



The comparative analysis of the processes of homogeneous and heterogeneous nucleation at crystallization of metals on undercoats with different bending of surface and interfacial surface tension is given. It is shown that the main mechanisms of nucleation processes at hardening of metals are homogeneous and heterogeneous ones on own undissolved nanocrystals, which can be in melt in a superfine and (or) colloid state for a comparatively long period.

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74.669.14

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МЕТАЛЛАХ

Известно, что кривизна межфазных границ существенно влияет на термодинамические параметры и равновесие фаз [1, 2]. Поэтому для исследования процессов кристаллизации при затвердевании металлов необходимо, в первую очередь, провести термодинамические расчеты и сравнительный анализ образования критического кристаллического зародыша на подложках различной кривизны. Для этого примем следующие допущения.

1. Между зародышем (кристаллом) и подложкой существует плотный адгезионный контакт. Это справедливо в случае, если расплав смачивает неметаллическое включение, что составляет одно из главных условий гетерогенного зародышеобразования.

2. Кристаллический зародыш представляет собой сферу радиуса r . Это следует из термодинамического принципа минимума свободной энергии, в соответствии с которым критический зародыш должен иметь минимальную межфазную поверхностную энергию.

3. Удельная объемная теплота плавления (L), температура плавления (T_0) и межфазное поверхностное натяжение на границе расплав-подложка (σ_{23}) металла слабо зависят от радиусов критических гомогенного и гетерогенного зародышей.

Рассмотрим случай зародышеобразования на плоской подложке (рис. 1).

Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на плоской подложке G_1 равна:

$$G_1 = -V_1 \Delta g_1 + S_{11} \sigma_{12} + S_{12} \sigma_{23}, \quad (1)$$

где V_1 – объем зародыша; Δg_1 – разность удельных объемных свободных энергий жидкой и твердой фаз; S_{11} , S_{12} – соответственно площадь межфазной поверхности расплав-зародыш и зародыш-подложка; σ_{12} – поверхностное натяжение между зародышем и жидким металлом.

Значения V , S_{11} и S_{12} определяются следующими уравнениями [3]:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta), \\ S_{11} &= 2\pi r^2 (1 - \cos \theta), \\ S_{12} &= \pi r^2 \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

где r – радиус кривизны зародыша (кристалла); θ – угол между σ_{12} и σ_{23} .

Значения Δg_1 рассчитываем по уравнению [4]:

$$\Delta g_1 = \frac{L \Delta T_1}{T_0}, \quad (3)$$

где ΔT_1 – переохлаждение при кристаллизации зародыша на плоской подложке.

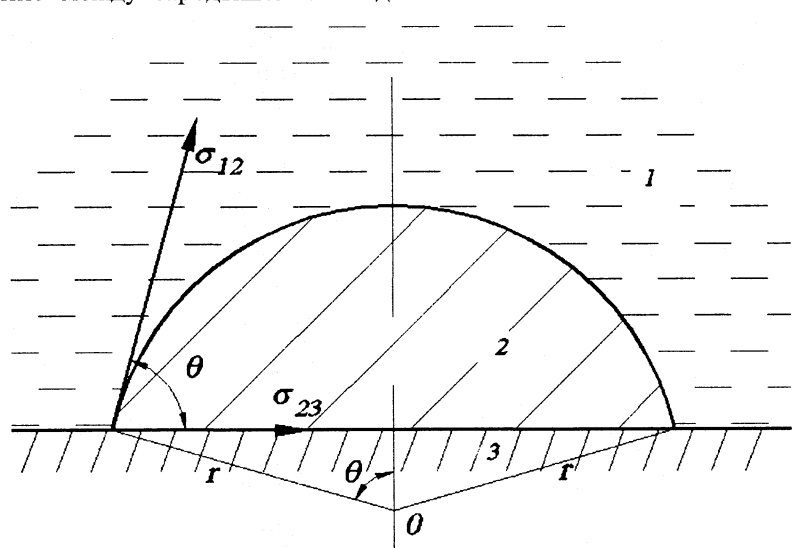


Рис. 1. Зародыш металла на плоской подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

Подставляя (2) и (3) в (1), получаем

$$G_1 = \frac{-L\Delta T_1 \pi r^3}{3T_0} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) + \pi r^2 \left[2\sigma_{12} (1 - \cos \theta) + \sigma_{23} \sin^2 \theta \right]. \quad (4)$$

Критический радиус гетерогенного зародыша на плоской подложке r_{k1} находим из условия $\frac{dG_1}{dr} = 0$. Тогда из формулы (4) после дифференцирования имеем:

$$r_{k1} = \frac{2T_0 \left[2\sigma_{12} (1 - \cos \theta) + \sigma_{23} \sin^2 \theta \right]}{L\Delta T_1 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}. \quad (5)$$

Критический радиус гомогенного зародыша r_{k0} определяем по уравнению [5–7]:

$$r_{k0} = \frac{2\sigma_{12} T_0}{L\Delta T_0}, \quad (6)$$

где ΔT_0 – переохлаждение при кристаллизации гомогенного зародыша.

