



УДК 669.154

Поступила 02.08.2017

ТЕРМОДИНАМИКА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА THERMODYNAMICS OF NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF CRYSTALLIZATION OF THE EUTECTIC SILUMIN

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of the National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by

Получено уравнение термодинамического равновесия нанокристалла при эвтектической кристаллизации фаз. Показано, что размер строительных нанокристаллов кремния и алюминия в основном зависит от переохлаждения при затвердевании эвтектического силумина. Основным модифицирующим фактором микроструктуры является повышенная скорость затвердевания отливки.

The equation of thermodynamic balance of a nanocrystal at the eutectic crystallization of phases is obtained. It is shown that the size of construction nanocrystals of silicon and aluminum generally depends with overcooling during hardening of the eutectic silumin. The major modifying factor of a microstructure is the increased casting hardening speed.

Ключевые слова. *Эвтектический силумин, термодинамика, нанокристалл, кристаллизация, микроструктура, модифицирование, отливка.*

Keywords. *The eutectic silumin, thermodynamics, nanocrystal, crystallization, microstructure, modifying, casting.*

В настоящее время из алюминиево-кремниевых сплавов наибольшее применение получают заготовки из эвтектического силумина, который обладает высокими литейными свойствами, низким удельным весом и имеет сравнительно невысокую стоимость. Основной недостаток силуминов – недостаточно высокие механические свойства. Для их повышения, кроме легирования, необходимо модифицирование первичной микроструктуры отливки, которая, в свою очередь, будет определяться процессами кристаллизации. Как было установлено, они являются сложными наноструктурными процессами, требующими термодинамического исследования [1].

Рассмотрим процесс термодинамического равновесия между сферическим нанокристаллом радиуса r и расплавом. Для жидкой и твердой фаз изменения молярных энергий Гиббса dG_L и dG_S будут определяться следующими уравнениями [2]:

$$\begin{aligned} dG_L &= V_L dP_L - S_L dT, \\ dG_S &= V_S dP_S - S_S dT, \end{aligned} \quad (1)$$

где V_L и V_S – молярные объемы жидкой и твердой фаз; S_L и S_S – молярные энтропии жидкой и твердой фаз; P_L и P_S – давление в жидкой и твердой фазах; T – температура процесса. При термодинамическом равновесии фаз выполняется условие $dG_L = dG_S$. Тогда из уравнения (1) получим

$$(S_S - S_L) dT = V_S dP_S - V_L dP_L. \quad (2)$$

При эвтектической кристаллизации $T = \text{const}$, поэтому $dT = 0$. Тогда уравнение термодинамического равновесия фаз будет иметь вид

$$V_S dP_S - V_L dP_L = 0. \quad (3)$$

Принимаем, что внешнее давления постоянно, а гидростатическое давление не зависит от радиуса нанокристаллов. Тогда при постоянном P_L $dP_L = 0$. В результате получим основное уравнение термодинамического равновесия нанокристалла при эвтектической кристаллизации фаз:

$$P_S = \text{const.} \quad (4)$$

Значение P_S определяется следующим уравнением [2]:

$$P_S = \frac{dF_S}{dV_S}, \quad (5)$$

где dF_S – изменение свободной энергии твердой фазы при постоянном объеме; dV_S – изменение объема твердой фазы при давлении P_S . Для сферического нанокристалла значения dF_S и dV_S равны:

$$\begin{aligned} dF_S &= d(4\pi r^2 \sigma), \\ dV_S &= d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right), \end{aligned} \quad (6)$$

где σ – удельная межфазная поверхностная энергия между нанокристаллом и расплавом. Из уравнений (4)–(6) следует, что при эвтектической кристаллизации выполняется условие:

$$\sigma = kr, \quad (7)$$

где k – константа, зависящая от температуры.

