



New mechanisms of the metals and alloys crystallization processes on the basis of the thermodynamic analysis of the homogeneous and heterogeneous nucleation processes are given.

В.Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74.669.14

МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В настоящее время единой теории кристаллизации металлов и сплавов не существует. Основная причина – неясность (противоречивость) процесса зародышеобразования. Общеизвестным является положение о том, что при этом удельная межфазная поверхностная энергия на границе «зародыш-расплав» не зависит от радиуса кривизны этой границы. Поэтому термодинамика запрещает равновесное существование в расплаве зародышей размером, менее критического, это создает большие трудности в понимании и объяснении механизмов кристаллизации металлов и сплавов. Общеизвестной является флуктуационная теория, которая утверждает, что зародыши в расплаве возникают статистически вследствие флуктуации его плотности при локальном уменьшении энтропии и энергии Гиббса. Механизм этого процесса не известен (как и всех случайных процессов) и термодинамически не обоснован. Разновидностью флуктуационной теории служит кластерная теория образования зародышей, которая постулирует меньшее время живучести кластеров-дозародышей и «размытость» их межфазных границ. Эти теории не могут объяснить процесса модифицирования примесными модификаторами и эффект структурной наследственности. Для этого необходимы дозародыши со стабильной межфазной поверхностью. Ими не могут быть неметаллические включения (НВ), которые не удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского в отношении кристаллов соответствующих фаз металлов и сплавов [1]. Поэтому целью настоящей работы является определение механизмов процесса образования критических (стабильных) зародышей и их роста при кристаллизации. Для этого необходимо провести термодинамические исследования процесса образования зародышей в расплаве и на подложках различной кривизны.

Процесс кристаллизации металлов и сплавов начинается с образования зародышей критического размера и последующего его роста при уменьшении энергии Гиббса. Именно она управляет процессом образования и роста кристаллов фаз. Энергия Гиббса G_3 образования зародыша (кристалла) объемом V_3 из расплава при его затвердевании определяется известным уравнением:

$$G_3 = g_3 V_3 + \Pi_3, \quad (1)$$

где g_3 – удельная объемная энергия Гиббса процесса кристаллизации ($g_3 < 0$); Π_3 – межфазная поверхностная энергия зародыша. Будем считать, что они имеют сферическую форму, что вызвано стремлением кристаллов минимизировать межфазную поверхностную энергию. Тогда энергия Гиббса процесса гомогенного образования зародыша в расплаве при его затвердевании G_{30} определяется следующим образом:

$$G_{30} = g_3 \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{21} 4\pi r^2, \quad (2)$$

где σ_{21} – удельная поверхностная энергия на границе «зародыш-расплав»; r – радиус кривизны этой границы.

Из условия $\frac{dG_{30}}{dr} = 0$ получим выражение для расчета критического радиуса гомогенного зародыша r_{30K} :

$$r_{30K} = -\frac{2\sigma_{21}}{g_3}. \quad (3)$$

Значение g_3 рассчитывается по известному выражению [2]:

$$g_3 = \frac{\Delta T \Delta H \rho}{T_0 M}, \quad (4)$$

где ΔT – переохлаждение при затвердевании расплава; ΔH – молярная энтальпия процесса затвердевания ($\Delta H < 0$); T_0 – равновесная температура кристаллизации; ρ – плотность зародыша; M – его

молярная масса. При затвердевании относительно больших масс металла (равновесная кристаллизация) средняя величина переохлаждения приблизительно равна 1К [2]. При быстром охлаждении начальное значение ΔT увеличивается. Это вызвано неравновесностью процесса образования кристаллов, для которого требуется большее начальное переохлаждение [3]. Будем рассматривать равновесные процессы кристаллизации фаз. Из уравнений (3) и (4) получим выражение для расчета критического радиуса гомогенного зародыша r_{30K} :

$$r_{30K} = -\frac{2\sigma_{21}T_0M}{\Delta T\Delta H\rho} \quad (5)$$

Определим r_{30K} для алюминия. Принимаем $\rho = 2700 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, $M = 27\cdot 10^{-3} \text{ кг}$, $\Delta H = -10733 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 933\text{К}$, $\Delta T = 1 \text{ К}$, $\sigma_{21} = 0,093 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ [2, 4, 5]. Подставляя эти значения в (5), получаем $r_{30K} = 1,75\cdot 10^{-7} \text{ м}$. Аналогично можно показать, что критические радиусы гомогенных железных, медных и оловянных зародышей соответственно равны $3,77\cdot 10^{-7}$, $2,1\cdot 10^{-7}$ и $1,38\cdot 10^{-7} \text{ м}$. Критический радиус зародыша кремния при затвердевании эвтектического алюминиево-кремниевого сплава при переохлаждении 1 °С составляет $3\cdot 10^{-7} \text{ м}$ [6].