Разделив r_{k1} на r_{k0} , получим

$$\frac{r_{k1}}{r_{k0}} = \frac{\left[2(1 - \cos \theta) + \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \sin^2 \theta \right] \Delta T_0}{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \Delta T_1}. \quad (7)$$

Зависимости $\frac{r_{k1}}{r_{k0}}$ от θ при $\Delta T_0 = \Delta T_1$ и различных $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}}$ приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что критический радиус гетерогенного зародыша существенно зависит от σ_{12} , σ_{23} и θ при $\theta < 90^\circ$. Если $\theta \rightarrow 0$, то $\frac{r_{k1}}{r_{k0}} \rightarrow \infty$ и $r_{k1} \rightarrow \infty$. При $\theta \geq 90^\circ$ r_{k1} примерно равен r_{k0} . Минимальное значение критического радиуса r_{k1}^M достигается при $\sigma_{23} = 0$, которое определяется из уравнения (5):

$$r_{k1}^M = \frac{4T_0 \sigma_{12}}{L\Delta T_1 (1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)}. \quad (8)$$

При $\theta \rightarrow 0$ $r_{k1}^M \rightarrow \infty$. Из этого следует, что чем больше θ , тем меньше критический радиус зародыша.

Вероятность образования гетерогенного и гомогенного критических зародышей пропорциональна их свободным энергиям W_{k1} и W_{k0} . Они определяются в соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера [5–7]:

$$W_{k1} = \frac{1}{3} \Pi_{k1}, \quad W_{k0} = \frac{1}{3} \Pi_{k0}, \quad (9)$$

где Π_{k1} , Π_{k0} – поверхностные энергии критических гетерогенного и гомогенного зародышей:

$$\Pi_{k1} = \sigma_{12} S_{11} + \sigma_{23} S_{12}, \quad \Pi_{k0} = \sigma_{12} 4\pi r_{k0}^2. \quad (10)$$

Обозначим $2\sigma_{12}(1 - \cos \theta) + \sigma_{23} \sin^2 \theta = A$, а $(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = B$. Тогда в соответствии с уравнениями (9), учитывая (2), (5), (6) и (10), получаем

$$W_{k1} = \frac{4T_0^2 A^2}{3L^2 B^2 \Delta T_1^2} \left[2\sigma_{12} (1 - \cos \theta) + \sigma_{23} \sin^2 \theta \right], \quad (11)$$

$$W_{k0} = \frac{16\sigma_{12}^3 T_0^2}{3L^2 \Delta T_0^2}.$$

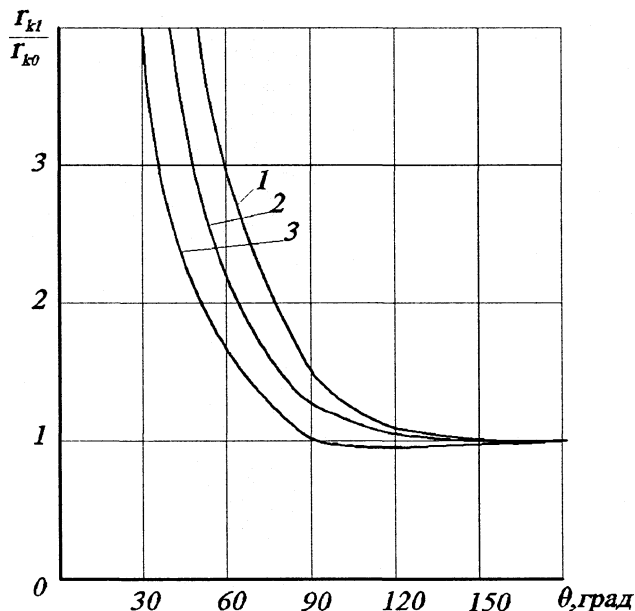


Рис. 2. Влияние θ , σ_{12} , σ_{23} на критические радиусы гомо-

генного и гетерогенного зародышей: 1 – $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} = 1$; 2 –

$$\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} = 0,5; 3 – \sigma_{23} = 0$$

Разделив W_{k1} на W_{k0} , получим с учетом значений A и B :

$$\frac{W_{k1}}{W_{k0}} = \frac{\left[2(1 - \cos \theta) + \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} \sin^2 \theta \right]^3 \Delta T_0^2}{4(1 - \cos \theta)^4 (2 + \cos \theta)^2 \Delta T_1^2} \quad (12)$$

Зависимости $\frac{W_{k1}}{W_{k0}}$ от θ при $\Delta T_0 = \Delta T_1$ и различных $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}}$ приведены на рис. 3.

Гетерогенное зародышеобразование будет происходить при условиях $\frac{W_{k1}}{W_{k0}} < 1$ и $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < 1$.

Из рисунка следует, что образование гетерогенных зародышей на плоской подложке происходит не при уменьшении θ , а при его увеличении, причем при $\theta \geq 90^\circ$ и $\sigma_{23} \leq 0,5\sigma_{12}$. Минимальное значение

$\left(\frac{W_{k1}}{W_{k0}}\right)^M$ достигается при $\sigma_{23} = 0$:

$$\left(\frac{W_{k1}}{W_{k0}}\right)^M = \frac{2}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)^2} \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_1}\right)^2 \quad (13)$$

Наибольшая вероятность гетерогенного зародышеобразования на плоской подложке при $\sigma_{23} = 0$ ($\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$) и $\theta = 90^\circ$. Это, по-видимому, объясняет ортогональность расположения и рост осей и ветвей дендритов относительно друг друга.

