

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.721'781:017.165

МОРФОЛОГИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЯ MgB_2

© 2024 г. В. О. Есин^{а,*}

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

*e-mail: yesin@imp.uran.ru; yesinvo@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

Рассмотрено взаимодействие компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 на основе результатов, представленных в работах, использующих стандартную технологию синтеза и технологию горячего газостатического прессования. В компьютерной модели кристаллизации бинарного сплава исследовано влияние кинетики роста кристалла и диффузии компонентов, выделяющихся на межфазной границе, на морфологию диссипативных структур, образующихся при фазовом превращении. Проведен анализ условий и механизма формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния ($Mg - \% B$).

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

DOI: 10.31857/S0015323024020103, **EDN:** YOUNEK

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 их поведение. Одним из таких принципов является, например, принцип максимальной скорости необратимых процессов, предложенный Шахпорновым, 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 роста твердой фазы при кристаллизации, таких как ячеистая, дендритная, фрактальная или сферолитная формы роста кристаллов, 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, отражающей условия процесса фазового превращения, при которых происходит их формирование.

Интерес к соединению MgB_2 обусловлен его сверхпроводящими свойствами [2, 3].

Настоящая работа посвящена анализу условий и механизма формирования “дендритоподобных” диссипативных структур, возникающих в процессе взаимодействия компонентов при высокотемпературном отжиге спрессованных порошков магния и бора в технологиях получения сверхпроводящего соединения MgB_2 , представленных в работах [4, 5].

В компьютерной модели роста кристалла в бинарной системе исследованы условия образования и морфология диссипативных структур, возникающих в процессе кристаллизации MgB_2 из расплава магния [4, 5].

Можно выделить два типа технологий синтеза, которые использовались в этих работах для получения соединения MgB_2 . Это так называемая стандартная технология синтеза (СС) и технология горячего газостатического прессования (ГГП). Диссипативные структуры, образующиеся в процессе синтеза соединения MgB_2 в этих технологиях, имеют существенно различную морфологию.

При использовании СС соединения образуется “слоистая” структура [5], в то время как при технологии ГПП в процессе синтеза соединения формируется “дендритоподобная” структура. При этом масштабы этих структур различаются в ~ 7 –10 раз.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образование и рост кристаллов интерметаллида MgB_2 в этих технологиях синтеза происходит в процессе диффузионного растворения бора в расплаве магния (при реакционной диффузии компонентов в процессе отжига спрессованных порошков Mg и B при температурах 800–1000 °С, существенно превышающих температуру плавления магния $T_m \sim 650$ °С) и последующей кристаллизации MgB_2 при достижении расплавом состава C_l . Этот состав соответствует ликвидусу диаграммы состояния системы Mg – B при температуре синтеза T_l (положение точки I^* на рис. 1 соответствует концентрации расплава на межфазной границе в процессе роста кристалла) [6–8]. Поэтому для анализа условий и механизма формирования “дендритоподобных” и “слоистых” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния (раствора бора в магнии – Mg – %B), можно было бы использовать существующие в настоящее время представления об основных закономерностях образования и роста кристаллов в процессе затвердевании металлических расплавов [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена “дендритоподобная” структура образца соединения MgB_2 , полученная при горячем газостатическом прессовании порошков магния и бора [4]. Процесс кристаллизации интерметаллида MgB_2 из расплава магния происходит в этих условиях путем последовательного зарождения и роста множества мелких кристалликов этого химического соединения, конгломерат которых и образует твердую фазу. “На общем темном фоне наблюдаются крупные иглы, часто исходящие из одного центра” (рис. 2а). “Хорошо видно при большом увеличении, что иглы и районы между ними состоят из отдельных кристалликов”, размеры которых составляют ~ 0.3 – 0.7 мкм (рис. 2б) [4].

