



УДК 621.74.
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-22-25

Поступила 28.06.2018
Received 28.06.2018

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. ПРОБЛЕМА. ПУТИ РЕШЕНИЯ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

Для решения проблемы кристаллизации металлов и сплавов необходимо принять, что основными строительными элементами при формировании кристаллов являются нанокристаллы фаз. Удельная межфазная поверхностная энергия центра кристаллизации прямо пропорциональна его радиусу. Водород оказывает непосредственное влияние на процесс кристаллизации дендритных кристаллов фаз.

Ключевые слова. Кристаллизация, металлы, сплавы, нанокристаллы, центр кристаллизации, дендритные кристаллы, поверхностная энергия.

Для цитирования. Марукович Е. И. Кристаллизация металлов и сплавов. Проблема. Пути решения / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. 2018. Т. 92. № 3. С. 22–25. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-22-25.

CRYSTALLIZATION OF METALS AND ALLOYS. PROBLEM. SOLUTIONS

E. I. MARUKOVICH, V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by

For a solution of the problem of crystallization of metals and alloys it is necessary to take for granted that the basic construction elements in forming crystals are nanocrystals of phases. Specific interphase surface energy of a crystallization center is directly proportional to its radius. Hydrogen exerts direct impact on process of crystallization of dendritic crystals of phases.

Keywords. Crystallization, metals, alloys, nanocrystals, crystallization center, dendritic crystals, surface energy.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Crystallization of metals and alloys. Problem. Solutions. Foundry production and metallurgy, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 22–25. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-22-25.

Согласно существующей теории кристаллизации металлов и сплавов, образование зародышей – центров кристаллизации (ЦК) происходит по гипотетическому флуктуационному механизму из неравновесных кластеров в условиях переохлаждения – ниже равновесной температуры. Но температурно-временные кривые затвердевания больших масс металла в условиях медленного охлаждения свидетельствуют о том, что процесс кристаллизации происходит при постоянной равновесной температуре без переохлаждения. Оно наблюдается только в начальный момент процесса, длится кратковременно и происходит при затвердевании относительно малых масс металла – в условиях более быстрого охлаждения. Поэтому следует считать переохлаждение при кристаллизации металлического расплава неравновесным процессом, который практически не влияет на процесс затвердевания металлов и сплавов. Время существования кластеров в металлических расплавах по разным оценкам составляет от 10^{-7} до 10^{-11} с в зависимости от вида флуктуации [1, 2]. Поэтому маловероятно, что такие крайне нестабильные структурные образования могут стать ЦК. Кроме того, кластеры не имеют межфазных границ. Тогда не ясны механизмы их образования и действия поверхностно-активных элементов (ПАЭ). Для их адсорбции нужны стабильные межфазные границы.

В существующей теории кристаллизации металлов и сплавов основными строительными элементами кристаллов являются атомы. Но в этом случае очень трудно объяснить высокую скорость кристаллизации при большой интенсивности охлаждения отливки. Атомарно-кластерные представления о металлических расплавах не в состоянии объяснить явление структурной наследственности. Для этого эффекта необходимо, чтобы в расплаве стабильно присутствовал ЦК.

В существующей теории кристаллизации металлов и сплавов априори постулируется независимость удельной межфазной поверхностной энергии ЦК от их радиусов. Но в этом случае ЦК должны формироваться с переохлаждением, т. е. в неравновесных условиях. Реально процесс кристаллизации металлических расплавов является термодинамически равновесным. Это означает, что энергия Гиббса образования кристаллов равна нулю, что выражается следующим уравнением:

$$G_p - G_k = 0, \quad (1)$$

где G_p , G_k – энергия Гиббса расплава и кристаллов. Если считать, что металлический расплав является атомарно-кластерной системой, не имеющей межфазных границ, то значения G_p и G_k при постоянной температуре T будут выражаться следующими уравнениями:

$$G_p = H_p - TS_p, \quad G_k = H_k - TS_k + P_k, \quad (2)$$

где H_p , H_k и S_p , S_k – соответственно энтальпии и энтропии расплава и кристаллов; P_k – межфазная поверхностная энергия кристаллов. Значения $H_p - H_k$ и $S_p - S_k$ определяются известными уравнениями:

$$H_p - H_k = Q_k, \quad S_p - S_k = \frac{Q_k}{T}, \quad (3)$$

где Q_k – теплота кристаллизации. Решая уравнение (1) с учетом (2) и (3), получаем, что $P_k = 0$. Это означает, что кристаллы не могут образовываться из кластеров и атомов. Для этого нужны стабильные нанокристаллы с межфазной поверхностной энергией. Только в этом случае выполняется условие (1).