Подставив (3) в (2), получим энергию Гиббса образования критического гомогенного зародыша G_{30K} :

$$G_{30K} = \frac{16\pi\sigma_{21}^3}{3g_3^2} \quad (6)$$

Исследуем термодинамику процесса образования зародыша на плоской поверхности подложки (рис. 1).

В соответствии с уравнением (1) энергия Гиббса процесса образования зародыша на плоской поверхности подложки G_{31} равна:

$$G_{31} = g_3V_{31} + \Pi_{31}, \quad (7)$$

где V_{31} – объем зародыша на плоской поверхности подложки; Π_{31} – его межфазная поверхностная энергия:

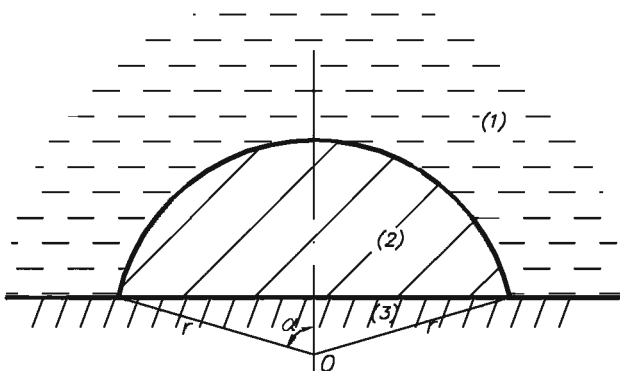


Рис. 1. Зародыш на плоской поверхности подложки: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

$$\Pi_{31} = \sigma_{21}S_{211} + \sigma_{32}S_{321}, \quad (8)$$

где σ_{32} – разность удельных поверхностных энергий на границе «подложка-зародыш» и «расплав-подложка»; S_{211} – площадь поверхности «расплав-зародыш»; S_{321} – площадь поверхности «подложка-зародыш»:

$$S_{211} = 2\pi r^2(1 - \cos \alpha), \quad S_{321} = \pi r^2 \sin^2 \alpha, \quad (9)$$

где α – угол между радиусом r и осью симметрии зародыша (рис. 1):

$$V_{31} = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha). \quad (10)$$

Из уравнений (7)–(10) следует:

$$G_{31} = \frac{g_3\pi r^3}{3}(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \sigma_{21}2\pi r^2(1 - \cos \alpha) + \sigma_{32}\pi r^2 \sin^2 \alpha. \quad (11)$$

При хорошем смачивании расплавом подложки $\sigma_{32} = -\sigma_{21}$, а при несмачивании $\sigma_{32} = \sigma_{21}$. Тогда из (11) следует, что хорошо смачиваемые расплавом подложки термодинамически более предпочтительны для образования зародышей. Только в этом случае зародыш и подложка будут удовлетворять принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского. Тогда из условия $\frac{d\sigma_{31}}{dr} = 0$ получаем следующее выражение для расчета критического радиуса гетерогенного зародыша r_{31K} :

$$r_{31K} = -\frac{2\sigma_{12}(2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha)}{g_3(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получаем энергию Гиббса критического зародыша на плоской поверхности подложки G_{31K} :

$$G_{31K} = \frac{4\pi\sigma_{21}^3(2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha)^3}{3g_3^2(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^2}. \quad (13)$$

$G_{30K} > G_{31K}$ при следующем условии:

$$4(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)^2 > (2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha)^3. \quad (14)$$

Неравенство (14) выполнится при $0 < \alpha < 90^\circ$. Следовательно, плоская поверхность подложки термодинамически более предпочтительна для образования зародыша, чем в случае гомогенного процесса зародышеобразования.