В этих работах приведены условия приготовления образцов и синтеза соединения MgB_2 в технологии ГПП, использованной для получения “дендритоподобной” структуры, исследуемой в настоящей работе. Образец соединения MgB_2 был “изготовлен из порошков магния чистотой 98 % и аморфного бора чистотой 99.98 % с атомным соотношением 1:2. Эта смесь прессовалась в таблетки диаметром ~ 10 мм и высотой ~ 3 мм при давлении ~ 700 МПа”, которые затем “пόμε-

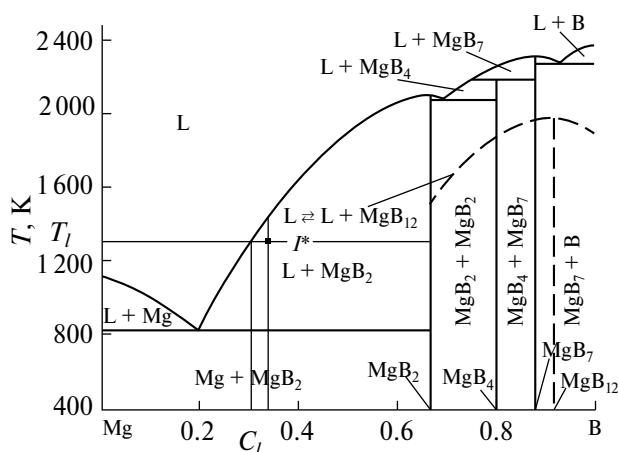


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mg–B [7].

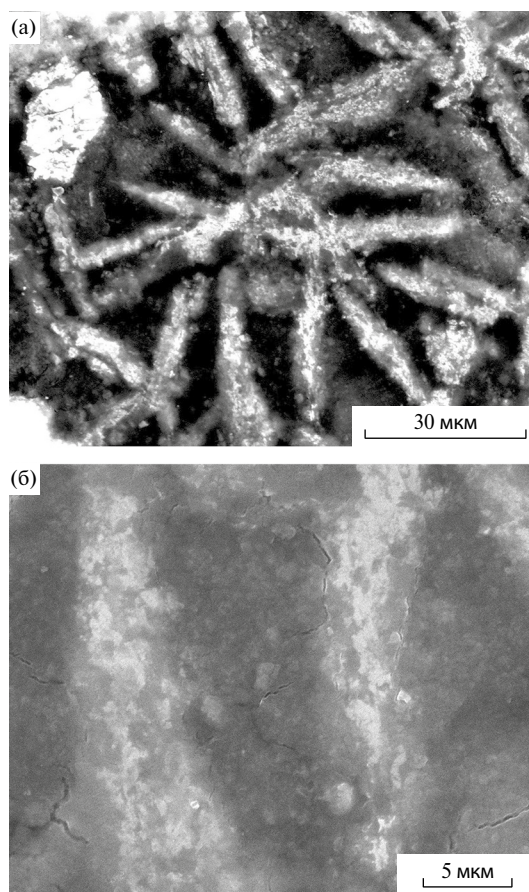


Рис. 2. “Дендритоподобная” структура образца соединения MgB_2 , сканирующая электронная микроскопия (изображение во вторичных электронах) [4].

щались в тонкостенную трубку из нержавеющей стали... для проведения вакуумного обезгаживания при 300 °С. Синтез соединения осуществлялся при температуре 820... 850 °С в течение 2-х часов в среде аргона при давлении $P(\text{Ar}) \geq 100$ МПа.” [4].

При классическом дендритном росте кристалла морфология образующейся диссипатив-

ной структуры (иглы), наряду с условиями кристаллизации расплава, во многом определяется анизотропией кинетического коэффициента или поверхностной энергии межфазных границ различной кристаллографической ориентации.

Однако в рассматриваемом нами случае фронт кристаллизации соединения MgB_2 представлен конгломератом очень мелких разориентированных кристаллитов и, как показано в работах [4, 5], в структуре образующейся твердой фазы отсутствуют какие-либо выделенные кристаллографические направления (текстура), отсутствуют направления преимущественного роста твердой

фазы [8]. Тем не менее образующаяся при ГПП “дендритоподобная” структура соединения MgB_2 обладает сильно выраженной анизотропией формы: отношение длины к толщине игл составляет $\sim 6^{\times}$ (~ 30 мкм / ~ 5 мкм, рис. 2а).

