



УДК 669.154

Поступила 08.06.2015

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING, CRYSTALLIZATION AND MODIFYINGS OF METALS

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 плавление, кристаллизация и модифицирование металлов являются сложными наноструктурными процессами. В этих процессах в основном участвуют нанокристаллы и атомы металлов, центры кристаллизации дендритов, поверхностно-активные элементы, газы, модифицирующие элементы, слабо растворимые в твердом металле примесные элементы. Их активность и интенсивность отвода теплоты кристаллизации определяют структуру металла.

It is shown that melting, crystallization and modifying of metals are difficult nanostructural processes. The nanocrystals and atoms of metals, the centers of crystallization of dendrites, surface-active elements, gases modifying elements, poorly soluble impurity elements in solid metal generally participate in these processes. Their activity and intensity of abstraction of heat during crystallization define structure of metal.

Ключевые слова. Жидкие металлы, нанокристаллы, плавление металлов, кристаллизация, модифицирование, дендриты.

Keywords. Liquid metals, nanocrystals, melting of metals, crystallization, modifying, dendrites.

Металлы являются кристаллическими системами, состоящими из ионов и свободных электронов. При сублимации жидкого металла происходит следующая реакция:



где Q_1 – молярная теплота сублимации, которая совпадает с молярной теплотой атомизации металла [1]. Поэтому сублимацию можно представить как процесс образования свободных атомов (атомизация), слабо связанных с ионами жидкого металла. Свободные атомы существенно уменьшают связь между ионами. В результате в расплаве образуются пустоты, которые заполняются атомным газом. Если его давление превышает атмосферное и металлостатическое, то происходит закипание жидкого металла. При конденсации атомов металла происходит процесс, обратный сублимации:



где Q_2 – молярная теплота конденсации. При сублимации металлов теплота затрачивается, а при конденсации – выделяется. При конденсации атомов металлов происходит процесс металлизации: образуются свободные ионы и свободные электроны. Поскольку металл является равновесной системой, то при металлизации теплота ионизации равна теплоте образования металлической связи.

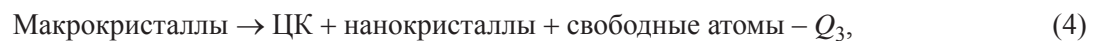
Молярная теплота плавления металлов в среднем составляет 3% от их молярной теплоты атомизации [1]. Следовательно, при плавлении атомизируется в среднем только 3% ионов. Свободные атомы в жидком металле составляют атомный газ, который образует бесструктурные разупорядоченные зоны. При атомизации ионов в металле уменьшается концентрация свободных электронов. Это приводит к тому, что в кристаллической решетке начинают преобладать силы отталкивания. В результате макрокристаллы металла распадаются на его нанокристаллы. Поэтому плавление можно представить как процесс распада макрокристаллов на нанокристаллы с частичной атомизацией ионов. Свободные атомы

ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной (атомным газом). Это стабилизирует нанокристаллы и делает жидкий металл двухфазной системой. Одна фаза – нанокристаллы, другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа. Между ними существует равновесие. Поэтому с учетом лапласовского давления применимо уравнение правила фаз [2]:

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

где P , F , C – соответственно число фаз, число степеней свободы, число компонентов. Для жидких металлов $C = 1$ и $F = 1$, поэтому $P = 2$.

Макрокристаллы металлов, как правило, являются дендритными кристаллами (дендритами). Каждый дендрит состоит из центра кристаллизации (ЦК) и отростков (ветвей), которые состоят из нанокристаллов. ЦК имеет глобулярную форму и нанометровые размеры (десятки или сотни нанометров). Эффект металлургической наследственности свидетельствует о том, что после расплавления до определенной температуры выше ликвидуса ЦК не распадаются. Следовательно, ЦК состоят из скоагулированных более мелких нанокристаллов. Установлено, что такой процесс может происходить без затрат энергии Гиббса, как и обратный процесс [3]. Распаду ЦК способствуют поверхностно-активные элементы (ПАЭ). Адсорбция ПАЭ на ЦК в достаточных количествах приводит к его распаду на нанокристаллы по эффекту Ребиндера. Процесс плавления металла можно представить следующей реакцией:



