

УДК 620.22

КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНО-ВЗРЫВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ InBi И In_2Bi

© 2025 С. А. Фролова

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ДНР, Россия

E-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024

После доработки 14.01.2025

Принята к публикации 19.01.2025

Методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) исследован процесс квазиравновесной (КРК) и неравновесно-взрывной кристаллизаций (НВК) химических соединений InBi и In_2Bi , а также их компонентов висмута и индия. Эксперименты проводили в одинаковых условиях. Установлено, что химическое соединение In_2Bi при кристаллизации ведет себя как индий, т.е. независимо от предварительного перегрева и времени изотермической выдержки расплава до четырех часов кристаллизуется квазиравновесно с незначительным предкристаллизационным переохлаждением $\approx 1,5\text{--}2,0$ К. А химическое соединение InBi при кристаллизации ведет себя как висмут. Обнаружена температура критического перегрева ΔT_K^+ расплава, при охлаждении от которой кристаллизация носит квазиравновесный характер (РК), а при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ кристаллизация носит взрывной характер из области переохлажденного состояния. То есть зависимость перегрева расплава ΔT_L^+ от переохлаждения ΔT_L^- является скачкообразной. Результаты экспериментов трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации расплава.

Ключевые слова: циклический термический анализ, дифференциальный термический анализ, равновесная и неравновесная кристаллизация, висмут, индий, химические соединения

DOI: 10.31857/S0235010625010012

ВВЕДЕНИЕ

Легкоплавкие металлы висмут и индий находят широкое применение в различных областях науки и техники. Чистый висмут применяется в измерителях магнитных полей; для производства баббитов (подшипниковых сплавов); колпаков бронебойных снарядов; жидкостей для термометров; теплоносителей атомных реакторов; плавких предохранителей; вместе с индием для производства безсвинцовых припоев и т.п. Чистый индий применяется при производстве фотоэлементов; в микроэлектронике как «акцепторная примесь»; напыление индием применяется в отражающих частях фар машин; в космонавтике и авиапромышленности используют в производстве герметизирующих прокладок иллюминаторов и т.п. Применение химических соединений InBi и In_2Bi в автомобилестроении способствует снижению веса автомобиля и, следовательно, улучшению его экономичности. Благодаря использованию InBi и In_2Bi , можно добиться оптимального соотношения прочности и легкости материалов,

что ведет к снижению топливного расхода и выбросов вредных веществ в атмосферу. Одним из преимуществ этих химических соединений является их высокая термическая стабильность, что позволяет использовать их в условиях повышенных температур и экстремальных нагрузок, что особенно важно для автомобилей, работающих в тяжелых условиях или на длительных дистанциях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследовано влияние перегрева жидкой фазы ΔT_L^+ ($\Delta T_L^+ = \Delta T^+ - \Delta T_L$, где T^+ — температура прогрева расплава выше температуры плавления T_L) относительно температуры плавления на степень предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- ($\Delta T_L^- = \Delta T_{\min} - \Delta T_L$, где ΔT_{\min} — минимальная температура в области переохлаждения) при кристаллизации расплавов исследуемых веществ [1].

Химические элементы индий и висмут образуют диаграмму состояния с двумя устойчивыми химическими соединениями In_2Bi и InBi . В одних и тех же условиях эксперимента были изучены чистые компоненты диаграммы состояния In и Bi , а также их химические соединения In_2Bi и InBi .