Минимальное значение $\left(\frac{W_{k1}}{W_{k0}}\right)^M = \frac{1}{2}$ достигается при $\theta = 90^\circ$. Если $\theta = 180^\circ$, то $\frac{W_{k1}}{W_{k0}} = 1$. Из рис. 3

и уравнения (12) следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное максимально снижает переохлаждение при кристаллизации зародыша на плоской подложке в 1,4 раза.

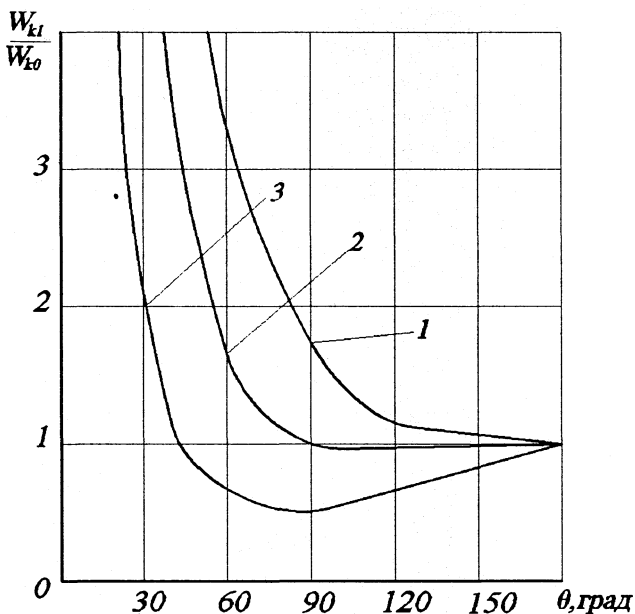


Рис. 3. Влияние θ , σ_{12} , σ_{23} на свободные энергии образования критических гетерогенного и гомогенного зародышей:

$$1 - \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} = 1; 2 - \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} = 0,5; 3 - \sigma_{23} = 0$$

Кроме того, $\frac{W_{k1}}{W_{k0}} < 1$ при $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < 0,5$. Это означает,

что, для того чтобы произошло гетерогенное зародышеобразование на плоской поверхности неметаллических включений, межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш-подложка должно быть в 2 раза и более меньше аналогичного на границе кристалл-расплав.

На плоской подложке зародыши предпочтительно будут формироваться при $\theta = 90^\circ$, причем в наибольшей степени — на собственных кристаллических частицах, где $\sigma_{23} = 0$.

Рассмотрим случай зародышеобразования при кристаллизации зародыша на выпуклой подложке радиуса R_2 (рис. 4).

Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на выпуклой подложке G_2 равна:

$$G_2 = -V_2 \Delta g_2 + S_{21} \sigma_{12} + S_{22} \sigma_{23}, \quad (14)$$

где V_2 — объем зародыша; S_{21} , S_{22} — площади межфазных поверхностей расплав-зародыш и расплав-подложка.

Значения V_2 , S_{21} , S_{22} определяются следующими уравнениями [3]:

$$V_2 = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) - \frac{\pi R_2^2}{3} (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta),$$

$$S_{21} = 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha),$$

$$S_{22} = \pi R_2^2 (1 - \cos \beta).$$
(15)

Подставляя (15) в (14) и учитывая, что $\Delta g_2 = \frac{L\Delta T_2}{T_0}$, где ΔT_2 – переохлаждение при кристаллизации зародыша на выпуклой подложке, получаем

$$G_2 = \frac{\pi L \Delta T_2}{3T_0} \left[-r^3 (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + R_2^2 (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta) \right] +$$

$$+ \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R_2^2 (1 - \cos \beta).$$
(16)

Из рис. 4 видно, что $R_2 \sin \beta = r \sin \alpha$.

Отсюда следует, что $\cos \beta$ определяется по уравнению:

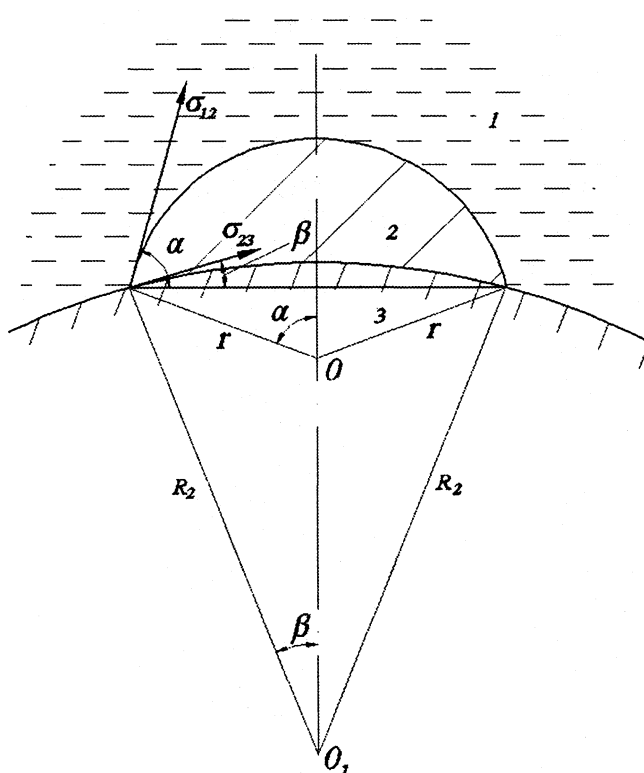
$$\cos \beta = \sqrt{1 - \frac{r^2}{R_2^2} \sin^2 \alpha}.$$
(17)

