

УДК 621.74.033/034:536.421.4

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И ВЫБОР РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НАНОМОДИФИКАТОРОВ

© 2011 г. А. М. Кац

Московский государственный индустриальный университет

E-mail: arcadkaz@sumail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2010 г.

На основе расчетного исследования совместного влияния радиусов зародыша и частицы нерастворимой примеси на работу зародышеобразования и скорость зарождения центров кристаллизации впервые установлена экстремальная зависимость указанных параметров от размера частиц примеси и предложены научно обоснованные практические рекомендации по выбору размеров частиц наномодификаторов.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с повышением требований к качеству отливок и слитков возрастает внимание к модифицированию их структуры с целью улучшения механических и других характеристик. Но до сих пор остается нерешенной задача выбора оптимальных размеров частиц примесей-модификаторов для радикального измельчения макроструктуры слитков и отливок. Целенаправленное решение этой задачи невозможно без развития теории гетерогенной кристаллизации, лежащей в основе модифицирования.

Анализ теории гетерогенной кристаллизации, проведенный в работах зарубежных и отечественных ученых (М.К. Флеминга, В.И. Данилова, О.Д. Казачковского, Г.Ф. Баландина и др.), показывает, что решения для ключевого исходного параметра, каким является работа зародышеобразования, базируются на уравнениях, полученных для самопроизвольной кристаллизации, и последующей их приближенной корректировке применительно к гетерогенной кристаллизации.

Так, известное решение для работы образования кубического зародыша критического размера на поверхности нерастворимой примеси [1,2] имеет вид

$$W_r = 16(MT\sigma_{жт}/\rho q\Delta T)^2(\sigma_{жт} - \sigma_{жп} + \sigma_{тп}), \quad (1)$$

где T – температура кристаллизации, ΔT – переохлаждение жидкой фазы, $\sigma_{жт}$ – поверхностное натяжение на границе жидкой и твердой фаз, $\sigma_{жп}$ – поверхностное натяжение на границе жидкой фазы и примеси, $\sigma_{тп}$ – поверхностное натяжение на границе твердой фазы и примеси, M – молекулярная масса, ρ – плотность, q – теплота плавления одной моли вещества.

В [3] изменение свободной энергии ΔG_r при формировании критического зародыша на подложке (аналог W_r) определено формулой

$$\Delta G_r = \Delta G_c f(\theta), \quad (2)$$

где ΔG_c – изменение свободной энергии при формировании критического зародыша в условиях самопроизвольной кристаллизации, θ – краевой угол смачивания подложки зародышем.

Несмотря на определенные различия по форме, приведенные решения дают одинаковый результат для изоморфной примеси: в решении (1) работа зародышеобразования на изоморфной примеси, т.е. при $\sigma_{жт} - \sigma_{жп} + \sigma_{тп} \rightarrow 0$, $W_r \rightarrow 0$ и по решению (2) при полной смачиваемости изоморфной примесью зародыша $\theta = 0^\circ$, $f(\theta) \rightarrow 0$ и $\Delta G_r \rightarrow 0$. Отсюда следует, что оба решения для изоморфной примеси сводят работу зародышеобразования и соответственно изменение свободной энергии Гиббса при формировании критического зародыша к нулю. Это по существу означает, что, согласно классической теории, при введении изоморфной примеси работа и соответствующая ей скорость зародышеобразования становятся независимыми от переохлаждения. Отмеченные решения противоречат приведенной в [2] экспериментальной зависимости скорости зарождения центров кристаллизации от переохлаждения для окисленного натрия (окись натрия выступает в роли изоморфной примеси).

Неадекватность классической теории гетерогенной кристаллизации отмеченным экспериментальным данным свидетельствует о слабости указанной теории. Интересно признание М.К. Флеминга [3], согласно которому на результат гетерогенного процесса могут оказывать решающее влияние другие факторы, не рассматриваемые в классической теории зародышеобразования.

Особенностью проведенного ниже исследования (сравнительно с [1–3] и др.) является коренное совершенствование методологии анализа процесса гетерогенной кристаллизации. В отли-

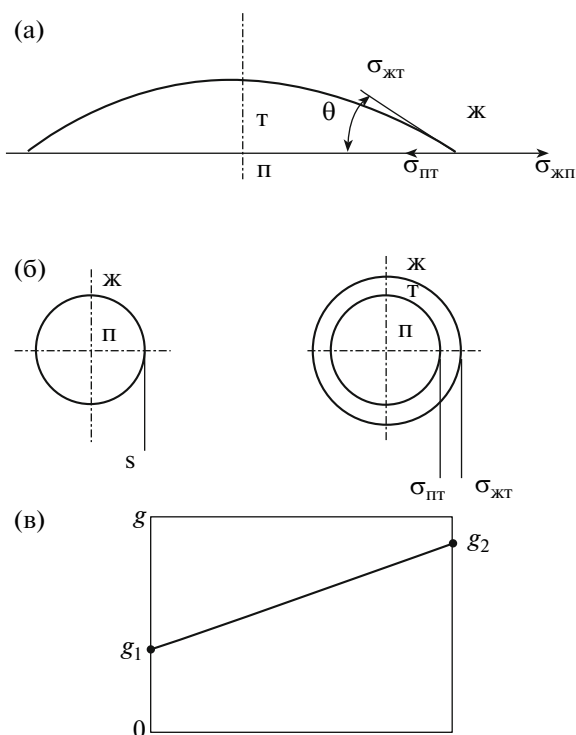


Рис. 1. Схема к расчету изменения свободной энергии в начальный момент кристаллизации на частице примеси: а – схема равновесия на поверхности раздела фаз жидкое–твердое–примесь; б – поверхности раздела фаз примесь–жидкое (исходное состояние) и примесь–твердое–жидкое (после начала кристаллизации); в – схема изменения удельных поверхностных энергий до начала (g_1) и после начала (g_2) кристаллизации.

