

O.A. Snizhko\*, V.V. Pashynskyy\*, T.E. Konstantinova\*\*, A.D. Ryabtsev\*

\*Donetsk National Technical University, Donetsk

\*\*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, Donetsk

#### THE STUDY OF THE STRUCTURAL MECHANISM OF EMBRITTLEMENT OF TITANIUM ALLOYED BY OXYGEN

The results of the studies of the structural transformation of titanium with oxygen content within the range of 0,053 - 0,27% on mass are given. It is shown that the increase of the oxygen content in this range leads to the formation of large grains in cast and annealed condition, it leads to the transition from viscous to frail nature of the destruction. As the content of oxygen grows a more and more developed substructure is formed in the  $\alpha'$  phase needle-shaped crystals, and it leads to the additional crumbling of alloy structure. Alloys heating up to the temperature 350°C (with aging during 4 hours) does not lead to considerable changes in the alloy structure. The heating up to 500°C with 1 hour aging results in hardening and recrystallization of the structure. The increase of oxygen content in the alloy slows down the process of recrystallization.

Keywords: titanium, oxygen, structure, annealing, recrystallization.

**УДК:548.523:532.64**

**Ф.В. НЕДОПЁКИН** (д-р техн.наук, проф.), **А.А. ПЕТРЕНКО**

Донецкий национальный университет, Донецк

#### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЛАВЛЕНИЕ – КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК АНАЛОГ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Образование твёрдой фазы из расплава рассматривается как процесс, протекающий аналогично мартенситным превращениям твёрдой фазы, т.е. со скоростью распространения звука и циклически. Принципиальное отличие предложенной модели заключается в том, что кристаллизация осуществляется при постоянном переохлаждении для каждого вещества. Приводятся формулы, полученные теоретическим путём для расчёта основных параметров кристаллизации, и примеры конкретных расчётов для конкретных веществ.

Ключевые слова: взрывная кристаллизация, единичный акт кристаллизации, предкристаллизационное переохлаждение, скорость и время кристаллизации.

#### **Введение**

Современные требования к литейным материалам и изделиям, особенно к полупроводниковым материалам, предполагают обязательную термообработку изделий.

Легирование материалов в основном происходит в твёрдой фазе в узком температурном интервале вблизи  $T_{нл}$ , который определяют приблизительно по величине предкристаллизационных переохлаждений расплавов.

Считается, что эта величина зависит от условий кристаллизации, имеет вероятностный характер и сильно различается у различных материалов [1].

В последние годы экспериментально установлено, что известный разброс регистрируемых значений предкристаллизационных переохлаждений -  $\Delta T_{кр}$  определяется чисто техническими причинами. Даже если предположить, что термопара в образце строго неподвижна, точка, в которой начинается кристаллизация в расплаве, никогда не будет совпадать с точкой расположения термопары. Именно поэтому экспериментально регистрируемый разброс величины переохлаждений -  $\Delta T_{кр}$  при обычных методах термографирования (при линейном нагреве и охлаждении) имеет статистический характер. Это обусловлено тем, что в расплаве при охлаждении всегда очень высокие температурные градиенты, особенно на фронте кристаллизации. Фактическая температура на фронте кристаллизации и регистрируемая термопарой всегда значительно отличаются, отсюда и разброс регистрируемых температур переохлаждения, т.е. начало кристаллизации.

Существующие модели кристаллизации расплавов строятся из предположения, что скорость кристаллизации функционально зависит от предкристаллизационного переохлаждения расплавов. В данной работе предполагается, что все фазовые переходы происходят аналогично – при строго определенной температуре. В этом случае величина -  $\Delta T_{кр}$  должна иметь строго фиксированное значение, т.е.  $\Delta T_{кр} = const$ . Для решения этой задачи был разработан специальный метод Баллистического Термического Анализа – БТА.

Исключить влияние температурных градиентов в расплаве на показания термопары можно только в том случае, если в момент регистрации температуры в расплаве будут отсутствовать температурные градиенты. А это возможно только в том случае, когда тепловые потоки в образце изменяют знак - с нагревания на охлаждение. Только в этом случае во всем объёме образца будет одинаковая температура, т.е. образец некоторое время будет находиться в тепловом равновесии с окружающей средой, т.е. при одинаковой температуре.

Эта ситуация аналогична той, которая имеет место в механике с телом брошенным вверх в наивысшей точке полёта, когда ускорение при изменении знака равно нулю.

