

УДК 532.782

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2020.88.1.86

ВИНИКНЕННЯ ДИСИПАТИВНИХ СТРУКТУР ЗА НЕРІВНОВАЖНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Берега О. Ю

Дніпровський державний аграрно-економічний університет

***Анотація.** Проблема впливу нерівноважних умов фазових перетворень на процеси та механізми формування структури сплавів є важливою і актуальною через значні зміни властивостей сплавів, що виникають. У роботі проаналізовано поведінку розплаву на передкристалізаційному етапі і в період фазових трансформацій під час нерівноважної кристалізації у сплавах евтектичного типу. Продмонстровано, що і в розплавленому, і в твердому стані виникають дисипативні структури, які мають особливу будову та впливають на механізми формування структури та властивості сплавів.*

***Ключові слова:** дисипативні структури, нерівноважна кристалізація, евтектичні сплави, межа рідина-кристал, квазіевтектика.*

Вступ

Одним з перспективних напрямків матеріалознавства є отримання композитів і мікрокристалічних матеріалів з високим комплексом фізико-хімічних властивостей. Евтектичне і квазіевтектичне перетворення при парному рості кристалів дозволяють отримувати природні композити, насамперед, за умови нерівноважних фазових перетворень і тому привертають увагу з точки зору дослідження закономірностей парного росту фаз і можливості регулювання процесів спрямованого структуроутворення як чорних, так і кольорових сплавів [1–3]. Подальше вдосконалення та розширення використання зазначених матеріалів стримується сучасним станом теорії нерівноважної кристалізації, яка ще недостатньо забезпечує кількісне описання закономірностей парного росту фаз за умов нерівноважних процесів у подвійних і багатокомпонентних системах. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню нерівноважної кристалізації, залишаються недостатньо вивченими не тільки «квазі»-структури як продукти парного росту фаз за нерівноважних перетворень, а й особливості поведінки рідкої фази на передкристалізаційному етапі.

Аналіз публікацій

На особливу увагу заслуговують процеси, що відбуваються на межі рідина-кристал за умов нерівноважності. При цьому особливого значення набувають дослідження будови рідини при розгляді її тонкого шару, який безпосередньо контактує з твердою фазою, бо підготовчі самоорганізаційні процеси в рідині мають безпосередній вплив на характер і

механізми фазових переходів. Відповідно до [4, 5] різниця в експериментально визначених і теоретично підрахованих швидкостей росту кристалів з розплаву зумовлена, в основному, неврахуванням у сучасних теоріях росту приповерхневого шару рідини, що існує між кристалом і розплавом. У той же час за умов нерівноважних процесів фазових перетворень роль цього фактора значно зростає. Аналіз результатів сучасних досліджень свідчить про те, що основна увага приділяється вивченню поведінки твердої поверхні межі розділу й дуже мало – рідкій фазі. Це пояснюється методичною складністю й неможливістю безпосередньо спостерігати будову такого шару. Саме тому велике значення мають аналітичні дослідження за допомогою модельних експериментів.

Мета і постановка завдання

Дослідження проблеми парного росту кристалів під час фазових реакцій розпаду потребує аналізу процесів самоорганізації, які проявляються в спонтанному переході системи на новий, більш диференційований а, значить, і більш високий рівень впорядкованості або організації, тобто виникненню в макроскопічних масштабах когерентних дисипативних структур. На особливу увагу заслуговує вивчення поведінки системи в точках критичного стану (точках біфуркації) й навколо них з метою визначення характеру подальшої еволюції системи, що відбивається на її макроскопічних властивостях. Метою роботи є дослідження особливостей поведінки у цьому плані як рідини на передкристалізаційному етапі, так і виникаючих дисипативних структур безпосередньо в ході кристалізації.

Особливості нерівноважних двофазних дисипативних структур

Особливістю процесів дисипації у разі парного росту кристалів є розвиток кооперативних процесів атомної самоорганізації вже на передкристалізаційному етапі. У цьому випадку перед кожним кристалом, що збільшується, формується тонкий прошарок рідини зі специфічною будовою. Розвиток нестійкості цього прошарку, відповідно до положень синергетики, відбувається за умов досягнення критичного стану, який характеризується точкою біфуркації. Напрямок подальшої еволюції системи визначається особливою функцією флюктуаційних змін саме поблизу цієї точки, тому трансформації, що відбуваються в рідкій фазі на межі рідина-кристал, визначають напрямок процесів структуроутворення.