чие от традиционных теоретических подходов, использующих применительно к гетерогенной кристаллизации приближенную корректировку решений, выведенных для самопроизвольной кристаллизации, в настоящей работе выполнен термодинамический анализ непосредственно гетерогенной кристаллизации с учетом закономерностей коллоидной химии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Проанализируем процесс гетерогенной кристаллизации сравнительно с самопроизвольной. Постановка задачи: в расплав введена частица нерастворимой сферической примеси радиусом $r_{пр}$, на которой протекает кристаллизация с образованием слоя твердой фазы наружным радиусом r и внутренним радиусом $r_{пр}$. Аналогично классическому подходу принимаем, что поверхностное натяжение не зависит от радиуса поверхности раздела фаз. При самопроизвольной кристаллизации, согласно термодинамическим исследованиям, изменение свободной энергии при кристаллизации сферического зародыша описывается выражением

$$\Delta G_c = 4\pi r^2 \sigma_{жт} - 4/3\pi r^3 \Delta T/T. \quad (3)$$

Отсюда при $\partial \Delta G_c / \partial r = 0$ следует критический размер зародыша

$$r_{кр} = 2\sigma_{жт} T / (\Delta T). \quad (4)$$

С повышением r величина ΔG_c достигает максимума при $r = r_{кр}$ и затем спадает до нуля при $\Delta G_c = 0$ и значении $r = 3\sigma_{жт} T / (\Delta T)$, превышающем в 1.5 раза величину $r_{кр}$.

Определим величину ΔG_r в условиях гетерогенной кристаллизации на сферической примеси радиусом $r_{пр}$ на основе методологии термодинамического анализа, используемой применительно к самопроизвольной кристаллизации, но с учетом особенностей гетерогенной кристаллизации. Для этого проанализируем компоненты ΔG_r сравнительно с вариантом самопроизвольной кристаллизации, учитывая, что по определению $\Delta G = G_2 - G_1$, где индексы 1 и 2 относятся соответственно к исходному и конечному состояниям.

– При самопроизвольной кристаллизации изменение свободной энергии протекает вследствие замещения жидкой фазы твердой в объеме $V_c = (4/3)\pi r^3$. В условиях гетерогенной кристаллизации замещение жидкой фазы твердой произойдет в объеме $V_r = (4/3)\pi(r^3 - r_{пр}^3)$. При этом аналогично самопроизвольной кристаллизации имеем снижение свободной энергии ($G_2 < G_1$) и изменение свободной энергии $\Delta G_a = G_2 - G_1 < 0$ (убыль со знаком “–”):

$$\Delta G_a = -4/3\pi(r_{кр}^3 - r_{пр}^3)\Delta T/T. \quad (5)$$

– При самопроизвольной кристаллизации расходуется энергия на увеличение поверхности раздела твердое–жидкое S от нуля до $S = 4\pi r^2$ и приращение свободной энергии составит $\Delta G_b = G_2 - G_1 = 4\pi r^2 \sigma_{тж} > 0$. В условиях гетерогенной кристаллизации происходит увеличение поверхности раздела твердое–жидкое от $4\pi r_{пр}^2$ до $4\pi r^2$, вследствие чего прирост поверхности раздела составит $4\pi(r^2 - r_{пр}^2)$. При этом аналогично самопроизвольной кристаллизации $G_2 > G_1$ и $\Delta G_b = G_2 - G_1 > 0$, поэтому имеет место прирост (знак “+”) изменения свободной энергии:

$$\Delta G_b = 4\pi(r^2 - r_{пр}^2)\sigma_{тж}. \quad (6)$$

– В условиях гетерогенной кристаллизации (в отличие от самопроизвольной) дополнительным компонентом является изменение свободной энергии ΔG_b , связанное с формированием поверхности раздела S_0 трех фаз: примеси, жидкой фазы и твердой фазы (рис. 1). Площадь этой поверхности раздела определяется радиусом частицы примеси $r_{пр}$ и составляет $S_0 = 4\pi r_{пр}^2$.

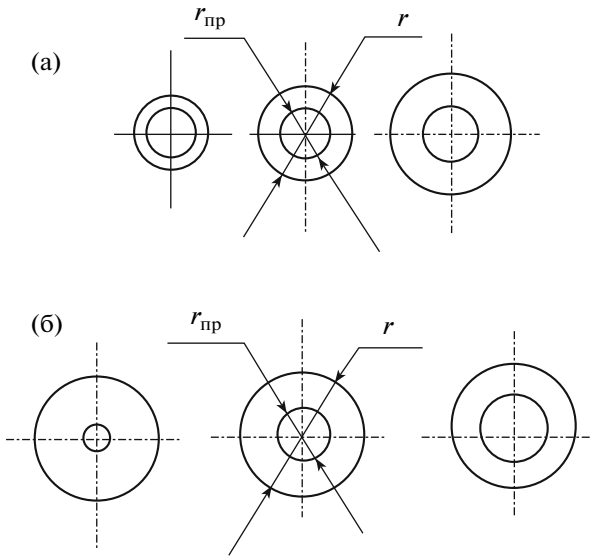


Рис. 2. Схемы роста зародышей на частице примеси к анализу частных зависимостей работы гетерогенного зародышеобразования от r при $r_{пр} = \text{const}$ (а) и от $r_{пр}$ при $r = \text{const}$ (б).

