



УДК 621.745.35

О СТРУКТУРЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

*В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь,
г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru.*

Показано, что в жидких металлах образование кластеров, которые могут быть центрами кристаллизации, невозможно. Жидкие металлы являются двухфазными дисперсными равновесными термодинамическими системами, состоящими в среднем на 4% из атомов и на 96% из нанокристаллов. Процесс кристаллизации жидких металлов наноструктурный. Сначала из элементарных нанокристаллов и свободных атомов образуются структурообразующие нанокристаллы. Затем из них формируются центры кристаллизации. Из этих центров, структурообразующих нанокристаллов и свободных атомов образуются микрокристаллы металлов. На процесс кристаллизации жидких металлов большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы, основными из которых являются атомы кислорода и (или) водорода. Они адсорбируются на нанокристаллах, препятствуя образованию центров кристаллизации. В результате снижается их концентрация, что приводит к демодифицированию структуры отливок металлов. В свою очередь молекулярный водород, выделяясь на ветвях дендритных микрокристаллов, препятствует разветвлению дендритов, что также приводит к демодифицированию структуры отливок. Повышенная скорость затвердевания жидких металлов уменьшает демодифицирующее действие поверхностно-активных элементов и молекулярного водорода.

Ключевые слова. *Жидкие металлы, кристаллизация, кластеры, нанокристаллы, атомы, центры кристаллизации, кислород, водород.*

ON THE STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION OF LIQUID METALS

*V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus,
Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru.*

It is shown that the formation of clusters in liquid metals, which can be centers of crystallization, is impossible. Liquid metals are two-phase dispersed equilibrium thermodynamic systems consisting, on average, of 4% atoms and 96% nanocrystals. The crystallization process of liquid metals is nanostructured. First, structure-forming nanocrystals are formed from elementary nanocrystals and free atoms. Then crystallization centers are formed from them. Metal microcrystals are formed from these centers, structure-forming nanocrystals and free atoms. The crystallization process of liquid metals is greatly influenced by surfactants. They are adsorbed on nanocrystals, preventing the formation of crystallization centers. As a result, their concentration decreases, which leads to demodification of the structure of metal castings. The main surface-active elements of liquid metals are oxygen and (or) hydrogen atoms. The crystallization process of liquid metals is greatly influenced by molecular hydrogen. Standing out on the branches of dendritic microcrystals, it prevents the branching of dendrites, which leads to the demodification of the structure of castings. The increased solidification rate of liquid metals reduces the demodifying effect of surfactants and molecular hydrogen.

Keywords. *Liquid metals, crystallization, clusters, nanocrystals, atoms, crystallization centers, oxygen, hydrogen.*

Металлы являются одним из основных компонентов человеческой цивилизации, без которых невозможен технический прогресс. Человечество добывает и использует металлы очень давно, но они по-прежнему полны тайн и загадок. В частности, научный интерес вызывают процессы кристаллизации жидких металлов, во многом зависящие от их структуры.

Принято считать, что жидкие металлы имеют кластерную структуру, состоящую в основном из случайно образующихся (статистических) очень нестабильных нанокристаллических образований (кластеров), не имеющих межфазных границ. Причем время образования кластеров в жидких металлах оценивают по-разному. Одни исследователи определяют его в диапазоне 10^{-8} – 10^{-7} с [1], другие – в интервале 10^{-11} – 10^{-10} с [2]. При этом в кластерах находятся от сотни до нескольких тысяч атомов [1, 2].

Образование кластеров в жидких металлах – случайный процесс, поэтому определить его время можно с помощью теории вероятности. Каждый кластер состоит из n атомов. Вероятность события, в котором один атом займет место среди n атомов, составляет n^{-1} . Вероятность того, что n атомов займут места среди n атомов в кластере, равна n^{-n} . Тогда время образования кластеров, состоящих из n атомов, будет определяться уравнением:

$$\tau_n = \tau_1 n^n, \tag{1}$$

где τ_1 – время перескока одного атома в жидком металле.

В жидких металлах каждый атом ударяется о соседние примерно 10^{13} раз в секунду [3]. Тогда τ_1 будет равно 10^{-13} с. Подставляя это значение τ_1 в уравнение (1), получаем следующую расчетную формулу для определения времени образования кластеров в жидких металлах:

$$\tau_n = 10^{-13} n^n. \tag{2}$$

Из этой формулы следует, что время образования кластера, состоящего из 100 атомов, в жидких металлах равно 10^{187} с. Поэтому образование кластеров, состоящих из 100 и более атомов, в жидких металлах невозможно.

Исходя из формулы (2), можно определить, какие кластеры могут образовываться в жидких металлах за время 10^{-8} – 10^{-7} с. Подставляя эти значения τ_n в формулу (2) и решая уравнения относительно n , получаем n соответственно равными 6 и 7 атомам. Аналогично определим, какие кластеры могут образовываться в жидких металлах за время 10^{-11} – 10^{-10} с. Подставляя эти значения τ_n в формулу (2) и решая уравнения относительно n , получаем n соответственно равными 4 и 3 атомам. Для образования элементарного кубического кластера необходимо как минимум 8 атомов. Но такие кластеры не могут образовываться за время 10^{-8} – 10^{-7} с.

