

### О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Согласно современным представлениям, основной движущей силой процесса кристаллизации является термодинамический фактор – стремление вещества к наиболее устойчивому в термодинамическом отношении, состоянию, которое характеризуется наименьшим уровнем свободной энергии. Внутренняя энергия расплава всегда выше энергии твердого тела. Поэтому при кристаллизации расплава выделяется тепловая энергия – разница в энергетическом состоянии жидкого (расплава) и твёрдого тела. Исходя из этого, температура начала кристаллизации расплава будет соответствовать состоянию термодинамической системы, при котором энергии Гиббса (свободные энергии) твердой ( $G_T$ ) и жидкой ( $G_{ж}$ ) фаз будут равны между собой. Энергию Гиббса вычисляют по формуле:

$$G = E - T \cdot S + pV = H - T \cdot S, \quad (1)$$

где  $E$  – внутренняя энергия фазы;  $p$  – давление, оказываемое на рассматриваемую термодинамическую систему извне;  $V$  – объём фазы;  $T$  – температура рассматриваемой термодинамической системы;  $S$  – энтропия (мера разупорядоченности фазы, мера рассеянной энергии);  $H$  – энтальпия.

Исходя из (1), а также квазиполикристаллического строения жидкости, для превращения кластера в центр кристаллизации (ЦК) необходимо:

вариант 1 – понизить температуру расплава ниже температуры его равновесной кристаллизации, что собственно и происходит при получении всех промышленно производимых литых изделий;

вариант 2 – при неизменной температуре перегрева сжать расплав, что также подтверждено как экспериментальными данными, так и законом Клайперона-Клаузиуса.

По варианту 1, кластер превращается в ЦК по достижении определённого размера, который называют критическим радиусом кластера и рассчитывают по известной формуле:

$$r_K = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_{пл}}{\Delta H_{пл} \cdot \Delta T}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия на границе кристалл - расплав;  $T_{пл}$  – температура плавления (равновесная температура кристаллизации) вещества;  $\Delta H_{пл}^1$  – удельная теплота плавления (кристаллизации) вещества;  $\Delta T$  – температура переохлаждения расплава при которой начинается его кристаллизация.

В соответствии с (2), величина  $r_K$  тем меньше, чем больше значение  $\Delta T$ . Следует отметить, что использование формулы (2) имеет ряд ограничений применения, поскольку при  $\Delta T = 0$  она теряет математический смысл, при  $\Delta T \rightarrow 0$  величина  $r_K \rightarrow \infty$ , а при  $\Delta T \rightarrow \infty$  величина  $r_K \rightarrow 0$ , что лишено физического смысла. Поэтому, формулу (2) недопустимо использовать для анализа зависимости  $r_K = f(\Delta T)$  и следует использовать только для расчёта величины минимального переохлаждения расплава, при которой начнётся его затвердевание. Для этого формулу (2) следует записать в виде:

$$\Delta T_{MIN} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_{пл} \cdot M}{\Delta H_{пл} \cdot r_K}, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества, кг/моль;  $\Delta H_{пл}$  – мольная теплота плавления (кристаллизации) вещества.

При этом, по-видимому, радиусы кластеров при кристаллизации ( $r_K$ ) и при плавлении металла должны быть равными.

Исходные данные и минимальные значения величин переохлаждения некоторых веществ, рассчитанные по формуле (3), приведены в таблице.

