



It is shown that the main point of thermodynamics of nanocrystals tolerance in melts is, that interphase surface tension on border of liquid metal with nanocrystals is linearly dependent on its radius. It decreases considerably interphase surface tension of nanocrystals and makes them thermodynamically steady in melt.

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74:669.14

УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ

Известно, что размеры зародышей кристаллов в расплавах имеют нанометровые значения. Поэтому исследования процессов образования, стабилизации и растворения нанокристаллов в жидких металлах и сплавах имеют большое значение, особенно для теорий модифицирования и кристаллизации.

Уменьшение равновесной температуры кристаллизации (плавления) ΔT при уменьшении радиуса нанокристалла r от $r \rightarrow \infty$ до r определяется уравнением Томсона [1]:

$$\Delta T = \frac{2\sigma M T_0}{rL}, \quad (1)$$

где M и ρ — молекулярный (атомный) вес и плотность нанокристалла; σ — межфазное поверхностное натяжение между нанокристаллом и расплавом; T_0 — равновесная температура кристаллизации (плавления) при $r \rightarrow \infty$; L — молярная теплота кристаллизации (плавления).

Из классической теории кристаллизации металлов известно, что свободная энергия G_k образования зародыша радиуса r определяется следующим уравнением [2]:

$$G_k = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T_k \rho}{T_0 M} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2)$$

где ΔT_k — переохлаждение при кристаллизации.

В соответствии с классической теорией кристаллизации металлов считаем $\sigma = \text{const}$. Тогда уравнение (2) будет иметь максимум, в соответствии с которым вводится понятие критического зародыша радиуса r_k . Величина r_k определяется из условия:

$$\frac{dG_k}{dr} = 0. \quad (3)$$

Тогда из уравнения (2) получим

$$r_k = \frac{2\sigma T_0 M}{L\Delta T_k \rho}. \quad (4)$$

Переохлаждение при кристаллизации определяется из уравнения (4):

$$\Delta T_k = \frac{2\sigma T_0 M}{r_k L \rho}. \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (5) следует, что переохлаждение при кристаллизации критических зародышей — это по сути уменьшение равновесной температуры кристаллизации при уменьшении радиуса кристалла от $r \rightarrow \infty$ до r_k . Из этого вытекает, что процесс кристаллизации нанокристаллов зародышей металлов является равновесным, а формулы (4) и (5) применимы в основном к термодинамике равновесных нанокристаллов, т.е. к термодинамике процессов кристаллизации в относительно больших объемах металла. Установлено, что в этом (реальном) случае переохлаждение при кристаллизации жидких металлов в среднем равно 1 К [3]. При затвердевании малых капель металлов (неравновесная кристаллизация) переохлаждение составляет 77–370°C [3, 4]. Это объясняется большой неравновесностью процессов кристаллизации нанокристаллов, для которых в этих условиях требуется значительно большее начальное переохлаждение, чем в равновесной системе [1, 5].

Исходя из экспериментальных значений переохлаждений при неравновесной кристаллизации критических зародышей $\Delta T_{\text{нк}}$ (затвердевание малых капель жидкого металла), определяем их критические радиусы $r_{\text{нк}}$ по формуле (4) и сравним их с r_k при $\Delta T_k = 1$ К для разных металлов (табл. 1) [3, 4, 6].

Известно, что при температуре, превышающей T_0 , радиусы сферических кристаллов Fe, Al, Cu и Pb соответственно составляют 1,96, 1,59, 1,83 и 2,62 нм [7]. При температуре плавления диаметры кластеров металлов равны 5–15 нм [8]. Экспериментально установлено, что при скоростях охлаждения расплава 10^7 – 10^8 град/с затвердевшие металлы состоят из нанокристаллов размером 10–100 нм [9]. Они по сути представляют собой

Таблица 1. Термодинамические параметры критических зародышей металлов

Металл	T_0 , К	M , г	ρ , кг/м ³	L , Дж/моль	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	$\Delta T_{\text{жс}}$, К	$r_{\text{жс}}$, нм	$r_{\text{к}}$, нм
Fe	1811	56	7860	13800	204	295	1,29	381
Al	934	27	2700	10800	93	195	0,82	160
Cu	1357	64	8960	13100	177	236	1,11	262
Pb	601	207	11300	4860	33	80	1,87	150
Sn	505	119	7300	7200	59	118	1,14	135