Исследуем термодинамику процесса образования зародыша на выпуклой поверхности подложки (рис. 2). В соответствии с уравнением (1) энергия Гиббса процесса образования зародыша на выпуклой поверхности подложки G_{32} будет определяться следующим уравнением:

$$G_{32} = g_3V_{32} + \Pi_{32}, \quad (15)$$

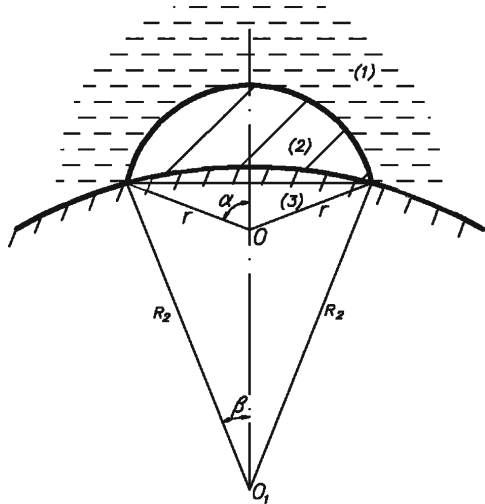


Рис. 2. Зародыш на выпуклой поверхности подложки: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

где V_{32} – объем зародыша на выпуклой поверхности подложки; Π_{32} – его межфазная поверхностная энергия:

$$\Pi_{32} = \sigma_{21}S_{212} + \sigma_{32}S_{322}, \quad (16)$$

где S_{212} – площадь поверхности «зародыш-расплав»; S_{322} – площадь поверхности «подложка-зародыш»:

$$S_{212} = 2\pi r^2(1 - \cos \alpha), \quad S_{322} = 2\pi R_2^2(1 - \cos \beta), \quad (17)$$

где β – угол между радиусом кривизны подложки R_2 и осью симметрии зародыша (рис. 2);

$$V_{32} = \frac{\pi r^3}{3}(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) - \frac{\pi R_2^3}{3}(2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta). \quad (18)$$

Из уравнений (15)–(18) следует:

$$G_{32} = \frac{g_3 \pi r^3}{3}(2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) - \frac{g_3 \pi R_2^3}{3}(2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) + \sigma_{21}2\pi r^2(1 - \cos \alpha) + \sigma_{32}2\pi R_2^2(1 - \cos \beta). \quad (19)$$

Из рис. 2 следует:

$$R_2 \sin \beta = r \sin \alpha. \quad (20)$$

Поскольку $R_2 > r$, то $\sin \alpha > \sin \beta$, а $0 < \beta < 90^\circ$. Сравним G_{32} и G_{30} при $\sigma_{32} = -\sigma_{21}$. Тогда $G_{32} > G_{30}$ при условии, что:

$$g_3 R_2^3(2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) < 3\sigma_{21}[2R_2^2(1 - \cos \beta) - r^2 \sin^2 \alpha]. \quad (21)$$

Поскольку $g_3 < 0$, то неравенство (21) выполняется при следующем условии:

$$2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta > 0. \quad (22)$$

Это неравенство справедливо при $0 < \beta < 90^\circ$. Следовательно, плоская подложка термодинами-

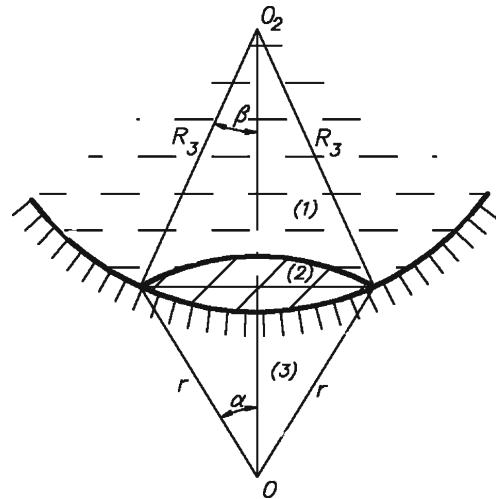


Рис. 3. Зародыш на вогнутой поверхности подложки: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

чески более предпочтительна для образования и роста зародыша, чем выпуклая.