Анизотропная морфология диссипативных структур, образующаяся при кристаллизации изотропной твердой фазы, может возникать вследствие неоднородности диффузионного поля, формирующегося в расплаве в процессе их развития (обусловлена возникновением положительной обратной связи). Это так называемая “наведенная анизотропия” – анизотропия,

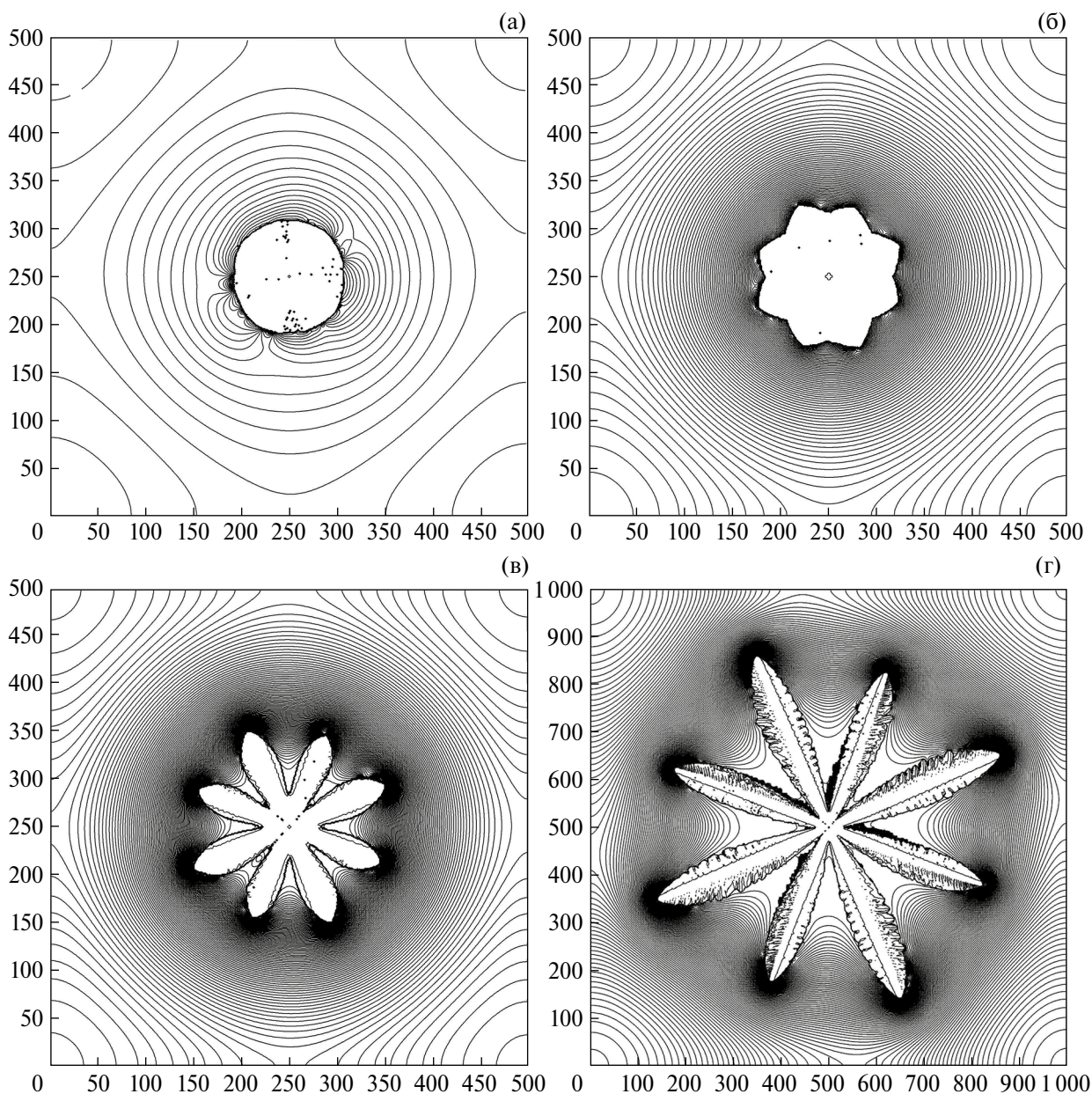


Рис. 3. Морфологии диссипативных структур, образующихся при росте твердой фазы из одного центра, в условиях “изотропного” кинетического коэффициента при различных значениях кинетического коэффициента (β), переохлаждения (пересыщения) расплава (ΔT) и времени роста (Δt): (а) – 2.0, 0.020, 300; (б) – 1.0, 0.200, 50; (в) – 3.0, 0.200, 100; (г) – 3.0, 0.200, 500 [10, 11].

