



УДК 669.154

Поступила 10.02.2014

В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ – НАНОСТРУКТУРНЫЕ СИСТЕМЫ

На основе термодинамического анализа показано, что металлические расплавы являются наноструктурными системами. Они состоят из нанокристаллов фаз и атомов. Нанокристаллы занимают 97% объема расплава.

On the basis of thermodynamic analysis it is shown that metal melts are the nanostructured systems which consist of phases and atoms nanocrystals. Nanocrystals make 97% of the melt volume.

Свойства отливок из металлов и сплавов во многом зависят от их микроструктуры. Она, в свою очередь, определяется процессами кристаллизации расплава. Его принято считать бесструктурной (однородной) системой. Но экспериментальные данные рентгенодифракционных исследований и аномальных зависимостей плотности и вязкости жидких металлов и сплавов свидетельствуют о наноструктурировании металлических расплавов [1, 2], которое также подтверждается результатами седиментации, центрифугирования и сверхбыстрой закалки жидких сплавов [3–5]. Эксперименты с высокой разрешающей способностью по малоугловому рассеиванию нейтронов (SANS) жидкой оловянно-свинцовой эвтектикой при температуре 250–650 °С позволили обнаружить в расплаве дисперсные частицы фаз размером 1–80 нм [6]. При повышении температуры их размер уменьшается. Исследования по методике SANS жидкого эвтектического алюминиево-кремниевого сплава при температурах 700–950 °С показали, что в расплавах силуминов существуют дисперсные частицы фаз размером 1–4 нм [7].

В результате рентгенодифракционных исследований было установлено, что наноструктурирование металлических расплавов сохраняется вплоть до температуры их кипения [5, 8]. Кроме того, важным фактом является то, что интерференционные кривые рассеивания рентгеновских лучей жидкостями и порошками дисперсностью 1–10 нм идентичны [9]. Поэтому следует полагать, что в металлических расплавах стабильно существуют наночастицы фаз (нанокристаллы). Их устойчивость в жидких металлах и сплавах объясняется сферической формой и низкой удельной межфаз-

ной поверхностной энергией σ , которая определяется следующей формулой [10, 11]:

$$\sigma = kr, \quad (1)$$

где r – радиус сферического нанокристалла; k – константа, зависящая от температуры и состава фаз.

Вычислим изменение энергии Гиббса G процесса распада нанокристалла радиуса r_1 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_1 на n нанокристаллов радиуса r_2 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_2 . Принимаем, что процесс происходит при постоянной температуре и состав нанокристаллов не изменяется. Тогда в соответствии с (1) получим:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= kr_1, \\ \sigma_2 &= kr_2, \\ r_1^3 &= nr_2^3. \end{aligned} \quad (2)$$

Рассмотрим случай распада нанокристалла в отсутствие изменения удельной объемной энергии Гиббса. Тогда значение G определим по формуле:

$$G = 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi r_2^2 n \sigma_2. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получаем, что $G = 0$. Это означает, что после расплавления металла и его перегрева распад крупных нанокристаллов на более мелкие может происходить без затрат энергии Гиббса. Отсутствие перегибов (аномалий) на кривых зависимостей перегрева расплавов от времени свидетельствует о том, что распад нанокристаллов фаз на более мелкие происходит без теплоты плавления. Она участвует в изменении структуры металла только в процессе его плавления. Поэтому на температурной кривой нагрева появляется пере-

Тепловые свойства основных металлов литейных сплавов

Металл	Температура плавления, К	Удельная теплота плавления, ккал/моль	Удельная теплота сублимации, ккал/моль	Удельная теплота атомизации, ккал/моль	Доля атомизированных ионов при плавлении, %	Удельная энтропия плавления, кал/(моль·К)
Алюминий	933,5	2,58	78,7	77,6	3,28	2,76
Железо	1811	3,29	99,67	99,83	3,30	1,82
Медь	1357	3,12	80,68	81,1	3,87	2,30
Титан	1941	4,10	112,6	112,6	3,64	2,11
Серебро	1235	2,700	68,09	68,4	3,97	2,19
Олово	505	1,72	72,21	72,0	2,38	3,41
Свинец	601,6	1,16	46,6	46,84	2,48	1,93

гиб в виде площадки. Это происходит потому, что микрокристаллы при плавлении распадаются на нанокристаллы – упорядоченную структуру и разупорядоченную зону. Следует полагать, что она в основном состоит из атомов, поскольку удельная теплота сублимации и удельная теплота атомизации для металлов почти совпадают [12] (см. таблицу).

Из таблицы видно, что при плавлении металлов атомизируется примерно одинаковое количество ионов, которое составляет в среднем 3,3% от общего их количества кристаллической решетки. Атомы образуют разупорядоченную зону, повышая энтропию расплава. Она, как известно, является мерой беспорядка и служит основной характеристикой разупорядоченной зоны. Удельные энтропии металлов процесса плавления также примерно одинаковы и составляют в среднем 2,2 кал/(моль·К).

Исходя из вышесказанного, следует полагать, что при плавлении металлов и сплавов их ионы «забирают» свои коллективизированные электро-

ны и образуют атомарную разупорядоченную зону. При этом происходит распад микрокристаллов на нанокристаллы. Атомы значительно ослабляют связь между нанокристаллами, существенно снижая удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной. Это подтверждается высокими реологическими свойствами расплавов. В них атомы относительно свободно (хаотично) перемещаются по разупорядоченной зоне, обеспечивая жидким металлам и сплавам такие свойства, как упругость паров и эффект броуновского движения. Образование атомизированной разупорядоченной зоны обеспечивает уменьшение плотности и проводимости при плавлении при условии отсутствия существенной перестройки структуры расплава.

Таким образом, следует полагать, что металлический расплав является наноструктурированной системой, состоящей на 97% из нанокристаллов фаз и на 3% – из атомизированной разупорядоченной зоны.

Литература

1. Баум Б. А. О взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний // Расплавы. 1988. Т 2. Вып. 2. С. 18–32.
2. Баум Б. А. Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002.
3. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин, К. В. Никитин. М.: Машиностроение – 1, 2005.
4. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987.
5. Кребцов А. М. Особенности структурных превращений металлургических расплавов в интервале температур ликвидус-кипения // Сталь. 2010. № 10. С. 14–19.
6. Бродова И. Г. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И. Г. Бродова, П. С. Попель, Н. М. Барбин, Н. А. Ватолин. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
7. Попель П. С. Строение расплавов и проблема структурной металлургической наследственности // Наследственность в литейных процессах: Тр. VII Междунар. науч.-техн. симпозиума. Самара, 14–16 октября 2008 г. Самара: СГТУ, 2008. С. 42–52.
8. Кребцов А. М. Температура полного распада кластеров металлического расплава, каково его значение? // Изв. вузов. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 28–32.
9. Уманский Я. С. Физическое металловедение / Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер [и др.]. М.: Металлургиздат, 1955.
10. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
11. Стеценко В. Ю. Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // Литье и металлургия. 2013. № 1. С. 48–54.
12. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.