



УДК 669.154

Поступила 02.04.2015

## КЛАСТЕРЫ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ – СТАБИЛЬНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ

### CLUSTERS IN LIQUID METALS – STABLE NANOCRYSTALS

*В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь*

*V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus*

*Показано, что кластеры в жидких металлах являются равновесными нанокристаллами. Стабильность нанокристаллов подтверждается правилом фаз и обеспечивается очень низкими (в сотни раз) значениями удельной межфазной поверхностной энергии. Показано, что нанокристаллы в жидких металлах имеют размеры больше критического диаметра.*

*It is shown that clusters in liquid metals are equilibrium nanocrystals. Stability of nanocrystals is confirmed by the rule of phases and is provided very low (in hundreds of times) with values of specific interphase superficial energy. It is shown that nanocrystals in liquid metals have the sizes more critical diameter.*

**Ключевые слова.** Жидкие металлы, кластеры, нанокристаллы, правило фаз, атомизация, переохлаждение, межфазная поверхностная энергия.

**Keywords.** Liquid metals, clusters, nanocrystals, rule of phases, atomization, overcooling, interphase superficial energy.

Согласно современным представлениям о жидких металлах, они состоят из структурных образований – кластеров, окруженных бесструктурной разупорядоченной зоной. Установлено, что их размеры составляют 2–5 нм [1]. Данные рентгеноструктурного анализа жидких металлов свидетельствуют о том, что их структура (структура кластеров) мало отличается от кристаллической. Это подтверждает большое сходство кластеров с нанокристаллами.

Считается, что продолжительность жизни кластеров в жидких металлах составляет  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  с – кластеры периодически возникают и распадаются на атомы [1]. Но такой процесс с точки зрения термодинамики маловероятен, поскольку он требует энергетических затрат. Сравнительным аналогом может служить постройка и разборка дома по кирпичам. В обоих случаях нужна затрата энергии, которая не берется из ничего. Распад кластеров на атомы невозможен также по той причине, что удельная теплота атомизации металлов существенно выше их удельной теплоты плавления [2]. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [3]. Поэтому положение о крайней нестабильности кластеров в жидких металлах является не более чем гипотезой. Она была принята в соответствии со следующим уравнением правила фаз [4]:

$$P + F = C + 1, \quad (1)$$

где  $P$  – максимальное число фаз, возможных при равновесных условиях;  $F$  – число степеней свободы (температура, внешнее давление, состав), которые можно изменять независимо друг от друга;  $C$  – число компонентов (индивидуальных веществ) системы, которые можно менять по отдельности. Уравнение (1) справедливо для равновесной системы при условии, что давление в ней постоянно. Для жидкого металла при постоянном внешнем (атмосферном) давлении  $C = 1$  и  $F = 1$ , поэтому  $P = 1$ . Это означает, что выше линии ликвидус в равновесных условиях стабильно может существовать лишь одна фаза – жидкость. Но ее рентгенограмма показывает, что эта фаза очень похожа на кристаллическую. Следует отметить, что рентгенограммы высокодисперсных (наноразмерных) порошков металлов и их расплавов идентичны [5]. Поэтому можно говорить о жидком металле как о высокодисперсной системе, содержа-

щей кластеры. В этих условиях давление в системе не будет равно атмосферному, поскольку необходимо учитывать лапласовское давление ( $P_n$ ):

$$P_n = \frac{4\sigma}{d}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная межфазная поверхностная энергия;  $d$  – диаметр кристалла (кластера). Поэтому уравнение (1) применимо только для макросистем, в которых лапласовским давлением можно пренебречь, так как у макрокристаллов величина  $d$  относительно велика. Для высокодисперсных систем лапласовским давлением пренебречь нельзя. Поэтому правило фаз будет определяться следующим уравнением [4]:

$$P + F = C + 2. \quad (3)$$

Жидкие металлы являются высокодисперсными системами, поскольку размеры кластеров составляют 2–5 нм. При  $C = 1$  и  $F = 1$   $P = 2$ . Поэтому, согласно правилу фаз, жидкие металлы являются равновесными двухфазными системами, состоящими из кластеров-нанокристаллов и разупорядоченной зоны.

Удельную межфазную поверхностную энергию нанокристалла  $\sigma_n$  можно определить из уравнения [6]:

$$k_\phi = \frac{L\Delta T\rho}{TM\sigma_n}, \quad (4)$$

где  $k_\phi$  – коэффициент формы нанокристалла;  $L$  – молярная теплота плавления металла;  $\rho$  и  $M$  – плотность и молярная масса нанокристалла;  $T$  – температура плавления металла;  $\Delta T$  – переохлаждение при затвердевании металла. Нанокристаллы в жидком металле должны иметь сферическую форму – для минимизации межфазной поверхностной энергии. Поэтому величина  $k$  рассчитывается по уравнению [6]:

$$k_\phi = \frac{6}{d_n}, \quad (5)$$

где  $d_n$  – диаметр нанокристалла (кластера).