Сравним G_{32} и G_{30} при $\sigma_{32} = -\sigma_{21}$. Тогда $G_{30} > G_{32}$ при условии:

$$g_3 r^3(2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha) + g_3 R_2^3(2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) > -6\sigma_{21}[R_2^2(1 - \cos \beta) + r^2(1 + \cos \alpha)]. \quad (23)$$

При хорошем смачивании расплавом подложки $\alpha \rightarrow 0$ и $\beta \rightarrow 0$. Тогда неравенство (23) будет выполняться при следующем условии:

$$r > -\frac{6\sigma_{21}}{g_3}. \quad (24)$$

Сравнивая (24) с (3), можно сделать вывод, что выпуклая поверхность хорошо смачиваемой расплавом подложки термодинамически более предпочтительна по сравнению с гомогенным процессом зародышеобразования для образования и роста зародыша, если его радиус будет превышать $3r_{30K}$.

Исследуем термодинамику процесса образования зародыша на вогнутой поверхности подложки (рис. 3). В соответствии с уравнением (1) энергия Гиббса этого процесса G_{33} будет определяться следующим уравнением:

$$G_{33} = g_3 V_{33} + \Pi_{33}, \quad (25)$$

где V_{33} – объем зародыша на вогнутой поверхности подложки; Π_{33} – его межфазная поверхностная энергия:

$$\Pi_{33} = \sigma_{21}S_{213} + \sigma_{32}S_{323}, \quad (26)$$

где S_{213} – площадь поверхности «расплав-зародыш»; S_{323} – площадь поверхности «подложка-зародыш»:

$$S_{213} = 2\pi r^2(1 - \cos \alpha), \quad S_{323} = 2\pi R_3^2(1 - \cos \beta), \quad (27)$$

где β – угол между радиусом кривизны подложки R_3 и осью симметрии зародыша (рис. 3);

$$V_{33} = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \frac{\pi R_3^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta). \quad (28)$$

Из уравнений (25)–(28) следует:

$$G_{33} = \frac{g_3 \pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha) + \frac{g_3 \pi R_3^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) + \sigma_{21} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{32} 2\pi R_3^2 (1 - \cos \beta). \quad (29)$$

Сравним G_{33} и G_{31} при $\sigma_{32} = -\sigma_{12}$. Тогда $G_{31} > G_{33}$ при следующем условии:

$$-\frac{g_3 \pi R_3^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) + \sigma_{21} 2\pi R_3^2 (1 - \cos \beta) - \sigma_{21} \pi r^2 \sin^2 \alpha > 0. \quad (30)$$

В условиях хорошей смачиваемости расплавом подложки $\alpha \rightarrow 0$. Тогда с учетом (3) неравенство (30) будет выполняться при следующем условии:

$$\frac{R_3}{r_{30K}} > -\frac{3(1 - \cos \beta)}{2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta}. \quad (31)$$

Неравенство (31) выполнится при $0 < \beta < 90^\circ$. Следовательно, вогнутая, хорошо смачиваемая расплавом подложка термодинамически более предпочтительна для образования и роста зародышей, чем плоская подложка.

Каков механизм формирования зародышей критического радиуса? Согласно классической теории кристаллизации, при затвердевании металлов и сплавов должны быть подложки, хорошо смачиваемые расплавом, удовлетворяющие принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского. Но НВ, образованные основными модифицирующими элементами, этому принципу, как правило, не удовлетворяют [1]. Это является существенным недостатком классической теории кристаллизации металлов и сплавов. Его можно устранить, если принять к разработке и исследованию новую концепцию процесса зародышеобразования. Она основана на том, что зародыши должны формироваться не на НВ, а посредством нанокристаллов фаз с минимальной межфазной поверхностной энергией, которая позволяет им стабильно существовать в расплаве как коллоидной системе. В этом случае процесс гетерогенного образования и роста зародышей будет происходить на самих фазах, которые хорошо смачиваются расплавом и полностью удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского. Для разработки механиз-

мов процесса кристаллизации металлов и сплавов необходимо термодинамически обосновать стабильность (равновесность) существования в расплаве нанокристаллов фаз. Из выражений (3) и (4) переохлаждение при гомогенной кристаллизации фаз металлов и сплавов ΔT_0 определяется следующим образом:

$$\Delta T_0 = -\frac{2\sigma_{12} T_0 M}{r_{30K} \Delta H \rho}. \quad (32)$$

Из (4) и (12) переохлаждение при гетерогенной кристаллизации фаз металлов и сплавов ΔT_1 определяется следующим уравнением:

$$\Delta T_1 = -\frac{2\sigma_{12} (2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha) T_0 M}{r_{31K} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^2 \alpha) \Delta H \rho}. \quad (33)$$

