

УДК 532.782

## ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ КООПЕРАЦІЇ НА МЕЖІ КРИСТАЛ – РІДИНА ЗА НЕРІВНОВАЖНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

БЕРЕЗА О. Ю.<sup>1\*</sup>, *д. ф.-м. н., проф.*,  
БЕРЕЗА О. В.<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Кафедра фізики та матеріалознавства, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна, тел. +38(067) 751-49-01, e-mail: [ftam@i.ua](mailto:ftam@i.ua)

<sup>2</sup> Кафедра фізики та матеріалознавства, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Єфремова, 25, Дніпро, 49600, Україна

**Анотація. Постановка проблеми.** Проблема особливостей поведінки рідкої фази на межі кристал – рідина за умов нерівноважної кристалізації важлива й актуальна. Сучасні дослідження свідчать про те, що необхідною є побудова моделей з урахуванням особливостей умов переохолодження і процесів дисипації за нерівноважних умов фазових трансформацій. Вивчення ролі температурного переохолодження – ключовий фактор для вибору моделі дисипативних структур. **Наведено структурну модель** рідкого прошарку на межі кристал – рідина за нерівноважних умов твердіння і тепловідведення через тверду фазу. Відповідно до моделі в прошарку виникають дисипативні структури у вигляді конвекційних шестикутних комірок. Різне спрямування теплових потоків у центрі комірок та на межі між ними спричинює виникнення значного температурного переохолодження, яке стало головною рушійною силою кристалізаційних процесів. **Висновки.** Запропонована модель дає пояснення щодо утворення комірчастого фронту кристалізації. Періодичність мікрозон із різним ступенем переохолодження та їх шестикутна форма визначають форму фронту кристалізації, який так само має комірчасту будову.

*Ключові слова:* межа кристал – рідина; структурна модель; температурне переохолодження; дисипативні структури

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КООПЕРАЦИИ НА ГРАНИЦЕ КРИСТАЛЛ – ЖИДКОСТЬ ПРИ НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

БЕРЕЗА О. Ю.<sup>1\*</sup>, *д. ф.-м. н., проф.*,  
БЕРЕЗА О. В.<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Кафедра физики и материаловедения, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина, тел. +38(067) 751-49-01, e-mail: [ftam@i.ua](mailto:ftam@i.ua)

<sup>2</sup> Кафедра физики и материаловедения, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ефремова, 25, Днепр, 49600, Украина

**Аннотация. Постановка проблемы.** Проблема особенностей поведения жидкой фазы на границе кристалл – жидкость в условиях неравновесной кристаллизации является важной и актуальной. Современные исследования свидетельствуют о необходимости построения моделей с учетом особенностей условий переохладения и диссипативных процессов при неравновесных условиях фазовых трансформаций. Изучение роли температурного переохладения является ключевым фактором для выбора модели диссипативных структур. **Представлена структурная модель** жидкой прослойки на границе кристалл – жидкость при неравновесных условиях затвердевания и теплоотвода через твердую фазу. Согласно модели в прослойке возникают диссипативные структуры в виде конвекционных шестигранных ячеек. Разное направление тепловых потоков в центре ячеек и на границе между ними приводит к возникновению значительного температурного переохладения, которое является главной движущей силой кристаллизационных процессов. **Выводы.** Предложенная структурная модель поясняет образование ячеистого фронта кристаллизации. Периодичность микрзон с разной степенью переохладения и их шестиугольная форма определяют ячеистую форму фронта кристаллизации.

*Ключевые слова:* граница кристалл – жидкость; структурная модель; температурное переохладение; диссипативные структуры

## THE FEATURES OF THE PROCESSES OF COOPERATION ON THE CRYSTAL – LIQUID BOUNDARY UNDER TEMPERATURE HYPOThERMIA

BEREZA O.Yu.<sup>1\*</sup>, *Dr. Sc. (Phys.-Math.), Prof.*,

BEREZA O.V.<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> Department of Physics and Material Science, Dnipropetrovsk state agrarian and economics university, Yefremova str., 25, Dnipro, 49600, Ukraine, tel. +38(067) 751-49-01, e-mail: [ftam@i.ua](mailto:ftam@i.ua)

<sup>2</sup> Department of Physics and Material Science, Dnipropetrovsk state agrarian and economics university, Yefremova str., 25, Dnipro, 49600, Ukraine

