

Н. В. Карпенко, І. М. Спиридонова

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара***КРИСТАЛІЗАЦІЯ ПОТРІЙНИХ ЕВТЕКТИК
У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ**

На підставі власних досліджень кристалізації трьох-, чотирьох- та п'ятикомпонентних евтектичних сплавів на залізній основі, таких як Fe-P-Mo, Fe-C-Mo, Fe-C-P, Fe-C-B-P, Fe-P-Mo-C, Fe-C-B-P-Mo, які були охолоджені зі швидкостями 10 – 100 К/с, а також з врахуванням результатів досліджень інших авторів, які містять відомості щодо евтектичної кристалізації у багатокомпонентних сплавах, встановлено особливості кристалізації нонваріантних та моноваріантних потрійних евтектик. Показано, що кристалізація потрійних евтектик залежить від об'ємного вмісту фаз, та може відбуватися за чотирма основними механізмами: розділена кристалізація (конгломерат фаз); одночасний сумісний ріст трьох фаз; переривчасте зростання третьої фази при сумісному рості двох інших фаз; розпад рідини на дві подвійні евтектики, що ростуть одночасно. В залежності від механізму кристалізації потрійної евтектики, ведучими можуть бути одна чи дві фази, або бікрystal. Встановлені механізми кристалізації потрійних евтектик діють не тільки для металевих сплавів, але й виконуються при формуванні евтектик у органічних системах та кераміках.

Ключові слова: потрійна евтектика, кристалізація потрійних евтектик, закономірності утворення евтектик, кристалізація у багатокомпонентних сплавах.

На основании собственных исследований кристаллизации трех-, четырех- и пятикомпонентных эвтектических сплавов на железной основе, таких как Fe-P-Mo, Fe-C-Mo, Fe-C-P, Fe-C-B-P, Fe-P-Mo-C, Fe-C-B-P-Mo, скорость охлаждения которых составляла 10 – 100 К/с, а также с учетом результатов исследований других авторов, которые содержат сведения по эвтектической кристаллизации в многокомпонентных сплавах, установлены особенности кристаллизации нонвариантных и моновариантных тройных эвтектик. Показано, что кристаллизация тройных эвтектик зависит от объемного содержания фаз, и может происходить по четырем основным механизмам: раздельная кристаллизация (конгломерат фаз); одновременный совместный рост трех фаз; прерывистый рост третьей фазы при совместном росте двух других фаз; распад жидкости на две двойные эвтектики, которые растут одновременно. В зависимости от механизма кристаллизации тройной эвтектики, ведущими могут быть одна или две фазы, или бикристал. Установлены механизмы кристаллизации тройных эвтектик, которые справедливы не только для металлических сплавов, но и выполняются при росте эвтектики в органических системах и в керамике.

Ключевые слова: тройная эвтектика, кристаллизация тройной эвтектики, закономерности образования эвтектик, кристаллизация в многокомпонентных сплавах.

Based on own studies of crystallization of three-, four- and five-eutectic alloys on iron base, such as Fe-P-Mo, Fe-C-Mo, Fe-C-P, Fe-C-B-P, Fe-P-Mo-C, Fe-C-B-P-Mo, the cooling rate which was 10 – 100 K / s, as well as the results of studies by other authors, which contain information on the eutectic crystallization in multicomponent alloys, the peculiarities of the crystallization of nonvariant and univariant ternary eutectic. The main mechanisms of ternary eutectics crystallization have been suggested as follows: divorced crystallization; simultaneous cooperative three-phase growth; ternary eutectics growth as binary eutectics with the third phase inclusions; and liquid separation into two binary eutectics that grow simultaneously. Depending on the mechanism of crystallization of the ternary eutectic, lead may be one or two phases, or bикristal. Established mechanisms of crystallization of the ternary eutectic, which are valid not only for metallic alloys, but also hold for eutectic growth in organic systems, and in ceramics.

Key words: ternary eutectics, formation peculiarities, ternary eutectic crystallization, of the formation of eutectics.

Вступ

Кристалізація промислових сплавів у багатьох випадках є евтектичною, тобто у цих сплавах, окрім виділення первинних фаз, спостерігається утворення по-

двійних та багатокомпонентних евтектик. Якщо на проблему подивитися з іншого боку, то тільки за умов евтектичної кристалізації існують технологічні умови для створення нових перспективних матеріалів таких, як природні композити.

Зріст евтектичної колонії починається з утворення зародкового кристалу однієї з фаз, від якого і йде подальша евтектична кристалізація. Основною ознакою двофазного евтектичного перетворення є практично одночасне утворення двох твердих фаз, що припускає кооперацію фаз при твердненні. При цьому можливі два механізми евтектичної кристалізації, які показують ступінь кооперативності партнерів фазового перетворення [1]:

– механізм окремого зросту фаз, при якому утворюються конгломератні структури;

– механізм парного росту фаз, при якому формуються колоніальні структури.