Физическая сущность этого метода заключается в том, что максимальные и минимальные температуры нагревания и охлаждения образца достигаются по инерции при отключении или включении нагревателя в точке фазового перехода. В обычных условиях, при отсутствии в образце структурно-фазовых переходов (в твёрдой или жидкой фазах) термограммы нагревания и охлаждения имеют правильную синусоиду при нагревании и охлаждении в небольшом температурном интервале [2– 6].

Процесс нагревания и охлаждения, т.е. термографирования методом БТА – многоциклический. В каждом цикле максимальная температура

нагревания или минимальная при охлаждении повышается или понижается на несколько градусов, а в критических точках даже на доли градуса. Такая методика термографирования позволила получить принципиально новые результаты. Установлено:

1. Расплав в интервале температур при  $T_{кр} \leq T_{кр} \leq T_{пл}$  находится в абсолютно устойчивом состоянии. На термограмме наблюдается обычная синусоида без экзо - или эндотермических эффектов.

2. Как только температура расплава хоть на мгновение достигает некоторой величины  $T_{кр}$ , происходит взрывная кристаллизация с последующей регистрацией на термограммах экзо – и эндотермических эффектов.

3. Величина  $T_{кр}$  у каждого вещества является строго постоянной с высокой степенью повторяемости и фактически является температурой кристаллизации вещества. Разница между температурами плавления и кристаллизации  $\Delta T_{\phi} = T_{пл} - T_{кр} = const$  и названа физическим переохлаждением вещества.

На базе полученных экспериментальных результатов разработана теоретическая модель взрывной, пульсирующей кристаллизации расплавов, протекающей со скоростью звука. [7]. Получены формулы для расчёта основных параметров кристаллизации на базе известных физических характеристик веществ [8, 9].

Величина физических или предкристаллизационных переохлаждений расплава у различных материалов колеблется в широких пределах от долей до десятков градусов.

Расчёты физических переохлаждений проводились по формуле:

$$\Delta T_{кр} = \frac{4\sigma_{кж} T_{пл} V_{кр} C}{1,27 L_{пл} \lambda}, \quad (1)$$

где  $T_{пл}$  - температура плавления материала,  $^{\circ}C$ ;  $V_{кр}$  – скорость звука в жидкой фазе при температуре плавления, м/с;  $C$  – удельная теплоёмкость вещества – Дж/кг·К;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К;  $L$  – удельная теплота плавления вещества, кДж/кг;  $\sigma_{кж}$  – поверхностное натяжение на границе твёрдой и жидкой фаз, Дж/м<sup>2</sup>.

В расчётную формулу (1) входят только справочные характеристики материала. В качестве примера приведены расчётные и экспериментальные данные для некоторых веществ в таблице 1.

Таблица 1 – Температура предкристаллизационного переохлаждения веществ.

Материал	Al	Cu	Si	Fe	Ge	In	Te	Bi	Sb
Теор. $\Delta T_{кр}$	4,7	12,8	41,5	287	27,8	5,3	124,0	27,9	39,5
Эксп. $\Delta T_{кр}$	2,8	18,0	40,0	280	30,0	5,0	120,0	30,0	39,6

Эти расчёты справедливы для веществ, у которых в справочной литературе имеются значения физических констант, используемые в формуле [1].

Таким образом, экспериментально доказано методом БТА, что процессы плавление-кристаллизация имеют гистерезисный характер и происходят аналогично мартенситным превращениям в твёрдой фазе, т.е. если плавление происходит при некоторой температуре  $T_{пл}$ , то кристаллизация всегда реализуется при другой температуре  $T_{кр} < T_{пл}$ . Величина  $T_{пл} - T_{кр} = \Delta T_{кр} = const$  является предкристаллизационным, или физическим переохлаждением расплава и зависит исключительно от физико-химических параметров вещества. Предложенная формула (1) позволяет рассчитать эту величину, что имеет большое прикладное значение. Метод БТА позволяет регистрировать тепловые эффекты, в которых тепловыделение на порядок меньше, чем при плавлении или кристаллизации. А структурные преобразования происходят и в расплавах, при температурах и значительно выше  $T_{пл}$ .

