

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'296:532.785

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ ДИССИПАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ
В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОГО РОСТА
КРИСТАЛЛА MgB_2 ИЗ РАСПЛАВА

© 2023 г. В. О. Есин*

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: yesin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 07.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Рассмотрено взаимодействие компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора при получении сверхпроводящего соединения MgB_2 в работах, использующих стандартную технологию синтеза и технологию горячего газостатического прессования. В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние диффузии компонентов в области межфазной границы в процессе роста кристалла на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении. Проведен анализ условий и механизма формирования “слоистой” структуры, возникающей при кристаллизации MgB_2 из расплава магния в системе (Mg–B).

Ключевые слова: спрессованные порошки, высокотемпературный отжиг, реакционная диффузия, синтез MgB_2 , диссипативные структуры

DOI: 10.31857/S001532302360140X, EDN: SMYIPG

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение элементов самоорганизации (так называемых диссипативных структур) в открытых неравновесных нелинейных системах обусловлено необходимостью достижения максимальной скорости понижения термодинамического потенциала системы – максимальной скорости процессов диссипации энергии и перехода системы в равновесное состояние. По мере изучения неравновесных нелинейных систем выдвигались различные принципы, определяющие поведение этих систем. Одним из таких принципов является, например, принцип максимальной скорости необратимых процессов, предложенный Шахпороновым, который может быть сформулирован так: “В макроскопической неравновесной системе самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые при заданных внешних условиях приводят систему к термодинамическому равновесию наиболее быстро” [1].

Образование различных структур твердой фазы при кристаллизации, таких как ячеистая, дендритная, фрактальная или сферолитная, фактически также может быть отнесено к процессу самоорганизации в неравновесной системе. При этом морфология образующихся диссипативных структур (их форма и размеры) является достаточно информативной характеристикой, отража-

ющей условия процесса фазового превращения, при которых происходит их формирование.

Настоящая работа посвящена анализу условий и механизма формирования “слоистых” диссипативных структур, возникающих в процессе взаимодействия компонент при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 , реализованных в работах [2, 3].

Можно выделить два типа технологий синтеза, которые использовались в этих работах для получения соединения MgB_2 . Это так называемая стандартная технология синтеза и технология горячего газостатического прессования. Диссипативные структуры, образующиеся в процессе синтеза соединения MgB_2 в этих технологиях, имеют существенно различную морфологию. При использовании стандартной технологии синтеза соединения образуется “слоистая” структура, в то время как при технологии горячего газостатического прессования в процессе синтеза соединения формируется “дендритоподобная” структура. При этом масштабы этих структур различаются в ~7–10 раз.

Образование и рост кристаллов MgB_2 в этих технологиях синтеза происходит в процессе диффузионного растворения бора в расплаве магния (при реакционной диффузии компонентов в про-

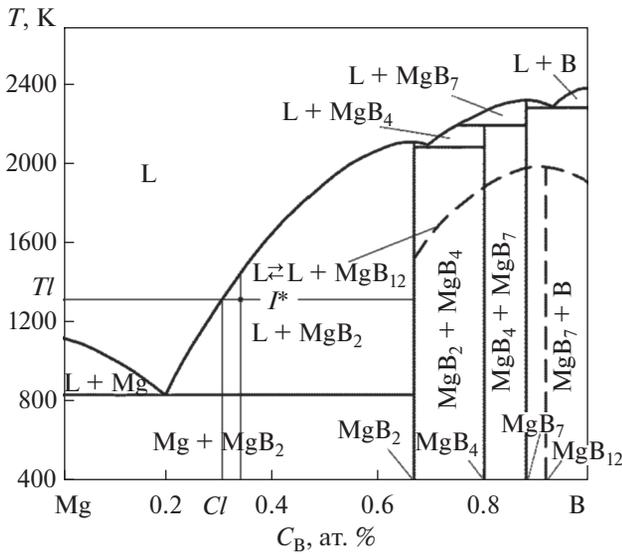


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mg–B [4].