замороженные зародыши. Из приведенных выше данных и результатов таблицы следует, что классическая теория зародышеобразования дает очень заниженные радиусы критических зародышей. Из таблицы также видно, что при $\Delta T_{\text{к}} = 1$ К среднее значение $r_{\text{к}}$ получается в 4–40 раз выше, чем дает эксперимент. Это можно объяснить двумя причинами. Первая – критические радиусы зародышей в соответствии с общепринятой (классической) теорией кристаллизации определяют в неравновесных условиях по относительно большим переохлаждениям, которые являются степенью неравновесности кристаллизующихся фаз. Вторая причина – σ принимают без учета его зависимости от радиуса нанокристалла. Вместе с тем, известно, что с уменьшением его размера межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш–расплав также снижается. В области малых радиусов кри-

визны межфазной поверхности раздела справедливо уравнение [1]:

$$\sigma = kr, \quad (6)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фаз.

Коэффициент k можно найти из уравнений (2), (3) и (6). Подставляя (6) в уравнение (2), из условия (3) имеем:

$$k = \frac{L\Delta T_{\text{к}}\rho}{3T_0M}. \quad (7)$$

Подставляя k в уравнение (6), получаем

$$\sigma = \frac{rL\Delta T_{\text{к}}\rho}{3T_0M}. \quad (8)$$

Определим межфазное поверхностное натяжение на границе критический зародыш–расплав при $\Delta T_{\text{к}} = 1$ К для различных металлов с $r = r_{\text{к}} = 5$ нм и $r = r_{\text{к}} = 50$ нм (табл. 2) [6].

Таблица 2. Межфазное поверхностное натяжение критических зародышей металлов

Металл	T_0 , К	M , г	ρ , кг/м ³	L , Дж/моль	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	
					$r_{\text{к}} = 5$ нм	$r_{\text{к}} = 50$ нм
Fe	1811	56	7860	13800	1,8	18
Al	934	27	2700	10800	2,0	20
Cu	1357	64	8960	13100	2,3	23
Pb	601	207	11300	4860	0,8	8
Sn	505	119	7300	7200	1,5	15

Из табл. 1 и 2 видно, что уменьшение радиусов нанокристаллов металлов до значений 50–5 нм приводит к уменьшению σ в среднем в 7–70 раз. Таким образом, процесс зародышеобразования металлов и рост нанокристаллов происходит при очень малых значениях межфазного, поверхностного натяжения. Для зародыша железа радиусом 5 нм значение σ в 113 раз меньше, чем аналогичное при $r \rightarrow \infty$.

Рассмотрим процесс термодинамического равновесия между сферическим нанокристаллом и расплавом металла при температуре плавления. Для этого случая справедливо уравнение (1), где ΔT – снижение равновесной температуры плавления при уменьшении радиуса нанокристалла до значения r . Свободная энергия процесса плавления определяется по уравнению

$$G_n = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_n - 4\pi r^2 \sigma, \quad (9)$$

где Δg_n – удельная объемная свободная энергия плавления [1, 2]:

$$\Delta g_n = \frac{L\Delta T_n \rho}{T_0 M}, \quad (10)$$

где ΔT_n – снижение температуры плавления.

По-прежнему считаем, что $\sigma = \text{const}$. Тогда уравнение (9) будет иметь минимум при $r = r_n$. Это означает, что нанокристаллы с $r = r_n$ имеют максимальную термодинамическую стабильность, так как их свободная энергия минимальна. Стабильный радиус нанокристалла при плавлении r_n определяется из условия:

$$\frac{dG_n}{dr} = 0. \quad (11)$$

Подставляя в (11) уравнения (9) и (10), получаем

$$r_n = \frac{2\sigma T_0 M}{L\Delta T_n \rho}. \quad (12)$$

Снижение температуры плавления при уменьшении радиуса нанокристаллов до r_n находим по уравнению:

$$\Delta T_n = \frac{2\sigma T_0 M}{L r_n \rho} \quad (13)$$

Уравнение (13) полностью соответствует уравнению (1). Следовательно, процессы кристаллизации и плавления нанокристаллов описываются однотипными уравнениями. Поэтому можно считать, что $\Delta T_k \approx \Delta T_n \approx 1$ К. Межфазное поверхностное натяжение на границе нанокристалл–расплав при плавлении по аналогии с кристаллизацией определяется из уравнений (6) и (9)–(11):