### Расчёт параметров кристаллизации

В рамках предложенной теоретической модели взрывной кристаллизации получен ряд формул для расчёта основных параметров кристаллизации, в т.ч. и для расчёта величины длительности единичного акта кристаллизации, который протекает, пока расплав на границе раздела фаз не повысится от  $T_{кр}$  до  $T_{пл}$ , которая так же может быть рассчитана по формуле:

$$\tau_{кр} = 1,27\alpha V_{кр}^{-2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $m^2/c$ .

Конечно, у различных материалов время протекания единичного акта кристаллизации колеблется в широких пределах. Например: у индия – In оно равно  $10^{-11}$  с, а у кремния – Si по расчёту -  $4 \cdot 10^{-13}$  с.

При повышении температуры на границе раздела фаз до  $T_{пл}$  образование твёрдой фазы прекращается и происходит охлаждение границы раздела фаз до  $T_{кр}$ , после чего происходит следующий цикл кристаллизации. За время кристаллизации происходит образование твёрдой фазы, толщина которой  $\chi_{кр}$  может быть рассчитана по формуле:

$$\chi_{кр} = 1,27\alpha V_{кр}^{-1}. \quad (3)$$

У различных веществ эта величина колеблется так же в широких пределах. Расчётная величина толщины твёрдой фазы для кремния составляет  $2,4 \cdot 10^{-6}$  м, для калия –  $3,12 \cdot 10^{-4}$  м.

Длительность охлаждения закристаллизовавшего слоя от  $T_{пл}$  до  $T_{кр}$  может быть рассчитана по формуле:

$$\tau_{ox} = 5,06 \frac{\alpha L^2}{V_{kp}^2 C^2 (\Delta T_0 - \Delta T_{kp})^2} \ddot{x}, \quad (4)$$

где  $\Delta T_0$  – разница между температурами плавления и охлаждения;  $\ddot{x}$  – толщина закристаллизовавшегося слоя за один акт кристаллизации.

Зная параметры кристаллизации в единичном акте кристаллизации, можно рассчитать и среднюю скорость затвердевания расплава из соотношения:

$$V_p = \frac{V_{kp} C^2}{4L^2} (\Delta T_0 - \Delta T_{kp})^2 = K (\Delta T_0 - \Delta T_{kp})^2 \quad (5)$$

Согласно выполненным расчётам, длительность единичного акта кристаллизации составляет  $10^{-8} - 10^{-12}$  с. Длительность охлаждения расплава между единичными актами кристаллизации составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$  с. Толщина закристаллизовавшегося слоя в течение единичного акта кристаллизации у различных материалов колеблется в пределах, которые совпадают с расчётными размерами элементарного зародыша для различных материалов, полученного в рамках классической или термодинамической модели кристаллизации.

Любая жидкость в температурном интервале находится в промежуточном состоянии между жидкой и твёрдой фазами. Именно в этой области температур наиболее легко происходят диффузионные процессы и структурные преобразования, что имеет важное практическое значение, особенно для очистки и легирования полупроводниковых материалов.