цессе отжига спрессованных порошков Mg и B при температурах 800–1000°C, существенно превышающих температуру плавления магния $T_m \sim 650^\circ\text{C}$ и последующей их кристаллизации при достижении расплавом состава C_B , соответствующего ликвидусу диаграммы состояния системы Mg–B при температуре синтеза T_I (рис. 1) [4, 5].

Для анализа условий и механизма формирования “дендритоподобных” и “слоистых” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния (раствора бора в магнии), можно использовать существующие в настоящее время представления об основных закономерностях образования и роста кристаллов в процессе затвердевания металлических расплавов [6, 7]. В ком-

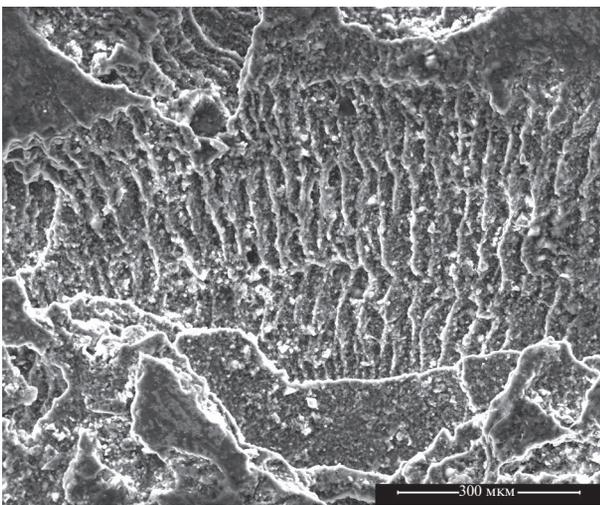


Рис. 2. Слоистая структура в системе Mg–B [2].

пьютерной модели (KM) роста кристалла в бинарной системе можно подробно исследовать условия образования и морфологию диссипативных структур, возникающих в процессе кристаллизации соединения MgB_2 из расплава магния.

Целью настоящей работы было проведение методом KM-анализа условий и механизма формирования “слоистых” диссипативных структур, выявленных в массивных кристаллах соединения MgB_2 синтезированных при высокотемпературном отжиге в системе Mg–B.

На рис. 2 приведено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [2]. Протяженность области слоистой структуры в соединении MgB_2 , изображенной на рисунке, составляет ~ 0.78 мм, а среднее значение ее элемента равно ~ 0.03 мм.

Слоистая структура фактически является начальной стадией (начальной формой) развития ячеистой диссипативной структуры (рис. 3). Ее развитие обусловлено возникновением морфологической неустойчивости гладкой формы межфазной поверхности при концентрационном переохлаждении расплава.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ “СЛОИСТОЙ” СТРУКТУРЫ

При росте изотропной твердой фазы первоначально гладкая поверхность фронта кристаллизации при достижении определенных условий становится неустойчивой. На ней возникает волновое возмущение (образуются выступы) с периодом, соответствующим минимальной длине волны λ_p , вызывающей развитие морфологической неустойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации

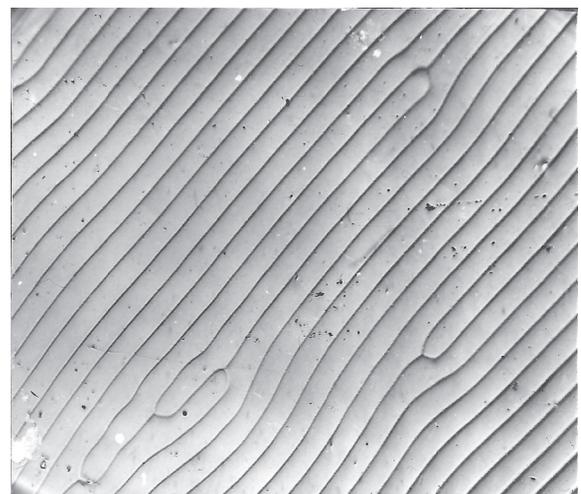


Рис. 3. Слоистая структура, выявленная на поверхности фронта кристаллизации $\beta\text{-Sn}$, при декантации расплава [8].

