



УДК 669.154

Поступила 18.02.2013

Н. К. ТОЛОЧКО, А. А. АНДРУШЕВИЧ, БГАТУ

КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

С учетом современных представлений о кластерной структуре расплавов теоретически исследованы закономерности кристаллизации металлов, в частности, зависимость предельного переохлаждения расплава от условий предварительного перегрева. Рассмотрены особенности процесса кристаллизации, который следует непосредственно за процессом плавления без перегрева расплава.

The regularities of metal crystallization, in particular, the dependence of melt critical supercooling on preliminary overheating conditions are investigated theoretically taking into account modern conception of melt cluster structure. The peculiarities of crystallization process following immediately after melting process without melt overheating are considered.

Процессы кристаллизации играют важную роль в технологиях получения изделий из металлов, однако закономерности этих процессов изучены недостаточно. Важнейшим параметром кристаллизации является переохлаждение расплава. В свою очередь, как показывают экспериментальные данные, максимально допустимая величина переохлаждения расплава, называемая предельным переохлаждением, зависит от степени его предварительного перегрева, т. е. нагрева выше температуры плавления: чем выше перегрев, тем больше предельное переохлаждение.

Возможные причины увеличения предельного переохлаждения расплава при его перегреве связывают с дезактивацией нерастворимых примесей и расплавлением кристаллической фазы, имеющейся в микропорах, т. е. с удалением потенциальных центров гетерогенного зародышеобразования [1, 2]. Кроме того, уменьшение концентрации растворимых примесей с повышением температуры приводит к изменению химического состава и соответственно границ метастабильного состояния расплава [2, 3].

В последние годы для объяснения влияния перегрева расплава на предельное переохлаждение все чаще привлекают кластерный механизм кристаллизации, основанный на современных представлениях о кластерной структуре расплавов. Согласно этим представлениям, расплавы состоят не только из атомов, но и из кластеров – наноразмерных кристаллоподобных группировок атомов [4–8]. Обычно кластеры неустойчивы и характеризуются

малыми временами жизни. Однако при определенных условиях они могут достигать размеров критических зародышей, дающих начало росту кристаллов. При этом рост кристаллов происходит путем присоединения к ним как отдельных атомов, так и кластеров.

С повышением температуры расплава кластеры распадаются на отдельные атомы и при достаточно сильном перегреве практически полностью исчезают [9–11]. Очевидно, что расплав, обедненный кластерами в результате перегрева, будет характеризоваться большей величиной предельного переохлаждения. Впервые вывод о влиянии структуры расплавленных металлов на склонность их к переохлаждению был сделан В. И. Даниловым на основании результатов экспериментального исследования переохлаждения расплавов, подвергнутых предварительному перегреву [12]. Им же была выдвинута гипотеза о наличии кристаллических зародышей в расплаве при температуре выше точки плавления. Таким образом, изменяя режимы термической обработки расплава, можно управлять процессом его кристаллизации и, следовательно, получать металлы с заданной зернистостью [13].

Рассмотрим в сравнении два случая перехода металлического расплава из начального равновесного состояния при температуре T_0 в переохлажденное состояние при температуре T . В первом случае начальное состояние расплава остается неизменным, во втором случае расплав предварительно переходит в перегретое состояние. Будем

считать, что источником кристаллических зародышей являются кластеры, объем V которых, зависящий от состояния расплава, может увеличиваться или уменьшаться соответственно в результате присоединения атомов из расплава к кластерам или отрыва атомов от кластеров и ухода в расплав. Предположим, что в обоих случаях расплав достигает некоторого переохлаждения $\Delta T = T - T_0$ с одной и той же скоростью $R_\Delta = dT/dt = \text{const}$, так что можно пренебречь влиянием R_Δ на критическое переохлаждение $\Delta T_{cr} = T_0 - T_{cr}$, где T_{cr} – температура критического переохлаждения, и будем считать, что ΔT_{cr} изменяется только благодаря перегреву. Также предположим, что расплав охлаждается от температуры переохлаждения до температуры начального равновесного состояния без значительного изменения объема кластеров, которые они приобрели благодаря переохлаждению.

Критическое переохлаждение $\Delta T_{cr} = R_\Delta t_\Delta$ достигается в течение времени t_Δ в расплаве, который первоначально находится в равновесном состоянии. Очевидно, что $t_\Delta = t_g$, где $t_g = (V_{cr} - V_0)/R_g$ – время роста кластеров со средней скоростью $R_g = dV/dt$ от начального объема V_0 до критического объема V_{cr} ($V_{cr} > V_0$). Как следствие, достигаемое критическое переохлаждение

$$\Delta T_{cr} = (R_\Delta/R_g)(V_{cr} - V_0). \quad (1)$$

Пусть теперь расплав, который первоначально находится в равновесном состоянии, перегревается и затем возвращается в прежнее состояние и далее также подвергается переохлаждению. В этом случае объем первоначальных кластеров уменьшается до V_h ($V_h < V_0$) в результате плавления и соответственно время последующего роста кластеров увеличивается до $t_g = (V_{cr} - V_h)/R_g$. Следовательно, достигаемое критическое переохлаждение становится выше:

