



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-23-26>
УДК 621.745.35

Поступила 12.04.2021
Received 12.04.2021

НАНОСТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

На основе термодинамических расчетов показано, что кристаллизация металлов является равновесным наноструктурным процессом. Вначале из элементарных нанокристаллов формируются тригональные или тетрагональные структурообразующие нанокристаллы. Затем из них образуются центры кристаллизации. Далее из них и тетрагональных или тригональных структурообразующих нанокристаллов формируются тетрагональные или гексагональные дендриты. Их формы зависят от степени разветвленности дендритов. Наиболее разветвленные из них (компактные дендриты) являются тетрагональными или гексагональными кристаллами.

Ключевые слова. Наноструктурная кристаллизация, металлы, термодинамика, тригональные нанокристаллы, тетрагональные нанокристаллы, дендриты.

Для цитирования. Марукович, Е.И. Наноструктурная кристаллизация металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 23–26. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-23-26>.

NANOSTRUCTURAL CRYSTALLIZATION OF METALS

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: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Based on thermodynamic calculations, it is shown that metal crystallization is an equilibrium nanostructural process. At the beginning, trigonal or tetragonal structure-forming nanocrystals are formed from elementary nanocrystals. Then crystallization centers are formed from them. Further, tetragonal or hexagonal dendrites are formed from them and tetragonal or trigonal structure-forming nanocrystals. Their forms depend on the degree of branching of dendrites. The most branched of them (compact dendrites) are tetragonal or hexagonal crystals.

Keywords. Nanostructured crystallization, metals, thermodynamics, trigonal nanocrystals, tetragonal nanocrystals, dendrites.

For citation. Marukovich E.I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A.V. Nanostructural crystallization of metals. Foundry production and metallurgy, 2021, no. 2, pp. 23–26. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-23-26>.

При кристаллизации металлов в изотермических условиях происходят изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии гетерогенной системы. Поэтому для математического описания процесса необходимо использовать термодинамику. Тогда изменение энергии Гиббса при кристаллизации жидкого металла будет выражаться следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta \Pi, \quad (1)$$

где ΔH , ΔS , $\Delta \Pi$ – изменения энтальпии, энтропии и поверхностной энергии при кристаллизации жидкого металла; T – температура этого процесса.

Известно, что ΔH , T и ΔS связаны уравнением:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что изменение энергии Гиббса при кристаллизации металлов будет определяться уравнением:

$$\Delta G = \Delta \Pi. \quad (3)$$

Величина $\Delta \Pi$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta \Pi = \Pi_r - \Pi_{ж}, \quad (4)$$

где Π_T и $\Pi_{ж}$ – поверхностные энергии твердой и жидкой фаз.

Если считать, что жидкие металлы состоят из термодинамически нестабильных (неравновесных) кластеров, не имеющих межфазных границ, то величина $\Pi_{ж}=0$. Тогда $\Delta\Pi = \Pi_T > 0$ и значение ΔG также будет больше нуля. Это означает, что процесс кристаллизации металлов термодинамически невозможен. Но он реален. Кроме того, кристаллизация металлов происходит в термодинамически равновесных условиях [1]. В этом случае $\Delta G=0$, а $\Pi_{ж}$ должно быть равной Π_T . Для выполнения такого условия жидкие металлы должны состоять не из кластеров, не имеющих межфазных границ, а из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов, обладающих поверхностной энергией. Такое представление о металлических расплавах обосновано теоретически и подтверждено экспериментально методом SANS (малоуглового рассеяния нейтронов) [1–5]. Поэтому процесс кристаллизации металлов является наноструктурным. В нем вначале из элементарных нанокристаллов (ЭН) формируются структурообразующие нанокристаллы (СН). Затем из них образуется компактный центр кристаллизации (ЦК). Далее из ЦК и СН формируется дендритный кристалл (ДК). Схема такого процесса представлена на рис. 1.