В начальный момент удельная свободная энергия g_1 равна межфазной поверхностной энергии $\sigma_{жп}$, а после отрыва жидкости от примеси и образования новых поверхностей раздела жидкость–твердое и примесь–твердое удельная свободная энергия становится равной $g_2 = \sigma_{жт} + \sigma_{пт}$. По определению изменение удельной свободной энергии $\Delta g = g_2 - g_1$, вследствие чего $\Delta g = \sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}$. В начальный момент кристаллизации на примеси толщину затвердевшей прослойки можно считать бесконечно малой, поэтому $S_{жт} \approx S_{пт} \approx S_0$. В результате изменение свободной энергии, связанное с формированием поверхностей раздела жидкость–твердое и примесь–твердое, составит

$$\Delta G_B = 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}). \quad (7)$$

Полученное решение согласуется с положением коллоидной химии об увеличении свободной поверхностной энергии высокодисперсной системы при гетерогенном образовании зародыша и решением $\Delta G_B = S_{жт} \sigma_{жт} + S_{пт} (\sigma_{пт} - \sigma_{жп})$ [5], из которого при $S_{жт} \approx S_{пт} \approx S_0$ следует уравнение $\Delta G_B = S_0 (\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп})$ аналогичное уравнению (7) при $S_0 = 4\pi r_{пр}^2$.

Согласно (5–7), суммарное изменение свободной энергии при гетерогенной кристаллизации составит $\Delta G_T = \Delta G_a + \Delta G_6 + \Delta G_B$. В результате имеем

$$\Delta G_T = 4\pi(r^2 - r_{пр}^2)\sigma_{тж} + 4\pi r_{пр}^2(\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}) - 4/3\pi(r^3 - r_{пр}^3)L\Delta T/T, \quad (8)$$

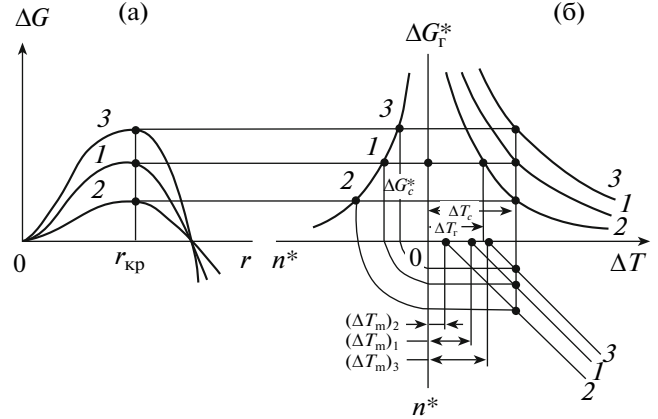


Рис. 3. Зависимости работ зародышеобразования ΔG от радиуса зародыша r и схематическая номограмма (б) зависимостей $\Delta G_T^*(\Delta T)$, $n^*(\Delta G_T^*)$ и $n^*(\Delta T)$: 1 – самопроизвольная кристаллизация (ΔG_c); 2, 3 – гетерогенная кристаллизация (ΔG_T) при относительно малых (2) и относительно больших (3) значениях $r_{пр}$; ΔT_M – интервалы метастабильности.

откуда при $r = r_{кр}$ приращение свободной энергии при образовании критического зародыша

$$\Delta G_T^* = 4\pi(r_{кр}^2 - r_{пр}^2)\sigma_{тж} + 4\pi r_{пр}^2(\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}) - 4/3\pi(r_{кр}^3 - r_{пр}^3)L\Delta T/T. \quad (9)$$

Полученное решение отличается от выражений (1, 2), предложенных ранее, учетом размера частицы примеси $r_{пр}$.

Сначала проанализируем частную зависимость $\Delta G_T = f_1(r)$ при $r_{пр} = \text{const}$ (рис. 2а). По определению $r_{пр} < r$ во всем диапазоне изменения радиуса зародыша. Величину критического зародыша при гетерогенной кристаллизации определяем по уравнению (8) из условия $\partial \Delta G_T / \partial r = 0$ при $r_{пр} = \text{const}$. Получаем решение, аналогичное уравнению (3) для самопроизвольной кристаллизации. Таким образом, критический размер зародыша не меняется при переходе от самопроизвольной кристаллизации к гетерогенной. Указанный результат согласуется с выводом в [5], согласно которому радиусы критических зародышей при гомогенной (самопроизвольной) и гетерогенной кристаллизации одинаковы и положения максимумов функций работы зародышеобразования на оси r в обоих процессах совпадают (рис. 3а).

При $r_{пр} = 0$ решение (8) сводится к классическому выражению для изменения свободной энергии при самопроизвольной кристаллизации (3). Это логично означает, что процесс самопроизвольной кристаллизации может рассматриваться как частный случай гетерогенной кристаллизации при равенстве нулю радиуса частицы примеси.

Далее проанализируем частную зависимость $\Delta G_r = f_2(r_{пр})$ при $r = \text{const}$ (рис. 2б). Рассматриваем прирост свободной энергии ΔG как работу зародышеобразования. Для сравнения работ ΔG_c и ΔG_r преобразуем решение (8) с учетом (3) к виду

$$\Delta G_r = \Delta G_c - 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) + 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T, \quad (10)$$

откуда разность работ $\Delta G_{cr} = \Delta G_c - \Delta G_r$ составит

$$\Delta G_{cr} = 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) - 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T. \quad (11)$$

Отметим, что при относительно малых значениях $r_{пр}$ значения $r_{пр}^2$ значительно больше величин $r_{пр}^3$ и приближенно будет

$$\Delta G_r \approx \Delta G_c - 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}), \quad (12)$$

а при относительно больших значениях $r_{пр}$ значения $r_{пр}^3$ значительно выше величин $r_{пр}^2$ и приближенно имеем

$$\Delta G_r \approx \Delta G_c + 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T. \quad (13)$$

Результат повышения ΔG_r сравнительно с ΔG_c при относительно больших значениях $r_{пр}$ связан с тем, что в этом случае становятся приоритетными параметр $r_{пр}^3$ и замещение части объема зародыша частицей примеси. При этом теплота кристаллизации выделяется в меньшем объеме, ослабляется эффект уменьшения ΔG_r (8), обусловленный выделением тепла кристаллизации, и величина ΔG_r оказывается выше, чем ΔG_c (13).