Полагаем, что равновесный расплав состоит из стабильных сферических элементарных нанокристаллов радиусами 2–5 нм [3]. Термодинамически исследуем процесс образования строительных нанокристаллов из элементарных. Установлено, что из строительных нанокристаллов формируются микрокристаллы [4]. Определим радиус строительных нанокристаллов в процессе эвтектической кристаллизации. Энергия Гиббса строительного нанокристалла сферической формы G_H будет определяться по уравнению:

$$G_H = -g \frac{4}{3}\pi r_H^3 + 4\pi r_H^2 \sigma, \quad (8)$$

где g – удельная объемная энергия Гиббса при кристаллизации строительного нанокристалла радиуса r_H . Величина g имеет вид:

$$g = \frac{L\Delta T\rho}{T_0M}, \quad (9)$$

где L – молярная теплота кристаллизации (плавления); ρ и M – соответственно плотность и молярная масса; T_0 – температура плавления; ΔT – переохлаждение при эвтектической кристаллизации. Подставляя величины σ и g из уравнений (7) и (9) в уравнение (8), получаем:

$$G_H = -\frac{4\pi L\Delta T\rho r_H^3}{3T_0M} + 4\pi r_H^3. \quad (10)$$

При равновесной эвтектической кристаллизации $dG_H = 0$. Тогда из уравнения (10) следует:

$$k = \frac{L\Delta T\rho}{3T_0M}. \quad (11)$$

Из уравнения (7) следует, что $r_H = \sigma/k$. Подставляя значение k из уравнения (11), получаем:

$$r_H = \frac{3T_0M\sigma}{L\Delta T\rho}. \quad (12)$$

Поскольку микрокристаллы состоят из строительных нанокристаллов, то величина σ для них соответствует таким же значениям, как и для микрокристаллов. Для них значения σ известны из монографий и справочной литературы.

Определим радиус строительных нанокристаллов кремния r_H (Si) при кристаллизации эвтектического силумина. Из литературных источников находим: $\sigma = 0,680$ Дж/м²; $\Delta T = 6$ К; $M = 2,8 \cdot 10^{-2}$ кг/моль; $L = 5,0 \cdot 10^4$ Дж/моль; $T_0 = 850$ К [5, 6]. Подставляя эти значения в формулу (12), получаем r_H (Si) = 65 нм.

Аналогично определим радиус строительных нанокристаллов алюминия $r_n(\text{Al})$ при кристаллизации эвтектического силумина. Из литературных источников находим: $\sigma = 0,093 \text{ Дж/м}^2$; $\Delta T = 6 \text{ К}$; $M = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$; $L = 1,08 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$; $T_0 = 850 \text{ К}$ [6,7]. Подставляя эти значения в формулу (12), получаем $r_n(\text{Al}) = 36 \text{ нм}$. Из уравнения (12) следует, что размер строительных нанокристаллов при эвтектической кристаллизации силумина в основном зависит от величины ΔT . Чем выше переохлаждение, тем мельче строительные нанокристаллы, тем более плотная и глобулярная структура микрокристаллов кремния и выше количество центров их кристаллизации. Поэтому с увеличением ΔT повышается степень модифицированности микроструктуры эвтектического силумина. Также известно, что переохлаждение при кристаллизации пропорционально скорости затвердевания отливок. Поэтому она является основным модифицирующим фактором, от которого существенно зависят механические свойства литого силумина. Например, при литье эвтектического силумина методом закалочного затвердевания получают отливки диаметром 50 мм с дисперсностью кристаллов кремния 200–300 нм [8]. Они являются глобулярными и представляют собой, по сути, центры кристаллизации, состоящие из строительных нанокристаллов.

Таким образом, термодинамика наноструктурных процессов кристаллизации эвтектического силумина показывает, что основным модифицирующим фактором микроструктуры является повышенная скорость затвердевания отливки.

Литература

1. **Стеценко В. Ю.** Наноструктурные процессы плавки и литья эвтектического силумина // *Литье и металлургия*. 2016. № 3. С. 20–23.
2. **Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.** Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
3. **Стеценко В. Ю.** Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // *Литье и металлургия*. 2015. № 2. С. 33–35.
4. **Стеценко В. Ю.** Наноструктурные процессы плавления, кристаллизации и модифицирования металлов // *Литье и металлургия*. 2015. № 3. С. 51–53.
5. **Никитин В. И., Никитин К. В.** Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
6. **Свойства элементов:** Справ. / Под редакцией Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1979.
7. **Салли И. В.** Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974.
8. **Марукович Е. И., Стеценко В. Ю.** Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009.