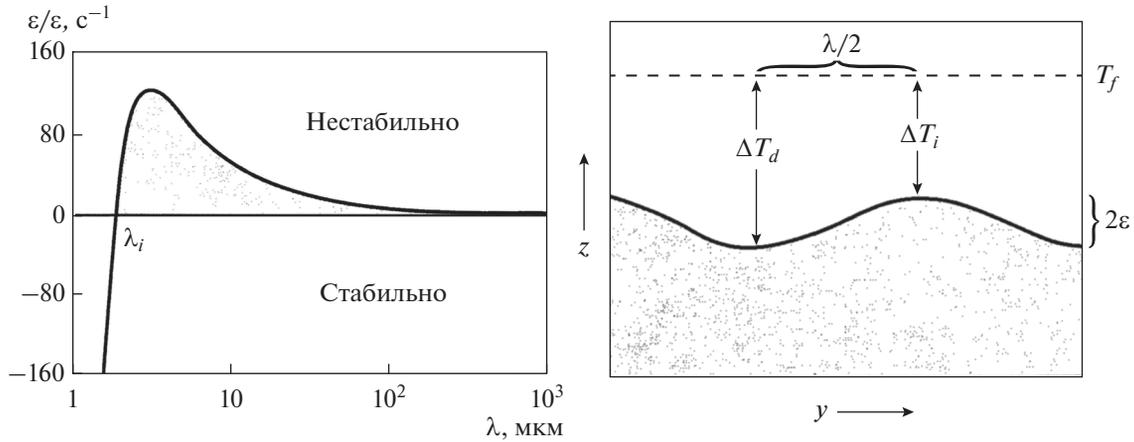


Рис. 4. Длина волны морфологической неустойчивости λ_i межфазной границы кристалла с расплавом: а – $\dot{\epsilon}/\epsilon$ (c^{-1}) – скорость развития амплитуды возмущения ϵ межфазной поверхности кристалла при концентрационном переохлаждении расплава; б – начальная форма возмущенной поверхности. T_f – температура плавления сплава; ΔT_d – переохлаждение в области дна и ΔT_i – вершины рельефа поверхности межфазной границы кристалла.

[6, 7] (рис. 4). Форма возмущенной поверхности может быть описана простой синусоидальной функцией: $z = \epsilon \sin(\omega y)$, где ϵ – амплитуда, $\omega = 2\pi/\lambda$ – волновое число.

Компьютерное моделирование образования диссипативных структур при кристаллизации бинарной системы проведено в КМ, основанной на методе конечных разностей. Двумерная конечно-разностная сетка делит систему на ячейки. Каждая ячейка характеризуется объемной долей твердой фазы g_s [9]: $g_{s,ij} = 1$ в ячейке (i, j) , занятой твердой фазой; $g_{s,ij} = 0$ в ячейке, занятой расплавом; $0 < g_{s,ij} < 1$ в двухфазной ячейке. На рис. 5 приведен пример двухфазной ячейки.

Размер системы, для которой приводятся результаты, полученные в работе в процессе вычислений в КМ, составляет 12.5 миллионов элементарных ячеек:

$$N = (X = 2500Y = 5000) = 2500 \times 5000 = 12.5 \times 10^6.$$

Рост твердой фазы идет от слоя $X = 1$ в направлении Y – наибольшего размера системы, и заканчивается на внешней границе системы $Y = 5000$, через которую осуществляется “слив” растворенного в расплаве компонента сплава с коэффициентом распределения $k_0 = \left(\frac{C_S}{C_L}\right) < 1$.

В процессе роста кристалла, после осуществления одного акта роста твердой фазы в пределах одной ячейки, происходит пересчет концентрации растворенного элемента в соседних ячейках ($n = 1, 2, 3, 4$). Увеличение концентрации в этих ячейках элемента, коэффициент распределения которого $k_0 < 1$, происходит путем его диффузии в

эти ячейки. И далее в компьютерной программе, на этом же шаге, осуществляется соответствующий пересчет концентрации растворенного элемента сплава во всех остальных ячейках моделируемой системы (рис. 6).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сильное развитие поверхности межфазной границы кристалла с расплавом происходит при потере устойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации – при морфологическом фазовом переходе в системе, возникающем в условиях появления в ней слоистой диссипативной структуры (рис. 7).