$$\sigma = \frac{L \Delta T_n r_p}{3 T_0 M} \quad (14)$$

Из условия $\Delta T_k \approx \Delta T_n$, уравнений (4), (12), (8) и (14) следует, что критический и стабильный радиусы нанокристаллов при кристаллизации и плавлении примерно равны. В соответствии с уравнениями (1), (5) и (13) эти процессы являются равновесными. Тогда должно быть $\Delta G_k = \min$ и $\Delta G_n = \min$. Согласно классической теории кристаллизации, при $r = r_k$ $\Delta G_k = \max$. Поэтому считают, что процесс кристаллизации является неравновесным и должен идти с переохлаждением. Кроме того, в соответствии с уравнениями (1), (5) и (13) ΔT_k и ΔT_n должны существенно зависеть от величины r и изменяться в достаточно больших пределах. На практике в реальных условиях при кристаллизации относительно больших масс металла ΔT_k в среднем равно 1 К, а при плавлении $\Delta T_n = 0$ [3, 8]. Эти противоречия можно объяснить тем, что первоначально было принято необоснованное допущение $\sigma = \text{const}$. Поэтому классическая теория кристаллизации дает очень заниженные радиусы критических зародышей металлов, рассчитанные по формуле (4). Все это подтверждает тот факт, что при кристаллизации и плавлении нанокристаллов справедливы уравнения (6)–(8), по которым σ нанокристаллов металлов значительно ниже, чем дает классическая теория кристаллизации, что делает зародыш кристаллов более стабильным в расплаве.

Зависимость $\sigma = f(r)$ меняет классическое представление о процессах зародышеобразования, кристаллизации металлов и их плавлении. При $\sigma = kr$ функции G_k и G_n не будут иметь экстремумов. Кроме того, подставляя в уравнение (2) значение σ из (8), а в уравнение (9) – значения (10) и (14), получаем, что $G_k = 0$ и $G_n = 0$. Отсюда следует, что если изменения свободных энергий при кристаллизации и плавлении нанокристаллов равны нулю, то на их образование и расплавление не нужно затрачивать никакой свободной энергии. Это говорит о термодинамической стабильности и равновесности нанокристаллов в расплавах при кристаллизации и плавлении металлов. На практике при медленной кристаллизации больших масс металла отмечают-

ся случаи, когда $\Delta T_k = 0$ [10]. Это также подтверждает тот факт, что $\sigma = kr$. Если $\Delta T_k = 0$ и $\Delta T_n = 0$, то из уравнений (8) и (14) следует, что $\sigma = 0$, поскольку коэффициент k в соответствии с уравнением (7) обращается в нуль. Это означает, что наночастицы металла на границе с расплавом имеют переходный (пограничный) слой, который является частью нанокристалла. Этот слой по структуре постепенно переходит в жидкость, поэтому $\sigma = 0$. Пограничный слой с $\sigma = 0$ делает нанокристаллы термодинамически устойчивыми в расплавах. Если $\sigma = 0$, то процесс кристаллизации существенно облегчается и идет без переохлаждения. Поверхностно-активные элементы (ПАЭ) изменяют состав пограничного слоя. В этом случае $k > 0$ и $\sigma > 0$. Тогда из уравнения (8) следует, что $\Delta T_k > 0$, т.е. при кристаллизации металла возникает переохлаждение. Оно является следствием адсорбции ПАЭ на нанокристаллах металла в расплавах. По-видимому, $\Delta T_k = 1$ К отмечается при кристаллизации жидких металлов, в которых присутствуют такие ПАЭ, как кислород и азот (реальные процессы затвердевания). При плавлении металлов адсорбция ПАЭ на нанокристаллах не происходит. Поэтому процесс плавления всегда идет при постоянной, равновесной температуре, что подтверждается экспериментально [8].

Определим термодинамическую устойчивость нанокристаллов при перегреве расплава выше температуры плавления. Условие растворения нанокристалла определяется по уравнению:

$$dG_p < dG_\sigma, \quad (15)$$

где dG_p и dG_σ – изменения объемной и межфазной свободных энергий сферического нанокристалла при расплавлении его слоя толщиной dr . При небольших перегревах изменения объемной G_p и dG_σ межфазной свободных энергий при расплавлении сферического нанокристалла радиуса r определяются следующими уравнениями:

$$G_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{L\rho}{M}, \quad (16)$$

$$G_\sigma = 4\pi r^2 \sigma.$$

Дифференцируя уравнения (16) по dr и подставляя полученные значения в (15), получаем:

$$\frac{rL\rho}{M} < 2\sigma. \quad (17)$$

При небольших перегревах σ слабо зависит от температуры и определяется уравнением (4). Тогда из (14) и (17) имеем следующее условие растворения нанокристалла:

$$1 < \frac{2\Delta T_n}{3T_0}. \quad (18)$$

Из (18) следует, что после расплавления металла и при небольших перегревах расплава нанокристаллы сохраняют термодинамическую ус-

тойчивость и размер. Они, по-видимому, определяют структурную наследственность при затвердевании слитков.