Согласно кластерной модели строения жидких металлов, кластеры очень быстро образуются из атомов и также очень быстро распадаются на атомы за одинаковое время. Тогда в жидких металлах постоянно будет находиться 50 % атомов из числа тех, на которые распались микрокристаллы при плавлении металлов. Но в этом случае удельная теплота плавления металлов должна составлять 50 % от удельной теплоты сублимации металлов, которая примерно равна удельной теплоте атомизации металлов [4]. Согласно справочным данным, удельная теплота плавления металлов в среднем составляет только 4 % от их удельной теплоты атомизации [4]. Поэтому можно считать, что при плавлении металлов атомизируется в среднем 4 % ионов микрокристаллов. При этом снижается концентрация свободных электронов, что увеличивает удельное электросопротивление металлов при их плавлении [4]. Образование атомов ослабляет связи в микрокристаллах, что приводит к их распаду на нанокристаллы. Следует считать, что жидкие металлы в среднем состоят на 4 % из атомов и на 96 % из нанокристаллов.

Известно, что на рентгенограммах жидких металлов наблюдаются размытые дифракционные максимумы [5]. Аналогичная картина отмечается на рентгенограммах нанопорошков металлов [6]. Это свидетельствует в пользу наноструктурного строения жидких металлов и сплавов, что экспериментально подтверждено методом SANS (Small Angle Neutron Scattering) [7, 8].

Наличие в жидких металлах атомов и нанокристаллов, имеющих глобулярную форму с минимальной межфазной поверхностной энергией, создает в дисперсной системе дополнительное лапласовское давление. В таких условиях уравнение правила фаз будет иметь вид [9]:

$$\Phi = K - C + 2, \tag{3}$$

где Φ – число фаз; K – количество компонентов; C – число степеней свободы.

Для жидких металлов $K = 1$; $C = 1$; $\Phi = 2$. Поэтому жидкие металлы являются двухфазными равновесными дисперсными термодинамическими системами. В них одна фаза – нанокристаллы, а другая – атомы (атомный газ). Последние обеспечивают жидким металлам текучесть и упругость паров.

Термодинамическую стабильность нанокристаллов в жидких металлах обеспечивает линейная зависимость удельной межфазной поверхностной энергии нанокристаллов (σ_n) от радиуса его кривизны (r), которая определяется уравнением [10, 11]:

$$\sigma_n = kr, \tag{4}$$

где k – константа, зависящая от температуры.

Согласно этому уравнению, повышение дисперсности термодинамической системы снижает ее энергию Гиббса. В результате в жидких металлах в равновесном состоянии находятся элементарные нанокристаллы, имеющие минимальную межфазную поверхностную энергию и свободные атомы.

Процесс кристаллизации жидких металлов наноструктурный и происходит следующим образом [12]. Сначала из элементарных нанокристаллов металлов ($M_{ЭН}$) и свободных атомов металлов (M_a) формируются структурообразующие нанокристаллы ($M_{СН}$) согласно реакции:



Затем образуются центры кристаллизации ($M_{цк}$) по реакции:



Заканчивается процесс кристаллизации формированием микрокристаллов металлов ($M_{мк}$):



Реакция (6) выражает процесс образования центров кристаллизации микрокристаллов металлов. Эти центры полностью удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия Данкова – Конобеевского, поскольку элементарные кристаллические решетки $M_{цк}$ и $M_{мк}$ одинаковы.

На концентрацию $M_{цк}$ большое влияние оказывают поверхностно-активные элементы (ПАЭ) [11]. При повышении в жидких металлах концентрации ПАЭ они активно адсорбируются на нанокристаллах, препятствуя образованию $M_{цк}$. В результате их концентрация снижается, что приводит к уменьшению дисперсности микрокристаллов металлов при затвердевании отливок. Основными ПАЭ жидким металлов являются растворенные в них атомы кислорода и (или) водорода [11]. Они проникают в жидкие металлы в результате взаимодействия с молекулами кислорода и воды атмосферного воздуха. Наиболее активные ПАЭ в жидких металлах – атомы кислорода, поскольку их стандартная теплота адсорбции на металлах выше аналогичной для атомов водорода [13]. Но если кислород не растворяется в жидких металлах или его концентрация в них очень мала, то основными ПАЭ будут атомы водорода.

Реакция (7) выражает процесс формирования дендритных микрокристаллов металлов. На этот процесс большое влияние оказывает молекулярный водород, который образуется при кристаллизации жидких металлов [11]. Молекулярный водород, выделяясь на ветвях дендритных микрокристаллов, препятствует разветвлению дендритов металлов. Это приводит к образованию крупных дендритных ветвей в структуре отливок при их затвердевании.