Скорость движения межфазной границы при росте кристалла в моделируемой системе равна (см. расчет, приведенный в конце статьи):

$$V = 1 \times 10^3 \text{ (см/с)},$$

а время общего затвердевания системы равно:

$$\sum \Delta t = \left(\frac{5000 \Delta h \text{ (см)}}{V \text{ (см/с)}} \right) = 5 \text{ (с)}.$$

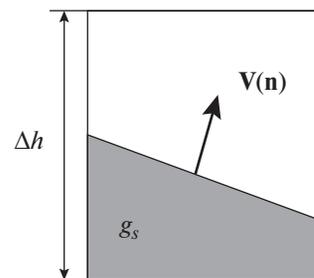


Рис. 5. Двухфазная ячейка.

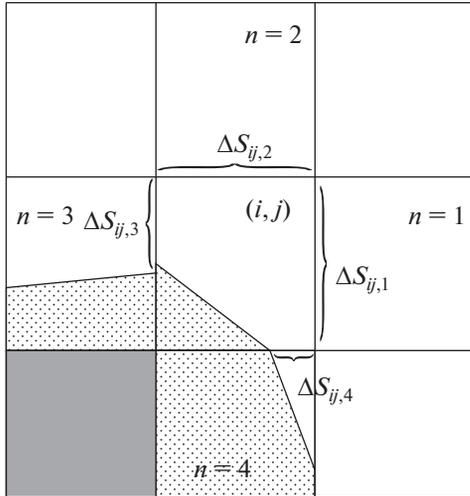


Рис. 6. Ячейка (i, j) и ее окружение. $\Delta S_{ij, n}$ – свободная поверхность ячейки (i, j) на границе с n -й ячейкой.

При этом величина “инкубационного периода” (рис. 7) составляет:

$$\sum \Delta t = \left(\frac{\approx 700 \Delta h (\text{см})}{V (\text{см}/\text{с})} \right) = 0.7 (\text{с}).$$

Проведенное в работе компьютерное моделирование роста кристалла позволило получить слоистую структуру, этапы развития которой в процессе затвердевания расплава показаны на рис. 8.

Степень ликвационной неоднородности (степень химической неоднородности, возникающей при кристаллизации в сплаве) составляет при этом ~ 50 крат (рис. 9), а средний размер элементов слоистой структуры равен $\langle \lambda \rangle = \sim 80$ -ти элементарным ячейкам (рис. 8в).

В общем случае, в условиях развития в системе слоистой диссипативной структуры, в расплаве образуется протяженная двухфазная зона (кристалл–расплав), так что фронт затвердевания в системе становится сильно растянут – от вершины элемента слоистой структуры до дна двухфазной зоны – в соответствии с градиентом температуры, движение которого в моделируемой системе и определяет процесс роста кристалла из расплава (процесс фазового превращения в системе).

Начиная с некоторого момента времени, достигается такое состояние, при котором протяженность двухфазной зоны перестает меняться и приобретает постоянное значение. Ее длина (L) может быть определена из наклона температурного градиента в системе и равна:

$$L = \left(\frac{\Delta T_L}{\text{tg} \varphi} \right) = 1493 (\text{ячейки}),$$