Тогда из уравнений (4) и (5) следует:

$$\sigma_n = \frac{L\Delta T\rho d_n}{6TM}. \quad (6)$$

При равновесном затвердевании металлов  $\Delta T = 1\text{K}$  [4]. Значения  $L$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $M$  – литературные данные [2]. Диаметры нанокристаллов (кластеров) – также литературные значения [1]. Тогда по формуле (6) можно определить  $\sigma_n$  для нанокристаллов жидких металлов. Полученные значения приведены в таблице. Величины  $\sigma_n$  следует сравнить с аналогичными значениями  $\sigma_m$  для макрокристаллов [7].

Параметры нанокристаллов в жидких металлах

Металл	$M$ , кг·моль <sup>-1</sup>	$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	$T$ , К	$L$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$d_n$ , нм	$\sigma_n$ , мДж·м <sup>-2</sup>	$\sigma_m$ , мДж·м <sup>-2</sup>	$\sigma_m / \sigma_n$	$P_n$ , атм
Al	0,027	2710	933,5	10810	4,1	0,79	93	117	8
Fe	0,056	7860	1811	13785	3,6	0,64	201	314	7
Cu	0,064	8920	1357	13070	3,0	0,67	142	212	9
Ni	0,059	8963	1728	17510	2,6	0,66	255	386	10
Zn	0,065	7140	693	7249	2,1	0,40	101	252	8

Из таблицы следует, что в жидких металлах удельная межфазная поверхностная энергия нанокристаллов в сотни раз меньше, чем аналогичная величина для макрокристаллов. Лапласовское давление, действующее на нанокристаллы, относительно невелико. Это делает их термодинамически устойчивыми в жидких металлах. Если бы после плавления макрокристаллов (распаде на нанокристаллы) их удельная межфазная поверхностная энергия не изменилась, то нанокристаллы (кластеры) находились бы под огромным избыточным лапласовским давлением (тысячи атмосфер), что препятствовало бы существованию нанокристаллов в жидких металлах.

Для подтверждения термодинамической стабильности нанокристаллов в расплавах металлов необходимо сравнить  $d_n$  с диаметром критического зародыша  $d_k$ . Значение  $d_k$  определяется по известному уравнению [7]:

$$d_k = \frac{4\sigma_n TM}{L\Delta T\rho}. \quad (7)$$

Величину  $d_n$  получаем из уравнения (6):

$$d_n = \frac{6\sigma_n TM}{L\Delta T\rho}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что  $d_n = 1,5d_k$ . Это означает, что существующие в жидких металлах нанокристаллы имеют размер больше критического, что подтверждает их термодинамическую стабильность при температуре выше ликвидуса.

Таким образом, кластеры в жидких металлах являются равновесными нанокристаллами. Их стабильность подтверждается правилом фаз и обеспечивается относительно низкими значениями удельной межфазной поверхностной энергии.

### Литература

1. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Metallurgiya, 1979.
2. Свойства элементов. Справочник. Ч. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1979.
3. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // Литье и металлургия. 2014. № 1. С. 48–49.
4. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgiya, 1968.
5. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. и др. Физическое металловедение. М.: Metallurgizdat, 1955.
6. Стеценко В. Ю. Дендритная кристаллизация чугуна // Литье и металлургия. 2015. № 1. С. 58–61.
7. Салли И. В. Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974.

### References

1. Ershov G. S., Bychkov Yu. B. *Vysokoprochnye alyuminievye splavy na osnove vtorichnogo syrya* [High-strength aluminum alloys on the basis of secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
2. Svoystva elementov [Properties of elements]. *Spravochnik*, P. 1 / Pod red. G. V. Samsonova. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979.
3. Stetsenko V. Yu. Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metal fusions – nanostructural systems]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2014, no. 1, pp. 48–49.
4. Chalmers B. *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968.
5. Umanskiy Ya. S., Finkelshteyn B. N., Blanter M. E. i dr. *Fizicheskoe metallovedenie* [Physical metallurgical science]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1955.
6. Stetsenko V. Yu. Dendritnaya kristallizatsiya chuguna [Dendritny crystallization of cast iron]. *Lit'e i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*, 2015, no. 1, pp. 58–61.
7. Salli I. V. *Kristallizatsiya splavov* [Crystallization of alloys]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1974.

### Сведения об авторе

Кандидат технических наук *Владимир Стеценко* является заведующим лабораторией модифицирования сплавов Института технологии металлов Национальной академии наук Беларуси.

Контакт: Республика Беларусь, 212030, г. Могилев, ул. Бялыницкого-Бирули, 11, тел. + 375-222-28-85-97, факс: + 375-222-28-01-13, E-mail: lms@itm.by.

### Information about the authors

Ph. D in Technical Science *Vladimir Stetsenko* the Head of Laboratory of Modification of Alloys of the Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus.

Contact: 11, B.-Biruli str. 212030, Mogilev, Belarus, tel. + 375-222-28-85-97, fax: + 375-222-28-01-13, E-mail: lms@itm.by.