обусловленная симметрией неоднородности диффузионного поля, формирующегося в процессе развития морфологической неустойчивости поверхности фронта кристаллизации.

При росте изотропной твердой фазы из одного центра первоначально гладкая поверхность фронта кристаллизации (рис. 3а) при достижении определенных условий становится неустойчивой. На ней возникает волновое возмущение (образуются выступы) с периодом, соответствующим минимальной длине волны λ_* , вызывающей развитие морфологической неустойчивости гладкой поверхности фронта кристаллизации (рис. 3б) [9].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Компьютерное моделирование образования диссипативных структур при кристаллизации бинарной системы проведено в модели, основанной на методе конечных разностей, которая

учитывает температурные зависимости кинетического коэффициента и коэффициента диффузии, а также неравновесный “захват” растущим кристаллом растворенного в расплаве компонента сплава (зависимость коэффициента распределения от отношения скорости кристаллизации к скорости диффузии) [10–14]. Подробное описание компьютерной модели роста кристалла из одного центра приведено в статьях [10–12].

В настоящей работе рассматривается рост кристалла из одного центра в двухмерной системе размером 1000×1000 ячеек (рис. 3, 4) и в системе 500×500 ячеек (рис. 3–5) со следующими расчетными параметрами: временной шаг $\Delta \tilde{t} = (v_0^2 / \alpha) \Delta t = 0.02$ и пространственный шаг $\Delta \tilde{h} = (v_0 / \alpha) \Delta h = 0.20$ (приведены в безразмерных величинах). Здесь v_0 – скорость элементарных процессов перехода атомов через межфазную границу; α – скорость диффузионных процессов на межфазной границе кристалла с расплавом.

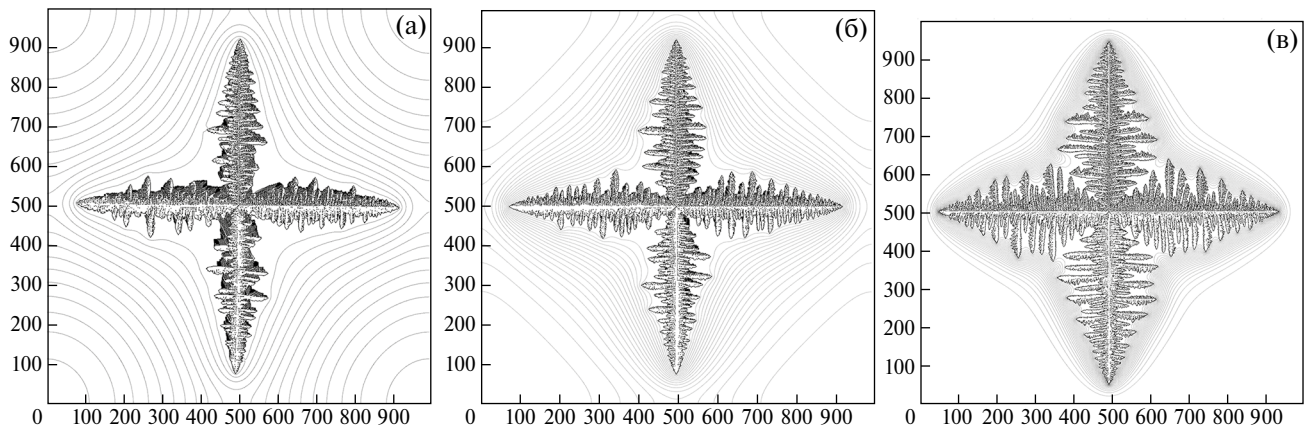


Рис. 4. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.01$, $\tilde{t} = 750$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.02$, $\tilde{t} = 230$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.05$, $\tilde{t} = 40$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.005$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.010$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.020$ [14, 15].