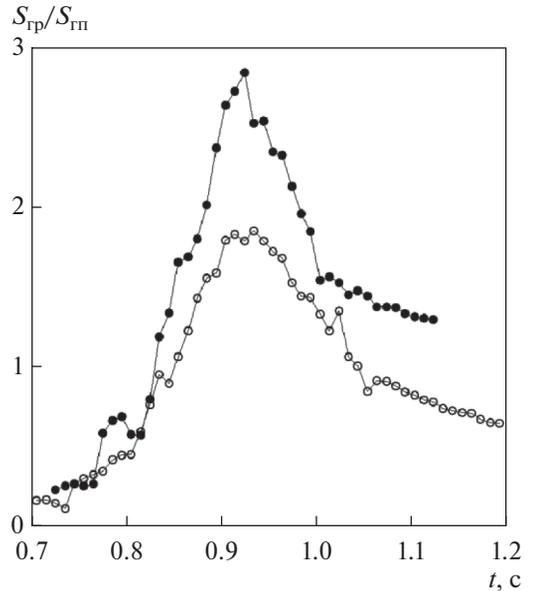


Рис. 7. Развитие поверхности межфазной границы кристалла с расплавом при возникновении и развитии слоистой диссипативной структуры. (●) и (○) – точки, значения которых соответствуют степени развития поверхности межфазной границы (МФГ) для двух скоростей роста кристалла: $V(\bullet) > V(\circ)$. Ось Y – отношение площади развитой поверхности МФГ ($S_{гр}$) к площади гладкой (плоской) поверхности границы ($S_{гп}$). Ось X – время затвердевания расплава (время роста кристалла в компьютерной модели t , с).

здесь (ΔT_L) – различие в температурах ликвидуса на вершине (на острие) элемента слоистой структуры и в области дна двухфазной зоны, которые определяют ее протяженность в поле температурного градиента; а φ – угол наклона, равный $\varphi \approx 4$ угловых градусов, определяющий изменение температуры в направлении роста твердой фазы от начала ($X = 1$), к концу системы $Y = 5000$.

При этом даже у дна двухфазной зоны процесс роста кристалла нельзя считать более равновесным, чем в области вершины элемента слоистой структуры, поскольку общая скорость движения в системе градиента температур достаточно большая ($\sim 1.0 \times 10^3$ [см/с]). Поэтому процесс фазового превращения в моделируемой системе фактически является неравновесным.

В этих условиях, разделение компонентов сплава на межфазной границе кристалла с расплавом также может происходить не равновесно, поскольку полнота разделения компонентов сплава в процессе кристаллизации расплава существенно зависит от скорости движения межфазной границы [10–12].

Влияние неравновесных условий на разделение растворенного вещества на межфазной гра-



Рис. 8. Развитие слоистой структуры в процессе затвердевания расплава: а – начало формирования “возмущений” гладкого рельефа поверхности межфазной границы кристалла с расплавом; б – развитые формы элементов слоистой структуры, образовавшиеся на поверхности фронта кристаллизации; в – общий вид слоистой структуры в системе на стадии роста твердой фазы, близкой к полному затвердеванию расплава. (Стороны прямоугольника X и Y – размеры моделируемой системы.)

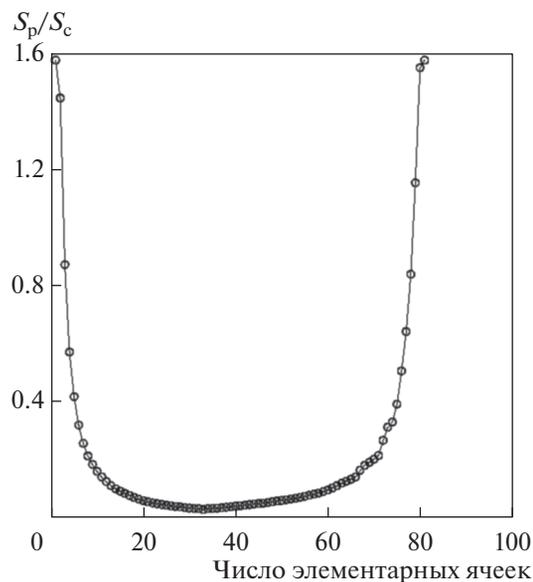


Рис. 9. Отношение рельефа поверхности поперечного сечения “слоистой” структуры к среднему размеру ее элементов $\langle \lambda \rangle$ (S_p/S_c) в компьютерной модели роста кристалла – Ось Y (рис. 8). Ось X – общий размер моделируемого элемента слоистой структуры.