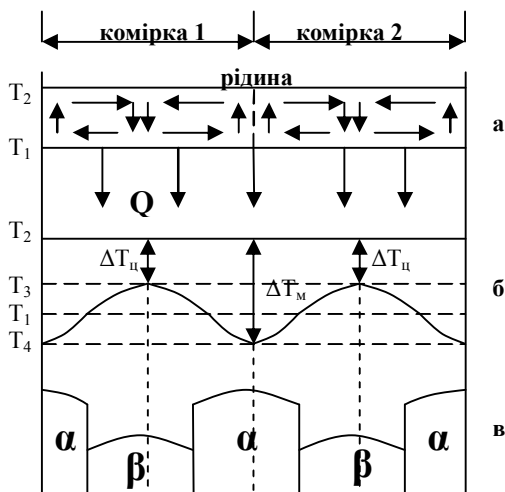


Рис. 1. Модель виникнення конвекційних комірок за умов охолодження на межі рідина-кристал за умов двофазної кристалізації: а – конвекційні комірки на межі рідина-кристал; б – ступінь переохолодження центру та на межі комірок

Встановлено, що внаслідок конвекційних процесів за значно нерівноважних умов перетворень у прошарку відбувається кінетичний фазовий перехід і розвиваються трансформації, зміст яких полягає в спонтанному виникненні дисипативних структур та специфічної будови рідини. На рис. 1 надана модель будови приповерхневого прошарку рідини за умов тепловідведення крізь тверду фазу за нерівноважних умов фазового переходу, відповідно до якої в рідкому прошарку встановлюється стійкий режим коміркової будови у вигляді шестикутних конвекційних

комірок. Одночасно в тонкому шарі розплаву виникають теплові потоки (рис. 1.а), внаслідок чого перед фронтом кристалізації в розплаві формуються мікрозони з різною температурою, що визначається спрямуванням. У тих мікрозонах, де тепловий потік буде спрямовано від рідкої матричної фази, яка має високу температуру T_2 , до холодної твердої фази з T_1 , температура T_3 буде підвищеною. А в тих мікроділянках, де тепловий потік буде спрямовано від твердої фази до рідкої, температура T_4 буде значно нижчою. Таким чином, в тонкому рідкому прошарку перед фронтом кристалізації виникають значно переохоложені мікрозони (рис. 1,б), де і стимулюються кристалізаційні процеси. У роботі запропонована модель виникнення конвекційних комірок на межі кристал-рідина за умов двофазної кристалізації, відповідно до якої на межі комірок виникає значно більше переохолодження $\Delta T_m = T_2 - T_4$, ніж в центрі комірки $\Delta T_c = T_2 - T_3$, внаслідок чого саме тут і створюються умови для початку кристалізаційних процесів (рис. 1,в). Наявність коміркової будови рідини спричиняє нерівномірність температурного переохолодження за фронтом кристалізації, яка має хвильовий характер (рис. 1,б).

Отже, існує критичне переохолодження $\Delta T_{кр}$, яке і є точкою біфуркації у разі стимулювання процесів атомної дисипації у рідкій фазі (рис. 2). У випадку, коли досягнуте переохолодження є меншим за критичне $\Delta T < \Delta T_{кр}$, рідина знаходиться в спокої, а перенесення тепла відбувається шляхом звичайної теплопередачі. Але у разі значного зростання швидкості охолодження, коли $\Delta T > \Delta T_{кр}$, різке відведення тепла від нижньої частини призводить до того, що нагріта рідина спрямовується в напрямку відведення тепла, а охолоджена рухається в протилежному напрямку. Таким чином, якщо переохолодження вище критичного, тобто $\Delta T > \Delta T_{кр}$, стан нерухомої теплопровідної рідини стає нестійким (пунктирна лінія), бо у випадку значного переохолодження рідина, яка знаходиться в спокої, вже не може забезпечити перенесення кількості теплоти, що зростає, а отже, встановлюється новий конвекційний режим. Таким чином, відбувається кінетичний фазовий перехід в нерівноважній системі, умови якого описує точка біфуркації А. У випадку переходу від докритичного до надкритичного режиму спонтанно змінюється симетрія системи, що є аналогічним до термодинамічних фазових переходів.

