



УДК 621.745.3.5
DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-9-12

Поступила 15.03.2019
Received 15.03.2019

НАУЧНАЯ ПРОБЛЕМА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ. ПУТИ РЕШЕНИЯ

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

В существующих теориях жидкого состояния металлов и сплавов основным структурным элементом является атом. Это создает серьезную проблему в научном понимании механизма процесса плавления и свойств металлических расплавов. Для решения этой проблемы необходимо считать, что основным структурным элементом жидких металлов и сплавов является нанокристалл. В результате исследований установлено, что металлические расплавы – равновесные двухфазные системы, состоящие в среднем на 97% из нанокристаллов и на 3% – из атомов, которые образуют бесструктурную зону.

Ключевые слова. Расплав, нанокристалл, центры кристаллизации, атомы, микрокристалл, кластеры, металлы, сплавы.
Для цитирования. Марукович, Е. И. Научная проблема металлических расплавов. Пути решения / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. 2019. № 2. С. 9–12. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-9-12.

SCIENTIFIC PROBLEM OF METAL MELTS. 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

In the existing theories of liquid state of metals and alloys the basic structural element is atom. It creates a serious problem in scientific understanding of the mechanism of process of melt and properties of metal melts. For the solution of this problem it is necessary to consider that the basic structural element of liquid metals and alloys is the nanocrystal. As a result of researches it was set that metal melts are the equilibrium two-phase systems consisting on average of 97% from nanocrystals and of 3% from atoms, which form an unstructured zone.

Keywords. Melt, nanocrystal, crystallization centers, atoms, microcrystal, clusters, metals, alloys.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Scientific problem of metal melts. Solutions. Foundry production and metallurgy, 2019, no. 2, pp. 9–12. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-2-9-12.

Принято считать, что металлические расплавы представляют собой термодинамически равновесные атомизированные системы, в которых с частотой 10^{-7} – 10^{-11} с⁻¹ образуются и распадаются нанокристаллические структурные образования – кластеры [1, 2]. Это означает, что при плавлении металла его микрокристаллы распадаются на атомы, а из них статистически образуются крайне нестабильные, неравновесные кластеры. Считается, что они не имеют межфазных границ. Такие гипотетические образования как кластеры металлического расплава были придуманы для того, чтобы соединить воедино его несовместимые свойства – гетерогенность и однофазность. Гетерогенность жидких металлов и сплавов доказывается их рентгенодифракционными исследованиями, а однофазность – правилом фаз. Такое представление о металлических расплавах является противоречивым и не в состоянии объяснить эффект структурной наследственности и структурные изменения выше температуры ликвидуса [3–5].

Плавление металла является термодинамически равновесным процессом, происходящим при постоянной температуре T . Условия равновесия жидкой и твердой фаз без учета поверхностной энергии определяются следующим уравнением:

$$G_T = G_{\text{ж}}, \quad (1)$$

где G_T , $G_{\text{ж}}$ – соответственно энергия Гиббса твердой и жидкой фазы:

$$G_T = H_T - TS_T, G_J = H_J - TS_J, \quad (2)$$

где H_T, H_J и S_T, S_J – соответственно энтальпии и энтропии твердой и жидкой фаз при плавлении металла. Поскольку $H_J - H_T$ равна теплоте плавления $Q_{пл}$, то из уравнений (1) и (2) следует:

$$S_J - S_T = \frac{Q_{пл}}{T}. \quad (3)$$

Плавление металла – гетерогенный процесс, поэтому необходимо учитывать межфазную поверхностную энергию твердой фазы Π_T . Если считать, что расплав является атомной однофазной системой, в которой возникают и распадаются нестабильные кластеры, не имеющие межфазной поверхности, то для G_T и G_J получим следующие уравнения:

$$G_T = H_T - TS_T + \Pi_T, G_J = H_J - TS_J. \quad (4)$$

Тогда из уравнений (1), (3) и (4) следует, что $\Pi_T = 0$. Это означает, что микрокристаллы при плавлении не могут распадаться только на атомы. По этой причине микрокристаллы не могут распадаться на кластеры, поскольку они не имеют межфазной поверхностной энергии.

Рассмотрим тепловые свойства основных металлов литейных сплавов (см. таблицу) [6].