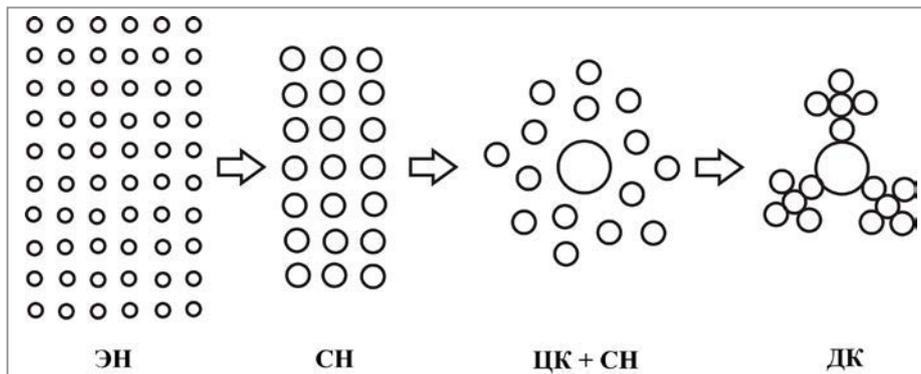


Рис. 1. Схема формирования дендритного кристалла

Формирование дендритного кристалла можно выразить следующим уравнением:

$$\text{ЦК} + \text{СН} + A = \text{ДК} + Q, \quad (5)$$

где A – свободные атомы; Q – теплота кристаллизации.

Жидкий металл на 96% состоит из ЭН и на 4% – из атомов [1–5]. Последние являются связующими элементами для формирования СН, ЦК и ДК. При этом выделяется теплота кристаллизации.

В качестве СН можно принять тригональные и тетрагональные нанокристаллы, которые имеют наиболее компактные формы. Схема их формирования показана на рис. 2.

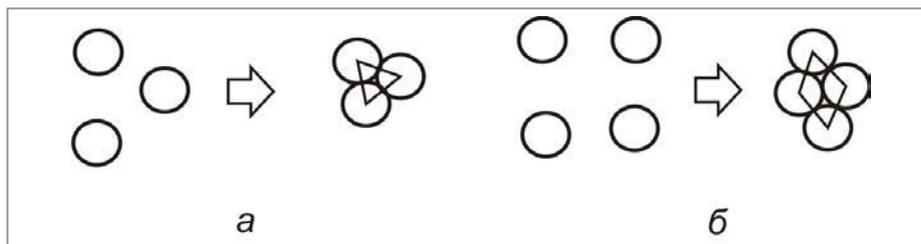


Рис. 2. Схема формирования тригонального (а) и тетрагонального (б) СН

Изменение энергии Гиббса при образовании СН определяется формулой (3). Обозначим поверхностную энергию одного ЭН – $\Pi_{ЭН}$. Тогда изменения энергии Гиббса при формировании тригонального и тетрагонального СН будут равны $3\Pi_{ЭН} - 3\Pi_{ЭН} = 0$ и $4\Pi_{ЭН} - 4\Pi_{ЭН} = 0$ соответственно. Следовательно, образование СН при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Если нанокристаллы условно заменить точками, то символом тригонального СН будет служить равнобедренный треугольник, а символом тетрагонального СН – ромб (рис. 2). Тогда процесс формирования ЦК из тригональных и тетрагональных СН схематично можно представить следующим образом (рис. 3).

Изменения энергии Гиббса при формировании ЦК из тригональных и тетрагональных СН, согласно рис. 3, будут равны $21\Pi_{ЭН} - 21\Pi_{ЭН} = 0$ и $20\Pi_{ЭН} - 20\Pi_{ЭН} = 0$ соответственно. Следовательно, образование ЦК при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Дендритными кристаллами металлов являются тетрагональные и гексагональные дендриты. Они образуются из ЦК и СН с помощью связующих свободных атомов. Схема формирования тетрагонального дендрита представлена на рис. 4.

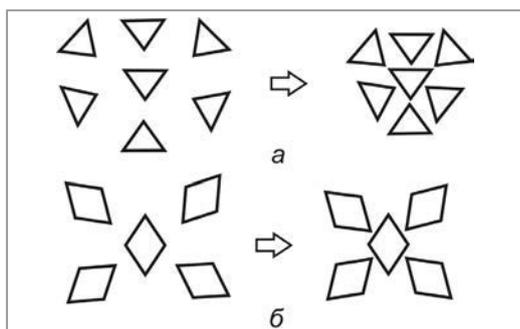


Рис. 3. Схема формирования ЦК из тригональных (а) и тетрагональных (б) СН

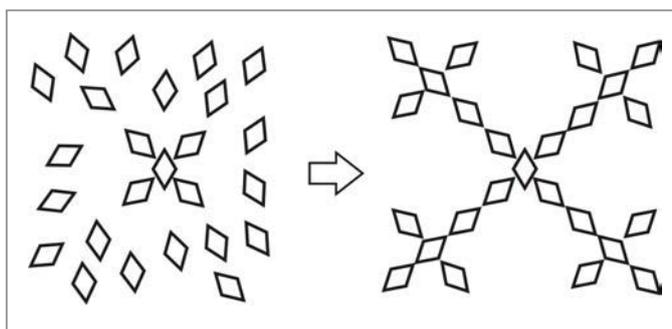


Рис. 4. Схема формирования тетрагонального дендрита

Изменение энергии Гиббса при формировании тетрагонального дендрита, согласно рис. 4, будет равно $100P_{ЭН} - 100P_{ЭН} = 0$. Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Схема формирования гексагонального дендрита показана на рис. 5.