Согласно уравнению Юнга, при смачивании поверхности примеси новой (твердой) фазой $\sigma_{жп} - \sigma_{пт} > 0$. Это подтверждается оценкой соответствующих межфазных поверхностных энергий, приведенной в [2]. В результате при любом текущем $r = \text{const}$ и смачивании поверхности примеси твердой фазой при относительно малых значениях $r_{пр}$ из (12) имеем $\Delta G_r < \Delta G_c$.

Таким образом, при относительно малых размерах частицы примеси в условиях смачивания поверхности примеси твердой фазой работа гетерогенного образования зародыша текущего размера меньше работы самопроизвольного зародышеобразования. Поэтому утверждения авторов [1, 2] о понижении работы гетерогенного зародышеобразования сравнительно с самопроизвольным можно считать правомерными только при относительно малых размерах частиц нерастворимой примеси и смачивании их твердой фазой.

Зависимости работы зародышеобразования при самопроизвольной ΔG_c и гетерогенной ΔG_r кристаллизации (при $r_{пр} = \text{const}$) от радиуса зародыша r при рассмотренных условиях показаны на рис. 3а. Они показывают, что максимумы кривых $\Delta G(r)$ для самопроизвольного и гетерогенного зародышеобразования соответствуют единому критическому радиусу $r_{кр}$. При относительно малых значениях $r_{пр}$ кривые ΔG_r располагаются ниже (2),

а при относительно больших значениях $r_{пр}$ — выше (3), чем кривая работы самопроизвольного зародышеобразования ΔG_c (1). Таким образом, обнаружено, что соотношение работ зародышеобразования при самопроизвольной и гетерогенной кристаллизации оказывается в определенной зависимости от радиуса частицы примеси. Если радиус частицы примеси относительно мал, то работа гетерогенного зародышеобразования оказывается ниже работы самопроизвольного зародышеобразования и термодинамически более выгоден гетерогенный процесс зародышеобразования. Если, наоборот, радиус частицы примеси относительно большой, то работа гетерогенного зародышеобразования оказывается выше работы самопроизвольного зародышеобразования и термодинамически более выгоден самопроизвольный процесс зародышеобразования. Таким образом, от величины радиуса частицы примеси зависит склонность к тому или иному типу зародышеобразования.

Далее перейдем к экстремальным значениям

ΔG_r^* и ΔG_c^* для $r = r_{кр}$.

Из (9) следует

$$\Delta G_r^* = 4\pi(r_{кр}^2 - r_{пр}^2)\sigma_{тж} + \quad (14)$$

$$+ 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}) - 4/3\pi(r_{кр}^3 - r_{пр}^3)L\Delta T/T.$$

Отсюда при относительно малых значениях $r_{пр}$

$$\Delta G_r^* \approx \Delta G_c^* - 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}), \quad (15)$$

а при относительно больших значениях $r_{пр}$

$$\Delta G_r^* \approx \Delta G_c^* + 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T. \quad (16)$$

Из (3) при $r = r_{кр}$ будет

$$\Delta G_c^* = 4\pi r_{кр}^2 \sigma_{жт} - 4/3\pi r_{кр}^3 L\Delta T/T. \quad (17)$$

Проанализируем решение (15). Пусть θ — краевой угол смачивания примеси твердой фазой. Так как $\cos \theta = (\sigma_{жп} - \sigma_{пт})/\sigma_{жт}$, то $\sigma_{жп} - \sigma_{пт} = \sigma_{жт} \cos \theta$,

вследствие чего из (15) $\Delta G_r^* = \Delta G_c^* - 4\pi r_{пр}^2 \sigma_{жт} \cos \theta$

и $\Delta G_r^* - \Delta G_c^* = -4\pi r_{пр}^2 \sigma_{жт} \cos \theta$. При смачивании примеси твердой фазой $0^\circ < \theta < 90^\circ$, $1 > \cos \theta > 0$,

$\sigma_{жп} - \sigma_{пт} > 0$, $\Delta G_r^* - \Delta G_c^* < 0$ и $\Delta G_r^* < \Delta G_c^*$. В результате при $r = r_{кр}$ и смачивании примеси твердой фазой в области относительно малых значений $r_{пр}$ работа гетерогенного образования зародыша критического размера $r_{кр}$ меньше, чем при самопроизвольной кристаллизации. Таким образом, при относительно малых значениях $r_{пр}$ работа гетерогенного зародышеобразования меньше, чем при самопроизвольном процессе как при текущих значениях r , так и при $r = r_{кр}$.

Поскольку при относительно малых $r_{пр}$ будет

$\Delta G_c^* = 4\pi r_{пр}^2 \sigma_{жт}$ и $\Delta G_r^* = 4\pi r_{пр}^2 \sigma_{жт} - 4\pi r_{пр}^2 \sigma_{жт} \cos \theta$, то при $\theta = 0^\circ$ (абсолютная смачиваемость примеси

твердой фазой) $\cos \theta = 1$ и в сочетании с $r_{пр} = r_{кр}$ имеем $\Delta G_r^* = 0$. С учетом важности этого результата в дальнейшем проверим его дополнительно.