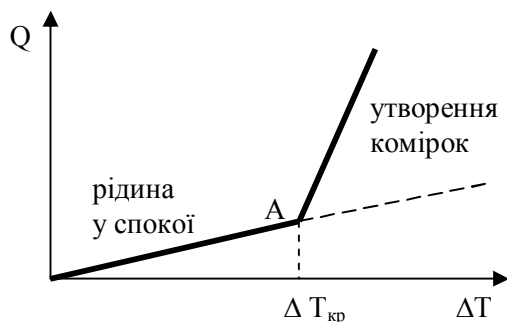


Рис. 2. Критичне переохолодження для утворення коміркової будови

У цьому випадку настає стійкий режим у вигляді стільникових конвекційних комірок, аналогічних до комірок Бенара. Ця дисипативна коміркова будова прошарку підтримується в динаміці за рахунок безперервного потоку тепла крізь систему. Згідно з кластерною природою рідини, можна вирахувати, що в тонкому прошарку, який розглядається, флюктуаційні процеси спрямовано самоорганізуються. Внаслідок цього фактично відбувається впорядкування кластерів.

Таким чином, на відміну від рівноважних умов кристалізаційних процесів, коли велике значення має концентраційне переохолодження, за нерівноважних умов першочергове значення має температурне переохолодження, що виникає в тонкому прошарку на межі рідина-кристал. Запропонована модель дає можливість внести пояснення щодо утворення коміркового фронту кристалізації. Необхідно зауважити, що результати експериментів повністю підтверджують висновки теорії щодо існування в розплаві поблизу фронту кристалізації шару, збагаченого на домішку, а також висновки теорії щодо кількісних характеристик цього шару.

Внаслідок існування конвекції в приповерхневому прошарку через різницю температур T_2 і T_1 кінетична енергія атомів рідини на межі з кристалом дещо більша, ніж у атомів рідини на віддаленні від кристала. Крім того, у атомів кристала й прилеглої рідини різні ентропії та енергії взаємодії. Шар рідини з підвищеною кінетичною енергією поступово переходить у рідину з рівноважною температурою T_0 , так само змінюється і ентропія.

Ентропія рідини на межі з кристалом знизена, як порівняти з її основною масою. Дійсно, умова, коли хімічний потенціал рідкої фази на віддаленні від межі кристал-рідина $\mu_r(T_0)$ більше, ніж хімічний потенціал на межі кристал-рідина $\mu_r(T_2)$: якщо $T_2 > T_0$,

$\mu_r(T_0) > \mu_r(T_2)$, це призводить до нерівності: $E_r - T_0 S_0 > E_r - T_2 S_2$, де E_r – внутрішня енергія, S_0 – ентропія рідкої фази, S_2 – ентропія на межі кристал-рідина. Якщо прийняти, що внутрішня енергія E та ентропія S не залежать від температури, то $S_2 < S_0 T_0 / T_2$. Ця умова свідчить про те, що на межі розподілу під дією сил міжатомної взаємодії кристала рух атомів стає більш впорядкованим. Цей ступінь впорядкування зростає за рахунок появи деякої частини атомів, які беруть участь в процесі обміну між рідкою і твердою фазами та знаходяться в проміжній стадії впорядкування між атомами рідкої і твердої фаз. Під дією кінетичних параметрів, наприклад за умов великої швидкості охолодження, у цьому шарі відбувається спонтанний відтік ентропії. Цей процес стимулює виникнення дисипативних структур у рідкій фазі.

Таким чином, парний ріст кристалів (незалежно від його механізмів) передбачає розвиток кооперативних процесів атомної самоорганізації на передкристалізаційному етапі. У цьому випадку перед кожним кристалом, що збільшується, формується тонкий прошарок рідини зі специфічною будовою. Встановлено, що внаслідок конвекційних процесів в цьому прошарку відбувається кінетичний фазовий перехід і розвиваються синергетичні трансформації, зміст яких полягає в спонтанному виникненні специфічної будови рідини.