### Схематическое изображение цикличности кристаллизации

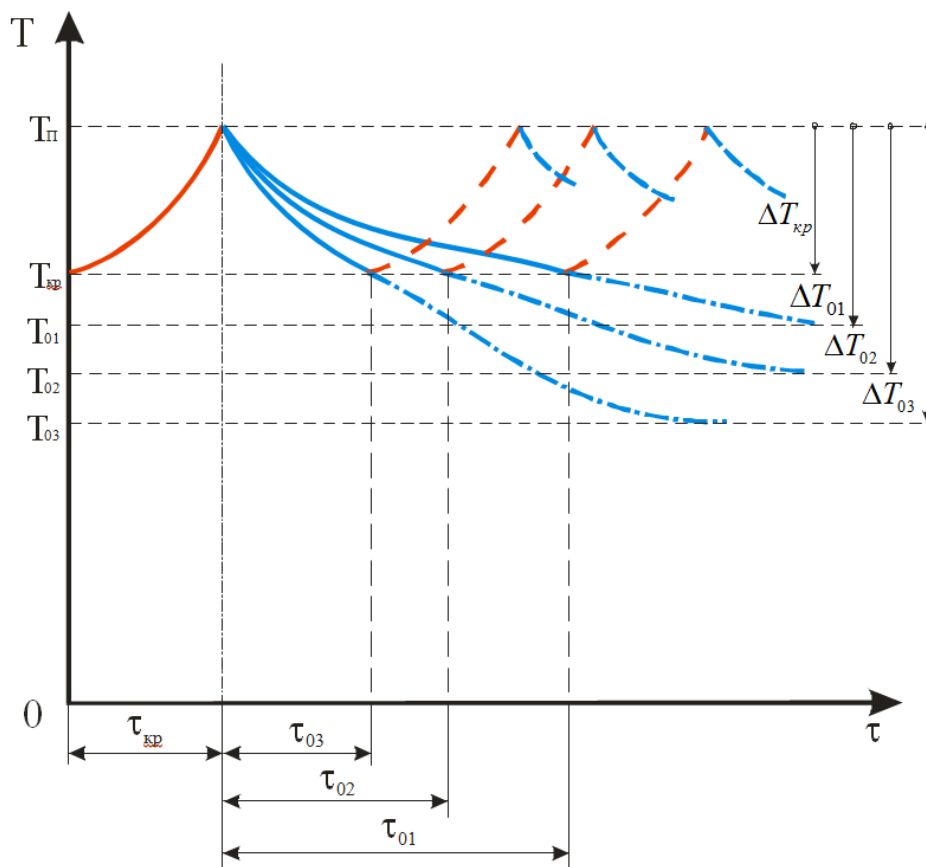
Кристаллизация всегда начинается при температуре  $T_{kp}$ . При образовании твёрдой фазы интенсивно выделяется теплота кристаллизации. При высокой, импульсной, скорости выделения теплоты на фронте кристаллизации уравнение теплопроводности не работает. Охлаждение границы фаз в начальный момент осуществляется исключительно за счёт контактного теплопоглощения прилегающих фаз, находящихся при более низкой температуре, т.е.  $T$  на фронте кристаллизации выше температуры прилегающих твёрдой и жидкой фаз.

После достижения  $T_{nl}$  на границе раздела фаз кристаллизация прекращается и начинается его охлаждение, длительность которого определяется наружной температурой теплоотводящей поверхности образца.

Как только на границе раздела фаз температура охладится до  $T_{nl}$  – цикл кристаллизации повторяется. Суммарное время кристаллизации и охлаждения называется единичным циклом кристаллизации. Частота их повторения определяется по формуле:

$$f = \frac{V_{kp}}{\tau_{ox}} \quad (6)$$

Согласно выполненным расчётам, частота их повторения у различных веществ колеблется в широких пределах: от  $8,4 \cdot 10^5$  герц у кремния – Si, до  $29 \cdot 10^6$  у In, Sb. Взрывная кристаллизация должна сопровождаться акустическими колебаниями и электромагнитными излучениями, что и наблюдается на практике.



линия 1 – теоретическая температура в закристаллизовавшемся слое при условии полного отсутствия теплоотвода. Вещество могло бы разогреть само себя до  $T_{кр}$  значительно выше  $T_{пл}$ , что невозможно;

линия 2 – теоретическое распределение температуры на границе раздела фаз в момент окончания кристаллизации с учётом отбора выделяющейся теплоты только за счёт контактной теплоёмкости;

линия 3 – охлаждение границы раздела за счёт теплопроводности в момент возникновения следующего элементарного акта кристаллизации.

Рисунок 1 – Динамика изменения температуры на границе раздела фаз во времени для «единичного акта кристаллизации» в зависимости от температуры на теплоотводящей поверхности образца, т.е. от технического переохлаждения –  $T_o$ .

В единичном акте кристаллизации время кристаллизации –  $\tau_k$  и толщина закристаллизовавшегося слоя –  $\chi_{кр}$  всегда постоянны у каждого вещества. В среднем  $\tau_{кр} = 10^{-13} \div 10^{-11}$  с;  $\chi_{кр} = 20 \div 3000$  Å. Время охлаждения теплового пакета между единичными актами кристаллизации определяется тем-

пературой –  $T_0$  на наружной теплоотводящей поверхности образца, в среднем составляет  $\tau_{ох} = 10^{-5} \div 10^{-8}$  с, т.е. на 5÷6 порядков дольше кристаллизации.

### Выводы

1. Образование твёрдой фазы из расплава рассматривается как процесс, протекающий аналогично мартенситным превращениям в твёрдой фазе, т.е. со скоростью распространения звука, циклически, в определённом интервале температур -  $\Delta T_{кр}$ .

2. Установлено, что кристаллизация осуществляется при постоянном переохлаждении для каждого вещества, которое может быть рассчитано.