Повышение интенсивности теплоотвода увеличивает скорость затвердевания жидких металлов. Она уменьшает демодифицирующее действие ПАЭ и молекулярного водорода на структуру отливок. Повышенная скорость затвердевания жидких металлов – универсальное и наиболее эффективное модифицирующее действие на структуру отливок [11].

Таким образом, жидкие металлы в основном имеют наноструктурное строение, а их кристаллизация является наноструктурным процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ершов, Г.С.** Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья / Г.С. Ершов, Ю.Б. Бычков.– М.: Metallurgy, 1979.– 192 с.
2. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова [и др.]– Екатеринбург: УрО РАН, 2005.– 369 с.
3. **Фейнман, Р.** Фейнмановские лекции по физике. Физика сплошных сред / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс.– М.: Мир, 1966.– 290 с.
4. Свойства элементов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова.– М.: Metallurgy, 1976.– 600 с.
5. **Воздвиженский, В.М.** Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский.– М.: Машиностроение, 1984.– 432 с.
6. **Дзидзигури, Э.Л.** Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.09 / Э.Л. Дзидзигури.– М., 2018.– 283 с.
7. Structure of molten Al – Si alloys / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids.– 2007.– Vol. 353, no. 32–40.– P. 3005–3010.
8. Structure of molten Al and eutectic Al – Si alloy studied by neutron diffraction / U. Dahlborg [et al.] // Journal of Non – Crystalline Solids.– 2013.– Vol. 361.– P. 63–69.
9. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман.– М.: Metallurgy, 2001.– 688 с.
10. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов.– Л.: Химия, 1967.– 388 с.
11. **Стеценко, В.Ю.** Теоретические и технологические основы получения заготовок повышенной износостойкости из силуминов с высокодисперсной инвертированной структурой: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.04 / В.Ю. Стеценко.– Минск, 2021.– 308 с.
12. **Марукович, Е.И.** Наноструктурная кристаллизация металлов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия.– 2021.– № 2.– С. 23–26.
13. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / под ред. Б.А. Колачева, Ю.В. Левинского.– М.: Metallurgy, 1987.– 368 с.

REFERENCES

1. **Ershov G.S., Bychkov Yu.B.** *Vysokoprochnnye alyuminievye splavy iz vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminum alloys from recycled materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 192 p.
2. **Brodova I.G., Popel' P. S., Barbin N.M., Vatolin N.A.** *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Initial melts as basis for formation of structure and properties of aluminium alloys]. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005, 369 p.

3. **Fejzman R., Lejton R., Sends M.** *Fejmanovskie lekcii po fizike. Fizika sploshnyh sred* [Feiman lectures on physics. Physics of continuous environments]. Moscow, Mir Publ., 1966, 290 p.
4. **Samsonov G.V. (ed.)**. *Svojstva elementov: spravochnik* [Properties of elements: reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
5. **Vozdvizhensky V.M., Grachev V.A., Spassky V.V.** *Litejnye splavy i tekhnologiya ih plavki v mashinostroenii* [Foundry alloys and technology of their melting in mechanical engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1984, 432 p.
6. **Dzidziguri E.L.** *Nauchno-metodicheskie osnovy issledovaniya kristallicheskoj struktury i svojstv nanoporoshkov perekhodnyh metallov: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.16.09* [Scientific and methodological foundations for studying the crystal structure and properties of transition metal nanopowders: dis. ... dr. tech. sciences: 05.16.09]. Moscow, 2018, 283 p.
7. **Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M., Cuello G., Dewhurst C.D., Kramer M.J., Morris J.R., Sordélet D.J.** Structure of molten Al – Si alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, no. 32–40, pp. 3005–3010.
8. **Dahlborg U., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Calvo-Dahlborg M.** Structure of molten Al and eutectic Al – Si alloy studied by neutron diffraction. *Journal of Non – Crystalline Solids*, 2013, vol. 361, pp. 63–69.
9. **Zhukhovitsky A.A., Shvartsman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 2001, 688 p.
10. **Rusanov A.I.** *Fazovye ravnovesiya i poverhnostnye yavleniya* [Phase equilibria and surface phenomena]. Leningrad, Chemistry Publ., 1967, 388 p.
11. **Stetsenko V. Yu.** *Teoreticheskie i tekhnologicheskie osnovy polucheniya zagotovok povyshennoj iznosostojkosti iz siluminov s vysokodispersnoj invertirovannoj strukturoj: dis. ... d-ra tekhn. nauk: 05.16.04* [Theoretical and technological foundations for producing workpieces of increased wear resistance from silumins with a highly dispersed inverted structure: dis. ... dr.tech. sciences: 05.16.04]. Minsk, 2021, 308 p.
12. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Y., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructural crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.
13. **Kolachev B.A., Levinsky Yu. V. (ed.)** *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami: spravochnik* [Constants of interaction of metals with gases: a reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.