Из уравнения (17) видно, что если $R_2 \geq 5r$, то при $\sin \alpha = 1$ $\cos \beta = 0,98$ ($\beta = 10^\circ$). Поэтому при $R_2 \geq 5r$ можно с погрешностью менее 2% принять, что $\cos \beta = 1$. Тогда уравнение (16) существенно упрощается:

$$G_2 = -\frac{\pi r^3 L \Delta T_2}{3T_0} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha).$$
(18)

Критический радиус гетерогенного зародыша на выпуклой подложке r_{k2} рассчитываем из условия

$$\frac{dG_2}{dr} = 0;$$



$$r_{k2} = \frac{4T_0 \sigma_{12}}{\Delta T_2 L (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)}.$$
(19)

Из уравнения (19) следует, что при $R_2 \geq 5r_{k2}$ радиус критического зародыша не зависит от σ_{23} , но зависит от α , который будет соответствовать θ .

Из уравнений (5), (8) и (19) также следует, что

$$r_{k1} = r_{k2} = r_{k1}^M \text{ при } \sigma_{23} = 0, \Delta T_1 = \Delta T_2 \text{ и } \theta = \alpha.$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера свободная энергия образования критического зародыша на выпуклой подложке W_{k2} равна:

$$W_{k2} = \frac{32\pi T_0^2 \sigma_{12}^3}{3\Delta T_2^2 L^2 (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2}.$$
(20)

Разделив это выражение на W_{k0} из уравнения (11), имеем

$$\frac{W_{k2}}{W_{k0}} = \frac{2}{(1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2} \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_2} \right)^2.$$
(21)

Полученное уравнение идентично уравнению (13) для формирования зародыша на плоской подложке при $\sigma_{23} = 0$ ($\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$), поскольку в этом случае α будет равна θ . Поэтому при $R_2 \geq 5r_{k2}$ реализуется случай образования зароды-

Рис. 4. Зародыш металла на выпуклой подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

шей на плоской подложке: $\frac{W_{k2}}{W_{k0}} = \frac{1}{2}$ при $\alpha=90^\circ$. По сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное на выпуклой поверхности при $R_2 \geq 5r_{k2}$ также максимально снижает переохлаждение при кристаллизации в 1,4 раза, поскольку реализуется случай формирования зародыша на плоской подложке. Если $R_2 < 5r_{k2}$ ($\beta < 10^\circ$), то G_2 увеличивается, а $\frac{\Delta T_0}{\Delta T_2}$ будет соответственно уменьшаться так же, как вероятность образования гетерогенного зародыша. Следовательно, с уменьшением радиуса выпуклой поверхности подложки процесс зародышеобразования затрудняется. Поэтому плоская поверхность ($R_2 \geq 5r_{k2}$) для кристаллизации зародыша более предпочтительна, чем выпуклая ($R_2 < 5r_{k2}$).

Рассмотрим случай зародышеобразования на вогнутой подложке радиуса R_3 (рис. 5).

Свободная энергия образования гетерогенного зародыша на вогнутой подложке G_3 определяется по уравнению:

$$G_3 = -V_3 \Delta g_3 + S_{31} \sigma_{12} + S_{32} \sigma_{23}, \quad (22)$$

где V_3 – объем зародыша; S_{31} , S_{32} – площади межфазных поверхностей расплав–зародыш и расплав–подложка.

Значения V_3 , S_{31} , S_{32} определяются следующими уравнениями [3]:

$$\begin{aligned} V_3 &= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \frac{\pi R_3^2}{3} (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta), \\ S_{31} &= 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \\ S_{32} &= \pi R_3^2 (1 - \cos \beta). \end{aligned} \quad (23)$$

Подставляя (23) в (22) и учитывая, что $\Delta g_3 = \frac{L \Delta T_3}{T_0}$, где ΔT_3 – переохлаждение при кристаллизации зародыша на вогнутой подложке, получаем:

$$\begin{aligned} G_3 &= \frac{\pi L \Delta T_3}{3T_0} \left[-r^3 (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) - R_3^2 (1 - \cos \beta)^2 (2 + \cos \beta) \right] + \\ &+ \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha) + \sigma_{23} 2\pi R_3^2 (1 - \cos \beta) \end{aligned} \quad (24)$$

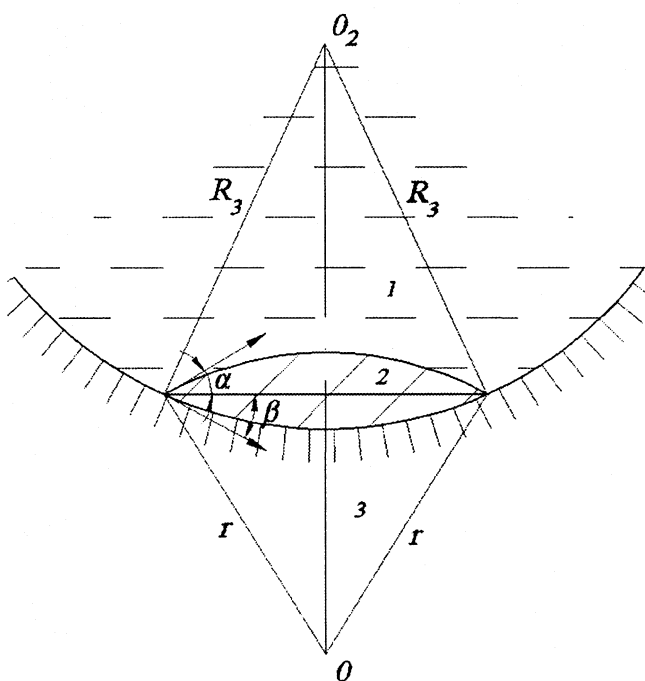


Рис. 5. Зародыш металла на вогнутой подложке: 1 – расплав; 2 – зародыш; 3 – подложка