Таблица

Металл	Удельная теплота плавления, кДж/моль	Удельная теплота сублимации, кДж/моль	Удельная теплота атомизации, кДж/моль	Доля атомизированных ионов при плавлении, %	Удельная энтропия плавления, Дж/(моль·К)
Алюминий	10,8	330,5	326,0	3,3	11,6
Железо	13,8	418,6	419,3	3,3	7,6
Медь	13,1	339,0	340,6	3,9	9,7
Титан	17,2	473,0	473,0	3,6	8,9
Серебро	11,3	286,0	287,3	4,0	9,2
Олово	7,2	303,2	302,4	2,4	14,3
Свинец	4,9	195,7	196,6	2,5	8,1

Из таблицы видно, что удельная теплота сублимации и удельная теплота атомизации металлов почти совпадают. При их плавлении атомизируется примерно одинаковое количество ионов, которое составляет в среднем 3,1% от их общего числа кристаллической решетки. Атомы образуют атомный газ, повышая энтропию расплава. Удельные энтропии плавления металлов примерно одинаковы и в среднем составляют 10 Дж/(моль·К).

Следует считать, что при плавлении металлов и сплавов часть их ионов «забирает» свои коллективизированные электроны и образует атомный газ. В результате ослабляется металлическая связь, что приводит к распаду микрокристаллов на нанокристаллы. Атомный газ ослабляет связь между нанокристаллами, что обеспечивает металлическому расплаву высокие реологические свойства. Из таблицы следует, что при плавлении металлов их микрокристаллы не распадаются только на атомы. По этой же причине кластеры также не могут распадаться на атомы.

Для решения проблемы металлических расплавов необходимо считать их наноструктурными системами, состоящими в среднем на 97% из нанокристаллов и на 3% – из атомного газа. Докажем стабильность нанокристаллов в жидких металлах. Пусть при плавке металла микрокристалл радиусом r_M , имеющий удельную межфазную поверхностную энергию σ_M , распадается на n нанокристаллов радиусом r_H с удельной межфазной поверхностной энергией σ_H . Тогда G_T и G_J будут определяться следующими уравнениями:

$$G_T = H_T - TS_T + 4\pi r_M^2 \sigma_M, \quad G_J = H_J - TS_J + n \cdot 4\pi r_H^2 \sigma_H. \quad (5)$$

Тогда из уравнений (1), (3), (5) следует:

$$4\pi r_M^2 \sigma_M = n \cdot 4\pi r_H^2 \sigma_H. \quad (6)$$

Поскольку объем микрокристалла равен сумме объемов нанокристаллов, то справедливо уравнение:

$$\frac{4}{3} \pi r_M^3 = n \frac{4}{3} \pi r_H^3. \quad (7)$$

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

$$\frac{\sigma_M}{\sigma_H} = \frac{r_M}{r_H}. \quad (8)$$

Это означает, что при плавлении справедливы уравнения:

$$\sigma_M = kr_M, \quad \sigma_H = kr_H, \quad (9)$$

где k – константа.

Из уравнения (9) следует, что с уменьшением радиуса кристалла его удельная межфазная поверхностная энергия снижается. Это означает, что при плавлении и после него нанокристаллы будут иметь очень низкую удельную межфазную поверхностную энергию, что обеспечивает им стабильность в металлическом расплаве.

Принято считать, что металлический расплав является однофазной термодинамически равновесной системой, для которой справедливо уравнение правила фаз [7]:

$$\Phi = K - C + 1, \quad (10)$$

где Φ – число фаз; K – количество компонентов; C – число степеней свободы. Уравнение (10) получено из условия, что расплав является атомной системой, в которой давление постоянно и не зависит от ее состояния. В этих условиях для жидкого металла $K = 1$, $C = 1$ и $\Phi = 1$. Принимаем, что основным (стабильным) структурным элементом металлического расплава является не атом, а нанокристалл. Он в отличие от кластера является равновесным структурным образованием, поскольку расплав – равновесная термодинамическая система. При таких условиях давление в металлическом расплаве P не будет постоянным и независимым от состояния расплава, так как определяется известным уравнением Лапласа:

$$P = \frac{2\sigma_H}{r_H}. \quad (11)$$

Поэтому в металлических расплавах, состоящих в основном из нанокристаллов, необходимо дополнительно учитывать лапласовское давление (11). В таких условиях уравнение правила фаз будет иметь вид

$$\Phi = K - C + 2. \quad (12)$$

Из уравнения (12) следует, что в металлическом расплаве, состоящем в основном из нанокристаллов, кроме них, должна существовать еще одна фаза. Это – бесструктурная зона – атомный газ.