Молярные теплоты плавления металлов в среднем составляют 3% от их молярных теплот сублимации и атомизации [3]. Это означает, что при плавлении атомизируется в среднем только 3% ионов кристаллической решетки металла. Свободные атомы в металлических расплавах образуют разупорядоченные бесструктурные зоны. При атомизации ионов в металлах и сплавах уменьшается концентрация свободных электронов. Это приводит к тому, что в металлических кристаллических решетках начинают преобладать силы отталкивания. В результате микрокристаллы распадаются на нанокристаллы. Поэтому плавление – это процесс распада микрокристаллов металлов и сплавов на их нанокристаллы фаз с частичной атомизацией ионов. Свободные атомы ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной (атомным газом). Это стабилизирует нанокристаллы и делает металлический расплав двухфазной системой. Одна фаза – нанокристаллы, другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа. Между ними существует равновесие, так как металлический расплав – термодинамически равновесная система. Поэтому с учетом лапласовского давления применимо уравнение правила фаз [4]:

$$\Phi = K - C + 2, \quad (4)$$

где Φ – число фаз; K – количество компонентов; C – число степеней свободы. Для жидких металлов $K = 1$ и $C = 1$, поэтому $\Phi = 2$.

Микрокристаллы металлов и сплавов, как правило, являются дендритными образованиями (дендритами). Каждый дендрит состоит из ЦК и отростков (ветвей). ЦК имеет глобулярную форму и нанометровые размеры. Эффект структурной наследственности свидетельствует о том, что ЦК в металлическом расплаве сохраняют стабильность. Следует полагать, что ЦК состоит из скоагулированных более мелких нанокристаллов. Образование ЦК происходит по следующей реакции:



Пусть из n нанокристаллов радиусом r_n и удельной межфазной поверхностной энергией σ_n образуется ЦК радиусом $r_{цк}$ с удельной межфазной поверхностной энергией $\sigma_{цк}$. Металлический расплав является равновесной системой, поэтому реакция (5) проходит в равновесных условиях. Тогда энергия Гиббса процесса образования ЦК равна нулю и будет справедливо следующее уравнение:

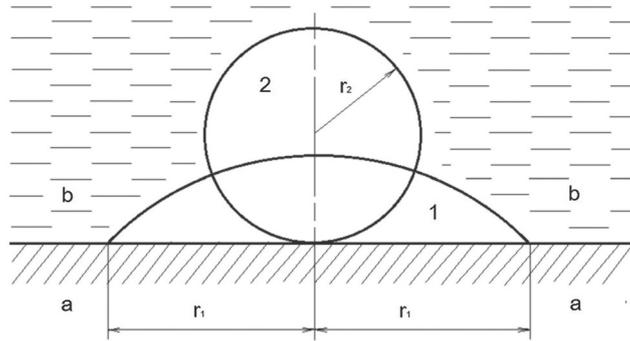
$$n4\pi r_n^2 \sigma_n = 4\pi r_{цк}^2 \sigma_{цк}. \quad (6)$$

Поскольку объем n нанокристаллов равен объему ЦК, то это условие можно выразить уравнением:

$$n \frac{4}{3} \pi r_n^3 = \frac{4}{3} \pi r_{цк}^3. \quad (7)$$

Решая систему из уравнений (6) и (7), получаем:

$$\frac{\sigma_{цк}}{\sigma_n} = \frac{r_{цк}}{r_n}. \quad (8)$$



Формирование газового пузырька на подложке: a – подложка; b – расплав; 1 и 2 – пузырьки газа

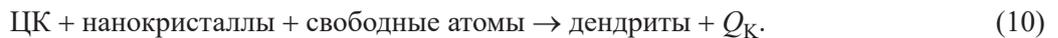
Это означает, что при формировании ЦК справедливы уравнения:

$$\sigma_{цк} = kr_{цк}, \quad \sigma_n = kr_n, \quad (9)$$

где k – константа.

Из уравнения (9) следует, что при образовании ЦК удельная межфазная поверхностная энергия не является постоянной величиной, а пропорциональна радиусу.