$$\Delta T_{cr*} = (R_\Delta/R_g)(V_{cr} - V_h). \quad (2)$$

Если рассматривать плавление кластеров как реакцию первого порядка, то с позиций формальной кинетики следует ожидать, что уменьшение числа атомов в кластере за счет их отрыва в ходе перегрева расплава будет происходить пропорционально величине перегрева $\Delta T_h = T_h - T_0$ и длительности перегрева t_h , а также числу атомов, остающихся в кластере ($n_0 - n$):

$$dn/dT_h = K_T(n_0 - n), \quad (3)$$

$$dn/dt_h = K_t(n_0 - n), \quad (4)$$

где T_h и T_0 – соответственно температуры перегрева и равновесного состояния; n_0 – число исходных атомов в кластере; n – число оторванных атомов; K_T и K_t – кинетические коэффициенты.

Обобщенное решение уравнений (3) и (4) с учетом начальных условий ($n = 0$ при $\Delta T_h = 0$ и $t_h = 0$) можно представить в виде

$$n = n_0 \{1 - \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]\}. \quad (5)$$

Из (5) находим число атомов, остающихся в кластере:

$$(n_0 - n) = n_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]. \quad (6)$$

Умножая левую и правую части уравнения (6) на V_m , где V_m – объем атома металла, и, учитывая, что начальный объем кластера $V_0 = n_0 V_m$, находим объем кластера $V_h = (n_0 - n) V_m$, который он приобретает в результате перегрева (факторы формы кластера и упаковки атомов в кластере принимаются равными единице):

$$V_h = V_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]. \quad (7)$$

Подставляя полученное значение V_h в (2), получаем окончательное выражение для предельного переохлаждения с учетом перегрева расплава:

$$\Delta T_{cr*} = (R_\Delta/R_g) \{V_{cr} - V_0 \exp[-(K_T \Delta T_h + K_t t_h)]\}. \quad (8)$$

Согласно уравнению (8), $\Delta T_{cr*} = \Delta T_{cr}$ при $\Delta T_h = 0$ и $t_h = 0$ и $\Delta T_{cr*} > \Delta T_{cr}$ при $\Delta T_h > 0$ и $t_h > 0$, где ΔT_{cr} – предельное переохлаждение в отсутствие перегрева. Величина ΔT_{cr*} повышается с увеличением как ΔT_h , так и t_h сначала сравнительно быстро, а затем все медленнее.

На практике перегрев расплава перед последующей кристаллизацией проводится при литье металлов. При этом изменения в структуре расплава, вызванные перегревом, влияют на температурные условия развития гомогенного зародышеобразования. Вместе с тем, следует учитывать развитие гетерогенного зародышеобразования, обусловленного контактом расплава со стенками литейной формы. Таким образом, в процессе кристаллизации металла имеет место конкурирующее влияние гомогенного и гетерогенного зародышеобразования [11].

Особый интерес представляет рассмотрение так называемого двухстадийного процесса «плавление – кристаллизация», когда кристаллизации непосредственно предшествует плавление. При этом расплав, образовавшийся в результате плавления, практически не подвергается перегреву ($\Delta T_h \approx 0$ и $t_h \approx 0$), т. е. находится при равновесной температуре.

В этом случае наряду с кластерным механизмом кристаллизации следует учитывать кластерный механизм плавления, согласно которому плавление кристаллов происходит путем отрыва от них как отдельных атомов, так и кластеров [9]. В результате вновь образованный расплав оказывается обогащенным кластерами, которые продолжают

Условия термообработки образцов сплава и зернистость слитков

Тип образца	А-тип	В-тип	С-тип
Конечная температура и условия нагрева, °С	750 (перегрев)	750 (перегрев)	658 (выдержка в течение 1 ч без перегрева)
Конечная температура и условия охлаждения, °С	20 (медленное охлаждение вместе с печью)	10 (быстрое охлаждение в воде)	10 (быстрое охлаждение в воде)
Зернистость слитков, мкм	320	35	6

сохраняться в нем вплоть до начала кристаллизации. Эти кластеры, выступая в роли источников зародышеобразования, способствуют развитию кристаллизации, которая может происходить при очень малом переохлаждении, приводя к формированию мелкозернистой структуры металла.

Примером проявления двухстадийного процесса «плавление – кристаллизация» является твердожидкое литье металлов [14]. В частности, в одном из вариантов твердожидкого литья отливки получают путем частичного (поверхностного) плавления специально приготовленных мелкозернистых гранул. Получаемые отливки также являются мелкозернистыми. При этом важно отметить, что практически одинаковую мелкозернистую структуру имеют и гранулы (нерасплавившиеся ядра гранул), и закристаллизованный между ними расплав. Это может быть объяснено следующими обстоятельствами. Расплав, образующийся в результате поверхностного плавления частиц, находится в состоянии, близком к равновесному, и, как следствие, содержит значительное число кластеров (т. е. сохраняет квазикристаллическую структуру, подобную структуре гранул). Как следствие, в ходе последующей кристаллизации расплава, наступающей сразу же после его образования, формируется структура, практически повторяющая по своему строению структуру гранул.