Нагревание и охлаждение образцов проводилось в т.н. безградиентной печи сопротивления в интервалах температур от 303 до 700 К. Нижнюю границу (303 К) не изменяли, а верхнюю от цикла к циклу повышали на $1 \div 2$ К. Скорости нагревания и охлаждения для всех образцов были в пределах 0,05—0,06 К/с. При исследовании влияния скорости охлаждения на кинетику кристаллизации скорость увеличивали до 8 К/с. Температуру определяли ХА-термопарой цифровым термометром UT325 с записью результатов в программе Excel. Обработка результатов и построение графиков проводились с помощью программы Origin. Погрешность измерения температуры составляла $\sim 0,1$ К. Достоверность результатов подтверждалась их повторяемостью на основании многократного термоциклирования. Всего испытано по 6 образцов каждого соединения. Образцы нагревали и охлаждали в указанных пределах по 30—40 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для элементарного Bi было установлено, что зависимость предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- от предварительного перегрева расплава ΔT_L^+ имеет скачкообразный характер (рис. 1). Существует такая температура (для висмута 554 К) ΔT_K^+ , названная критическим перегревом, при которой меняется характер кристаллизации. Если охлаждать от температур ниже 554 К, то кристаллизация носит квазиравновесный характер, т.е. почти без переохлаждения; если охлаждать от температур 554 К и выше, то кристаллизация носит взрывной характер с достаточным предкристаллизационным переохлаждением $\Delta T_L^- \approx 30$ К. И дальнейший перегрев ΔT_L^+ до 150 К и термовременная выдержка расплава до 4 часов практически не меняли величину ΔT_L^- . Для In установлено, что независимо от перегрева ΔT_L^+ до 150 К и термовременной выдержки расплава наблюдается незначительное предкри-

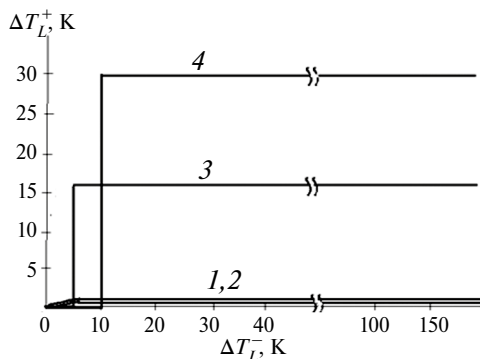


Рис. 1. График зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ для: 1, 2 — In, In_2Bi ; 3 — InBi; 4 — Bi.

сталлизационное переохлаждение $\Delta T_L^- \approx 1\text{—}1,5$ К, т.е. кристаллизация проходила квазиравновесно.

На рис. 1 приведен график зависимости переохлаждения ΔT_L^- от перегрева ΔT_L^+ расплава.

Соединения In_2Bi и InBi получали путем сплавления индия и висмута со стехиометрическим весовым соотношением: In_2Bi (In+47,7 вес.%Bi) и InBi (In+64,6 вес.%Bi) общей массой 4 г путем перемешивания при температуре 700 К. Поскольку эти соединения получают в основном путем сплавления компонентов в жидком состоянии, то можно ожидать, что термическая предыстория этих расплавов будет влиять на характер их кристаллизации.

Исследования соединения In_2Bi показали, что независимо от величины предварительного перегрева ΔT_L^+ до 150 К без изотермической выдержки расплава и с изотермической выдержкой от 5 минут до 4 часов и последующем охлаждении, кристаллизация происходила квазиравновесно при температуре 362 К, что соответствует справочной температуре плавления $T_L = 362$ К [2], а на начальной стадии фиксировалось переохлаждение ΔT_L^- относительно T_L порядка 1,5—2,0 К. Это переохлаждение не изменялось независимо от величины перегрева и увеличения скорости охлаждения расплава на несколько порядков (от 0,002 до 8 К/с). Подобная кристаллизация наблюдалась нами и на чистом индии в тех же условиях эксперимента. Тепловой эффект плавления (и кристаллизации) соединения In_2Bi составил 14,0 кДж/моль, что близко к справочным данным (14,4 кДж/моль) [3].