По аналогии с выпуклой поверхностью рассмотрим случай $R_3 \geq 5r$, тогда $\cos \beta = 1$, а уравнение (24) упрощается:

$$\begin{aligned} G_3 &= -\frac{\pi r^3 L \Delta T_3}{3T_0} (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) + \\ &+ \sigma_{12} 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha). \end{aligned} \quad (25)$$

Критический радиус гетерогенного зародыша на вогнутой сферической подложке r_{k3} определяется из условия $\frac{dG_3}{dr} = 0$:

$$r_{k3} = \frac{4T_0 \sigma_{12}}{\Delta T_3 L (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)}. \quad (26)$$

Из уравнений (5), (8) и (26) следует, что $r_{k1} = r_{k3} = r_{k1}^M$ при $\sigma_{23} = 0$, $\Delta T_1 = \Delta T_3$ и $\theta = \alpha$.

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера свободная энергия образования критического зародыша на вогнутой подложке W_{k3} равна:

$$W_{k3} = \frac{32\pi T_0^2 \sigma_{12}^3}{3\Delta T_3^2 L^2 (1 - \cos \alpha) (2 + \cos \alpha)^2}. \quad (27)$$

Разделив это выражение на W_{k0} из уравнения (11), получим

$$\frac{W_{k3}}{W_{k0}} = \frac{2}{(1 - \cos \alpha)(2 + \cos \alpha)^2} \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_3} \right)^2. \quad (28)$$

Уравнение (28) идентично уравнению (13) для формирования зародыша на плоской подложке при $\sigma_{23} = 0$ ($\sigma_{23} \ll \sigma_{12}$), поскольку $\alpha = \theta$. Поэтому при $R_3 \geq 5r_{k3}$ реализуется случай образования зародыша на плоской подложке: $\frac{W_{k3}}{W_{k0}} = \frac{1}{2}$ при $\alpha = 90^\circ$.

Отсюда следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное на вогнутой поверхности при $R_3 \geq 5r_{k3}$ максимально снижает переохлаждение при кристаллизации в 1,4 раза. Вогнутая подложка более предпочтительна для зародышеобразования, чем выпуклая.

Если $R_3 < 5r_{k3}$ ($\beta < 10^\circ$), то G_3 уменьшается, а $\frac{\Delta T_0}{\Delta T_3}$ увеличивается так же, как вероятность образования гетерогенного зародыша. Следовательно, с уменьшением радиуса вогнутой поверхности процесс зародышеобразования ускоряется. Поэтому вогнутая подложка при $R_3 < 5r_{k3}$ более предпочтительна, чем плоская.

Из уравнения (24) с учетом $r \sin \alpha = R_3 \sin \beta$ следует, что минимальное значение G_3^M достигается при $\cos \alpha = 0$, $\cos \beta = 0$ и $r = R_3$. Подставляя эти значения в уравнение (24), получаем

$$G_3^M = -\frac{4\pi L \Delta T_3 r^3}{3T_0} + \sigma_{12} 2\pi r^2 + \sigma_{23} 2\pi r^2. \quad (29)$$

Минимальный радиус гетерогенного зародыша r_{k3}^M на вогнутой сферической подложке определяется из условия $\frac{dG_3^M}{dr} = 0$:

$$r_{k3}^M = \frac{(\sigma_{12} + \sigma_{23})T_0}{L \Delta T_3}. \quad (30)$$

В соответствии с уравнением Гиббса–Фольмера энергия образования критического зародыша радиусом r_{k3}^M равна:

$$W_{k3}^M = \frac{2\pi T_0^2 (\sigma_{12} + \sigma_{23})^3}{3L^2 \Delta T_3^2}. \quad (31)$$

Разделив эти выражения на W_{k0} из уравнения (11), получим

$$\frac{W_{k3}^M}{W_{k0}} = \frac{(\sigma_{12} + \sigma_{23})^3}{\sigma_{12}^3 8} \left(\frac{\Delta T_0}{\Delta T_3} \right)^2. \quad (32)$$

При $\Delta T_0 = \Delta T_3$ $\frac{W_{k3}^M}{W_{k0}} < 1$ при $\frac{\sigma_{23}}{\sigma_{12}} < 1$. Это означает, что, для того чтобы произошло гетерогенное

зародышеобразование на вогнутой поверхности неметаллического включения, поверхностное натяжение на границе зародыш–подложка должно быть меньше, чем аналогичное на границе кристалл–расплав. Таким образом, получено доказательство основного условия гетерогенной кристаллизации на подложке примесного включения.