В связи с этим особого внимания заслуживают результаты экспериментов по кристаллизации алюминиевого сплава (98% Al; остальное – Mn, Mg, Si, Cu, с фиксированной точкой плавления 658°C) [15]. Исходные образцы сплава предварительно расплавляли, а полученные расплавы подвергали

дальнейшей термообработке (в разных условиях), вследствие чего слитки, полученные при последующей кристаллизации (в разных условиях), имели различия в зернистости (см. таблицу).

Для слитков А- и В-типов характерен кластерный механизм процесса кристаллизации с предварительным перегревом расплава (он имеет место в случае жидкого литья металлов). При этом достижение более мелкой зернистости структуры в слитках В-типа обусловлено эффектом скоростного охлаждения расплава [16]. Для слитков С-типа характерен кластерный механизм двухстадийного процесса «плавление – кристаллизация». При этом следует учитывать, что в процессе формирования структуры слитков наряду с развитием гомогенного зародышеобразования, обусловленного кластерной структурой расплава, может иметь место развитие гетерогенного зародышеобразования, обусловленного контактом расплава с поверхностью гранул (нерасплавившихся ядер гранул).

Проведенный аналитический обзор литературных данных, а также представленные экспериментальные исследования свидетельствуют о перспективности применения методологического подхода к изучению закономерностей процессов кристаллизации и плавления, основанного на современных представлениях о кластерной структуре расплавов. Значительным стимулом к дальнейшему развитию кластерных механизмов процессов кристаллизации и плавления является наметившийся в последние годы бурный рост масштабов и темпов нанотехнологических разработок и связанная с этим необходимость более глубокого понимания строения металлов и происходящих в них явлений на наноровне.

Литература

1. О в с и е н к о, Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. Киев: Наукова думка, 1994.
2. Н у р а д и н о в А. С. Механизм влияния перегрева на переохлаждение расплава // Процессы литья. 1997. № 3. С. 55–58.
3. М е ж и д о в В. Х., Н у р а д и н о в А. С., Э л ь д а р х а н о в А. С., Т а р а н о в Е. Д. О механизме образования и роста кристаллических зародышей в расплавах // Процессы литья. 2010. № 6 (84). С. 3–7.
4. Н о в о х а т с к и й И. О., Я р о ш е н к о И. В. Определение плотности металлических жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та. 2002. Вып. 1(17). С. 1–5.
5. С к р е б ц о в А. М., И в а н о в Г. А., К у з ь м и н Ю. Д., Д о л г а н ь В. М., Б о ж к о в а Е. Г. Изучение структурных перестроек в жидких металлах на модельной основе // Вестн. Приазов. гос. тех. ун-та. 2008. № 18. С. 61–65.
6. Д е е в В. Б., Ц е ц о р и н а С. А., С е л я н и н И. Ф., П р и х о д ь к о О. Г. Некоторые особенности кластерной модели металлических расплавов // Ползуновский альманах. 2008. № 3. С. 141–142.
7. Б о л ь ш а к о в В. И., В о р о б ь е в Г. М., К р и в у ш а Л. С., Р о т т Н. А. Кластерные модели жидкости и пути повышения качества металлических отливок // Теория и практика металлургии. 2010. № 5–6. С. 120–123.

8. Мельников Г. А., Вервейко В. Н., Мельников В. Г., Вервейко Д. В., Верисокин А. Ю. Структурные свойства конденсированных сред в рамках кластерной модели // Уч. зап.: электрон. науч. журн. Курск. гос. ун-та. 2011. № 4(20). С. 1–6.
9. Булярский С. В., Львов П. Е., Светухин В. В. Влияние кластеризации на процесс плавления полупроводниковых соединений A^3B^5 // Журн. тех. физики. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 9–14.
10. Крупный слиток / А. Н. Смирнов, С. Л. Макуров, В. М. Сафонов, А. Ю. Цупрун. Донецк. нац. тех. ун-т. Донецк: Вебер (Донецкое отделение), 2009.
11. Ладьянов В. И., Стяжкина И. В., Камеева Л. В. Влияние температуры расплава на кристаллизацию и свойства сплава Fe – 10 ат.% Si // Перспект. материалы. 2010. № 9. С. 251–254.
12. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев: Изд-во АН УССР, 1956.
13. Гей С. Л., Сорокин В. Г., Саросек С. И., Лиопо В. А., Струк В. А. Особенности процесса кристаллизации металлов // Вестн. Гродн. гос. ун-та им. Я. Купалы. 2012. № 2. С. 36–43.
14. Толочко Н. К. и др. / Под ред. Н. К. Толочко и А. С. Калининченко. Современные литейные технологии. Минск, БГАТУ, 2009.
15. Толочко Н. К., Андрушевич А. А. Методы получения мелкозернистой структуры отливок при кристаллизации // Литье и металлургия. 2012. № 2. С. 27–31.
16. Калининченко А. С., Бергман Г. В. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика. Минск: Технопринт, 2001.