Химическое соединение InBi в этих же условиях кристаллизуется иначе. При относительно малых перегревах расплава до $\Delta T_L^+ \sim 4\div 5$ К и последующем охлаждении кристаллизация InBi, так же как и In_2Bi , происходила квазиравновесно (КРК) без заметного переохлаждения. Достаточно было прогреть расплав до температуры 387—388 К (при $T_L + 383$ К), как кристаллизация сразу меняла свой характер (рис. 1, кривая 3) от квазиравновесной к неравновесно-взрывной (НВК) с предварительным переохлаждением, среднее значение которого составило $\Delta T_L^- \approx 16$ К с разбросом ± 1 К по результатам многочисленных циклов. Таким образом, переход РК«НВК носил как бы скачкообразный характер зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ (рис. 1). Величина переохлаждения для InBi не зависела от времени изотермической выдержки расплава до нескольких часов и при изменении скорости охлаждения от 0,002 до 8 К/с. Зависимость ΔT_L^- от ΔT_L^+ для InBi

похожа на такую же зависимость для элементарного висмута. По ДТА-грамме посчитан тепловой эффект плавления (и кристаллизации) InBi , который составил $9,8 \text{ кДж/моль}$.

На рис. 2 представлены экспериментальные термограммы охлаждения соединения InBi со скоростями $v_{\text{нагр}} \approx 0,025 \text{ К/с}$, $v_{\text{охл}} \approx 0,015 \text{ К/с}$, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением порядка 16 К . На рис. 3 приведены кривые нагрева-охлаждения соединения In_2Bi , полученные в тех же условиях эксперимента, но показывающие процесс равновесной кристаллизации. Оба эксперимента проведены совмещенным методом ЦТА и ДТА.

Термопара: Хромель-Алюмель

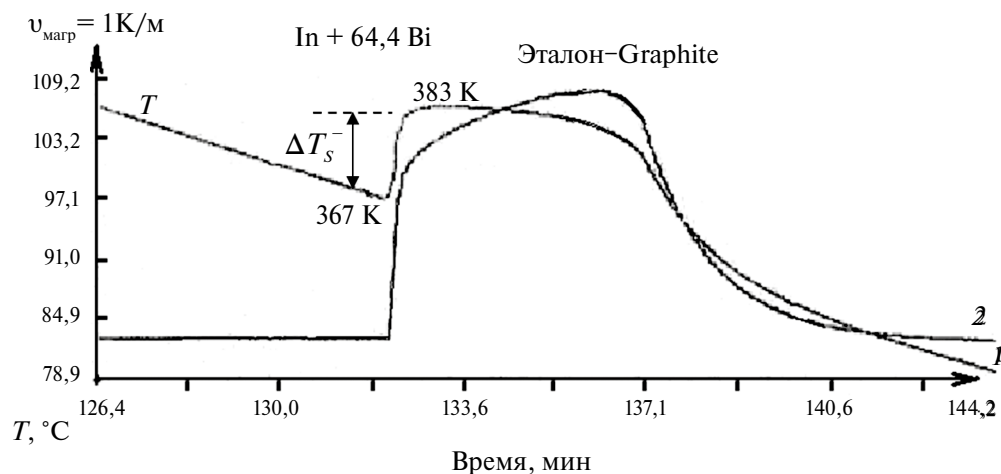


Рис. 2. Термограммы охлаждения соединения InBi .