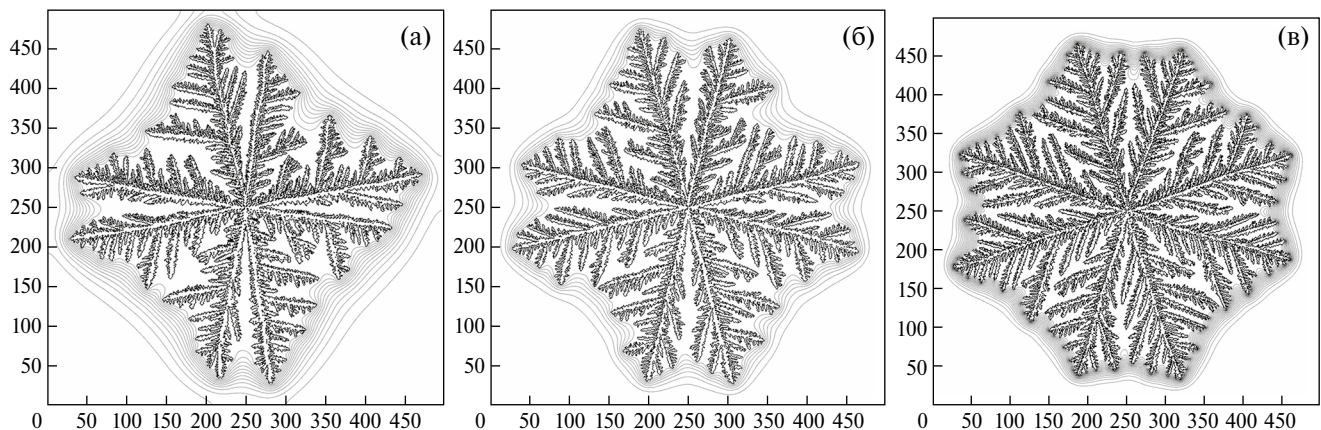


Рис. 5. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в последовательные моменты времени $\tilde{t}$ для переохлаждения $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.055$: (а) $\tilde{t} = 20$, (б) $\tilde{t} = 75$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалом $\Delta \tilde{c} = 0.02$.

Компьютерное моделирование осуществлялось в системе с фиксированным переохлаждением $\Delta T = \Delta T_{\text{bath}}$ с адиабатическими граничными условиями.

Анизотропия ориентационной зависимости кинетического коэффициента была принята $(f') = 6$.

Морфология диссипативных структур, формирующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$ в условиях, когда рост кристалла лимитируется диффузией растворенного компонента, показана на рис. 4–7. Анализ эволюции диссипативных структур с изменением переохлаждения расплава выявил три типа их морфологии. При небольших переохлаждениях расплава (0.01–0.05) образуются “классические” дендриты, чья форма определяется анизотропией кинетического коэффициента (рис. 4).

Из рисунков видно, что расстояние между вторичными ветвями дендритов уменьшается с увеличением переохлаждения. Однако, при дальнейшем увеличении переохлаждения расплава классическая форма дендритной вершины становится неустойчивой. Вершина дендрита раздваивается. Возникает ветвление вершин дендрита (рис. 5). Рисунок 5 показывает начальные стадии роста кристалла. Видно различие концентрационных полей растворенного компонента в расплаве вблизи острой и расщепленной (развоенной) вершин дендрита. Скорость роста острых вершин дендрита больше, чем развоенных вершин. В процессе дальнейшего роста дендрита происходит непрерывное разветвление его вершин и стволов.

С дальнейшим увеличением переохлаждения расплава (начиная с $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} > 0.050$) морфология диссипативных структур приобретает фрак-

тальный характер (образуются “фрактальные” дендриты, рис. 6), которые постепенно эволюционируют в глобулярные формы (образуются “сфероидитные” дендриты, рис. 7).