Металлический расплав, состоящий из нанокристаллов и атомов, является термодинамически равновесной системой, удовлетворяющей правилу фаз. Такое представление о жидких металлах и сплавах позволяет объяснить явления структурной наследственности и структурных изменений, происходящих в расплавах при их перегреве. Все микрокристаллы имеют нанометровые центры кристаллизации (ЦК). Поэтому при плавлении происходит следующая реакция:



ЦК обладают относительной устойчивостью. После перегрева расплава до определенной температуры они не распадаются на более мелкие нанокристаллы. Этим объясняется эффект структурной наследственности, который зависит от концентрации ЦК. Исчезновение эффекта структурной наследственности происходит вследствие распада ЦК на более мелкие нанокристаллы. Этот процесс происходит без затрат тепловой энергии, что подтверждают температурные кривые нагрева жидких металлов. На них не наблюдаются точки перегиба. Тогда энергия Гиббса процесса распада нанокристалла на более мелкие нанокристаллы будет определяться только изменением межфазной поверхностной энергии. Пусть нанокристалл радиусом r_{H1} , имеющий удельную межфазную поверхностную энергию σ_{H1} , распадается на m более мелких нанокристаллов радиусом r_{H2} , с удельной межфазной поверхностной энергией σ_{H2} . Тогда энергия Гиббса этого процесса G_H будет определяться следующим уравнением:

$$G_H = m \cdot 4\pi r_{H2}^2 \sigma_{H2}^2 - 4\pi r_{H1}^2 \sigma_{H1}^2. \quad (14)$$

Поскольку объем нанокристалла радиусом r_{H1} равен объему m нанокристаллов радиусом r_{H2} , то справедливо уравнение:

$$\frac{4}{3}\pi r_{H1}^3 = m \frac{4}{3}\pi r_{H2}^3. \quad (15)$$

Решая уравнения (14), (15) с учетом того, что $\sigma_{H1} = kr_{H1}$ и $\sigma_{H2} = kr_{H2}$, получаем $G_H = 0$. Это означает, что распад относительно крупных нанокристаллов на более мелкие может происходить в равновесных условиях. На этот процесс могут влиять поверхностно-активные элементы (ПАЭ), например, атомарные

кислород и водород. Адсорбция ПАЭ на ЦК будет способствовать их распаду на нанокристаллы по эффекту Ребиндера. Этим можно объяснить зависимость структурной наследственности от перегрева металлического расплава и времени его выдержки. Процессом распада относительно крупных нанокристаллов на более мелкие можно объяснить структурные изменения при перегреве жидких металлов и сплавов.

Выводы

- Основным структурным элементом металлических расплавов является не атом, а нанокристалл.
- Плавление металлов и сплавов – это процесс распада их микрокристаллов на центры кристаллизации, нанокристаллы и атомы.
- Металлические расплавы – равновесные двухфазные системы, состоящие в среднем на 97% из нанокристаллов и на 3% – из атомов, которые образуют бесструктурную зону.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Metallurgiya, 1979. 192 с.
2. 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.
3. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. 476 с.
4. Баум Б. А. О взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний // Расплавы. 1988. Т. 2. Вып. 2. С. 18–32.
5. Филиппов Е. С. Строение, физика и химия металлургических расплавов. М.: Metallurgiya, 1995. 304 с.
6. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 600 с.
7. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgiya, 1968. 520 с.

REFERENCES

1. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. *Vysokoprochnyye alyuminievyye splavy na osnove vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminum alloys on the basis of secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 192 p.
2. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svojstv alyuminievyyh splavov* [Initial fusions as basis of formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005. 370 p.
3. Nikitin V. I., Nikitin K. V. *Nasledstvennost' v lityh splavah* [Heredity in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 476 p.
4. Baum B. A. O vzaimosvyazi zhidkogo i tverdogo metallicheskih sostoyanij [About interrelation of liquid and firm metal states]. *Rasplavy = Melt*, 1988, vol. 2, no. 2, pp. 18–32.
5. Filippov E. S. *Stroenie, fizika i himiya metallurgicheskikh rasplavov* [Building, physics and chemistry of metallurgical fusions]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1995. 304 p.
6. *Svojstva ehlementov. Fizicheskie svojstva: spravochnik* [Properties of elements. Physical properties: reference]. P. 1. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 600 p.
7. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 520 p.