нице описывается следующим выражением для коэффициента распределения k :

$$k(V) = \frac{C_S}{C_L} = \frac{V/V_D + k_e}{V/V_D + 1 - (1 - k_e)C_L},$$

где C_S и C_L – концентрации в твердой фазе и в жидкости на границе соответственно;

$$k_e = k_0/k_0^A,$$

где k_0 и k_0^A – равновесные коэффициенты распределения растворенного вещества и растворителя соответственно; V_D – скорость диффузии:

$$V_D = fva \exp(-E_a/RT) = D/a.$$

Здесь f – геометрический фактор, v – частота атомных колебаний, a – межатомное расстояние, E_a – активационный барьер для диффузии через межфазную границу, D – коэффициент диффузии на границе.

Коэффициент распределения в этом выражении зависит от отношения скорости кристаллизации (V) к скорости диффузии (V_D).

При этом скорость диффузии может быть представлена как отношение коэффициента диффузии через межфазную границу (характеризующее кинетику элементарных процессов перехода через межфазную границу) к межатомному расстоянию.

Для системы Mg–В коэффициент распределения бора (В) в расплаве магния (Mg) равен $k_0 = 0.149$; а из диаграммы состояния системы можно оценить значение равновесного коэффициента распределения растворителя (Mg), который приблизительно равен:

$$k_0^A = \left(\frac{C_S(A)}{C_L(A)} \right) = \frac{\approx 0.668}{\approx 0.333} = 2.006.$$

Отсюда, можно рассчитать величину k_e :

$$k_e = \left(\frac{k_0}{k_0^A} \right) = \left(\frac{0.149}{2.006} \right) = 0.074277.$$

Зная величину k_e , можно определить и значение отношения скорости движения поверхности фронта кристаллизации к скорости диффузионных процессов на ней; $k(V)$ – неравновесный коэффициент распределения растворенного вещества в системе, в условиях движения межфазной границы со скоростью V (в процессе роста кристалла из расплава).

Отношение скорости движения межфазной границы к скорости диффузионных процессов на ней равно:

$$\left(\frac{V}{V_D} \right) = \left(\frac{k(V)[1 - (1 - k_e)C_L] - k_e}{[1 - k(V)]} \right) = 0.617132,$$

$$V = \left(\frac{V_D}{k(V)} \right) = \left(\frac{D/a}{k(V)} \right),$$

$$V = V_D 0.617132.$$

В результате расчетов получаем, что скорость движения межфазной границы при росте кристалла в моделируемой системе равна:

$$V = \left(\frac{D}{a} \right) \times 0.617132 = \left(\frac{\approx 5 \times 10^{-5} [\text{см}^2/\text{с}]}{3.2029 \times 10^{-8} [\text{см}]} \right) \times 0.617132 = 0.961835 \times 10^3 [\text{см}/\text{с}] = 1 \times 10^3 [\text{см}/\text{с}].$$

В этих условиях отношение равновесных коэффициентов распределения растворенного вещества к коэффициенту распределения растворителя, выражающееся коэффициентом распределения k_e , оказывается достаточно малой величиной:

$$k_e = \left(\frac{k_0}{k_0^A} \right) = 0.074277.$$

Таким образом, положение (наклон) линий ликвидуса на диаграмме состояния сплава также будет зависеть от скорости осуществления фазового превращения в моделируемой системе (Mg–В).

Остался еще один интересный момент: анализируя результаты, полученные в работе [2] при

исследовании слоистой структуры, образующейся в соединении MgB_2 , можно определить средний размер элемента этой структуры (рис. 2) и рассчитать абсолютные размеры моделируемой системы.

Зная средний размер элемента слоистой структуры в КМ, который равен $\langle \lambda \rangle = \sim 80$ -ти ячейкам, на которые разбита система, можно вычислить Δh – абсолютные размеры этой ячейки:

$$\Delta h = 3.33(3) \text{ мкм} = 3.33(3) \times 10^{-4} \text{ см}$$

$$\Delta h \times \Delta h = 110^{-7} \text{ см}^2.$$

Откуда получаем, что размер моделируемой системы, содержащей 12.5 миллионов ячеек, равен:

$$X \Delta h = 2500 \Delta h = 0.833325 \text{ см};$$

$$Y \Delta h = 5000 \Delta h = 1.66665 \text{ см};$$

$$X \Delta h \times Y \Delta h = 1.388736 \text{ см}^2.$$

Таким образом, в работе проведено моделирование достаточно большого по размерам участка системы, позволившее достаточно корректно изучить процесс роста и механизм образования слоистой структуры, возникающей при кристаллизации соединения MgB_2 из расплава магния в системе Mg–В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние диффузии компонентов, выделяющихся на межфазной границе в процессе роста кристалла, на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении.