На вогнутой подложке критические зародыши будут формироваться при $\alpha = 90^\circ$, причем наиболее интенсивно на собственных кристаллических частицах. В этом случае $\sigma_{23} = 0$. Активными центрами гетерогенного образования зародышей могут быть их скоагулированные агрегаты. Из уравнения (32) следует, что по сравнению с гомогенным зародышеобразованием гетерогенное (при $\sigma_{23} = 0$ и $\Delta T_0 = \Delta T_3$) максимально снижает переохлаждение при кристаллизации на вогнутой подложке в 2 раза. Для плоских поверхностей этот показатель равен 1,4. Это означает, что гетерогенные зародыши при затвердевании металла будут образовываться, в первую очередь, в нановпадинах и открытых нанопорах

размером $R_3 < 5r_{k3}$ неметаллических частиц (если $\sigma_{23} < \sigma_{12}$) и собственных металлических кристаллических образований.

Как было доказано выше, главным условием образования зародышей на вогнутой подложке является условие $\sigma_{23} < \sigma_{12}$. Если $\sigma_{23} \geq \sigma_{12}$, то реализуется гомогенный процесс. Для плоской поверхности он происходит при $\sigma_{23} \geq 0,5\sigma_{12}$. Для оценки зародышеобразующей эффективности неметаллических частиц необходимы экспериментальные данные по σ_{23} для металлических расплавов. К сожалению, эти главные оценочные величины в литературе отсутствуют. Но межфазное поверхностное натяжение σ_{23} можно оценить по следующим трем основным критериям:

- правилу Данкова–Конобеевского: межфазное поверхностное натяжение минимально, если кристаллические решетки двух контактирующих фаз идентичны, а по кристаллографическим параметрам отличаются не более чем на 15% [4, 8];
- формуле Бачинского: межфазная поверхностная энергия минимальна, если разность плотностей двух контактирующих фаз минимальна [19];
- однотипности (родственности) связей между атомами каждой из фаз: межфазное поверхностное натяжение минимально, если между фазами есть взаимодействие [4].

Отсюда следует, что правило Данкова–Конобеевского в основном применимо для таких контактирующих фаз, которые близки по плотности и виду связи между атомами.

Согласно классической теории модифицирования, гетерогенными центрами зародышеобразования в металлах в основном являются их оксиды [10–12]. В таблице для сравнительного анализа по трем перечисленным выше критериям приведены физико-химические параметры металлов и их оксидов. Удельное электросопротивление косвенно характеризует вид связи между атомами.

Физико-химические свойства металлов и их оксидов [13, 14]

Фаза	Сингония	Период решетки, нм			Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Удельное электросопротивление, Ом·м
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
δ-Fe	Кубическая	0,293	–	–	1538	7860	128·10 ⁻⁸
δ-Fe ₃ O ₄	Кубическая	0,838	–	–	1583	5200	77·10 ⁻⁴
Al	Кубическая	0,405	–	–	660	2700	11·10 ⁻⁸
δ-Al ₂ O ₃	Гексагональная	0,570	–	1,180	2047	2400	4·10 ⁸
Cu	Кубическая	0,362	–	–	1084	8920	8,4·10 ⁻⁸
CuO	Моноклинная	0,468	0,343	0,513	1336	6400	1·10 ⁻³
Zn	Гексагональная	0,267	–	0,495	421	7140	37·10 ⁻⁸
ZnO	Гексагональная	0,325	–	0,521	1975	5660	59·10 ⁻²
Pb	Кубическая	0,495	–	–	328	9523	103·10 ⁻⁸
PbO	Тетрагональная	0,398	–	0,503	886	9530	2,6·10 ⁵
Mg	Гексагональная	0,321	–	0,521	650	1740	17·10 ⁻⁸
MgO	Кубическая	0,421	–	–	2800	3650	1·10 ⁷
Cd	Гексагональная	0,298	–	0,562	321	8650	34·10 ⁻⁸
CdO	Кубическая	0,47	–	–	826	6950	67

Из таблицы следует, что для системы металлический зародыш–оксид $\delta_{12} < \delta_{23}$, поскольку кристалл от своего расплава очень мало отличается по плотности и имеет родственную с ним металлическую связь. Поэтому межфазное поверхностное натяжение между металлом и его расплавом минимально.

На основании проведенного термодинамического и оценочного анализа зародышеобразования на подложках с различной кривизной поверхности можно утверждать, что образование критических зародышей в обычных (равновесных) условиях должно идти в основном по гомогенному механизму, поскольку для оксидов выполняется условие $\sigma_{12} < \sigma_{23}$. Гетерогенное зародышеобразование предпочтительно должно происходить только на собственных кристаллах затвердевающего расплава, так как в этом случае $\sigma_{23} = 0$. При этом максимальное снижение переохлаждения составляет 0,5 от аналогичного при гомогенном процессе кристаллизации зародышей металла. Это значение существенно (во много раз) ниже тех, которые дает классическая теория зародышеобразования [1–3], согласно которой переохлаждение при гомогенной кристаллизации зародышей металлов составляет $0,18T_0 - 0,2T_0$,

а при гетерогенной в обычных условиях – 1–10 °С [10, 12, 15, 16]. Это следует из экспериментальных данных по определению переохлаждений при затвердевании малых капель жидкого расплава, которые составляют 77–370 °С [1–3]. Поэтому гипотетически принято считать, что основной механизм зародышеобразования гетерогенный – на примесных неметаллических частицах и стенках литейных форм. Такое противоречие между классической теорией зародышеобразования и приведенными выше термодинамическими расчетами и выводами можно объяснить необоснованными и неточными допущениями, лежащими в основе общепринятой теории гомогенной и гетерогенной кристаллизации критических зародышей. Главными из них являются следующие:

- при одинаковом переохлаждении радиусы критических гомогенного и гетерогенного зародышей равны и не зависят от σ_{12} , σ_{23} и угла θ между ними;
- зародыши обладают свойствами жидкости, поэтому по аналогии с каплей на подложке используется закон смачиваемости Лапласа [1–4].