Виникнення дисипативних структур у рідкому прошарку може спричиняти значні зміни і в кристалізаційних процесах. Певною мірою це стосується сплавів неевтектичного складу, коли за умов значних відхилень від рівноважності можуть різко змінюватись механізми кристалізації. У таких сплавах теж можуть відбуватись процеси, аналогічні до описаних та наведених на рис. 2. У випадку, коли досягнуте переохолодження менше за критичне, тобто $\Delta T < \Delta T_{кр}$, кристалізація відбувається у два етапи: спочатку виникають надлишкові кристали відповідної фази за діаграмою стану, а потім відбувається двофазна евтектична кристалізація. У випадку, коли переохолодженні вище за критичне, тобто $\Delta T > \Delta T_{кр}$, напрямок кристалізаційних процесів різко змінюється, а затвердіння відбувається тільки за один етап через виникнення квазіевтектичних структур (рис. 3). Підтвердженням цього є чітка межа між доевтектичною і квазіевтектичною зонами. У першій зоні присутні дендритні кристали твердого розчину на основі алюмінію (рис. 3, а), а

в другій такі кристали відсутні, тоді як квазіевтектика має колоніальну бікристалітну будову зі стільниковою морфологією (рис.3, б).

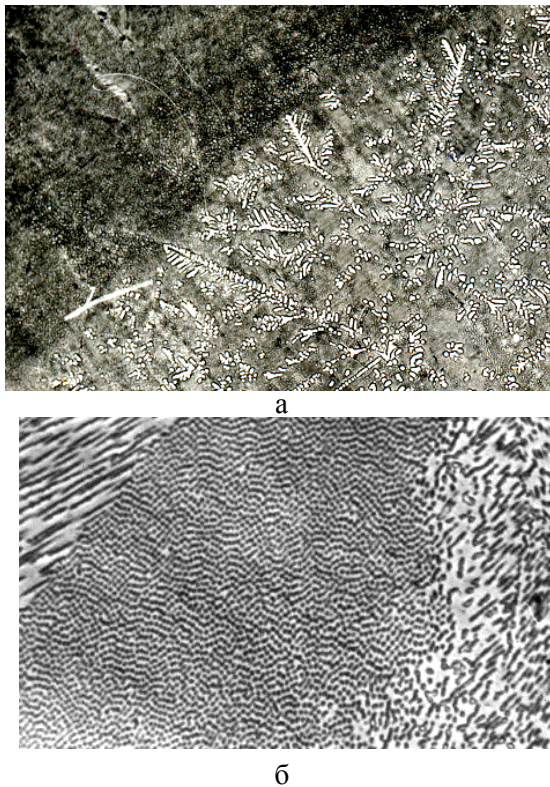


Рисунок 3. Квазіевтектика в сплавах Al-Ge: а – $\times 100$, б – $\times 1000$

Таким чином, квазіевтектичні структури теж належать до дисипативних структур, які можуть знаходитись у сплавах евтектичного типу за умови досягнення певних критичних параметрів, а однією з передумов їх виникнення є комірчана будова рідкого прошарку на межі рідина-кристал. Необхідно зауважити, що виникнення квазіевтектик має суттєвий вплив на властивості сплавів через відсутність надлишкових кристалів в структурі, які можуть пом'якшувати або зміцнювати та окричувати сплав. Крім того, високий ступінь диференціювання колоніальних квазіевтектичних структур робить значний внесок у підвищення властивостей цих природних композиційних матеріалів.

Висновки

У роботі розглянуті основні види дисипативних структур, які можуть виникати в сплавах евтектичного типу за умов значно нерівноважних фазових переходів. Доведено, що внаслідок самоорганізаційних процесів дисипативні структури виникають і в рідкій, і в твердій фазах. У першому випадку це конвекційні комірки в тонкому шарі розпла-

ву на межі рідина-кристал, утворення яких спричиняє, значне температурне переохолодження. У другому це формування колоніальних або дисперсних квазіевтектичних структур, однією з передумов яких є комірчана будова рідкої фази. Важливими є подальші комплексні дослідження особливостей механізмів структуроутворення за нерівноважної кристалізації у сплавах евтектичних систем.