Далее рассмотрим зависимости ΔG_c^* и ΔG_r^* от переохлаждения ΔT . Из решений (17) и (4) следует

$$\Delta G_c^* = 16\pi\sigma_{гж}^3 T^2 / (L^2 \Delta T^2). \quad (18)$$

В результате из (15), (16) и (18) при относительно малых значениях $r_{пр}$

$$\Delta G_r^* \approx 16\pi\sigma_{гж}^3 T^2 / (L^2 \Delta T^2) - 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}), \quad (19)$$

а при относительно больших значениях $r_{пр}$

$$\Delta G_r^* \approx 16\pi\sigma_{гж}^3 T^2 / (L^2 \Delta T^2) + 4/3\pi r_{пр}^3 L \Delta T / T. \quad (20)$$

Из выражений (19) и (20) следует обратно пропорциональная зависимость экстремальных значений ΔG_r^* от ΔT^2 независимо от значений $r_{пр}$.

Далее перейдем к скорости зарождения центров кристаллизации n^* , зависящей от экстремальных значений работы зародышеобразования. Согласно флуктуационной теории кристаллизации металлов [6]:

$$n^* = K_0 \exp[-\Delta G^*/(kT)] \approx 10^{39} \exp[-\Delta G^*/(kT)], \quad (21)$$

где $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/град, коэффициент $K_0 = 10^{39}$ имеет размерность $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$.

Из (21) следует, что в меру обнаруженной зависимости ΔG^* от $r_{пр}$ скорость зародышеобразования оказывается в зависимости от радиуса частицы примеси. Снижение максимальной работы образования зародыша критического размера ΔG_r^* при относительно малых значениях $r_{пр}$ сравнительно с самопроизвольной кристаллизацией приводит к повышению скорости зарождения центров кристаллизации, что должно способствовать измельчению макрозерна.

Зависимости $\Delta G_r^*(\Delta T)$, $n^*(\Delta G_r^*)$ и $n^*(\Delta T)$ представлены на схематической номограмме (рис. 3б). Она наглядно показывает, что в условиях гетерогенной кристаллизации:

- при относительно малых размерах частиц примеси и одном и том же переохлаждении скорость зарождения центров кристаллизации (точка 2) больше сравнительно с самопроизвольной кристаллизацией (точка 1); при этом с понижением переохлаждения уменьшаются значения скорости зарождения центров кристаллизации, а интервал метастабильности ΔT_m при гетерогенном процессе (линия 2) оказывается ниже, чем при самопроизвольном (линия 1);

- при относительно больших размерах частиц примеси возможна противоположная картина, а именно понижение скорости зарождения центров кристаллизации (точка 3) и увеличение интервала метастабильности (линия 3) сравнительно с самопроизвольной кристаллизацией (линия 1).

но с самопроизвольной кристаллизацией (линия 2).

Таким образом, существующие представления о снижении интервала метастабильности при введении частиц нерастворимой примеси [2], согласно полученным выше результатам, не могут носить универсального характера и их можно считать достоверными именно при относительно малых размерах частиц примеси. Различие в ходе линий 2 и 3 на квадранте $n^*(\Delta T)$ рис. 3б связано с обнаруженной выше зависимостью максимальных значений работы образования зародыша критического размера при гетерогенной кристаллизации от радиуса частицы примеси (расхождение максимумов кривых 2 и 3 на рис. 3а).

Из полученных зависимостей $\Delta G_r^*(\Delta T)$ (рис. 3б) также следует, что в общем случае при гетерогенной кристаллизации сохраняется обрат-

но пропорциональная зависимость ΔG_r^* от квадрата переохлаждения. При этом вследствие более низкой величины ΔG_r^* сравнительно с самопроизвольной кристаллизацией в области относительно малых размеров частицы примеси при одной и той же для обоих процессов работе зародышеобразования ΔG_c^* переохлаждение в условиях гетерогенного процесса оказывается ниже, чем при самопроизвольном (рис. 3б: $\Delta T_r < \Delta T_c$). Это согласуется с многочисленными фактами пониженного переохлаждения при гетерогенной кристаллизации технических металлов и сплавов, содержащих, по-видимому, мелкие частицы активированных нерастворимых примесей.

Согласно вышеизложенному, в зоне малых $r_{пр}$ повышение радиуса частицы примеси уменьшает работу гетерогенного зародышеобразования, а в зоне больших $r_{пр}$ повышение радиуса частицы примеси увеличивает работу гетерогенного зародышеобразования. Это означает, что по мере роста $r_{пр}$ работа гетерогенного зародышеобразования сначала уменьшается, достигает минимума при некотором критическом значении $r_{пр}^*$ и затем возрастает (рис. 4а). Линия ΔG_c^* , независимая для самопроизвольного процесса от радиуса примеси $r_{пр}$, соответствует некоторому заданному значению $r = \text{const}$. Ниже этой линии располагается кривая с минимумом, отражающая зависимость ΔG_r^* от $r_{пр}$ (при $r = \text{const}$).