На этих рисунках видно, что с увеличением переохлаждения расплава увеличивается степень разветвленности дендритов и уменьшается протяженность диффузионного поля концентрации растворенного компонента в расплаве.

При переохлаждениях расплава, при которых образуются глобулярные формы роста (“сфероидитные” дендриты) область диффузионного изменения концентрации растворенного компонента почти полностью локализована внутри макроскопической поверхности фронта кристаллизации (практически не выходит за рамки радиуса “сфероидитного” дендрита). С развитием процесса роста твердой фазы (с увеличением радиуса “сфероидитного” дендрита) уменьшается кривизна макроскопической поверхности фронта кристаллизации. Это ведет к потере морфологической стабильности диссипативной структуры, к снижению общей скорости фазового превращения в режиме диффузионно-лимитируемого роста твердой фазы и является причиной перехода к кинетическому режиму роста в условиях, когда рост кристалла контролируется процессом отвода тепла в системе.

Наблюдаемая при компьютерном моделировании эволюция морфологии диссипативных структур, образующихся в процессе затвердевания переохлажденных расплавов, находится в полном согласии с парадигмой самоорганизованной критичности [16], описывающей наиболее общие законы развития неравновесных, динамических нелинейных систем. Ее суть в том, что с развитием такой нелинейной системы, она неизбежно приближается к точке бифуркации, ее устойчивость понижается, и возникают условия, при

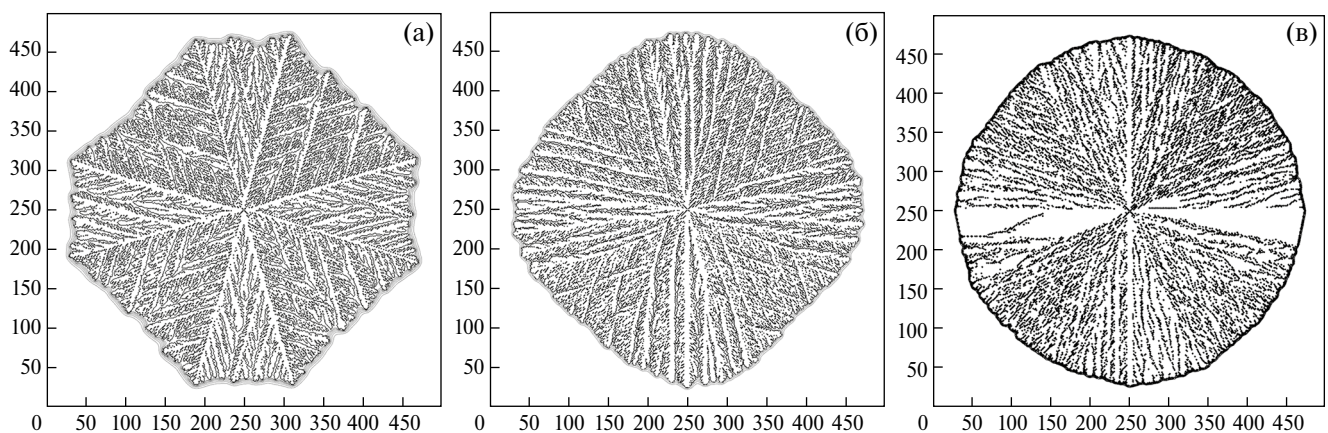


Рис. 6. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.065$, $\tilde{t} = 75$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.080$, $\tilde{t} = 67$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.100$, $\tilde{t} = 62$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.05$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.10$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.05$.

