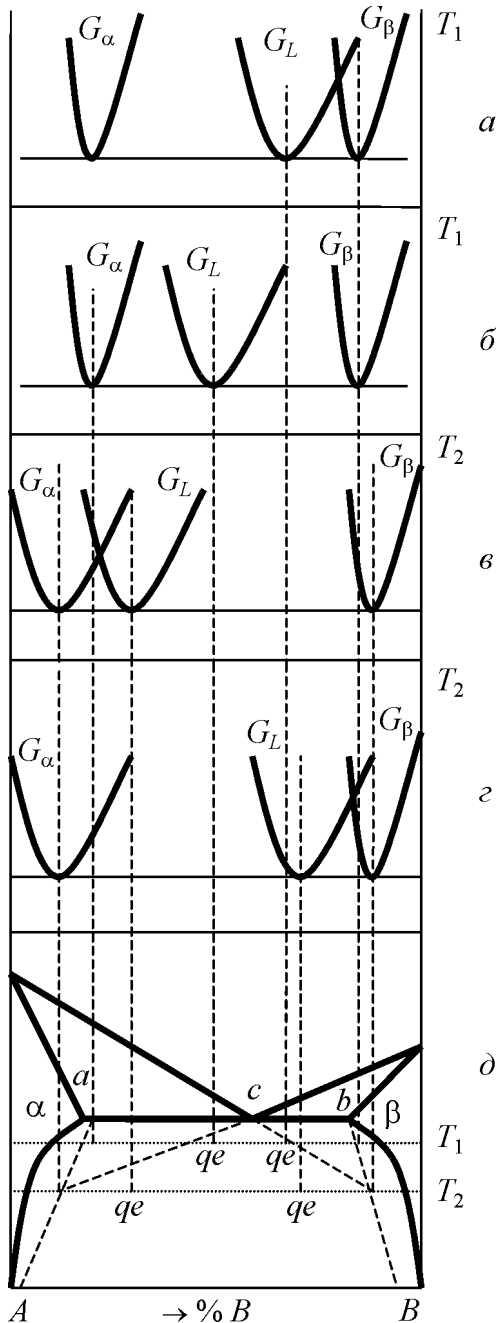


Рис. 3. Термодинамічні потенціали евтектичних фаз (а, б) та відповідна діаграма стану (в) при наявності розчинності в твердому стані

Рис. 4. Термодинамічні потенціали квазіевтектичних фаз (а, б, в) і відповідна діаграма стану (з) при наявності розчинності в твердому стані

В тому випадку, коли евтектичними партнерами є тверді розчини  $\alpha$  і  $\beta$  (відповідно до діаграми стану, наведеної на рис. 3,б), за звичайних умов охолодження евтектична кристалізація рідини складу точки  $e$  відбувається за фазовою реакцією  $P_e \rightarrow \alpha + \beta$ . Як і при розгляді рис. 1, в цьому випадку евтектична лінія діаграми стану показує співвідношення між твердими розчинами  $\alpha$  і  $\beta$  в структурі евтектики.



**Рис. 5.** Вплив переохолодження на термодинамічні потенціали і склад квазіевтектичних фаз ( $a-\varepsilon$ ) і відповідна діаграма стану ( $\delta$ )

Відхилення складу рідини від евтектичного також призводить до дво-стадійності кристалізаційного процесу, характер якого аналогічний до розглянутого вище у відповідності до рис. 1, але компонентами виступають тверді розчини  $\alpha$  і  $\beta$ .

Аналіз фазового складу квазіевтектик в сплавах подвійної системи евтектичного типу з наявністю розчинності в твердому стані (рис. 4) показує, що при певних переохолодженнях в сплавах цієї системи так само, як і у випадку, розглянутому на рис. 2, можна чекати формування квазіевтектик широкого діапазону складів. Відмінність становить склад твердих розчинів, що утворюють квазіевтектику. З врахуванням можливості виникнення пересичених твердих розчинів при прискоренні швидкості охолодження й певних переохолодженнях і відповідно зміні положення ліній розчинності (рис. 4,г) можна прогнозувати різний хімічний склад твердих розчинів. Відповідно до рис. 4,г ступінь пересичення твердого розчину  $\alpha$  коливається в межах відрізка  $a'a''$ , а твердого розчину  $\beta$  – відповідно відрізка  $b'b''$ .