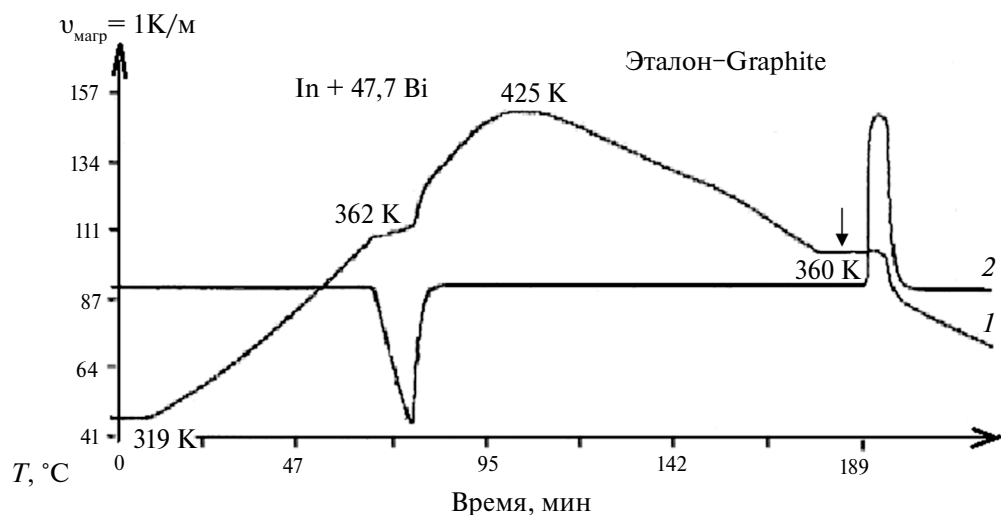


Рис. 3. Термограммы охлаждения соединения In_2Bi .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для трактовки результатов экспериментов применим кластерно-коагуляционную модель кристаллизации расплава [4]. В жидком состоянии In и In_2Bi при относительно больших прогревах выше T_L в расплаве сохраняют ближний порядок, соответствующий кристаллической фазе. Согласно данным работ [5–9], атомы In и Bi в жидком In_2Bi размещены так же, как и в твердой фазе. До перегрева на 150 К выше T_L в расплаве In_2Bi часть атомов (30÷40%) образуют группировки с расположением атомов как в кристалле, а другая часть образует микрообласти преимущественно из чистых компонентов, т.е. «квазиэвтектическую» структуру. При дальнейшем повышении температуры микрообласти разрушаются, «квазиэвтектика» размывается и образуется статистическое распределение атомов с плотной упаковкой. In_2Bi в жидком и кристаллическом состояниях имеет почти одинаковый ближний порядок. Таким образом, при охлаждении расплавленного In_2Bi от любой температуры в интервале $512 \text{ K} \div T_L$ в жидкой фазе либо имеются кристаллоподобные кластеры, либо они успевают образовываться до температуры плавления, поэтому кристаллизация этого химического соединения носит почти равновесный характер.

А вот висмут и соединение InBi , возможно, сохраняют кристаллоподобные кластеры до температур ΔT_K^+ , и тогда кристаллизация как бы «на собственных затравках» носит квазиравновесный характер. А при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ расплаву требуется дополнительное время для образования зародышей кристаллов (инкубационный период), и он переходит в переохлажденное состояние.

Наличие критического перегрева ΔT_K^+ авторы работы [10] объясняют температурой распада кластеров. Если температура нагрева расплава ниже температуры распада кластеров, то при кристаллизации на этих кластерах зарождаются кристаллы и кристаллизация носит квазиравновесный характер. Если температура нагрева расплава выше температуры распада кластеров, то расплав превращается в разупорядоченную зону, состоящую из атомов, и при охлаждении исходная структура не восстанавливается при температуре плавления T_L и сплав остается в жидком переохлажденном состоянии ниже T_L .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс. 2011.
2. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Мет.1985.
3. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. М.: Металлургия. 1988. Т.1–2.
4. Perepechko J.Y. Nucleation in undercooled liquids // Mater Sci. and Eng. 1984. **65**. № 1. P. 125–135.
5. Abyzov A.S., Schmelzer J.W., Fokin V.M., Zanolto E.D. Crystallization of supercooled liquids: Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate // Entropy. 2020. **22**. № 5. P. 558.
6. Норман Г.Э., Флейта Д.Ю. Коллективные движения атомов в перегретом кристалле и переохлажденном расплаве простого металла // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2020. **111**. №. 4. С. 251–256.

7. Fleita D.Y., Norman G.E., Pisarev V.V. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2018. **946**. №. 1. C. 012102.
8. Tourret D., Gandin Ch.-A., Volkmann T., Herlach D.M. Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment. // Acta Materialia. 2011. № 59. P. 4665–4677.
9. Herlach D.M., Lengsdorf R., Reutzel S., Galenko P., Hartmann H., Gandin C.A., Mosbah S., Garcia-Escorial A., Henein H. Non-Equilibrium Solidification, Modeling for Microstructure Engineering of Industrial Alloys (NEQUISOL). // Journal of the Japan Society of Microgravity Application. 2008. № 25(3). P. 437–442.
10. Ладьянов В.И., Стяжкина И.В., Камаева Л.В. Влияние температуры расплава на кристаллизацию и свойства сплава Fe+10ат.% Si // Перспективные материалы. 2010. С. 251–254.