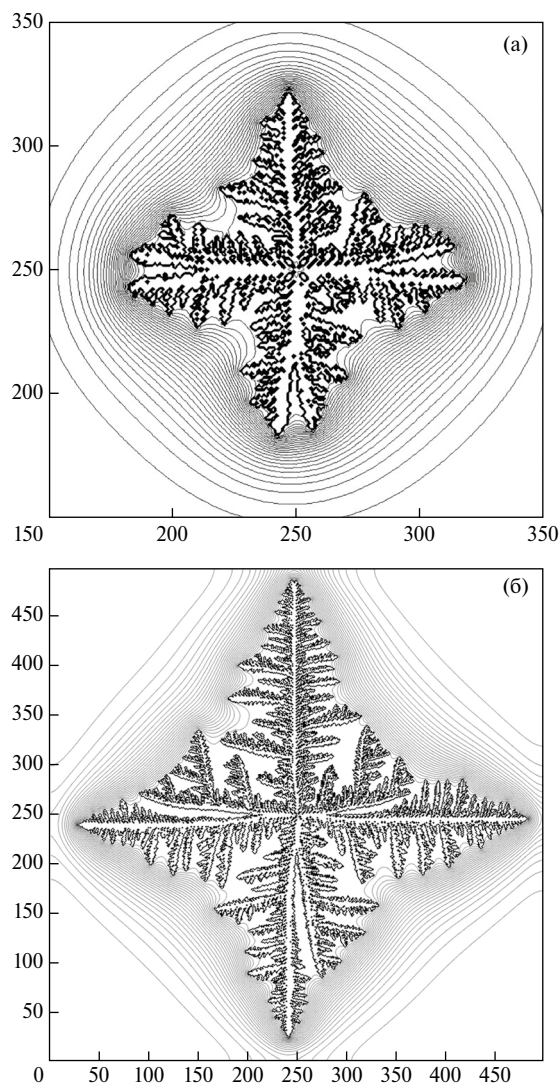


Рис. 7. Морфология диссипативных структур, образующихся в процессе кристаллизации расплава, и концентрационные поля (тонкие линии) в системе в некоторые моменты времени $\tilde{t}$ для различных величин переохлаждения расплава $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}}$: (а) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.200$, $\tilde{t} = 5.80$; (б) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.280$, $\tilde{t} = 4.00$; (в) $\Delta \tilde{T}_{\text{bath}} = 0.535$, $\tilde{t} = 2.20$. Изолинии безразмерных концентраций $\tilde{c}$ построены с интервалами: (а) $\Delta \tilde{c} = 0.20$, (б) $\Delta \tilde{c} = 0.55$, (в) $\Delta \tilde{c} = 0.50$.

которых сколь угодно малое возмущение может привести к необратимому разрушению существующей структуры.

Развитие диссипативных структур является проявлением процесса самоорганизации в неравновесных нелинейных системах, обеспечивающего максимальную скорость возрастания энтропии во время фазового превращения (принцип максимума скорости возрастания энтропии) [17].

При кристаллизации переохлажденного бинарного расплава кинетика фазового превращения в системе контролируется процессами переноса

массы и тепла (отводом растворенного компонента и тепла, которые выделяются при превращении на межфазной границе), при этом коэффициенты диффузии и теплопроводности в системе различаются на три порядка величины. Это является причиной существования двух циклов, наблюдаемых в эволюции морфологии диссипативных структур и кинетике фазового превращения с увеличением переохлаждения расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ условий и механизма формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при кристаллизации MgB_2 из расплава магния ($\text{Mg} - \% \text{B}$).

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

Результаты, полученные в настоящей работе и в работе [4], касающиеся рассмотрения особенностей развития диссипативных структур в различных условиях кристаллизации расплава, позволяют сделать заключение о механизме формирования “дендритоподобных” структур, возникающих при образовании MgB_2 . Образование “дендритоподобных” структур при затвердевании расплава магния должно быть обусловлено сильным переохлаждением расплава, при котором диффузионные процессы в расплаве и на межфазной границе осуществляются существенно медленнее, чем при температуре плавления интерметаллида MgB_2 . С другой стороны, такая морфология диссипативных структур обычно наблюдается в условиях очень высоких скоростей охлаждения расплава [18].

Таким образом, проведенный анализ полученных в работе результатов позволяет сделать вывод, что образование “дендритоподобных” диссипативных структур при затвердевании расплава, может происходить в условиях его сверхбыстрой закалки: при скоростях охлаждения $\sim 10^6 - 10^7$ ($^\circ\text{C}/\text{с}$) (путем сверхбыстрой закалки из жидкого состояния) [19].

