



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-16-18>
УДК 621.745.35

Поступила 20.10.2021
Received 20.10.2021

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ

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

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

Приведены методика расчета и расчетные значения параметров элементарных нанокристаллов жидких металлов при температуре плавления. Показано, что радиусы элементарных нанокристаллов составляют от 2 до 12 нм, а количество атомов в каждом элементарном нанокристалле изменяется от 2000 до 100000. Это обеспечивает жидким металлам высокую скорость затвердевания и объясняет аномально высокий коэффициент диффузии в жидких металлах по сравнению с твердыми металлами.

Ключевые слова. Элементарные нанокристаллы, металлический расплав, кристаллизация, металлы, граничная энергия, энергия Гиббса.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Расчет параметров элементарных нанокристаллов жидких металлов при температуре плавления / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2021. №4. С. 16–18. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-16-18>.

CALCULATION OF PARAMETERS OF ELEMENTARY NANOCRYSTALS OF LIQUID METALS AT MELTING TEMPERATURE

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.

Method of calculation and calculated values of parameters of elementary nanocrystals of liquid metals at melting temperature are given. It has been shown that radii of elementary nanocrystals are from 2 nm to 12 nm, and the number of atoms in each elementary nanocrystal varies from 2000 to 100000. This provides liquid metals with a high solidification rate and explains the abnormally high diffusion coefficient in liquid metals compared to solid metals.

Keywords. Elementary nanocrystals, metal melt, crystallization, metals, boundary energy, Gibbs energy.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Calculation of parameters of elementary nanocrystals of liquid metals at melting temperature. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 16–18. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-16-18>.

При плавлении металлов их микрокристаллы в основном распадаются на элементарные нанокристаллы (ЭН) [1]. В расплаве они имеют минимальную граничную энергию и, следовательно, шаровидную форму. Тогда молярная граничная энергия жидкого металла G_B при температуре плавления T_0 будет определяться уравнением:

$$G_B = 4\pi r_H^2 \sigma_H n, \quad (1)$$

где r_H , σ_H , n – соответственно радиус, удельная граничная энергия, молярная концентрация ЭН. Пусть в одном ЭН содержится m атомов. Тогда значение n будет выражаться следующим уравнением:

$$n = \frac{N_A}{m}, \quad (2)$$

где N_A – постоянная Авогадро, равная $6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Тогда из (1) и (2) для определения r_H получим следующее уравнение:

$$r_H = \sqrt{\frac{G_m m}{4\pi\sigma_H N_A}}. \quad (3)$$

Определим другое выражение значения r_n для металлов с элементарной кубической кристаллической решеткой с параметром a . Пусть ЭН будет иметь форму куба с ребром, равным $2b$. Тогда имеем следующее уравнение:

$$b = 0,5a\sqrt[3]{m}. \quad (4)$$

Из условий равенства объемов кубического и сферического ЭН получим

$$(2b)^3 = \frac{4}{3} \pi r_n^3. \quad (5)$$

Тогда из (4) и (5) имеем новое уравнение для r_n :

$$r_n = 0,62a\sqrt[3]{m}. \quad (6)$$

Из (3) и (6) получаем уравнение для определения r_n :

$$r_n = \frac{3a^3 \sigma_n N_A}{G_B}. \quad (7)$$

Вычислив по уравнению (7) r_n , имеем уравнение для определения m :

$$m = 4,16 \left(\frac{r_n}{a} \right)^3. \quad (8)$$

Величина σ_n определяется следующим образом. Удельная граничная энергия на поверхности ЭН площадью $4\pi r_n^2$ равна σ_n . Но это значение на единицу площади πr_n^2 будет в 4 раза меньше и равно удельной поверхностной энергии жидкого металла (σ_L). Следовательно, величина $\sigma_n = 4\sigma_L$. Тогда расчетное значение r_n будет равно:

$$r_n = \frac{12a^3 \sigma_L N_A}{G_B}. \quad (9)$$

Значение G_B для металлов определим по уравнению [2]:

$$G_B = -G_V, \quad (10)$$

где G_V – молярная объемная энергия Гиббса металлов при T_0 . Значение G_V можно найти по уравнению [2]:

$$G_V = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2}(T_0 + 298) \right] - T_0 \left[S_{298} + a(\ln T_0 - \ln 298) + b(T_0 - 298) \right], \quad (11)$$

где S_{298} – молярная энтропия металла при 298 К; a и b – коэффициенты в уравнении для молярной теплоемкости $C_p = aT + b$ от 298 К до T_0 .