Проведен подробный анализ условий и механизма формирования “слоистой” диссипативной структуры, возникающей при кристаллизации MgB_2 из расплава магния в системе (Mg–В).

Использованная в работе компьютерная модель позволила получить и визуализировать слоистую структуру (приведенную на рис. 8) и исследовать механизм ее образования в соединении MgB_2 .

Результаты работы служат доказательством правильности предложенного в работе [3] “диффузионного” механизма образования MgB_2 .

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № АААА-А18-118020190104-3).

В заключение хочу выразить признательность заведующему Отделом прецизионной металлургии и технологией обработки давлением, докт. техн. наук Михаилу Васильевичу Дегтяреву за внимательное прочтение статьи и сделанные ценные замечания, которые с благодарностью были учтены мною.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. Изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1956. 508 с.
2. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акшенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB_2 // ФММ. 2014. Т. 115. № 2. С. 186–197.
3. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожонов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 859–866.
4. Туркевич В.З., Кулик О.Г., Иценко П.П., Соколов А.Н., Ващенко А.Н. Фазовая диаграмма системы Mg–B при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. 2003. Т. 25. Вып. 1. С. 9–14.
5. Turkevich V.Z., Prikhna T.A., Kozurev A.V. Phase diagram of the Mg–B system at 2 GPa and peculiarities of high-pressure manufacture of MgB_2 -based blocks with high critical currents // High Pressure Research. 2009. V. 29. № 1. P. 87–92.
6. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Trans tech publications LTD. Witzerland. Germany. UK. USA. 1998. 248 p.
7. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы за-твердевания. Москва. Ижевск. 2013. 299 с.
8. Есин В.О. Субструктура и преимущественные на-правления роста металлических кристаллов из расплава / Дисс. канд. физ.-мат. наук. ИФМ АН СССР. Свердловск. 1963. 121 с.
9. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Вдовина И.А. Ком-пьютерное моделирование роста дендритных кри-сталлов. М.: 1991. 29 с. Деп. в ВИНТИ. 03.07.91. № 2915–В91.
10. Aziz M.J., Kaplan T. Continues growth model for alloy solidification // Acta Metall. Mater. 1988. V. 36. P. 2335–2347.
11. Aziz M.J. Non-equilibrium kinetics during rapid solidi-fication // Materials Science and Engineering. 1994. A 178 (1–2). P. 167–170.
12. Tarabaev L., Esin V. Formation of Dissipative Struc-tures during Crystallization Supercooled Melts // Chapter in book “Supercooling”, edited by Peter Wil-son. ISBN 978-953-51-0113-0, 134 p. InTech – Open Access Publisher Rijeka. Croatia. March, 2012. P. 105–122.

Formation a Layered Dissipative Structure in the Process of Directed Growth of an MgB_2 Crystal from a Melt

V. O. Esin*

Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

**e-mail: yesin@imp.uran.ru*

Abstract—The interaction of components during high-temperature annealing of pressed magnesium and boron powders during the production of the superconducting compound MgB_2 is considered in works using standard synthesis technology and hot gas-static pressing technology. In a computer model of crystallization of a binary alloy, the influence of the diffusion of components in the region of the interphase boundary during crystal growth on the morphology of dissipative structures formed during phase transformation was studied. An analysis of the conditions and mechanism of the formation of a “layered” structure that appears during the crystallization of MgB_2 from a magnesium melt in the (Mg–B) system has been carried out.

Keywords: pressed powders, high-temperature annealing, reaction diffusion, MgB_2 synthesis, dissipative structures