Первое допущение для подложек с различной кривизной поверхности термодинамически не обосновано. Второе допущение является грубой аналогией, поскольку зародыш металла – это не жидкость, а кристалл, к которому нельзя применить капельную аналогию. Она применима только для объяснения термодинамических расчетов процессов конденсации жидкостей на твердых смачиваемых подложках. Использование критерия смачиваемости для объяснения процессов кристаллизации является грубым допущением, поскольку поверхностное натяжение на границе капля расплава – воздух в среднем на порядок выше, чем межфазное натяжение между жидким металлом и его кристаллом [4].

Относительно высокие переохлаждения при затвердевании малых капель жидкого металла объясняются неравновесностью процессов образования зародышей, для образования которых требуется значительно большее начальное переохлаждение, чем в равновесной системе (обычных условиях литья) [1, 2].

Поскольку основными центрами гетерогенного зародышеобразования при кристаллизации жидких металлов могут служить только их нанокристаллы, то необходимо обосновать их существование в расплаве выше температуры ликвидус. Известно, что с уменьшением радиуса сферического кристалла межфазное натяжение на его границе с расплавом $\sigma_{12}(r)$ также уменьшается в соответствии с уравнением Толмена [2]

$$\sigma_{12}(r) = \sigma_{12} \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right). \quad (33)$$

Здесь σ_{12} – межфазное поверхностное натяжение для плоской поверхности раздела; δ – разность радиусов поверхности разрыва и поверхности натяжения.

Следует отметить, что 2δ примерно соответствует толщине межфазного поверхностного слоя δ_{12} , который определяется по уравнению [9]:

$$\delta_{12} = \frac{\alpha}{(\rho' - \rho'')^2}, \quad (34)$$

где α – постоянная величина; ρ' и ρ'' – плотности расплава и кристаллической фазы.

Из уравнений (33) и (34) следует, что чем меньше $(\rho' - \rho'')$, тем больше δ и тем быстрее убывает $\sigma_{12}(r)$ с уменьшением радиуса кристалла. Для металлов разность между расплавом и его кристаллами относительно мала. Поэтому при кристаллизации или плавлении металлов межфазное поверхностное натяжение на границе расплав–кристалл будет существенно зависеть от размера (радиуса) кристалла. Влияние радиуса зародыша на межфазное поверхностное натяжение не изменяет приведенных выше результатов термодинамического сравнительного анализа по зародышеобразованию на различных подложках, поскольку при $\theta \geq 90^\circ$ и $\alpha \geq 90^\circ$ радиусы гомогенного и гетерогенного сферических зародышей примерно равны, а следовательно, равны и межфазные поверхностные натяжения на границе расплав–кристалл.

При плавлении металлов размеры его кристаллов уменьшаются, что ведет к снижению $\sigma_{12}(r)$. Существенное (во много раз) уменьшение межфазного поверхностного натяжения приводит к стабилизации расплава как коллоидной системы с ультрадисперсными кристаллами металла [17]. При перегреве жидкого металла они будут растворяться до определенного минимального размера, а далее его уменьшение термодинамически не выгодно, поскольку затраты энергии на растворение кристалла не компенсируются уменьшением поверхностной энергии. Следовательно, в жидком металле, помимо короткоживущих флуктуационных упорядоченных образований атомов и кластеров, могут реально существовать ультрадисперсные стабильные кристаллические частицы металла, имеющие границы раздела с расплавом и находящимся с ним в равновесии. Кроме того, в жидком металле долгое время будут находиться недорастворившиеся относительно крупные кристаллы металла, поскольку скорость

их растворения уменьшается при снижении межфазного поверхностного натяжения. По-видимому, эти частицы определяют структурную наследственность в металлах при их повторном переплаве и затвердевании, так как собственные кристаллы являются наиболее эффективными катализаторами зародышеобразования. Поэтому перспективным и универсальным способом модифицирования металлов является введение в расплав непосредственно перед его затвердеванием небольших количеств собственных мелких структурно-высокодисперсных частиц. Их поверхность должна быть не круглая, а плоская либо вогнутая с множеством нанопор, в которых в первую очередь будут образовываться зародыши при затвердевании металла. Лучшим способом получения таких модифицирующих частиц служит литье методом закалочного затвердевания с последующей механической обработкой отливок на мелкую стружку [18, 19]. Высокая скорость затвердевания, которую обеспечивает этот метод, позволяет получать наноструктурные силумины с дисперсностью кристаллов эвтектического кремния 200–250 нм [20]. При давлении охлаждающей жидкости свыше 3 атм можно получать более высокодисперсную структуру. Поэтому метод литья закалочным затвердеванием является перспективным способом получения отливок из металлов с нанопористой структурой, которая наиболее эффективна при модифицировании.

