



УДК 669.154

Поступила 20.06.2016

ТЕРМОДИНАМИКА И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

THERMODYNAMICS AND NANOSTRUCTURAL MECHANISMS OF PROCESSES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF METALS

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

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

Плавление и кристаллизация металлов являются равновесными термодинамическими процессами. Основными структурными единицами дендритов служат строительные нанокристаллы, которые образуются из элементарных нанокристаллов. Основные механизмы процессов плавления и кристаллизации металлов – распад дендритов на нанокристаллы и образование дендритов из нанокристаллов. На процесс кристаллизации и морфологию дендритов большое влияние оказывают скорость затвердевания, поверхностно-активные элементы и растворенные газы.

Melting and crystallization of metals are equilibrium thermodynamic processes. As the main structural units of dendrites serve construction nanocrystals which are formed of elementary nanocrystals. The main mechanisms of processes of melting and crystallization of metals are disintegration of dendrites on nanocrystals and formation of dendrites from nanocrystals. On process of crystallization and morphology of dendrites the great influence is exerted by the hardening speed, surface-active elements and the dissolved gases.

Ключевые слова. *Плавление, кристаллизация, дендриты, нанокристаллы, морфология, поверхностно-активные элементы, центры кристаллизации, энергия Гиббса, термодинамика.*

Keywords. *Melting, crystallization, dendrites, nanocrystals, morphology, surface-active elements, centers of crystallization, Gibbs's energy, thermodynamics.*

Плавление металла является равновесным термодинамическим процессом, при котором изменение энергии Гиббса равно нулю ($dG = 0$). Рассмотрим термодинамику плавления металла. Для жидкой и твердой фаз изменения молярных энергий Гиббса dG_L и dG_S будут определяться следующими уравнениями [1]:

$$dG_L = V_L dP_L - S_L dT, \quad dG_S = V_S dP_S - S_S dT, \quad (1)$$

где V_L и V_S – молярные объемы жидкой и твердой фаз; S_L и S_S – молярные энтропии жидкой и твердой фаз; P_L и P_S – давление в жидкой и твердой фазах; T – температура.

При термодинамическом равновесии должно выполняться уравнение:

$$dG = dG_S - dG_L = 0. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) вытекает следующее условие термодинамического равновесия между жидкой и твердой фазами:

$$(S_S - S_L)dT = V_S dP_S - V_L dP_L. \quad (3)$$

При плавлении металла $dT = 0$ и $dP_L = 0$. Тогда из уравнения (3) $dP_S = 0$. Это означает, что $P_S = \text{const}$. Металлический кристалл (дендрит) всегда имеет радиус кривизны r . Тогда P_S – лапласовское давление:

$$P_S = \frac{2\sigma}{r}, \quad (4)$$

где σ – удельная межфазная поверхностная энергия. При $P_S = \text{const}$ справедливо следующее уравнение:

$$\sigma = kr, \tag{5}$$

где k – константа, зависящая от температуры.

При кристаллизации расплава дендриты формируются из нанокристаллов [2]. Для них также справедливо уравнение (5) [1]. Поэтому должно выполняться условие (4). Если учесть, что при кристаллизации металлов справедливы уравнения (1) и $dT = 0$, $dP_L = 0$, $dP_S = 0$, то должно выполняться и условие (2). Это означает, что кристаллизация металлов термодинамически обратна плавлению металлов. Это равновесные процессы, происходящие при $dG = 0$.

При присоединении строительного нанокристалла радиуса r_c к другим таким же нанокристаллам дендрита изменение энергии Гиббса G этого процесса будет определяться известным уравнением:

$$G = -gV + S\sigma, \tag{6}$$

где g – удельная объемная энергия Гиббса; V – объем строительного нанокристалла; S – изменение площади межфазной поверхности. Величину g рассчитаем по уравнению [1]:

$$g = \frac{L\Delta T\rho}{T_0M}, \tag{7}$$

где L – молярная теплота кристаллизации (плавления) металла; ρ , M – соответственно плотность и молярная масса металла; T_0 – температура плавления металла; ΔT – изменение равновесной температуры (переохлаждение) при кристаллизации. Величину ΔT находим по уравнению:

$$\Delta T = T_0 - T_K, \tag{8}$$

где T_0 – температура плавления металла; T_K – температура кристаллизации металла. Поскольку

$$V = \frac{4}{3}\pi r_c^3, \quad S = k_M 4\pi r_c^2,$$

где k_M – коэффициент межфазной поверхности, а $\sigma = kr_c$, то из условия $dG = 0$ с учетом (7):

$$r_c = \frac{k_M 3\sigma T_0 M}{L\Delta T\rho}. \tag{9}$$

Определим r_c для некоторых металлов по формуле (9). Принимаем $k_M = 0,3$ и $\Delta T = 1$ К [3]. Значение σ считаем равным удельной межфазной поверхностной энергии дендритов σ_0 . Эти величины, как и другие (T_0 , M , L , ρ), известны из литературных источников [4, 5]. Полученные результаты расчета r_c приведены в таблице.

Параметры строительных нанокристаллов при кристаллизации металлов

Металл	M , кг·моль ⁻¹	ρ , кг·м ⁻³	T_0 , К	L , Дж·моль ⁻¹	σ_0 , мДж·м ⁻²	r_c , нм
Al	0,027	2710	934	10810	93	70
Fe	0,056	7860	1811	13785	201	170
Cu	0,064	8920	1357	13070	142	95
Ni	0,059	8960	1728	17510	255	150
Zn	0,065	7140	693	7249	101	80

Из таблицы следует, что радиусы строительных нанокристаллов при кристаллизации дендритов металлов составляют 80–170 нм. При относительно высоком перегреве расплавов и их длительной выдержке минимальное значение радиусов нанокристаллов равно 2–5 нм [6]. Будем считать их элементарными нанокристаллами. Механизм кристаллизации дендритов металлов схематически показан на рисунке.