Элемент	$\sigma \cdot 10^7$ , Дж/см <sup>2</sup>	$T_{пл}$ , К	$\Delta H_{пл}$ , Дж/моль	$M$ , кг/моль	$r_K \cdot 10^8$ , см	$\Delta T_{MIN}$ , К	Элемент	$\sigma \cdot 10^7$ , Дж/см <sup>2</sup>	$T_{пл}$ , К	$\Delta H_{пл}$ , Дж/моль	$M$ , кг/моль	$r_K \cdot 10^8$ , см	$\Delta T_{MIN}$ , К
<b>Al</b>	93	933	11300	0,02698	1,56	2,7	<b>Be</b>	178	1551	12210	0,00901	1,50	2,7
<b>Fe</b>	201	1812	15470	0,05585	1,61	16,3	<b>Ga</b>	56	303	5590	0,06972	1,38	3,1
<b>Ni</b>	255	1725	16900	0,05869	1,73	17,7	<b>Zn</b>	101	693	6650	0,06539	1,59	8,7
<b>Co</b>	200	1768	15700	0,05893	1,34	19,8	<b>Na</b>	20	371	2640	0,02299	1,67	0,8
<b>Pb</b>	33	600	4810	0,20730	2,54	6,7	<b>In</b>	26	429	3240	0,11482	2,04	3,9
<b>Sn</b>	59	505	7070	0,11871	1,99	5,0	<b>Hg</b>	28	234	2295	0,20059	1,87	6,1
<b>Ag</b>	126	1235	11950	0,10787	1,56	18,0	<b>Bi</b>	54	544	11300	0,20898	2,01	5,4
<b>Au</b>	139	1337	12200	0,19697	1,91	31,4	<b>Sb</b>	101	904	20080	0,12176	1,13	9,8
<b>Pd</b>	209	1827	17570	0,10642	1,89	24,5	<b>Ge</b>	181	1210	36800	0,07261	2,39	3,6
<b>Cu</b>	142	1356	13050	0,06355	1,48	12,7	<b>Si</b>	570	1688	50400	0,02809	0,74	14,5

Из изложенного следует, что образование ЦК по варианту 1 проходит при строго определённой величине радиуса кластера и не зависит от глубины переохлаждения расплава:

$$r_k = \text{const}, \quad r_k \neq f(\Delta T).$$

В этом случае, если между скоростью охлаждения расплава и скоростью роста кластеров возникнет диспропорция в пользу скорости охлаждения, то к моменту охлаждения расплава до температуры равновесной кристаллизации ( $T_{\text{КР}} = T_{\text{ПЛ}}$ ), ни один из кластеров не увеличится до размера  $r_k$  и расплав будет переохлаждаться. То есть, если при  $T_{\text{КР}}$  величина  $r < r_k$ , то при дальнейшем охлаждении температура расплава будет понижаться ниже температуры  $T_{\text{КР}}$  такое время, за которое радиус кластера увеличится до значения  $r_k$ . Величину переохлаждения расплава в этом случае можно рассчитать по формуле:

$$\Delta T = W \cdot \tau_P, \quad (4)$$

где  $W$  – скорость снижения температуры переохлаждённого расплава, К/с;  $\tau_P$  – время достижения кластером критического размера в переохлаждённом расплаве (в интервале температур от  $T_{\text{КР}}$  до  $T_{\text{КР}} - \Delta T$ ), с.

Время  $\tau_P$  зависит, как от вязкости переохлаждённой жидкости, так и от размера кластеров ( $r$ ), которые они имели к моменту достижения расплавом температуры  $T_{\text{КР}}$ . Если при охлаждении расплав достиг температуры  $T_{\text{КР}}$  и  $r = r_k$ , то его кристаллизация начнётся при температуре  $T_{\text{КР}}$ . Если металлическая жидкость охлаждается со скоростью  $W \rightarrow \infty$ , либо её вязкость будет столь велика, что  $\tau_P \rightarrow \infty$ , то, в соответствии с (4) металл вместо кристаллической структуры приобретёт структуру аморфную, поскольку в этих случаях  $\Delta T \rightarrow \infty$ .

УДК 621.74.045

**С.И. Репях**

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

## **РАЗМЕРЫ КЛАСТЕРОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

Рассматривая процесс плавления металлов с позиций волновой теории и на основе квазиполикристаллической модели строения металлической жидкости, предположили, что кластеры образуются в предплавильный период без образования активированных атомов, а размеры кластеров соответствуют размерам