Поскольку при затвердевании металлов и бинарных, например, алюминий-кремниевых, эвтектических сплавов $\Delta T = \text{const}$, то из (32) и (33) следует, что при кристаллизации фаз справедливо уравнение Русанова [7]:

$$\sigma_{21P} = k_{21} r, \quad (34)$$

где σ_{21P} – удельная межфазная поверхностная энергия на границе «кристалл-расплав», зависящая от r ; k_{21} – коэффициент, зависящий от температуры и состава фаз. Если они не изменяются в процессе затвердевания, то $k_{21} = \text{const}$. Будем рассматривать только такие процессы кристаллизации фаз металлов и сплавов. Значение k_{21} можно найти из условия $G_{30} = 0$. Тогда с учетом (34) получим выражение:

$$k_{21} = -\frac{g_3}{3}. \quad (35)$$

Из формул (34) и (35) следует, что максимальный радиус межфазной поверхности «расплав-зародыш» r_{3M} , до которого действует (34), определяется следующим уравнением:

$$r_{3M} = -\frac{3\sigma_{21}}{g_3}. \quad (36)$$

Из (3) и (36) следует, что $r_{3M} = 1,5r_{30K}$. По смыслу нанокристаллы с $r = r_{3M}$ являются критическими зародышами процесса кристаллизации, когда $\sigma_{21P} = \sigma_{21} = \text{const}$. Из условия (24) следует, что на подложках с выпуклой поверхностью радиуса $r < 2r_{3M}$ не будет происходить образование нанокристаллов фаз. Но если $r > 2r_{3M}$, когда $\sigma_{12} = \text{const}$, то выпуклые подложки являются термодинамически более предпочтительными для формирования зародышей, чем при гомогенном процессе зародышеобразования.

Таким образом, до критического радиуса r_{3M} зародыши формируются при переменной удельной межфазной поверхностной энергии «расплав-

нанокристалл», определяемой следующим уравнением:

$$\sigma_{21P} = -\frac{g_3 r}{3}. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (11) с учетом $\sigma_{32} \pi r^2 \sin^2 \alpha \rightarrow 0$, получаем значение энергии Гиббса процесса образования нанокристаллов докритического размера $G_{31Д}$ на плоской поверхности подложки:

$$G_{31Д} = \frac{g_3 \pi r^3}{3} (\cos^3 \alpha - \cos \alpha). \quad (38)$$

Поскольку $g_3 < 0$, то $G_{31Д} > 0$ при $0 < \alpha < 90^\circ$. Это означает, что на плоской, хорошо смачиваемой расплавом подложке нанокристаллы докритического размера зарождаются и расти не могут. Подставляя (37) в (29) с учетом $\sigma_{32} = -\sigma_{12}$ и $\alpha \rightarrow 0$, получаем значение энергии Гиббса процесса образования нанокристаллов докритического размера $G_{33Д}$ на вогнутой поверхности подложки:

$$G_{33Д} = \frac{g_3 \pi R_3^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) - \frac{g_3 \pi r R_3^2}{3} (2 - 2 \cos \beta). \quad (39)$$

Поскольку $g_3 < 0$, а $R > r$, то из (39) следует, что $G_{33Д} < 0$. Это означает, что на вогнутых, хорошо смачиваемых расплавом подложках будут зарождаются и расти нанокристаллы докритического размера. При $R = r$ $G_{33Д} > 0$. Поэтому для гетерогенного формирования зародыша критического размера необходима вогнутая подложка. Она может формироваться гомогенно из элементарных нанокристаллов, которые имеют минимальные межфазную поверхностную энергию и размер. Энергия Гиббса процесса гомогенного образования нанокристаллов докритического размера $G_{30Д} = 0$. Следует полагать, что нанокристаллы докритического размера, критические зародыши образуются из элементарных нанокристаллов путем их коагуляции. Определим значение энергии Гиббса процесса G_M коагуляции m нанокристаллов радиуса r_2 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_2 в большой нанокристалл радиуса r_3 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_3 . Поскольку $\sigma_2 = k_{21} r_2$, $\sigma_3 = k_{21} r_3$ и $r_3^3 = m r_2^3$, то G_M будет равно:

$$G_M = 4\pi r_2^2 m \sigma_2 - 4\pi r_3^2 \sigma_3. \quad (40)$$

Подставляя σ_2 , σ_3 и r_3 в (40), находим, что $G_M = 0$. Отсюда следует, что процесс коагуляции нанокристаллов происходит самопроизвольно (при нулевой энергии Гиббса). Таким образом, процесс формирования зародышей критического размера является гомогенным и гетерогенным на вогнутых поверхностях скоагулированных нанокристаллов.