3. Приводятся формулы, полученные теоретическим путём, для расчёта основных параметров кристаллизации и приведены примеры расчётов для конкретных веществ.

4. По предложенной формуле и благодаря предложенной новой методике термографирования можно установить оптимальный температурный интервал вблизи температуры плавления для легирования, что особенно важно при обработке полупроводниковых материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баландин Г.Ф. Основы теории формирования отливки: в ч. / Г.Ф. Баландин. – М.: Машиностроение, 1979. – Ч. II. – 335 с.
2. Петренко В.И. Поэтапное плавление кристаллизация двухлористого свинца / В.И. Петренко, В.Д. Александров // Расплавы. – 1992. – №3. – С. 83-85.
3. Александров В.Д. О механизме возникновения взрывной кристаллизации в переохлажденных расплавах / В.Д. Александров, В.И. Петренко // Современная технология получения малопористых слитков из цветных сплавов. – К.: КПИ, 1983. – С. 87-89.
4. Александров В.Д. Новые эффекты кристаллизации расплава селена / В.Д. Александров, А.Ю. Кудзин, В.И. Петренко // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т.13. – № 18. – С. 1120-1124.
5. Александров В.Д. Новые экзо- и эндотермические эффекты в расплава теллура, обнаруженные методом БТА / В.Д. Александров, А.Ю. Кудзин, В.И. Петренко // Расплавы. – 1988. – Т.2. – Вып. 5. – С. 29-34.
6. Недопекин Ф.В. Теоретическая модель и экспериментальные исследования кинетики взрывной кристаллизации расплавов / Ф.В. Недопекин, А.А. Петренко // Вісник Донецького національного університету. – 2010. – Сер. А. – Вип. 2. – С. 141-147.
7. Свойства элементов: справочник / [под ред. М.Е. Дрица]. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
8. Таблицы физических величин: справочник / [под ред. И.К. Кикоина]. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.

Ф.В. Недопьокін, О.О. Петренко  
Донецький національний університет, Донецьк

### ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ПЛАВЛЕННЯ – КРИСТАЛІЗАЦІЯ ЯК АНАЛОГ МАРТЕНСИТНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ

Досліджено утворення твердої фази з розплаву як процес, що протікає аналогічно мартенситним перетворенням твердої фази, тобто зі швидкістю поширення звуку і циклічно. Принципова відмінність запропонованої моделі полягає в тому, що кристалізація здійснюється при постійному переохолодженні для кожної речовини. Наводяться отримані теоретичним шляхом формули для розрахунку основних параметрів кристалізації та приклади конкретних розрахунків для конкретних речовин.

Ключові слова: вибухова кристалізація, одиничний акт кристалізації, передкристалізаційне охолодження, швидкість і час кристалізації.

F.V. Nedopekin, A.A. Petrenko  
Donetsk National University, Donetsk

### PHASE TRANSITION “FUSION – CRYSTALLIZATION” AS AN ANALOG OF THE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS CLOSE TO MELTING TEMPERATURE

Melt transition to the solide phase is studied as a process similar to martensite transformations of the solid phase, i.e. it is cyclical and takes place with the speed of sound. The basic peculiarity of the suggested model is that crystallization takes place with constant supercooling for each substance. Theoretically derived formulas for calculating the basic crystallization parameters and the examples of specific calculations for particular substances are provided.

Keywords: crystallization, precrystallization super-cooling, crystallization speed and time.

### УДК 621.78.013

**С.И. ГИНКУЛ** (канд.техн.наук, проф.), **А.И. ТУЯХОВ** (канд.техн.наук, проф.), **Ю.С. СИБИРЦЕВА**

Донецкий национальный технический университет, Донецк

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ НАГРЕВЕ МЕТАЛЛА РАЗЛИЧНОГО СОРТАМЕНТА

Предложена математическая модель нагрева заготовок квадратного или прямоугольного сечения в методической нагревательной печи в переходном режиме, когда в печи одновременно нагреваются две партии заготовок различного поперечного сечения движущихся одна за другой. Математическое моделирование даёт возможность определить температурный режим по длине печи, обеспечивающий получение значений параметров, отвечающих принятой технологии нагрева для двух партий заготовок, различающихся как по поперечному сечению, так и по составу.

Ключевые слова: методическая печь, заготовка, температура, моделирование, прогонка, дифференциальное уравнение, теплопроводность.