Значения G_V для металлов при T_0 определяем по уравнению (11), используя исходные данные [3] (табл. 1).

Таблица 1. Расчетные значения G_V металлов при температуре плавления

Металл	T_0 , К	a , Дж/(моль·град)	$b \cdot 10^3$, Дж/(моль·град ²)	S_{298} , Дж/(моль·град)	$-G_V$, кДж/(моль)
Na	371	21,0	22,5	51,2	19,2
Al	934	21,0	12,6	28,5	38,1
Au	1338	23,9	5,0	47,4	89,1
Pb	601	23,6	9,3	65,0	42,3

Значения r_n и m ЭН жидких металлов определяем по уравнениям (8)–(10), используя исходные данные [3] табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения параметров ЭН жидких металлов при температуре плавления

Металл	G_B , кДж/моль	$\sigma_L \cdot 10^{18}$, Дж/нм ²	a , нм	r_n , нм	m	$2r_n/a$
Na	19,2	0,19	0,429	5,6	9140	26
Al	38,1	0,91	0,405	11,6	97320	57
Au	89,1	1,13	0,408	6,4	16100	31
Pb	42,3	0,48	0,495	10,2	36370	41

Для других металлов с элементарной кубической кристаллической решеткой зависимость молярной теплоемкости от температуры носит нелинейный характер. Поэтому аналитическое определение G_V при T_0 таких металлов является сложной задачей. Проще она решается графически, используя справочные данные зависимости G_V от температуры [3] (табл. 3).

Таблица 3. Зависимости G_V металлов от температуры (кДж/моль)

Металл	T, К						T_0
	298	500	1000	1500	2000	2500	
Ti	9	17	45	82	126	-	122
Cr	7	13	37	69	108	154	123
Mn	10	18	47	88	143	-	90
Fe	8	15	42	81	128	-	108
Ni	9	17	45	82	128	-	103
Cu	10	18	47	84	130	-	75
V	9	16	43	78	119	167	133

Значения r_n и m для этих металлов определяем по уравнениям (8)–(10), используя исходные данные [3] табл. 4.

Таблица 4. Расчетные значения параметров ЭН жидких металлов при температуре плавления

Металл	G_V , кДж/моль	$\sigma_L \cdot 10^{18}$, Дж/нм ²	a , нм	r_n , нм	m	$2r_n/a$
Ti	122	1,39	0,329	3,0	3030	18
Cr	123	1,59	0,288	2,3	2130	16
Mn	90	1,75	0,308	4,2	10460	27
Fe	108	1,78	0,293	3,3	5940	23
Ni	103	1,70	0,352	5,2	13490	30
Cu	75	1,35	0,362	6,2	20440	34
V	133	1,75	0,303	2,7	3030	18

Из табл. 2 и 4 следует, что размеры ЭН в жидких металлах при температуре плавления в 20–60 раз больше размеров их элементарных кристаллических решеток и еще больше – атомов. Это обеспечивает жидким металлам высокую скорость затвердевания при интенсивном теплоотводе.

ЭН играют важную роль в диффузных процессах, происходящих в жидких металлах. Если в твердых металлах основными носителями диффузии служат атомы, то в металлических расплавах – ЭН. Это объясняет аномально высокий коэффициент диффузии в жидких металлах по сравнению с твердыми.

Расчетные параметры ЭН позволяют оценить минимальные размеры структурообразующих нанокристаллов (СН) и центров кристаллизации (ЦК), из которых формируются микрокристаллы [4]. Для металлов табл. 2 минимальные размеры (диаметры) СН и ЦК будут соответственно составлять $4r_n$ и $12r_n$, т. е. 22–46 и 70–140 нм. Для металлов табл. 4 минимальные диаметры СН и ЦК соответственно будут равны 9–25 и 30–75 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
2. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Термодинамика твердого и жидкого алюминия // Литье и металлургия. 2021. № 3. С. 74–77.
3. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 660 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация металлов // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 23–26.

REFERENCES

1. 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.
2. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Termodinamika tverdogo i zhidkogo alyuminiya [Thermodynamics of solid and liquid aluminium]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 3, pp. 74–77.
3. *Svojstva elementov. CH. 1. Fizicheskie svojstva: Spravochnik* [Item Properties. Part 1. Physical Properties: Reference]. Pod red. G. V. Samsonova. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 660 p.
4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructured crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.