**Abstract. Formulation of the problem.** The problem of the behavior of the liquid phase on the crystal – liquid boundary under non-equilibrium crystallization is very important. Recent studies indicate the need to build models allowing for the conditions hypothermia and dissipation processes under non-equilibrium phase transformations. Study the role of temperature hypothermia is a key factor for the selection of the model of dissipative structures. **Presented structural model** of liquid layer on the crystal – liquid boundary under non-equilibrium solidification and heat dissipation through the solid phase. The dissipative structures as the convection hexagon cells emerging in the layer according to this model. Different direction of heat flow in the heart cells and the boundaries between them leads to significant temperature hypothermia which is the main mover of the crystallization processes. **Conclusions.** The proposed model explains the formation of the cell front of crystallization. The frequency of microzones with different hypothermia and their hexagon form determine the shape of the crystallization front, which has cell structure.

*Keywords:* crystal – liquid boundary; structural model; temperature hypothermia; dissipative structures

Парний ріст кристалів незалежно від його механізмів передбачає розвиток кооперативних процесів атомної самоорганізації на передкристалізаційному етапі і трансформації, що відбуваються в рідкій фазі на межі рідина – кристал, визначають напрямок процесів структуроутворення. Дослідження будови рідини під час нерівноважних перетворень мають особливе значення для розгляду її тонкого шару, який безпосередньо контактує з твердою фазою, бо підготовчі самоорганізаційні процеси в рідині мають безпосередній вплив на характер і механізми фазових переходів. На думку авторів [1; 2], різниця в експериментально визначених і підрахованих теоретично швидкостях 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 фазових перетворень роль цього фактора значно зростає. Аналіз праць свідчить про те, що, справді, основна увага приділяється дослідженню твердої поверхні межі розділу й дуже мало – рідкій фазі [1; 3–6]. Це пояснюється методичною складністю й неможливістю безпосередньо спостерігати будову такого шару. Саме тому велике значення мають аналітичні дослідження за допомогою модельних експериментів.

Дослідження проблеми парного росту кристалів під час нерівноважних фазових реакцій розпаду потребує аналізу процесів самоорганізації, які проявляються в спонтанному переході системи на новий, більш диференційований і, значить, більш високий рівень впорядкованості або організації, тобто до виникнення в макроскопічних масштабах когерентних дисипативних структур, прикладом яких можуть слугувати так звані комірки Бенара, які виникають в неоднорідно нагрітому горизонтальному шарі рідини.

На відміну від експерименту Бенара, нерівноважні умови в даному випадку створюються через швидке неоднорідне охолодження розплаву за

умов відведення тепла через тверду фазу. В цьому випадку в тонкому приповерхневому шарі на межі кристал – рідина виникає різниця температур (температурне переохолодження):  $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$  (рис. 1 а).

На рисунку 1 наведено модель виникнення конвективних комірок на межі кристал – рідина за умов двофазної кристалізації.

Встановлено, що внаслідок конвекційних процесів за значно нерівноважних умов перетворень у даному прошарку відбувається кінетичний фазовий перехід і розвиваються трансформації, сутність яких проявляється у спонтанному виникненні дисипативних структур та специфічної будови рідини. Відповідно до запропонованої моделі в рідкому прошарку встановлюється стійкий режим комірчастої будови у вигляді шестикутних конвекційних комірок. При цьому в тонкому шарі розплаву виникають теплові потоки (рис. 1 а), внаслідок чого перед фронтом кристалізації в розплаві формуються мікрозони з різною температурою. В тих мікрозонах, де тепловий потік буде спрямований від рідкої матричної фази, яка має високу температуру  $T_2$ , до холодної твердої фази з  $T_1$ , температура  $T_3$  буде підвищеною. У той же час, в тих мікроділянках, де тепловий потік буде спрямований від твердої фази до рідкої, навпаки, 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 статті запропоновано 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 у центрі комірки  $\Delta T_c = T_2 - T_3$ , внаслідок чого саме тут і створюються умови для початку кристалізаційних процесів (рис. 3 в). Наявність комірчастої будови рідини спричиняє нерівномірність температурного переохолодження за

фронтом кристалізації, яка має хвильовий характер (рис. 1 б).