Изменение энергии Гиббса при формировании гексагонального дендрита, согласно рис. 5, будет равно $111P_{ЭН} - 111P_{ЭН} = 0$. Следовательно, образование таких дендритов при кристаллизации металлов является термодинамически равновесным процессом.

Формы гексагональных и тетрагональных дендритов металла зависят от степени их разветвленности. На нее большое влияние оказывают растворенные в расплаве газы, поверхностно-активные примеси (ПАП), а также интенсивность теплоотвода. Чем больше разветвлен дендрит, тем он более компактен и похож на кристалл. Схема формирования компактного тетрагонального дендрита представлена на рис. 6.

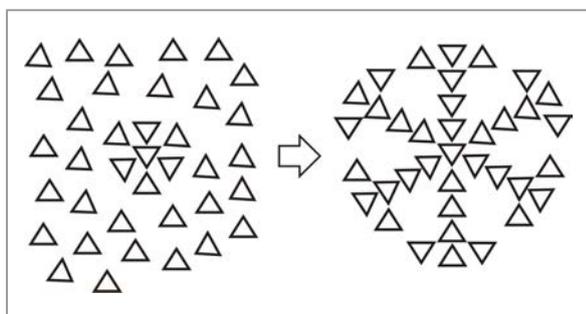


Рис. 5. Схема формирования гексагонального дендрита

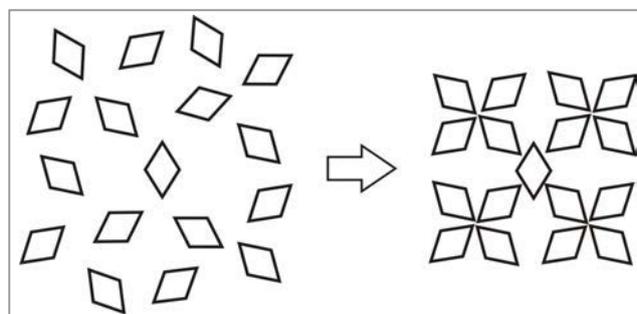


Рис. 6. Схема формирования компактного тетрагонального дендрита

Такой дендрит является кристаллом кубической формы. Компактный гексагональный дендрит – гексагональный кристалл. Газы, которые выделяются на дендрите, препятствуют его разветвлению. Это приводит к формированию в отливке крупнокристаллической структуры. Аналогично действуют ПАП. Для повышения разветвленности дендритов и получения мелкокристаллической структуры в жидкие металлы необходимо вводить модификаторы. Они дегазируют расплав, связывают ПАП, предотвращают выделение газов на ветвях дендритов. Повышенная интенсивность теплоотвода увеличивает скорость затвердевания жидких металлов. Она уменьшает демодифицирующее действие ПАП и газов на структуру отливок и увеличивает количество центров кристаллизации. В результате ускоренной кристаллизации металлов в них формируется мелкокристаллическая структура. Повышенная скорость затвердевания расплава является универсальным и наиболее эффективным модифицирующим действием на структуру отливок.

Таким образом, наноструктурная кристаллизация металлов является термодинамически равновесным процессом и заключается в образовании из элементарных нанокристаллов тригональных или тетрагональных структурообразующих нанокристаллов, из которых формируются центры кристаллизации, тетрагональные и гексагональные дендриты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Термодинамические основы кристаллизации металлов // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 8–11.
2. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Термодинамические основы плавления металлов // Литье и металлургия. 2020. № 1. С. 14–17.
3. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Структура металлического расплава // Литье и металлургия. 2020. № 1. С. 18–20.
4. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
5. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В.** О броуновском движении в жидкостях // Литье и металлургия. 2020. № 4. С. 75–77.

REFERENCES

1. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Termodinamicheskie osnovy kristallizacii metallov [Thermodynamic foundations of metal crystallization]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 2, pp. 8–11.
2. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Termodinamicheskie osnovy plavleniya metallov [Thermodynamic bases of metals melting]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 14–17.
3. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Struktura metallichesкого расплава [Metal melt structure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 18–20.
4. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
5. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** O brounovskom dvizhenii v zhidkostyah [About Brownian movement in liquids]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 4, pp. 75–77.