Поскольку центром дендритного кристалла графита в чугунах является сферическое образование из скоагулированных равновесных нанокристаллов, то по аналогии принимаем, что процесс кристаллизации металлов начинается коагуляцией нанокристаллов расплава в центры кристаллизации, а заканчивается их ростом по дендритному механизму. При плавлении происходят обратные процессы: растворение дендритных кристаллов и деагломерация центров кристаллизации. Рассмотрим термодинамику процесса коагуляции и деагломерации нанокристаллов при кристаллизации и плавлении металлов в отсутствие ПАЭ (кислород, азот). Принимаем, что при плавлении сферический центр кристаллизации радиуса r_1 деагломерует n сферических нанокристаллов радиусом r_n . Изменение свободной энергии этого процесса $\Delta G_{\text{дк}}$ определяется следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{дк}} = 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi r_n^2 \sigma_n n, \quad (19)$$

где σ_1 и σ_n – межфазные поверхностные натяжения нанокристаллов с радиусами r_1 и r_n . Значения r_1 , σ_1 и σ_n рассчитываем по уравнениям:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_n \sqrt[n]{n}, \\ \sigma_1 &= k r_1, \\ \sigma_n &= k r_n. \end{aligned} \quad (20)$$

Подставляя эти значения в формулу (19), получаем, что $\Delta G_{\text{дк}} = 0$. Отсюда следует, что процесс деагломерации центров кристаллизации при условиях (20) является равновесным и составляет часть процесса плавления. Считаем, что при кристаллизации n сферических нанокристаллов радиусом r_n коагулируют в сферический центр кристаллизации радиусом r_1 . Изменение свободной энергии этого процесса $\Delta G_{\text{кр}}$ находим по выражению:

$$\Delta G_{\text{кр}} = 4\pi r_n^2 \sigma_n n - 4\pi r_1^2 \sigma_1. \quad (21)$$

Подставляя значения r_1 , σ_1 и σ_n из уравнений (20) в уравнение (21), получаем, что $\Delta G_{\text{кр}} = 0$. Отсюда следует, что процесс коагуляции равновесных нанокристаллов в центр кристаллизации при условиях (20) является равновесным и составляет часть процесса кристаллизации. В ней наиболее важным фактором является интенсивность коагуляции нанокристаллов расплава, поскольку она во многом определяет дисперсность структуры слитков металла. В отсутствие ПАВ (кислород, сера,

азот, водород и др.) интенсивность коагуляции нанокристаллов максимальна. В результате образуется относительно малое количество центров кристаллизации, переохлаждение минимально, а структура фаз – относительно крупная (действие избытка модификаторов – перемодифицирование). При той же скорости затвердевания присутствие относительно малого (остаточного) количества ПАВ: замедляется процесс коагуляции нанокристаллов фаз, переохлаждение увеличивается, а число скоагулированных центров кристаллизации возрастает. В результате дисперсность фаз повышается (действие модификатора в определенных (рабочих) концентрациях). В отсутствие модификаторов: содержание ПАВ максимально, интенсивность коагуляции нанокристаллов минимальна, число центров кристаллизации минимально, переохлаждение максимально, а структура – крупнокристаллическая. Но если скорость кристаллизации очень велика, то ПАВ не влияют на структуру сплава, так как каждый нанокристалл становится центром кристаллизации и полученная структура – высокодисперсная. Пример тому – литье закалочным затвердеванием, позволяющее получать слитки с ультрадисперсной структурой без применения модификаторов.

Таким образом, основным положением в теории устойчивости нанокристаллов в расплавах является то, что межфазное поверхностное натяжение на границе жидкого металла с нанокристаллом линейно зависит от его радиуса. Благодаря этому нанокристаллы становятся термодинамически устойчивыми в расплавах, а процессы зародышеобразования и кристаллизации во многом будут определяться сорбцией и десорбцией ПАЭ на межфазных границах.

Литература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967.
2. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессах затвердевания и охлаждения сплава: Учеб. пособ. для металлургических вузов и факультетов. М., 1976.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М., 1968.
4. Флемингс М. Процессы затвердевания. М., 1977.
5. Жуховицкий А.А., Белашенко Д.К., Бокштейн Б.С. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. М., 1973.
6. Свойства элементов: Справ. Ч.1 / Под ред. Г.В. Самсонова. М., 1976.
7. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Свойство металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах. М., 1983.
8. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М., 1982.
9. Салли И.В. Кристаллизация расплавов. Киев, 1974.
10. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. Л., 1976.