Радиусы элементарных нанокристаллов, которые находятся в термодинамическом равновесии с расплавом, составляют для железа 7,2 нм; для меди – 9,2; для алюминия – 7,2 нм [8]. В эвтектическом алюминиево-кремниевом расплаве радиус элементарного кристалла кремния равен 11 нм [9]. Критический радиус зародыша алюминия ($r_{3М}$) равен $2,625 \cdot 10^{-7}$ м. При этом $\sigma_{12} = 0,093$ Дж·м⁻². Тогда элементарный алюминиевый нанокристалл имеет удельную межфазную поверхностную энергию в 36,5 раз меньше, чем у критического зародыша, что составляет 0,0026 Дж·м⁻². В расплаве эвтектического алюминиево-кремниевого сплава критический радиус зародыша кремния ($r_{3М}$) равен $4,5 \cdot 10^{-7}$ м. При этом $\sigma_{12} = 0,680$ Дж·м⁻² [6]. Тогда элементарный кремниевый нанокристалл имеет удельную межфазную поверхностную энергию в 41 раз меньше, чем у критического зародыша, что составляет 0,0166 Дж·м⁻². Такая, близкая к нулю, межфазная поверхностная энергия элементарных нанокристаллов делает их стабильными в расплаве при температуре выше ликвидуса. Это обеспечивается броуновским движением и тем, что энергия, затрачиваемая на расплавление элементарных нанокристаллов, не будет компенсироваться уменьшением межфазной поверхностной энергии.

Исходя из приведенного выше термодинамического анализа процесса зародышеобразования, можно предложить следующие механизмы кристаллизации металлов и сплавов. При их плавлении образуется множество нанокристаллов фаз. Из теории коллоидных растворов известно, что существует минимальная (критическая) удельная межфазная поверхностная энергия наночастицы, при которой происходит образование стабильно существующего коллоидного раствора [10]. Этому способствуют поверхностно-активные элементы (ПАЭ), особенно атомарный кислород. Он, как известно, имеет высокую энергию адсорбции к кристаллам металлов [4]. Процесс затвердевания металлов и сплавов является обратным плавлению. В начале процесса кристаллизации все нанокристаллы фаз являются сферическими образованиями, поскольку должны иметь минимальную межфазную поверхностную энергию. Поэтому образование зародышей сначала происходит путем гомогенной коагуляции элементарных нанокристаллов в более крупные, а они будут коагулировать в зародыши критических размеров. При этом если образуются вогнутые поверхности, то они получают развитие по гетерогенному механизму путем присоединения к ним элементарных нанокристаллов. Доказательствами такого механизма процесса зародышеобразования являются данные электрон-

ной микроскопии центров кристаллизации дендритов [11, 12]. После образования зародыша критического размера его рост будет гетерогенным на участках поверхности различной кривизны. Она будет являться одним из основных факторов, определяющих форму кристалла. Известно, что они растут с очень большой скоростью. Поэтому следует полагать, что основным механизмом их роста является конденсация нанокристаллов на поверхность кристаллов (дендритов), начиная с зародышей критического размера. При этом, в первую очередь, будут расти их вогнутые поверхности, во вторую – плоские, в третью – выпуклые поверхности. Доказательством такого механизма являются данные электронной микроскопии дендритов [11, 12]. Конденсация нанокристаллов на вогнутую поверхность растущего кристалла способствует образованию на нем более плоских поверхностей. Поэтому сначала будут формироваться глобулярные кристаллы, а затем – ограненные плоскостями. Компактная форма кристаллов преобладает только в том случае, если нет значительных препятствий для их роста. Примером служит кристаллизация бинарного эвтектического силумина. Существенным препятствием для компактного роста кристаллов α -фазы (алюминия) являются пузырьки водорода. Выделяясь на плоских и вогнутых поверхностях растущего кристалла, они замедляют его рост, что способствует формированию дендрита. Кристаллы β -фазы (кремния) подобных затруднений не испытывают, поэтому формируются компактными. Образованию глобулярных кристаллов β -фазы будет способствовать повышенная скорость затвердевания. Она оказывает существенное влияние на коагуляцию нанокристаллов, т. е. на процесс зародышеобразования. С повышением скорости затвердевания расплава в нем будет образовываться большое количество зародышей критического размера. Снижение скорости затвердевания увеличивает время коагуляции нанокристаллов. Это приводит к уменьшению концентрации зародышей критического размера, что способствует формированию более крупнокристаллической структуры в отливках металлов и сплавов. На процесс формирования зародышей большое влияние