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, Г.р. № ААА-А-18-118020190104-3).

Как автор данной работы, я заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаров М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. Изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. 508 с.

2. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В. Сверхпроводники на основе MgB_2 : структура и свойства // ФММ. 2021. Т. 122. С. 1271–1295.
3. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Дегтярев М.В. Тонкая структура MgB_2 , легированного Y и Gd // ФММ. 2022. Т. 123. С. 978–985.
4. 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.
5. Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 5. С. 859–866.
6. Туркевич В.З., Кулик О.Г., Иценко П.П., Соколов А.Н., Луценко А.Н., Ващенко А.Н. Фазовая диаграмма системы Mg – В при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. 2003. Т. 25. Вып. 1. С. 9–14.
7. Turkevich V.Z., Prikhna T.A. and 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. No. 1. P. 87–92.
8. Есин В.О. Направления преимущественного роста кристаллов с кубической решеткой // ФММ. 1965. Т. 20. Вып. 2. С. 226–230.
9. Курц У., Фишер Д. Фундаментальные основы затвердевания. Москва. Ижевск. 299 с. (*Kurz W. and Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Trans Tech Publications LTD. Switzerland. Germany. UK. USA. 1998. 248 p.*)
10. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Есин В.О. Дендритный рост кристаллов в переохлажденном расплаве // Расплавы. 1991. № 2. С. 89–100.
11. Tarabaev L.P., Mashikhin A. Yu. and Esin V.O. Dendritic Crystal Growth in Supercooled Melt // J. Crystal Growth. 1991. V. 114. P. 603–612.
12. Тарабаев Л.П., Машихин А.Ю., Вдовина И.А. Компьютерное моделирование роста дендритных кристаллов. М.: Деп. в ВИНТИ. 03.07.91. № 2915–В91, 1991. 29 с.
13. Aziz M.J. & Kaplan T. Continues growth model for alloy solidification // Acta Metall. Mater. 1988. V. 36. P. 2335–2347.
14. Tarabaev L.P. and Esin V.O. Dissipative structure formation during crystallization of alloys under high-non-equilibrium conditions // arXiv: 0804.1868v1. [cond-mat.mtrl-sci].
15. Tarabaev L. and Esin V. Formation of Dissipative Structures during Crystallization of Supercooled Melts // Chapter in book “Supercooling”, edited by Peter Wilson., 134 p. InTech – Open Access Publisher Rijeka. Croatia. March, 2012. P. 105–122. ISBN 978-953-51-0113-0
16. Пер Бак. Как работает природа. Теория самоорганизованной критичности. М.: Изд. URSS, 2014. 276 с.
17. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. Принцип максимальности производства энтропии как критерий отбора морфологических фаз при кристаллизации // Доклады Академии Наук. 2000. Т. 231. № 4. С. 466–468.
18. Есин В.О., Сазонова В.А., Заболоцкая И.А. Сферолитные формы кристаллизации в металлах // ФММ. 1989. № 2. С. 73–77.
19. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.

MORPHOLOGY OF DISSIPATIVE STRUCTURES FORMED DURING THE HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE MgB_2 COMPOUND

V. O. Esin*

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

**e-mail: yesin@imp.uran.ru; yesinvo@yandex.ru*

The interaction of components during high-temperature annealing of compressed magnesium and boron powders in the technologies for obtaining the superconducting compound MgB_2 in works using standard synthesis technology and hot gas-static pressing technology is considered. The effect of the kinetics of crystal growth and diffusion of components released at the interface on the morphology of dissipative structures formed during phase transformation is studied in a computer model of crystallization of a binary alloy. The conditions and mechanism of formation of “dendrite-like” and “layered” structures arising during crystallization of MgB_2 from magnesium melt (Mg – %B) are analyzed. It is shown that the application of pressure during the synthesis of the compound makes it possible to control the morphology of the resulting dissipative structures that determine the degree of development of porosity and liquation heterogeneity of the composition in a massive superconductor.

Keywords: compressed powders, high-temperature annealing, reaction diffusion, synthesis of MgB_2 , dissipative structures, porosity