В соответствии с изложенными выше механизмами зародышеобразования процессы кристаллизации при затвердевании металлов можно представить следующим образом. При относительно небольших перегреве расплава и времени выдержки в нем будут присутствовать кристаллы металла с радиусом в 5 раз и более превосходящим критический. При затвердевании такой системы зародышеобразование будет проходить путем их равномерного послойного нарастания на поверхности кристалла (равноосное зародышеобразование). Получаемая структура – равноосные зерна. Их число определяется количеством исходных недорастворившихся металлических кристаллов. В таких условиях в наибольшей степени проявляется структурная наследственность металла. При увеличении перегрева и времени выдержки расплава радиус растворившихся кристаллов становится менее пяти критического, но не превосходит аналогичный для гомогенного процесса. При затвердевании такой системы увеличиваются переохлаждение и скорость роста кристалла, а присоединение к нему зародышей будет проходить неравномерно с образованием разветвленной дендритной структуры (дендритное зародышеобразование). При относительно больших перегреве и времени выдержки расплава радиус кристаллов становится менее гомогенного критического. Это приводит к тому, что при затвердевании жидкого металла в нем образуется большое количество зародышей. Если скорость охлаждения отливки велика, то его структура будет высокодисперсная (временно-температурное модифицирование). При затвердевании расплава с относительно невысокой скоростью зародыши успевают коагулировать, что приведет к уменьшению центров кристаллизации зерен, увеличению переохлаждения и скорости разветвления кристаллов (транскристаллизация). Следует отметить, что количество растущих зародышей и их скорость роста в реальных условиях затвердевания металла будут лимитироваться растворенным поверхностно-активным кислородом, который адсорбируется на поверхности кристаллов (зародышей), тормозит их рост и коагуляцию, увеличивая переохлаждение при кристаллизации металла. Оно будет тем больше, чем выше в расплаве концентрации растворенного кислорода. Поэтому, понижая активность кислорода в расплаве, можно влиять на его кристаллизацию и величину зерна в отливке металла (рафинирующее модифицирование).

Таким образом, основными центрами гетерогенного зародышеобразования при кристаллизации жидких металлов являются их нанокристаллы, которые относительно длительное время стабильно могут существовать в расплаве выше температуры ликвидус. Наибольшее влияние на процесс кристаллизации в металлах оказывают вогнутые межфазные границы между собственными нанокристаллами и расплавом. Наноструктурные металлы и сплавы, введенные в жидкий металл перед его затвердеванием, должны обладать максимальным модифицирующим воздействием на микроструктуру отливок.

Литература

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
2. Жуховицкий А.А., Белашенко Д.К., Бокштейн Б.С. и др. Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Металлургия, 1973.
3. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. М.: Наука, 1967.
4. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блантер М.Е. и др. Физическое металловедение. М.: Металлургиздат, 1955.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968.
6. Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
7. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. Т.2: Фазовые превращения в металлах и сплавах с особыми физическими свойствами. М.: Металлургия, 1987.
8. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976.
9. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Техничко-теоретическая литература, 1957.

10. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.:Металлургия, 1976.
11. Крещановский Н.С., Сидоренко Н.Ф. Модифицирование стали. М.: Металлургия, 1970.
12. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964.
13. Свойства элементов. Справ. Ч.1. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.:Металлургия, 1976.
14. Физико-химические свойства окислов: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
15. Салли И.В. Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974.
16. Оно А. Затвердевание металлов. М.: Металлургия, 1980.
17. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969.
18. Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu. Casting of silumins with nanostructure eutectic silicon. The 66th World Foundry Congress 6–9 September 2004, ISTAMBUL/ P. 1349–1354.
19. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Получение отливок из заэвтектического силумина методом литья закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. 2005. Ч. 1. №2. С. 142–144.
20. Стеценко В.Ю., Радько С.Л., Харьков С.А. и др. Повышение эффективности охлаждения отливок из силуминов при литье закалочным затвердеванием // Литье и металлургия. 2006. № 2. С. 128–129.



ИЗДАТЕЛЬСТВО

“НОВОЕ ЗНАНИЕ”

НОВИНКА



Технология и оборудование для производства стержней методом Cold-box-amin

Д.А. Кудин, Д.М. Кукуй, Б.В. Куракевич,
А.П. Мельников

Впервые обобщены вопросы теории и практики производства песчано-смоляных стержней и форм методом Cold-box-amin (холодное отверждение). В настоящее время на его применении основываются практически все проекты по модернизации стержневого производства.

Механизм метода Cold-box-amin заключается в отверждении стержневой смеси в ненагреваемой оснастке продувкой газообразным катализатором из группы третичных аминов. К безусловным достоинствам метода относятся высокие рабочие характеристики стержней (низкая газотворность, высокая прочность, возможность изготовления моноблоков, точность размеров, чистота поверхности отливок); высокие экономические показатели (производительность, низкий уровень брака стержней и отливок, низкая энергоемкость); улучшение экологических показателей по сравнению с процессами горячего отверждения стержней.

В предлагаемом издании дана сравнительная характеристика технологических, экономических и экологических показателей различных стержневых технологий.

Систематизированы данные по связующим материалам. Описан механизм формирования прочности вяжущей системы Cold-box-amin. Представлен материал по основному и вспомогательному стержневому оборудованию производства ведущих специализированных предприятий. Приведены примеры освоения технологии Cold-box-amin на предприятиях СНГ.

Книга адресована в качестве производственно-практического пособия для инженерно-технических работников литейного производства.

Срок выхода – январь 2007 г.

Наши координаты:

в Москве: (495) 234-58-53, e-mail: ru@wnk.biz
в Минске: (+375-17) 211 -50-38, e-mail: nk@wnk.biz