



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-18-20>
УДК 621.745.35

Поступила 10.02.2020
Received 10.02.2020

СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

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

Современные общепринятые представления о структуре металлического расплава связаны с кластерами, которые не имеют межфазных границ. Максимальное время образования и жизни кластера составляет 10^{-7} с. Кластеры формируются статистически, случайным образом. Согласно теории вероятностей, за время 10^{-7} с не может образоваться даже элементарный кубический кристалл. Вероятность образования кластера с числом атомов 100 равна нулю. Следует считать, что металлический расплав в основном состоит из нанокристаллов.

Ключевые слова. *Расплав, структура, металлы, микрокристалл, кластер, нанокристалл, атомы.*

Для цитирования. *Марукович, Е. И. Структура металлического расплава / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. 2020. № 1. С. 18–20. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-18-20>.*

STRUCTURE OF METAL MELT

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: lms@itm.by

Modern conventional notions of metallic melt structure are associated with clusters that have no interfacial boundaries. The maximum time of formation and life of the cluster is 10^{-7} s. Clusters are formed statistically, randomly. According to probability theory, even an elementary cubic crystal cannot be formed in a time of 10^{-7} s. The probability of forming a cluster with 100 atoms is zero. It should be considered that the metallic melt is mainly composed of nanocrystals.

Keywords. *Melt, structure, metals, microcrystal, cluster, nanocrystal, atoms.*

For citation. *Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Structure of metal melt. Foundry production and metallurgy, 2020, no.1, pp. 18–20. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-18-20>.*

Металлический расплав – один из самых малоизученных металлургических объектов исследования. По сути, это белое пятно в теории литейных процессов. Тем не менее, структура металлического расплава является исходной базой для теории кристаллизации металлов и сплавов.

Принято считать, что металлический расплав состоит из атомов, т. е. является атомной системой [1]. Это означает, что процесс плавления заключается в распаде микрокристаллов на атомы. Экспериментальные исследования металлических расплавов с помощью рентгеновского излучения показали наличие в них структуры. Она была кристаллической и очень близкой к структуре микрокристаллов. Кроме того, были обнаружены многочисленные аномалии на температурных зависимостях свойств металлических расплавов [2]. Это еще раз свидетельствовало о наличии в них структуры и структурных превращений, которые изменили представления о структуре металлических расплавов.

В настоящее время принято считать, что в металлическом расплаве атомы статистически (случайным образом) образуют очень нестабильные нанокристаллические кластеры, не имеющие межфазных границ. Время существования (образования) кластеров в металлических расплавах оценивают по-разному. Одни исследователи время образования кластеров определяют в диапазоне 10^{-7} – 10^{-8} с [3]. Другие считают, что время существования кластеров находится в интервале 10^{-10} – 10^{-11} с [2]. При этом количество атомов в кластере составляет от сотни до нескольких тысяч атомов [2, 3].

Поскольку образование кластера является случайным процессом, то оценить время его жизни можно с помощью теории вероятностей. Пусть имеем кластер, состоящий из n атомов. Вероятность того, что один атом займет место среди n атомов равна n^{-1} . Вероятность события, в котором n атомов займут места среди n атомов равна n^{-n} . Тогда время образования кластера, состоящего из n атомов (τ_n), определим по формуле:

$$\tau_n = \tau_1 n^n, \quad (1)$$

где τ_1 – время перескока одного атома.

Согласно Р. Фейману, каждый атом при кристаллизации ударяется о соседние атомы примерно 10^{13} раз в секунду [4]. Следовательно, $\tau_1 = 10^{-13}$ с.

Тогда получим следующую расчетную формулу для определения времени образования (жизни) кластера:

$$\tau_n = 10^{-13} n^n. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что время образования кластера, состоящего из 100 атомов, составляет 10^{187} с. Следовательно, образование кластера, состоящего из 100 атомов и более, невозможно. Вероятность такого события равна нулю.