Таким чином, наявність розчинності компонентів евтектичних діаграм в твердому стані значно розширює варіантність фазового складу квазіевтектик, що утворюються: можливою стає не тільки зміна співвідношення квазіевтектичних партнерів, а і зміна складу кожного з них.

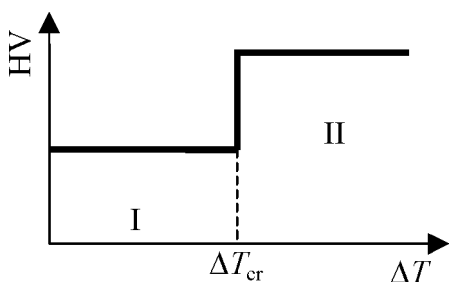


Рис. 6. Вплив квазіевтектичної (II) кристалізації на властивості доевтектичного (I) сплаву

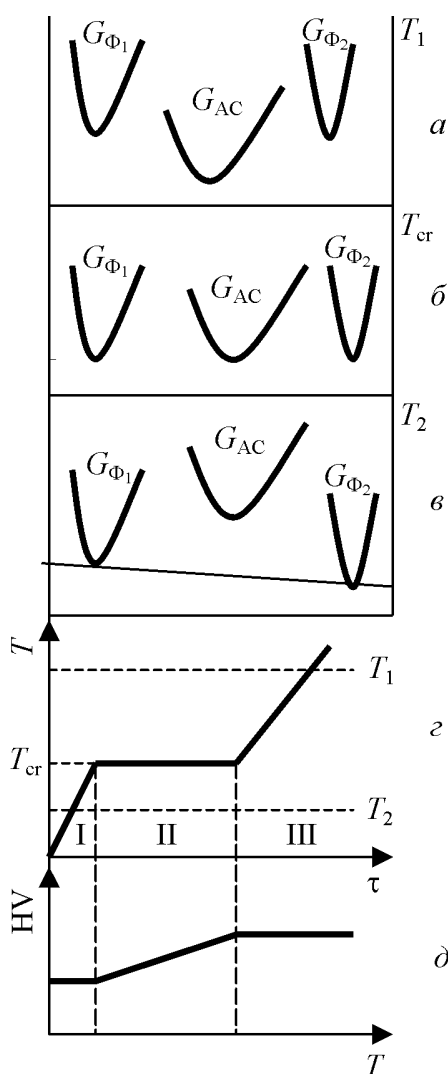


Рис. 7. Термодинамічні потенціали фаз в залежності від температури (а-в), схема термограми нагрівання аморфного стану (з) і зміна властивостей сплаву (д)

Аналіз впливу ступеня переохолодження на фазовий склад квазіевтектичних структур (рис. 5) свідчить про те, що зростання його ступеня додатково розширює вірогідність утворення квазіевтектик як з різними співвідношеннями фаз, так і зі зміною складу кожної з них.

Додатково треба відзначити, що різниця в температурах плавлення компонентів має суттєвий вплив на розташування області квазіевтектичності. Наявність більш тугоплавкого елемента і його більший ступінь переохолодження при квазіевтектичному перетворенні в умовах нестационарних процесів в більшій мірі розширюють область квазіевтектики в бік тугоплавкого елемента (рис. 5, д).

Квазіевтектична кристалізація рідини має суттєвий вплив на властивості сплавів. Наприклад, виникнення квазіевтектик в доевтектичних сплавах Al-Ge [1] призводить до стрибкоподібного зростання твердості в 1.5 рази (рис. 6).