У будь-якій системі сплавів, незважаючи на ступінь їх евтектичності, зародження колонії, якщо існує сумісний зріст фаз, ініціюється ведучою фазою даної системи. За умов спряженого росту фаз, у переважній більшості випадків, спостерігається збіг базової та ведучої фаз. Залежно від місця, яке займає при цьому ведуча фаза, розрізняють скелетні та коміркові подвійні евтектики [1–3]. Однак, щодо відомостей про кристалізацію потрійних евтектик, то ця інформація розпилена по різним джерелам, та іноді є суперечливою. Тому, в даній роботі була зроблена спроба проаналізувати механізми кристалізації потрійних евтектик.

Матеріали і методика досліджень

Описання процесу утворення евтектики через градієнт швидкості здається більш зручним за рахунок того, що постійно змінюється не тільки значення швидкості росту будь-якої фази, але й її напрямом. Для подвійної евтектики кооперативний ріст може відбуватися за таких умов:

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta x} = \frac{\Delta v_2}{\Delta x} \quad (1)$$

або

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta x} > \frac{\Delta v_2}{\Delta x}, \quad (2)$$

де Δv – приріст швидкості, Δx – зміна координати.

У першому випадку (1), на протязі всього часу формування колонії змінюється швидкість кристалізації ведучої фази, яка тягне за собою зміну швидкості росту ведомої фази, але ця зміна відбувається таким чином, що градієнт швидкостей фаз залишається однаковим. При цьому формується евтектична колонія зі сталою їх диференцировкою. Зі зменшенням об'єму рідини примісні атоми гальмують утворення фаз евтектики, тому починає виконуватися умова, описана (2).

У процесі росту потрійної евтектики можуть бути реалізовані вищевказані умови, але вони не описують усі випадки багатофазної кристалізації. Розглянемо можливі умови для кооперативного росту трьох фаз:

а) градієнт швидкості всіх фаз однаковий, що означає утворення «рівномірних» структур, які складаються, наприклад, з пластин або стрижнів, та мають сталу диференцировку

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta x} = \frac{\Delta v_2}{\Delta x} = \frac{\Delta v_3}{\Delta x}. \quad (3)$$

б) ведуча фаза швидше за інші дві фази проростає у рідину, та допомагає їх росту, але відстань між ведучою та ведомими фазами поступово збільшується, що приводить до порушення порядку росту фаз:

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta x} > \frac{\Delta v_2}{\Delta x} > \frac{\Delta v_3}{\Delta x}, \quad (4)$$

де $\Delta v_{13} = \Delta v_1 - \Delta v_3$ та $\Delta v_{23} = \Delta v_2 - \Delta v_3$, тобто

в) ще один випадок сумісного росту потрійної евтектики може бути реалізованим у тому разі, коли дві фази між собою не є спряженими. Наприклад, кооперативний ріст спостерігається між фазами 1–3 та 2–3, а фази 1–2 ростуть розділено одна від одної, та взаємодіють лише через фазу 3:

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta x} = \frac{\Delta v_2}{\Delta x} > \frac{\Delta v_3}{\Delta x}, \quad (5)$$

де $\Delta v_{13} = \Delta v_{23} = \Delta v_{1(2)} - \Delta v_3$.

Окрім цього, слід приділити увагу об'ємному співвідношенню фаз, приймаючих участь при евтектичному розпаді рідини.

Спираючись на вищезазначене, був проведений аналіз потрійних евтектик, отриманих у сплавах на залізній основі Fe–P–Mo, Fe–C–Mo, Fe–C–P, Fe–C–B–P, Fe–P–Mo–C, Fe–C–B–P–Mo, а також аналіз потрійних евтектик, отриманих іншими авторами, у сплавах: Nb–Al–Ni [4], Al–Cu–Ag [5], органічних [6;7], Al–Zr–O–X (X – лантаніди) [8 + результати досліджень цих систем, надані д.х.н. Лакизою С.Н.] та інші.

Механізми кристалізації потрійних евтектик

Розглянемо різні випадки кристалізації потрійних евтектик:

За умови рівності об'ємів фаз в евтектиці $V_1 \approx V_2 \approx V_3$ та рівності градієнтів швидкості росту окремих фаз, згідно з формулою 3, може бути реалізований механізм кристалізації, описаний схемою, яка наведена на рис. 1, а. Структура потрійної евтектики, отриманої у органічному сплаві 34SCN–44DC–19NPG–3AMPD [6], підтверджує можливість існування саме такого механізму.