Величину критического значения $r_{пр}^*$, соответствующего минимуму ΔG_r^* на кривой $\Delta G_r^*(r_{пр})$, рассмотрим далее. Для этого применительно к схеме процесса, отраженного на рис. 2б, проанализируем с учетом уравнений (14) и (17) характер

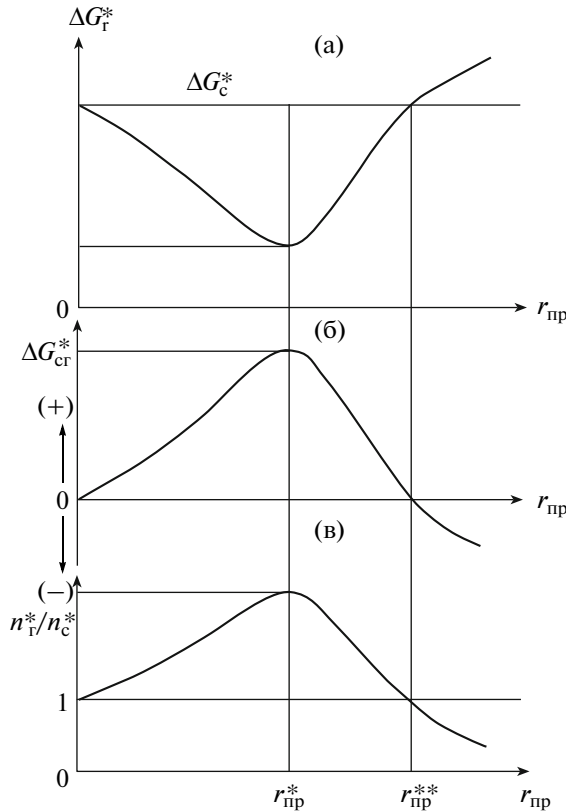


Рис. 4. Зависимости от радиуса частицы примеси $r_{пр}$ работы гетерогенного зародышеобразования $\Delta G_{г}^*$ (а), разности работ зародышеобразования $\Delta G_{сг}^*$ (б) и соотношения скоростей зарождения центров кристаллизации $n_{г}^*/n_{с}^*$ (в) при $r = r_{кр}$.

зависимости разности работ $\Delta G_{сг}^* = \Delta G_{с}^* - \Delta G_{г}^* = 4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) - 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T$ от $r_{пр}$ при некотором заданном значении текущего радиуса зародыша $r = \text{const}$. При этом полагаем, что $r_{пр}$ меньше заданного постоянного r во всем диапазоне изменения $r_{пр}$. С целью проверки зависимости $\Delta G_{сг}^*(r_{пр})$ на существование экстремума найдем решение уравнения $\partial \Delta G_{сг}^* / \partial r_{пр} = 0$. Получаем после преобразований

$$\partial \Delta G_{сг}^* / \partial r_{пр} = 2(\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) - r_{пр} L\Delta T/T = 0, \quad (22)$$

откуда следует

$$r_{пр}^* = 2(\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) / [L\Delta T/T]. \quad (23)$$

Величину $r_{пр}^*$ назовем первым критическим радиусом частицы примеси.

Для отыскания значения $r_{пр}^{**}$, соответствующего условию $\Delta G_{сг}^* = 0$, согласно (14), решаем уравнение

$$4\pi r_{пр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) - 4/3\pi r_{пр}^3 L\Delta T/T = 0, \quad (24)$$

из которого следует

$$r_{пр}^{**} = 3(\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) / [L\Delta T/T]. \quad (25)$$

Таким образом, после спада $\Delta G_{сг}^*$ (при $r_{пр} > r_{пр}^*$) разность работ $\Delta G_{сг}^*$ при $r_{пр} = r_{пр}^{**}$ достигает нуля, т.е. получаем $\Delta G_{с}^* = \Delta G_{г}^*$. Величину $r_{пр}^{**}$ назовем вторым критическим радиусом частицы примеси.

Из сравнения (23) и (25) следует, что значение $r_{пр}^{**}$ (для $\Delta G_{сг}^* = 0$) в 1.5 раза превышает значение $r_{пр}^*$, соответствующее экстремуму $\Delta G_{сг}^*$ в зоне пониженных значений $r_{пр}$. При этом оба критических радиуса частицы примеси тем больше, чем меньше переохлаждение.

Аналогичным образом находим, что альтернативному условию $\Delta G_{сг}^* < 0$, т.е. $\Delta G_{с}^* < \Delta G_{г}^*$, когда работа зародышеобразования на примеси больше, чем при самопроизвольной кристаллизации, отвечает неравенство

$$r_{пр}^{**} > 3(\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) / (L\Delta T/T). \quad (26)$$

Полученный результат отражается на графике зависимости $\Delta G_{сг}^*$ от $r_{пр}$ (рис. 4б), наглядно показывающем более высокие значения $\Delta G_{сг}^*$ сравнительно с $\Delta G_{г}^*$ при малых величинах $r_{пр}$ (разность $\Delta G_{сг}^* - \Delta G_{г}^*$ положительна), и более низкие значения $\Delta G_{сг}^*$ сравнительно с $\Delta G_{г}^*$ (разность $\Delta G_{сг}^* - \Delta G_{г}^*$ отрицательна) при больших значениях $r_{пр}$. Из вышеизложенных результатов следует сложный характер зависимости $\Delta G_{сг}^*$ от $r_{пр}$: вначале с возрастанием $r_{пр}$ величина $\Delta G_{сг}^*$ повышается, достигает максимума и затем снижается до нуля, а при дальнейшем возрастании $r_{пр}$ величина $\Delta G_{сг}^*$ продолжает снижаться.

Далее оценим влияние смачиваемости примеси твердой фазой на $r_{пр}^*$ и $r_{пр}^{**}$ с учетом $\sigma_{жп} - \sigma_{пт} = \sigma_{жт} \cos \theta$. Получаем $r_{пр}^* = 2\sigma_{жт} \cos \theta / [L\Delta T/T]$ и $r_{пр}^{**} = 3\sigma_{жт} \cos \theta / [L\Delta T/T]$. Видно, что с повышением смачиваемости (уменьшением θ и повышением $\cos \theta$) значения $r_{пр}^*$ и $r_{пр}^{**}$ возрастают. В частном случае абсолютной смачиваемости примеси твердой фазой $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$, $r_{пр}^* = 2\sigma_{жт} / [L\Delta T/T]$ и $r_{пр}^{**} = 3\sigma_{жт} / [L\Delta T/T]$. С учетом решения (4) видно, что при абсолютной смачиваемости $r_{пр}^* = r_{кр}$, т.е. критическое значение радиуса примеси, обеспечивающее минимальную величину $\Delta G_{г}^*$, равно критическому радиусу зародыша.