оказывают ПАЭ, в частности кислород. Они будут препятствовать процессу коагуляции нанокристаллов. Это приводит к уменьшению концентрации зародышей критического размера, что способствует формированию крупнокристаллической структуры в отливках металлов и сплавов. Таким образом, ПАЭ производят такой же эффект, как снижение скорости затвердевания. Следовательно, уменьшение концентрации ПАЭ и водорода в расплаве будет способствовать получению отливок с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой. Для этого универсальным и наиболее эффективным средством служит повышенная скорость затвердевания металлов и сплавов. Чтобы измельчить микроструктуру отливок и повысить их механические свойства, обычно используют примесные модификаторы, содержащие химически активные элементы. Они обладают большим сродством к ПАЭ. Такие модификаторы имеют относительно узкий концентрационный интервал действия, необходимый только для нейтрализации ПАЭ. В результате образуются НВ, которые в основном выполняют функции адсорбционной защиты нанокристаллов от блокирующего действия ПАЭ, особенно кислорода. Он, как известно, постоянно попадает в расплав из воздушной атмосферы. Избыток модифицирующих элементов приводит к тому, что, растворяясь в расплаве, они действуют подобно ПАЭ. Многие модифицирующие элементы имеют относительно большой атомный радиус, поэтому плохо растворяются в кристаллах фаз. Это приводит к тому, что избыток модифицирующих элементов будет выделяться на фронте затвердевания и, подобно молекулярному водороду, способствовать получению грубых дендритных кристаллов.

Таким образом, основными механизмами процесса кристаллизации металлов и сплавов являются: при образовании критических зародышей – гомогенно-гетерогенный, путем коагуляции нанокристаллов и их присоединения к вогнутым поверхностям формирующихся зародышей; при росте критических зародышей – гетерогенный, путем конденсации нанокристаллов с эффективностью, увеличивающейся от выпуклой до вогнутой поверхности растущих кристаллов.

Литература

1. Марукович Е. И. Модифицирование сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко. Минск: Беларуская навука, 2009.
2. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. М.: Металлургия, 1968.
3. Жуховицкий А. А. Физико-химические основы металлургических процессов / А. А. Жуховицкий, Д. К. Белашенко, Б. С. Бокштейн и др. М.: Металлургия, 1973.
4. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справ. Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.
5. Салли И. В. Кристаллизация сплавов / И. В. Салли. Киев: Наукова думка, 1974.
6. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах / В. И. Никитин. Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 1995.
7. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. Л.: Химия, 1967.

8. Филиппов Е. С. Строение, физика и химия металлургических расплавов / Е. С. Филиппов. М.: Металлургия, 1995.
9. Гаврилин И. В. Равновесная химическая неоднородность в жидких литейных сплавах / И. В. Гаврилин, Ю. Д. Корогодов, Н. П. Тихонов, В. Н. Шаршин // Литейное производство. 1986. № 11. С. 3–5.
10. Вертман А. А. Микрогетерогенность металлических расплавов и регулирование свойств отливок / А. А. Вертман // Вестн. АН СССР. 1967. № 7. С. 68–71.
11. Щербатинов М. П. Высокопрочный чугун в автомобилестроении / М. П. Щербатинов, Ю. Е. Абраменко, Н. И. Бех. М.: Машиностроение, 1988.
12. Захарченко Э. В. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э. В. Захарченко, Ю. Н. Левченко, В. Г. Горенко. Киев: Наукова думка, 1986.