Якщо об'єм однієї з фазових складових потрійної евтектики набагато більше, ніж двох інших: $V_1 \gg (V_2 \text{ та } V_3)$, то механізм кристалізації такої евтектики можна уявити за схемою, наведеною на рис. 1, б. У даному випадку фаза, яка має велику об'ємну частину, може виступати матрицею, в якій вкраплені дві інші фази. Як приклад, можна привести потрійну евтектику, яка кристалізується в органічній системі amino–methyl–propanediol–(D)camphor–neopentylglycol [7].

Якщо об'єм однієї з фазових складових евтектики приблизно дорівнює об'єму двох інших фаз: $V_1 \approx V_2 + V_3$, та виконується умова, описана формулою 5, то структура потрійної евтектики може мати вигляд безперервних стрижнів однієї фази, утворюючих арматуру потрійної евтектики, та подвійної евтектики з двох інших фаз, яка заповнює проміжок між стрижнями першої фази. Механізм кристалізації потрійної евтектики такого виду можна уявити за схемою, наведеною на рис. 1, в. Евтектики Fe+Mo₂C+(Fe,Mo)₃C, Al₂O₃+F-ZrO₂+SmAlO₃ та α-Al+Ag₂Al+Al₂Cu [5] кристалізується саме за цим механізмом.

Якщо об'єм третьої фази менше за об'єм перших двох: $V_1 + V_2 \gg V_3$, та виконується умова, описана формулами 4 або 5, то можна спостерігати кристалізацію однієї з фаз у вигляді включень у подвійну евтектику, утворену двома іншими фазами. Схема даного механізму кристалізації потрійної евтектики наведена на рис. 1, г. Прикладами потрійних евтектик, які кристалізується за цим механізмом, є евтектики Fe+Fe₃Mo₅+MoP у сплаві Fe – 22 % Мо – 6 % P та евтектика Nb₂Al+AlNbNi+Al₃Nb у системі Nb–Al–Ni [4].

Якщо кристалізується моноваріантна потрійна евтектика, то вона може утворюватися через розпад евтектичної рідини на дві подвійні евтектики, що ростуть кооперативно. Наприклад, евтектика Fe+(Fe,Mo)₃P+MoP у сплаві Fe – 9 % Мо – 9 % P – C має складну мікробудову з елементами секторального росту. Але фази (Fe,Mo)₃P та MoP при кристалізації конкурують між собою, тому спостерігається парний ріст двох подвійних евтектик [9]. У даному випадку одна й та сама фаза присутня в двох евтектиках. Механізм утворення потрійної евтектики залежить від об'ємної частини кожної подвійної евтектики при кристалізації. Якщо по-

двійні евтектики, що ростуть парно, займають майже однаковий об'єм у сплаві $V_1+V_3 \approx V_2+V_3$, то механізм її кристалізації можна уявити у вигляді схеми, яку наведено на рис. 1, д. Існування цього механізму було підтверджено й іншими авторами. За цим механізмом кристалізується також евтектика $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}+\text{F}-\text{ZrO}_2+\text{ErAlO}_3$ у сплаві $\text{Al}-\text{Zr}-\text{O}-\text{Er}$ [8]. У випадку, коли ведуть кристалізацію подвійних евтектик різні фази, можна сказати, що кристалізацію потрійної евтектики, яка складається з цих подвійних евтектик, буде вести та подвійна евтектика, яка випереджає при рості іншу. Тобто фаза, яка є ведучою у подвійній евтектиці, яка лідирує, є ведучою фазою потрійної евтектики такого виду. Але ймовірність того, що одна фаза у одній евтектиці веде кристалізацію, а в другій є відомою близька до нуля (з поглядів на морфологію фаз).