Приведенные выше зависимости $\Delta G_{сг}^*$ от $r_{пр}$ справедливы в соответствии с условиями их вывода при $r = r_{кр} = \text{const}$. С учетом обратной зави-

симости скорости зарождения центров кристаллизации n^* от максимальной работы зародышеобразования ΔG_r^* (рис. 3б) дополним графики рис. 4 зависимостями соотношения скоростей зарождения центров кристаллизации n_r^*/n_c^* от радиуса частицы примеси $r_{пр}$ при $r = r_{кр} = \text{const}$ (здесь n_r^* и n_c^* – скорости зарождения центров при гетерогенной и самопроизвольной кристаллизации соответственно). На рис. 4 точке минимума ΔG_r^* (а) отвечает максимум n_r^*/n_c^* (в), а точкам 0 и $r_{пр}^{**}$ оси абсцисс, для которых $\Delta G_r^* = \Delta G_c^*$ (а) соответствует равенство значений n_r^* и n_c^* , т.е. $n_r^*/n_c^* = 1$ (в).

Из сопоставления частных зависимостей работы зародышеобразования от радиуса зародыша (при $r_{пр} = \text{const}$) (рис. 3а) и от радиуса частицы примеси (при $r = \text{const}$) (рис. 4а) видна сходимость полученных результатов: при относительно малых радиусах частицы примеси работа гетерогенного зародышеобразования меньше, а при относительно больших радиусах частицы примеси – больше сравнительно с работой самопроизвольного зародышеобразования. Это позволяет утверждать, что результат, полученный на основе отмеченной всесторонней оценки, является достоверным.

Далее дополнительно проверим условие снижения работы гетерогенного зародышеобразования до нуля, что позволило бы максимально повысить скорость зарождения центров кристаллизации и снизить размер макрозерна.

Согласно (14), при $r_{пр} = r_{кр}$ с учетом (4):

$$\Delta G_r^* = 4\pi r_{кр}^2 (\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}) = 16\pi \sigma_{жт}^2 T^2 (\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп}) / (L^2 \Delta T^2). \quad (27)$$

Согласно [2], условие $\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп} = 0$ соответствует частному случаю гетерогенной кристаллизации на изоморфной примеси, кристаллическая решетка которой подобна решетке возникающей твердой фазы. При этом $\sigma_{пт} = 0$, а поверхностные натяжения жидкости на границах с примесью и твердой фазой одинаковы, т.е. $\sigma_{жп} = \sigma_{жт}$. Если при $r_{пр} = r_{кр}$ примесь изоморфна, то в сочетании с $\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп} = 0$ экстремальная величина ΔG_r^* обращается в нуль. Таким образом, подтверждается полученный в данной работе вывод, согласно которому только при сочетании условия $r_{пр} = r_{кр}$ с изоморфной природой примеси ($\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп} = 0$) получаем $\Delta G_r^* = 0$, т.е. в указанном частном случае работа гетерогенного образования критического зародыша равна нулю и не зависит от переохлаждения. При этом в выражении (21) $\exp[-\Delta G^*/(\kappa T)] \rightarrow 1$ и скорость зарождения центров кристаллизации n^* стремится

к своему максимальному значению ($n^* \rightarrow K_0$), не зависящему от переохлаждения.

Из решения (27) следует, что при $r_{пр} = r_{кр}$ в случае неизоморфной природы примеси $\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп} \neq 0$ и $\Delta G_r^* > 0$, вследствие чего работа образования критического зародыша зависит от переохлаждения. Это подтверждается и дальнейшими выкладками. Из решения (8) при $r_{пр} = r_{кр}$ следует

$$\Delta G_r^* = 4\pi (r^2 - r_{кр}^2) \sigma_{тж} + 4\pi r_{кр}^2 (\sigma_{жп} - \sigma_{пт}) - 4/3\pi (r^3 - r_{кр}^3) L \Delta T / T. \quad (28)$$

Видно, что когда $r_{пр} = r_{кр}$, но рассматривается неизоморфная примесь, при любом текущем r с учетом зависимости $r_{кр}$ от ΔT величина ΔG_r^* должна зависеть от ΔT . Экстремальное значение ΔG_r^* (для $r_{пр} = r_{кр}$), согласно (27), для неизоморфной примеси также зависит от ΔT . Отмеченное отражено на схеме рис. 3б в виде обратных зависимостей ΔG_r^* от ΔT .

Если рассматривается изоморфная примесь, но текущая $r_{пр} \neq r_{кр}$, то при $\sigma_{жт} + \sigma_{пт} - \sigma_{жп} = 0$ из (9) имеем

$$\Delta G_r^* = 4\pi (r_{кр}^2 - r_{пр}^2) \sigma_{тж} - 4/3 \pi (r_{кр}^3 - r_{пр}^3) L \Delta T / T, \quad (29)$$

что означает зависимость ΔG_r^* и n^* от ΔT с учетом связи $r_{кр}$ с ΔT .