При другому варіанті квазіевтектичної кристалізації, коли вихідною фазою є аморфний стан (AC) сплаву [3], перетворення відбувається при нагріванні, і фазову реакцію можна записати як:  $AC \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$ . На рис. 7 наведено термодинамічні потенціали зазначених фаз в залежності від температури. При температурі  $T_1$  нижче температури кристалізації  $T_{cr}$  ( $T_1 < T_{cr}$ ) мінімальне значення термодинамічного потенціалу відповідає аморфному стану –  $G_{AC}$  (рис. 7, а), який є стійким при зростанні температури до  $T_{cr}$  (зона I на рис. 7, з). При температурі кристалізації потенціали фаз змінюються: на рис. 7, б вони мають загальну дотичну, внаслідок чого протягом певного часу (зона II на рис. 7, з) відбувається твердофазна квазіевтектична кристалізація за реакцією  $AC \rightarrow (\Phi_1 + \Phi_2)_{qe}$ , по закінченні якої при подальшому зро-

станні температури  $T_2 > T_{cr}$  стійкими є тільки кристалічні фази  $\Phi_1 + \Phi_2$  (зона III на рис. 7,з), які характеризуються меншими значеннями термодинамічних потенціалів. Відзначений твердофазний перехід супроводжується зміною властивостей сплаву, твердість якого в кристалічному стані значно підвищується (рис. 7,д).

Як висновок, треба відзначити, що, по-перше, і розчинність компонентів, і ступінь переохолодження розплаву значно впливають на процеси утворення квазіевтектик. Пропонується вважати величину переохолодження додатковим критерієм квазіевтектичності, яку треба враховувати при визначенні умов виникнення квазіевтектичних структур, що утворюються при розпаді рідкої фази, при розгляді комплексного підходу, розробленого раніше [2]. По-друге, у випадку квазіевтектичної кристалізації внаслідок особливостей фазового складу і структури сплаву значно змінюються його властивості.

1. Т.П. Шмырева, Е.Ю. Береза, Быстроохлажденные эвтектические сплавы, Наукова думка, Киев (1990).
2. Е.Ю. Береза, Вісн. Дніпропетровського ун-ту. Фізика. Радіоелектроніка № 8, 53 (2002).
3. І.М. Спиридонова, О.Ю. Береза, О.П. Ващенко, Металлофиз. новейшие технол. 27, 447 (2005).

*I.M. Spiridonova, E.Yu. Bereza*

## THE PECULIARITIES OF THE QUASI-EUTECTIC PHASE COMPOSITION

The peculiarities of the quasi-eutectic phase composition formed under crystallization of the liquid and amorphous state were studied. The thermodynamical parameters of the systems were considered and it was shown that the quasi-eutectic phase composition formed under quasi-eutectic crystallization from the liquid state depends on the solubility of the system components and on the degree of supercooling. The quasi-eutectic phase composition formed under the quasi-eutectic crystallization of the amorphous state conforms to the stability phase composition according to the phase diagrams. The quasi-eutectic crystallization changes the properties of the alloys in both cases.

**Fig. 1.** Free-energy curves for phases ( $a, \bar{b}$ ) and phase diagram ( $\epsilon$ ) in the case of insolubility in solid state

**Fig. 2.** Free-energy curves for the quasi-eutectic phases ( $a, \bar{b}, \epsilon$ ) and phase diagram ( $z$ )

**Fig. 3.** Free-energy curves for eutectic phases ( $a, \bar{b}$ ) and phase diagram ( $\epsilon$ ) in the case of solubility in solid state

**Fig. 4.** Free-energy curves for the quasi-eutectic phases ( $a, \bar{b}, \epsilon$ ) and phase diagram ( $z$ ) in the case of solubility in solid state

**Fig. 5.** The influence of the undercooling on the free-energy curves and composition of phases ( $a-z$ ) and the corresponding phase diagram ( $\partial$ )

**Fig. 6.** The influence of the quasi-eutectic (II) crystallization on the hypoeutectic (I) alloy properties

**Fig. 7.** Free-energy curves for phases depending on temperature ( $a-e$ ), the scheme of heating thermogram of amorphous state ( $z$ ) and alloy properties ( $\partial$ )