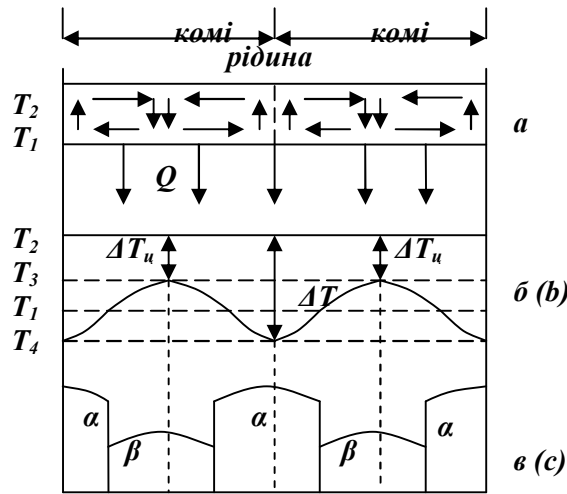


Рис. 1. Модель виникнення конвекційних комірок під час охолодження на межі рідина – кристал за умов двофазної кристалізації: а – конвективні комірки на межі рідина – кристал; б – ступінь переохолодження в центрі та на межі комірок; в – комірчаний фронт двофазної кристалізації / Fig. 1. Model of the emergence of a convection cell with cooling at the boundary of the liquid – crystal under conditions of two-phase solidification and convection cells on the boundary of the liquid – crystal; б – the degree of overcooling in the center and on the cell boundaries; в – carcani front of the two-phase crystallization

Таким чином, на відміну від рівноважних умов кристалізаційних процесів, коли важливу роль відіграє концентраційне переохолодження, за нерівноважних умов першорядне значення має температурне переохолодження, яке виникає в тонкому прошарку на межі рідина – кристал. Запропонована модель дає можливість внести пояснення щодо утворення комірчаного фронту кристалізації. Під час переходу від докритичного до надкритичного режиму спонтанно змінюється симетрія системи, що аналогічно до термодинамічних фазових переходів. У даному випадку настає стійкий режим у вигляді стільникових конвекційних комірок. Така дисипативна комірчана будова прошарку підтримується в динаміці за рахунок безперервного потоку тепла через систему. Маючи на увазі кластерну природу рідини, можна враховувати, що в тонкому прошарку, що розглядається, флюктуаційні процеси спрямовано самоорганізуються. Внаслідок цього фактично відбувається впорядкування кластерів.

Про існування критичних умов, за яких відбувається різкий перехід від плоского до комірчаного фронту кристалізації, повідомляли у своїх працях В. А. Тіллер і Дж. У. Раттер [7; 8], які проводили експерименти щодо впливу домішок на формування комірчаного фронту кристалізації. У першій із зазначених праць ці критичні умови було експериментально визначено для олова з домішками свинцю (рис. 2 а), а в другій – для олова з домішками

срібла (рис. 2 б). Подібні результати отримано і в сплавах Au – Pb [8]. На обох наведених рисунках пряма розділяє дві області. Перша область відповідає умовам утворення під час твердіння комірчаного межі розділу твердої та рідкої фаз, в той час як в умовах області 2 комірки відсутні.

Крім того, В. А. Тіллер [8] показав, що критичний стан, за якого плоский фронт перетворюється на комірчаний, визначається умовою рівності градієнтів істинної температури і температури рівноваги фаз на фронті кристалізації. Зазначена рівність градієнтів зумовлює відсутність концентраційного переохолодження, що повністю узгоджується з умовами кінетичного фазового переходу у запропонованій моделі рідкого прошарку.

Внаслідок існування конвекції в приповерхневому прошарку через різницю температур  $T_2$  і  $T_1$  (рис. 1) кінетична енергія атомів рідини на межі з кристалом дещо більша, ніж у атомів рідини на віддаленні від кристала. Крім того, в 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 знижена порівняно з основною масою рідини. Справді, умова, що хімічний потенціал рідкої фази на віддаленні від межі кристал – рідина  $\mu_p(T_0)$  більший хімічного потенціала на межі кристал – рідина  $\mu_p(T_2)$  за  $T_2 > T_0$ :  $\mu_p(T_0) > \mu_p(T_2)$  викликає нерівність:

$$E_p - T_0 S_0 > E_p - T_2 S_2, \quad (1)$$

де  $E_p$  – 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  $S_2 < S_0 T_0 / T_2$ .