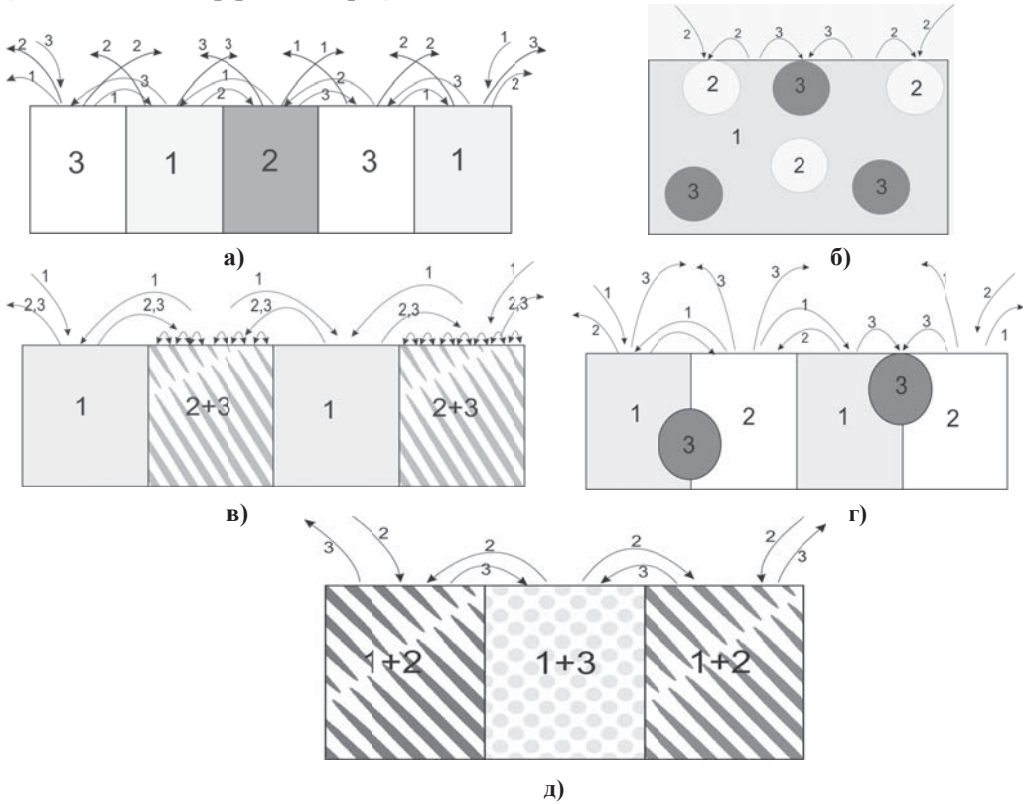


Рис. 1. Схеми механізмів утворення потрійних евтектик

Так само, як і подвійна евтектика, потрійна евтектика може зростати окремими фазами у тому разі, коли немає спорідненості фаз. Д.х.н. С.Н. Лакиза спостерігав евтектику $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+\text{LaAlO}_3+\text{La}_2\text{O}_3$, яка кристалізується у вигляді грубого конгломерату в системі $\text{Al}-\text{Zr}-\text{O}-\text{La}$. Так як цей вид кристалізації не є кооперативним, то казати про ведучу фазу безглуздо.

Таким чином, для прогнозування структури, а саме й властивостей потрійної евтектики, яка утворюється у різних сплавах, необхідно враховувати:

- об'ємний вміст фаз, які входять до складу евтектики (співвідношення об'ємів);
- відомості щодо температури плавлення окремих фаз, їх кристалічних решіток та форми росту, типу зв'язку, міжфазних енергій та інших чинників (для прогнозування ведучої фази).

Бібліографічні посилання

1. Таран Ю.Н. Структура евтектических сплавов / Ю.Н. Таран, В.И. Мазур. – М., 1978. – 311с.

2. **Сомов А. И.** Эвтектические композиции / А.И. Сомов, М.А. Тихоновский. – М., 1975. – 304 с.
3. **Спиридонова И. М.** О различных механизмах формирования эвтектических покрытий. / И.М. Спиридонова, Е.Ю. Береза // International conference “Science for materials in the frontier of centuries: advantages and challenges”, Kiev, Ukraine. – 2005. – V. 1. – P. 273-274.
4. **Triveño C.** Influence of the growth rate on the microstructure of a Nb–Al–Ni ternary eutectic C / T. Rios, S. Milenkovic, S. Gama, R. Caram // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 237–239. – P. 90–94.
5. **De Wilde J.** Unconstrained growth along a ternary eutectic solidification path in Al–Cu–Ag: preparation of a MAXUS sounding rocket experiment // Materials Science and Engineering. – 2005. – V. 413–414. – P. 514–520.
6. **Witusiewicz V.T.** Phase equilibria and eutectic growth in quaternary organic alloys amino–methyl–propanediol–(D)camphor–neopentylglycol–succinonitrile (AMPD–DC–NPG–SCN) / V.T. Witusiewicz, L. Sturz, U. Hecht, S. Rex. // Journal of Crystal Growth. – 2006 – V. 297. – P. 117–132.
7. **Witusiewicz V.T.** Phase equilibria and eutectic growth in ternary organic system amino–methyl–propanediol–(D)camphor–neopentylglycol. / V.T. Witusiewicz, U. Hecht, L. Sturz, S. Rex // Journal of Crystal Growth 286 (2006) 137–145.
8. **Lakiza S.M.** Phase diagram of the Al_2O_3 – ZrO_2 – Er_2O_3 system. / S.M. Lakiza, L.M. Lopato // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – P. 2389–2397.
9. **Спиридонова И.М.** Многофазная эвтектическая кристаллизация в трехкомпонентных сплавах. / И.М. Спиридонова, Н.В. Карпенко // Теория и практика металлургии. Спец. выпуск Eutectica VII/ Conference Proceeding International Conference. – Днепропетровск, 2006. – Вып. 53-54.– №4-5. – С. 62-65.

Надійшла до редколегії 10.07.12.