Определим, какой кластер может образовываться в металлическом расплаве за время τ_n , равное 10^{-7} – 10^{-8} с. Подставляя эти значения в формулу (2) и решая уравнение относительно n , получаем τ_n , равное 6–7 атомов. Следовательно, за время 10^{-7} – 10^{-8} с в металлическом расплаве статистически могут образовываться только молекулы, состоящие из 6–7 атомов.

Определим, какой кластер может образовываться в металлическом расплаве за время τ_n , равное 10^{-10} – 10^{-11} с. Подставляя эти значения в формулу (2) и решая уравнение относительно n , получаем τ_n , равное 3–4 атома.

Для образования самого простого (кубического) кластера нужно как минимум восемь атомов. Но такие элементарные кластеры не могут образовываться при кристаллизации металлического расплава за время 10^{-7} – 10^{-8} с. Кроме того, согласно кластерной модели строения металлического расплава, в нем постоянно будет находиться 50% свободных атомов от числа тех, на которые распались микрокристаллы при плавлении металлов. Но тогда их удельная теплота плавления $Q_{\text{п}}$ должна также составлять 50% от удельной теплоты сублимации $Q_{\text{с}}$, которая примерно равна удельной теплоте атомизации $Q_{\text{а}}$. Согласно справочным данным, $Q_{\text{п}}$ в среднем составляет 4% от $Q_{\text{с}}$ и $Q_{\text{а}}$ (см. таблицу).

Тепловые характеристики металлов [4]

Металл	$Q_{\text{п}}$, кДж/моль	$Q_{\text{с}}$, кДж/моль	$Q_{\text{а}}$, кДж/моль	$Q_{\text{п}}/Q_{\text{с}}$, %
Магний	9,0	147,8	148,3	6,1
Алюминий	10,8	330,5	325,9	3,3
Титан	17,2	472,9	472,9	3,6
Железо	13,8	418,6	419,3	3,3
Никель	17,5	430,5	425,5	4,1
Медь	13,1	338,9	340,6	3,9
Цинк	7,2	130,2	130,0	5,6
Ниобий	27,6	724,5	724,5	3,8
Серебро	11,4	286,0	286,9	4,0
Олово	7,2	303,3	302,4	2,4
Вольфрам	35,4	854,7	854,7	4,1
Свинец	4,9	195,7	196,7	2,5

Из таблицы следует, что при плавлении металлов атомизируется в среднем только 4% ионов микрокристаллов. По сути, они распадаются на нанокристаллы. Этому способствуют свободные атомы, которые ослабляют металлическую связь в микрокристаллах.

Присутствие в металлическом расплаве нанокристаллов экспериментально доказано методом SANS (Small Angle Neutron Scattering) [5, 6].

Таким образом, следует полагать, что металлический расплав в основном состоит из нанокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
2. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
3. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы из вторичного сырья. М.: Металлургия, 1979. 192 с.
4. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Физика сплошных сред. М.: Мир, 1966. 290 с.

5. Dahlborg U., Besser M., Calvo–Dahlborg M. et al. Structure of molten Al–Si alloys // *Journal of Non–Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. P. 3005–3010.
6. Dahlborg U., Kramer M. J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction // *Journal of Non–Crystalline Solids*. 2013. Vol. 361. P. 63–69.

REFERENCES

1. Chalmers B. *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 288 p.
2. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminiyevykh splavov* [Initial melts as basis for formation of structure and properties of aluminium alloys]. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 2005. 369 p.
3. Ershov G. S., Bychkov YU. B. *Vysokoprochnyye alyuminiyevyye splavy iz vtorichnogo syr'ya* [High-strength aluminium alloys from secondary raw materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979. 192 p.
4. Fejzman R., Lejton R., Sends M. *Fejzmanovskie lekcii po fizike. Fizika sploshnykh sred* [Feiman lectures on physics. Physics of continuous environments]. Moscow, Mir Publ., 1966. 290 p.
5. Dahlborg U., Besser M., Calvo–Dahlborg M. et al. Structure of molten Al–Si alloys. *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, pp. 3005–3010.
6. Dahlborg U., Kramer M. J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al–Si alloy studied by neutron diffraction. *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2013, vol. 361, pp. 63–69.