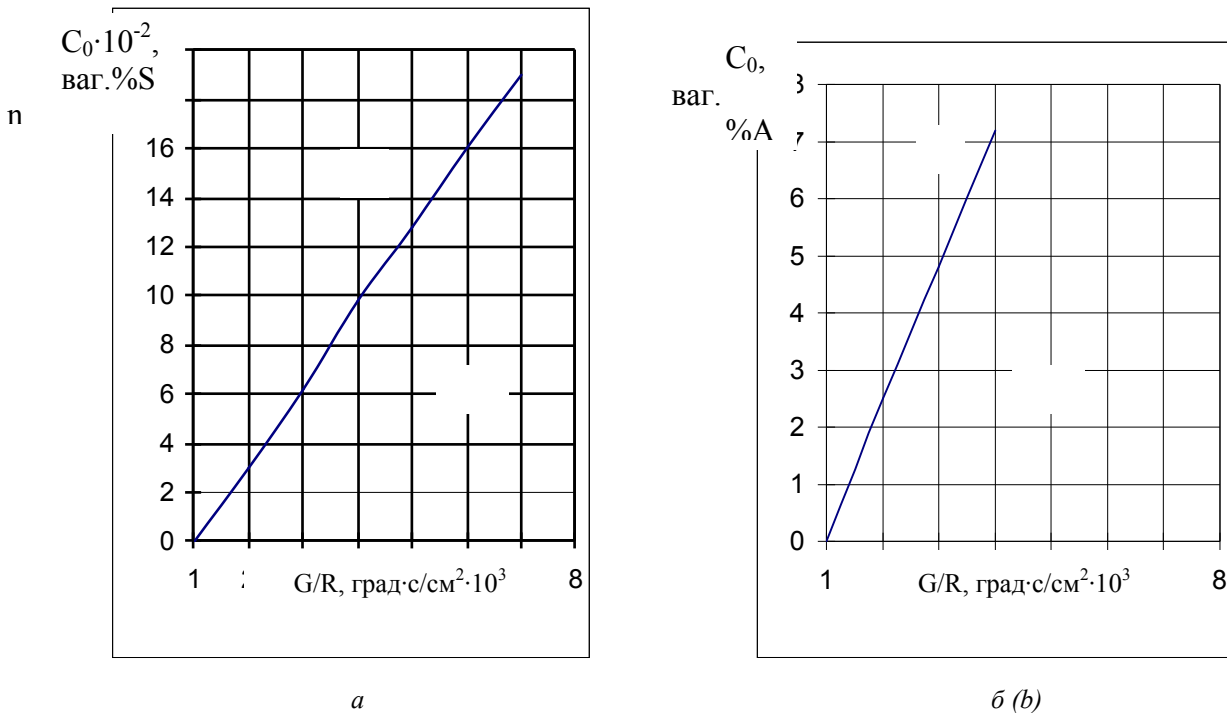


Рис. 2. Критичні умови переходу від плоского до комірного фронту кристалізації в сплавах Sn – Pb (а) і Pb – Ag (б) [8]: область I – комірки є; область II – комірки відсутні / Fig. 2. Critical conditions for the transition from flat to cellular the front of crystallization in the alloys Sn – Pb (a) and Pb – Ag (b) [8]: area and cells there;  
area II – cells do not exist

Умова (1) свідчить про те, що на межі розділу за дії сил міжатомної взаємодії кристала рух атомів стає більш упорядкованим. Цей ступінь упорядкування зростає за рахунок появи деякої частини атомів, які беруть участь у процесі обміну між рідкою і твердою фазами і які перебувають у проміжній стадії впорядкування між атомами рідкої і твердої фаз. За дії кінетичних параметрів (наприклад, за умов великої швидкості охолодження) у цьому шарі відбувається спонтанний відтік ентропії. Цей процес стимулює виникнення дисипативних структур у рідкій фазі.

Парний ріст кристалів незалежно від його механізмів передбачає розвиток кооперативних процесів атомної самоорганізації на передкристалізаційному етапі. При цьому перед кожним зростаючим кристалом формується тонкий прошарок рідини із специфічною будовою. Встановлено, що внаслідок конвекційних процесів у даному прошарку відбувається кінетичний фазовий перехід і розвиваються синергетичні трансформації, сутність яких проявляється у спонтанному виникненні специфічної будови рідини.