Література

1. Таран-Жовнір Ю. Н. Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. Київ: Наукова думка, 1998. С. 176–197.
2. R. Elliott. Eutectic Solidification Processing. Butterworths and Co.Ltd. 1883. 370 p.
3. Береза О. Ю. Метастабільна квазіевтектична кристалізація сплавів. Вісник Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна. 2008. № 794. Вип. 1 (37). С. 77–80.
4. Салли И. В., Фалькевич Э. С. Управление формой роста кристаллов. Киев: Наукова думка, 1989. 160 с.
5. Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. Киев: Наукова думка, 1994. 254 с.

References

1. Taran-Jovnir Y. N. Modern Material Science of the XXI Century. Kiev: Naukova dumka, 1998. P. 176–197.
2. R. Elliott. Eutectic Solidification Processing. Butterworths and Co.Ltd. 1883. 370 p.
3. Bereza O. Y. Metastable Quasicrystallization of Alloys. Visnyk of Kharkiv National University named after V. N.Karazin. 2008. № 794. V. 1 (37). P. 77–80.
4. Sulli I. V., Falkevich E. S. The control of crystal growth form. Kiev: Naukova dumka, 1989. 160 p.
5. Ovsienko D. E. Crystal nucleation and growth from the melt. Kiev: Naukova dumka, 1994. 254 p.

Береза Олена Юрївна – д.ф.-м.н., проф. кафедри теоретичної механіки, опору матеріалів і матеріалознавства, тел.: +30677514901, e-mail: o.y.bereza@gmail.com,

Дніпровський державний аграрно-економічний університет, вул. Єфремова, 25, м. Дніпро, 49600, Україна.

The emergence of dissipative structures under non-equilibrium crystallization

Abstract. This research is devoted to studying the structure forming phenomena in the systems with eutectic transformations under nonequilibrium conditions. It has been demonstrated that the dissipative structures form in the liquid and solid state under nonequilibrium phase transformation. This work also

considers the matter of driving forces for crystallization processes under nonequilibrium conditions of cooling alloys of eutectic systems. Having analyzed heat processes, the author has proposed a structural model for a thin layer of smelt on the crystal-liquid boundary; and according to this model, convective processes result in occurrence of cellular liquid structures shaped as even hexahedrons. Excessive temperature cooling, which occurs in such cases in the cell centers and on their boundaries, is the driving force for crystallization. These cellars are liquid dissipate structures under nonequilibrium conditions of phase transformations. Such model have been developed for two-phase crystallization. While considering the conditions of coupled crystal growth in different phases it has been demonstrated that quasieutectics are solid dissipate structures which formed in the non-eutectic alloy compositions and which had clear section boundary with main structure. The critical overcooling must be achieved for the formation of both types of structures. It has been shown that concurrent growth of phases and formation of colonial structures are feasible at average cooling rates, only provided at least one of the phases has an atomic-rough surface.

Key words: a dissipate structure, nonequilibrium crystallization, eutectic alloys, liquid-crystal boundary, quasieutectics.

Bereza O. Y. – Doct. Sc. (Phys.-Math.), Prof., Department of Theoretical Mechancscs, Materials Resistance and Materials Science,

tel.: +30677514901, e-mail: o.y.bereza@gmail.com, Dnepr state agrarian and economics university, Efremov st., 25, Dnepr, 49600, Ukraine.

Возникновение диссипативных структур при неравновесной кристаллизации

Аннотация. Проблема влияния неравновесных условий фазовых превращений на процессы и механизмы формирования структуры сплавов является важной и актуальной из-за возникающих значительных изменений их свойств. В работе проанализировано поведение расплава на передерекристаллизационном этапе и при фазовых трансформациях в ходе неравновесной кристаллизации в сплавах эвтектического типа. Показано, что и в расплаве, и в твердом состоянии возникают диссипативные структуры, которые имеют особое строение и влияют на механизмы их формирования и свойства сплавов.

Ключевые слова: диссипативные структуры, неравновесная кристаллизация, эвтектические сплавы, граница жидкость-кристалл, квазиэвтектика.

Бережа Елена Юрьевна – д.ф.-м.н., проф., кафедры теоретической механики, сопротивления материалов и материаловедения,

тел.: +30677514901, e-mail: o.y.bereza@gmail.com, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ефремова, 25, г. Днепр, 49600, Украина.