При отводе от металлического расплава теплоты кристаллизации происходит конденсация атомарного газа с последующей металлизацией. В результате усиливается связь между нанокристаллами. Они начинают присоединяться к ЦК, а затем к этим нанокристаллам присоединяются другие по дендритному механизму. В результате образуется дендрит. Процесс кристаллизации металлического расплава можно представить реакцией:



Высокая скорость кристаллизации металлических расплавов при большой интенсивности теплоотвода объясняется тем, что основными строительными элементами кристаллов служат не атомы, а нанокристаллы.

В существующей теории кристаллизации металлов и сплавов растворенный водород, выделяющийся при затвердевании металлического расплава, не оказывает непосредственного влияния на формирование дендритных кристаллов. Но установлено, что обработка жидких алюминиевых сплавов АЛ32, ВАЛ5, АЛ2, АЛ9 электрическим током способствует их дегазации по водороду и модифицирует микроструктуру отливок [5]. Рассмотрим процесс формирования пузырька водорода на подложке при кристаллизации металлического расплава (см. рисунок). Сначала образуется пузырек 1. Когда его объем достигнет критического значения, то формируется пузырек 2, который отрывается от подложки и всплывает на поверхность металлического расплава. Интенсивность такого процесса будет определяться изменением энергии Гиббса (ΔG_n) при переходе газового пузырька постоянного объема из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta G_n = \pi r_1^2 (\sigma_{пр} - \sigma_{пг}) + (S_1 - S_2) \sigma_{рг}, \quad (11)$$

где r_1 – радиус контактной поверхности пузырька 1 с подложкой; $\sigma_{пр}$ и $\sigma_{пг}$ – удельные межфазные поверхностные энергии на границах «подложка – расплав» и «подложка – газ»; S_1 и S_2 – площади межфазных поверхностей пузырьков 1 и 2 с расплавом; $\sigma_{рг}$ – удельная межфазная поверхностная энергия на границе «расплав – газ». Чем меньше ΔG_n , тем выше вероятность и интенсивность процесса газовой выделенной. Это означает, что данный процесс термодинамически наиболее предпочтителен на подложках, которые формируют пузырьки с меньшим ΔG_n . При прочих равных (неизменных) значениях S_1 , S_2 , $\sigma_{рг}$, $\sigma_{пг}$, ΔG_n ниже на подложках с меньшим значением $\sigma_{пр}$, т. е. на более смачиваемых расплавах. Это означает, что при затвердевании металлических расплавов пузырьки водорода предпочтительно будут образовываться на кристаллах фаз, а не на неметаллических включениях, которые хуже смачиваются расплавом. Пузырьки водорода, выделяясь на формирующихся дендритных кристаллах, снижают степень их разветвленности, т. е. действуют как демодифицирующий фактор [6].

Выводы

- Основными строительными элементами при кристаллизации металлов и сплавов являются не атомы, а нанокристаллы.
- Центры кристаллизации образуются в равновесных условиях путем коагуляции нанокристаллов.

- Дендритные кристаллы образуются из центров кристаллизации путем последовательного присоединения нанокристаллов по дендритному механизму.

- Удельная межфазная поверхностная энергия центра кристаллизации прямо пропорциональна его радиусу.

Растворенный водород, выделяющийся при затвердевании металлов и сплавов, оказывает непосредственное влияние на процесс кристаллизации дендритных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.
2. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Metallurgia, 1979. 192 с.
3. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgia, 1976. 600 с.
4. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgia, 1968. 520 с.
5. Килин А. Б. Влияние электрического тока на дегазацию и модифицирование алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2002. № 8. С. 21–22.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.

REFERENCES

1. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Ishodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svojstv aljuminievyh splavov* [Initial melts as basis of structure formation and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005. 370 p.
2. Ershov G. S., Bychkov Ju. B. *Vysokoprochnye aljuminievye splavy na osnove vtorichnogo syr'ja* [High-strength aluminum alloys on the basis of secondary raw materials]. Moscow, Metallurgija Publ., 1979. 192 p.
3. *Svojstva jelementov. p. 1. Fizicheskie svojstva: Spravochnik* [Physical properties. Reference book]. Moscow, Metallurgija Publ., 1976. 600 p.
4. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaja himija* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgija Publ., 1968. 520 p.
5. Kilin A. B. Vlijanie jelektricheskogo toka na degazaciju i modifitsirovanie aljuminievyh splavov [Influence of an electric current on degassing and modifying of aluminum alloys]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2002, no. 8, pp. 21–22.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modifitsirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.