Вначале из элементарных нанокристаллов (Me_3^H) образуются строительные нанокристаллы (Me_c^H). Затем из них формируется центр кристаллизации (Me^H). Далее из него и строительных нанокристаллов образуется дендрит (Me^H). Механизм процесса плавления металлов происходит в порядке, обратном кристаллизации. На него большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ), которые адсорбируются на поверхностях нанокристаллов и препятствуют образованию дендритов: уменьшают концентрацию Me^H , снижают степень разветвленности дендритов. Одним из наиболее влиятельных ПАЭ является кислород. Он попадает в расплав по реакции:

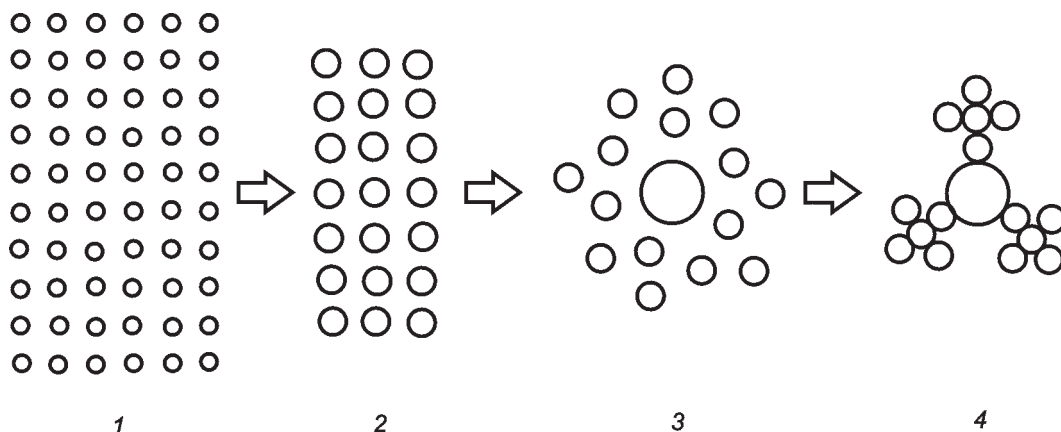


Схема дендритной кристаллизации: 1 – Me^H ; 2 – Me^H_c ; 3 – $Me^H + Me^H_c$; 4 – Me^H



Вместе с кислородом в жидкий металл попадает водород. Основная его масса диффундирует в бесструктурные зоны расплава. При его кристаллизации происходит следующая реакция:



Пузырьки водорода преимущественно выделяются на дендритах, препятствуя их разветвлению [7]. Аналогичным образом действуют и другие газы, растворенные в жидком металле.

На процесс кристаллизации металлов большое влияние оказывает скорость затвердевания (v_3). Известно, что она пропорциональна ΔT или квадрату этой величины. Тогда в соответствии с уравнением (9) с увеличением v_3 будет уменьшаться величина r_c . Это объясняется тем, что при высокой скорости затвердевания строительные нанокристаллы не успевают вырасти до больших размеров. При этом их количество значительно возрастает. По этой причине увеличивается концентрация Me^H , что способствует образованию большого числа дендритов с более высокой скоростью роста. Из формул (6), (7) и (9) также следует, что если $dG = 0$, то и $G = 0$. Следовательно, для любого дендрита выполняется условие:

$$\frac{S_k}{V_k} = \frac{g}{\sigma_0}, \quad (12)$$

где S_k – площадь поверхности кристалла; V_k – объем кристалла. Величина S_k / V_k является коэффициентом формы кристалла k_f . Чем больше k_f , тем более разветвленным становится дендрит. Поскольку величина g пропорциональна ΔT , то из уравнения (12) вытекает, что с увеличением скорости затвердевания будет возрастать степень разветвленности дендрита. Это подтверждается практикой литейного металлостроения.

Таким образом, основными механизмами процессов плавления и кристаллизации металлов являются распад (разборка) дендритов на нанокристаллы и образование (сборка) дендритов из нанокристаллов. На процесс кристаллизации и морфологию дендритов большое влияние оказывают скорость затвердевания, поверхностно-активные элементы и растворенные газы.

Литература

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.
2. Стеценко В. Ю. Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // *Литье и металлургия*. 2015. № 2. С. 33–35.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
4. Свойства элементов: Справ. / Под редакцией Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1979.
5. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974.
6. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
7. Стеценко В. Ю. Термодинамика процесса выделения водорода при затвердевании металлов и сплавов // *Литье и металлургия*. 2013. № 1. С. 55–60.

References

1. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009.
2. Stetsenko V. Yu. *Klastery v zhidkikh metallah – stabilnye nanokristally* [Clusters in liquid metals – stable nanocrystals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 2, pp. 33–35.

3. **Chalmers B.** *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968.
4. **Svoystva ehlementov. Spravochnik** [Properties of elements. Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
5. **Salli I. V.** *Kristallizatsiya splavov* [Crystallization of alloys]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1974.
6. **Ershov G. S., Chernyakov V. A.** *Stroenie i svoystva zhidkih i tverdyh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978.
7. **Stetsenko V. Yu.** Termodinamika processa vydeleniya vodoroda pri zatverdevanii metallov i splavov [Thermodynamics of process of release of hydrogen when hardening metals and alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2013, no. 1. pp. 55–60.