QUASI-EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION OF INBI AND In_2Bi COMPOUNDS

S. A. Frolova*

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Russia

*E-mail: primew65@mail.ru

The process of quasi-equilibrium and nonequilibrium explosive crystallizations of chemical compounds InBi and In_2Bi , as well as their components bismuth and indium, has been studied using cyclic thermal analysis (CTA) and differential thermal analysis (DTA). The experiments were carried out under the same conditions. It has been established that the chemical compound In_2Bi behaves like indium during crystallization, i.e., regardless of the preliminary overheating and the time of isothermal exposure of the melt to four hours, it crystallizes quasi-equilibriously with a slight pre-crystallization supercooling of 1.5–2 K. And the chemical compound InBi behaves like bismuth during crystallization. The temperature of critical overheating of the melt has been found, upon cooling from which crystallization has a quasi-equilibrium character (PK), and upon cooling from temperatures above, crystallization has an explosive character from the supercooled state, i.e., the dependence of melt overheating on supercooling is abrupt. The experimental results are interpreted from the point of view of the cluster-coagulation model of melt crystallization.

Keywords: cyclic thermal analysis, differential thermal analysis, equilibrium and non-equilibrium crystallization, bismuth, indium, chemical compounds

REFERENCES

1. Aleksandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniya i massovoj kristallizacii pereohlazhdennykh rasplavov i amorfnykh sred (Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled melts and amorphous media). Doneck: Donbass. 2011. [In Russian]
2. Svoystva elementov (Properties of elements). Spravochnik. Pod red. M.E. Drica (Handbook. Edited by M.E. Drita.). M.: Met. 1985. [In Russian]
3. Tonkov E.Yu. Fazovye prevrashcheniya soedinenij pri vysokom davlenii (Phase transformations of compounds at high pressure). Spravochnik (Handbook). M.: Metallurgiya. 1988. V. 1–2

4. Perepechko J.Y. Nucleation in undercooled liquids // *Mater Sci. and Eng.* 1984. **65**. № 1. P. 125–135.
5. Abyzov A.S., Schmelzer J.W., Fokin V.M., Zanutto E.D. Crystallization of supercooled liquids: Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate // *Entropy*. 2020. **22**. № 5. P. 558.
6. Norman G.E., Flejta D.YU. Kollektivnye dvizheniya atomov v peregretom kristalle I pereohlazhdennom rasplave prostogo metalla (Collective motions of atoms in a superheated crystal and supercooled melt of a simple metal) // *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki* (Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics). 2020. **111**. №. 4. P. 251–256. [In Russian]
7. Fleita D.Y., Norman G.E., Pisarev V.V. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. **946**. №. 1. P. 012102.
8. Tourret D., Gandin Ch.-A., Volkmann T., Herlach D.M. Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment // *ActaMaterialia*. 2011. № 59. P. 4665–4677.
9. Herlach D.M., Lengsdorf R., Reutzel S., Galenko P., Hartmann H., Gandin C.A., Mosbah S., Garcia-Escorial A., Henein H. Non-Equilibrium Solidification, Modeling for Microstructure Engineering of Industrial Alloys (NEQUISOL). // *Journal of the Japan Society of Microgravity Application*. 2008. № 25(3). P. 437–442.
10. Lad'yanov V.I., Styazhkina I.V., Kamaeva L.V. Vliyanie temperatury rasplava na kristallizatsiyu i svoystva splava Fe+10at.% Si (The influence of melt temperature on crystallization and properties of Fe+10at.% Si alloy) // *Perspektivnye materialy* (Advanced Materials). 2010. P. 251–254. [In Russian]