где Q_3 – молярная теплота плавления. Процесс распада ЦК посредством ПАЭ происходит по реакции:



Примером одного из наиболее активных ПАЭ является кислород. С повышением температуры жидкого металла концентрация в нем растворенного кислорода увеличивается. Это в свою очередь приводит к повышению количества адсорбированного кислорода и последующему распаду ЦК по эффекту Ребиндера. Растворенный кислород адсорбируется на нанокристаллах, препятствуя его коагуляции в ЦК. Поэтому при повышении температуры расплава количество в нем ЦК уменьшается. При снижении температуры жидкого металла концентрация в нем растворенного кислорода уменьшается. Происходит его десорбция с поверхности нанокристаллов, которые, сталкиваясь, начинают коагулировать в ЦК. Их количество определяется концентрацией ПАЭ в жидком металле. Для ее существенного и быстрого снижения используют модифицирующие элементы (МЭ). Они связывают ПАЭ, чем существенно снижают количество адсорбированных элементов. В результате интенсифицируется процесс коагуляции нанокристаллов в ЦК. Их количество значительно повышается, что приводит при затвердевании жидкого металла к существенному увеличению числа макрокристаллов и измельчению структуры слитка. Примерами наиболее сильных МЭ являются активные раскислители, которые имеют высокое химическое сродство к кислороду. При добавлении МЭ к расплаву происходит следующая реакция:



При отводе от жидкого металла теплоты кристаллизации (Q_4) происходит конденсация атомарного газа с последующей металлизацией. В результате усиливается связь между нанокристаллами. Они начинают присоединяться к ЦК, а затем к этим нанокристаллам присоединяются другие по дендритному механизму. В результате образуется дендрит. Его морфология (разветвленность) зависит от множества факторов, главными из которых являются скорость отвода тепла кристаллизации (скорость затвердевания), газы, слабо растворимые в твердом металле примесные элементы (СПЭ). Два последних выделяют на фронте затвердевания, чем препятствуют разветвлению дендрита [3]. Одним из наиболее влиятельных газов служит водород. Процесс кристаллизации жидкого металла, обработанного МЭ, можно представить реакцией:



СПЭ и газы снижают степень модифицирования структуры слитка металлы. Для ее повышения необходимо производить дегазацию расплава, подвергать затвердевающий металл вибрации или ультразвуковой обработке. Из (7) следует, чтобы увеличить разветвленность дендрита, необходимо повысить

интенсивность отвода теплоты кристаллизации жидкого металла и уменьшить диффузию нанокристаллов. Это также будет способствовать увеличению степени модифицирования структуры металла.

Таким образом, плавление, кристаллизация и модифицирование металлов являются сложными наноструктурными процессами, в которых участвуют нанокристаллы и свободные атомы (атомный газ) металлов, ЦК, ПАЭ, газы СПЭ и МЭ.

Литература

1. Стетенко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // *Литье и металлургия*. 2014. № 1. С. 48–49.
2. Чалмерс В. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
3. Марукович Е. И., Стетенко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.

References

1. Stetsenko V. Yu. Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metal fusions – nanostructural systems]. *Lite i metallurgiya – Foundry production and metallurgy*. 2014, no. 1, pp. 48–49.
2. Chalmers V. *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968.
3. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskay navuka Publ., 2009.

Сведения об авторе

Стетенко Владимир Юзефович, канд. техн. наук, ГНУ «Институт технологии металлов НАН Беларуси», Беларусь, 212030 г. Могилев, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. Тел. (+375 222) 28-85-97. E-mail: lms@itm.by.

Information about the authors

Stetsenko Vladimir, Ph. D in Engineering, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str., Mogilev, 212030. Belarus. Tel. (+375 222) 28-85-97. E-mail: lms@itm.by.