### Висновки

Запропоновано модель будови приповерхневого прошарку рідини за умов тепловідведення через тверду фазу за нерівноважних умов фазового переходу під час двофазної кристалізації. Відповідно до даної моделі в рідкому прошарку встановлюється стійкий режим коміркової будови у вигляді шестикутних конвекційних комірок, а флюктуаційні процеси самоорганізації відбуваються в напрямку впорядкування кластерів.

Наявність коміркової будови рідини спричиняє нерівномірність температурного переохолодження за фронтом кристалізації. Таким чином, на відміну від рівноважних умов кристалізаційних процесів, коли важливу роль відіграє концентраційне переохолодження, за нерівноважних умов першорядне значення має температурне переохолодження, яке виникає в тонкому прошарку на межі рідина – кристал і створює передумови коміркового росту кристала.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава : монография / Д. Е. Овсиенко. – Киев : Наукова думка, 1994. – 254 с.
2. Управление формой роста кристаллов : монография / [И. В. Салли, Э. С. Фалькевич]. – Киев : Наукова думка, 1989. – 160 с.
3. Эвтектические композиции : монография / [А. И. Сомов, М. А. Тихоновский]. – Москва : Metallurgiya, 1975. – 304 с.
4. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. – Киев : Наукова думка, 1974. – 239 с.
5. Новиков М. М. Роль концентраційного поля за умов евтектичної кристалізації / М. М. Новиков, І. М. Спиридонова, О. Ю. Береза // Вісник Київського університету. – 2006. – Вип. 2. – С. 456–463.
6. Спиридонова І. М. Особливості міжфазної кооперації при евтектичній кристалізації / І. М. Спиридонова, О. Ю. Береза // Металознавство та обробка металів. – 2007. – № 3 (І ч.). – С. 9–16.
7. Tiller W.A. The effect of Growth Conditions upon the Solidification of a Binary Alloy / W.A. Tiller, J.W. Rutter // Canadian journal of physics. – 1956. – Vol. 34. – P. 96.
8. Тиллер В. А. Сегрегация растворимых примесей при затвердевании слитка / В. А. Тиллер // Жидкие металлы и их затвердевание. – Москва : Metallurgizdat, 1962. – С. 409–434.

## REFERENCES

1. Ovsienko D.E. *Zarozhdenie i rost kristallov iz rasplava* [Crystal nucleation and growth from the melt]. Kyiv : Naukova dumka, 1994, 254 p. (in Russian)
2. Sulli I.V. and Falkevich E.S. *Upravlenie formoj rosta kristallov* [The control of crystal growth form]. Kyiv : Naukova dumka, 1989, 160 p. (in Russian)
3. Somov A.I. and Tschonjvsky M.A. *Evtekticheskie kompozicii* [The eutectic compositions]. Moscow : Metallurgiya, 1975, 304 p. (in Russian)
4. Sulli I.V. *Kristallizaciya splavov* [Alloy crystallization]. Kyiv : Naukova dumka, 1974, 239 p. (in Russian)
5. Novikov M.M., Spiridonova I.M. and Bereza O.Yu. *Rol' koncentracijnogo polya za umov evtektichnij kristalizacii* [Concentration field role under eutectic crystallization]. *Visnik Kiivs'kogo universitetu* [Bulletin of Kiev University]. 2006, no. 2, pp. 456–463. (in Ukrainian)
6. Spiridonova I.M. and Bereza O.Yu. *Osoblivosti mizhfaznoj kooperacii pri evtektichnij kristalizacii* [Phase cooperatiuon under eutectic crystallization]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv* [Metallography and Treatment of Metals]. 2007, no. 3, part I, pp. 9–16. (in Ukrainian)
7. Tiller W.A. and Rutter J.W. The effect of Growth Conditions upon the Solidification of a Binary Alloy. *Canadian journal of physics*. 1956, vol. 34, p. 96.
8. Tiller V.A. *Segregaciya rastvorimyh primesej pri zatverdevanii slitka* [Segregation of soluble impurities during the solidification of the ingot]. *Zhidkie metally i ih zatverdevanie* [Liquid metals and their solidification]. Moscow : Metalurgszdat, 1962, pp. 409–434. (in Russian)

*Стаття рекомендована до публікації д-ром техн. наук, проф. В. З. Куцовой (Україна), д-ром техн. наук, проф. Т. М. Мироною (Україна).*

Надійшла до редколегії 13.04.2017

Прийнята до друку 15.04.2017