Установленная выше двумерная зависимость работы гетерогенного зародышеобразования ΔG_r^* от определяющих факторов r и $r_{пр}$ отображена в обобщенном виде на объемной диаграмме рис. 5. Видно, что зависимость $\Delta G_r^*(r, r_{пр})$ носит седлообразный характер. Плоскость АВСЕФ ограничена сверху линией ВСЕ, отображающей зависимость ΔG_r^* от $r_{пр}$ при $r = r_{кр}$. Точка С соответствует минимуму $\Delta G_r^* = \Delta G_r^{**}$ при $r_{пр} = r_{пр}^{**}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что по традиционным решениям (1), (2), не учитывающим размер частиц примеси, для изоморфной примеси $\Delta G_r^* = 0$ и соответственно ΔG_r^* и n_r^* не зависят от ΔT , что противоречит упомянутой экспериментальной зависимости $n_r^*(\Delta T)$ для чистого окисленного натрия, приведенной в [2]. По решению (29) настоящей работы при использовании изоморфной примеси и $r_{пр} \neq r_{кр}$ имеем $\Delta G_r^* > 0$, причем ΔG_r^* и n_r^* зависят от ΔT , что согласуется с отмеченной экспериментальной зависимостью $n_r^*(\Delta T)$. Отсюда следует, что полученные результаты в отличие от решений классической теории адекватны экспериментальным данным, а использование изоморфной примеси в общем случае не означает минимизацию

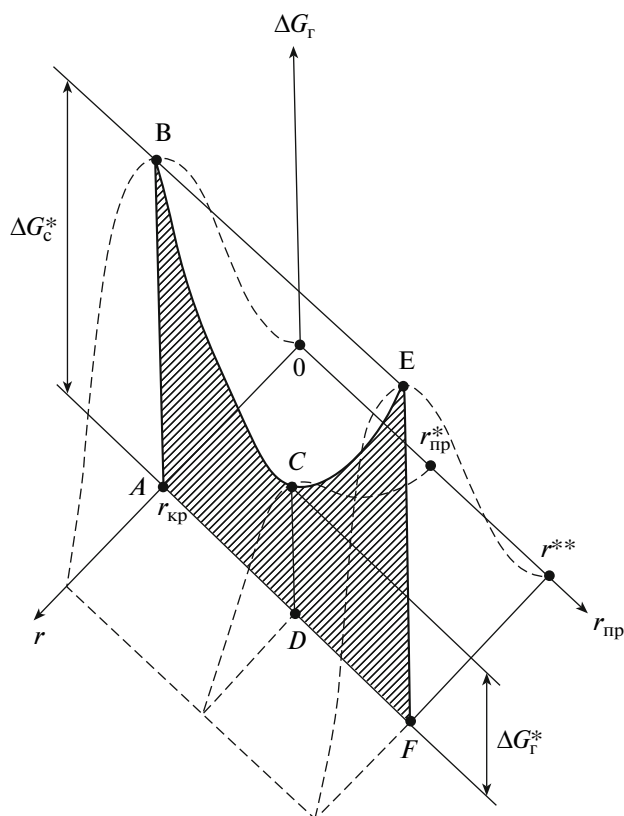


Рис. 5. Объемная диаграмма двухмерной зависимости работы гетерогенного зародышеобразования ΔG_T^* от радиусов зародыша r и частицы нерастворимой примеси $r_{пр}$; ΔG_c^* и ΔG_T^* – экстремальные значения работ образования критического зародыша соответственно при самопроизвольной и гетерогенной кристаллизации.

работы зародышеобразования до нуля и независимость этой работы и скорости зародышеобразования от переохлаждения.

Одновременно возникает и другой вопрос: является ли равенство размера частицы примеси критическому размеру зародыша достаточным условием для минимизации работы гетерогенного зародышеобразования до нуля и независимости работы ΔG_T^* и скорости зарождения центров кристаллизации n_T^* от ΔT . По полученному результату (28) равенство $r_{пр} = r_{кр}$ является необходимым, но недостаточным условием для обращения работы ΔG_T^* в нуль и независимости ΔG_T^* и n_T^* от ΔT . Полученные результаты показывают, что только сочетание равенства размеров частицы примеси и критического зародыша с изоморфной природой примеси обеспечивает минимизацию работы зародышеобразования до нуля и независимость работы ΔG_T^* и скорости зарождения центров кристаллизации n_T^* от переохлаждения.

Результаты анализа позволяют также утверждать, что некоторые традиционные представления являются либо ошибочными, либо упрощенными. Выше уже отмечалось противоречие между решениями (1, 2) и экспериментальными данными в отношении влияния изоморфного характера примеси на работу и скорость зародышеобразования и их связь с переохлаждением. Данное исследование устраняет это противоречие. В [1–3, 6, 7] отмечалось, что работа гетерогенного зародышеобразования меньше, чем при самопроизвольной кристаллизации. Однако из данного исследования видно, что такой вывод не является универсальным и справедлив лишь при условии, когда радиус частицы примеси ниже определенного критического значения $r_{пр}^{**}$ (25), причем величина этого значения тем выше, чем меньше переохлаждение и больше смачиваемость примеси твердой фазой.

В настоящее время отсутствует единый подход к выбору размеров частиц модификаторов. В [7] гипотетически утверждалось, что эффективны частицы, сопоставимые с кластерами размером 1–10 нм, а по другим данным [8] ориентируются на размеры частиц-модификаторов 50–100 нм. Проанализируем вопрос о критическом размере зародыша и оптимальной величине частицы изоморфной примеси, используя данные [6]. При этом исходим из величины критического радиуса зародыша для самопроизвольной кристаллизации, так как она соответствует этому параметру и при гетерогенном процессе. Для стали переохлаждение при самопроизвольной кристаллизации достигает 295°C. При этом, согласно упомянутой работе, критический радиус зародыша составляет примерно 4.6×10^{-7} см, т.е. 4.6 нм. Отсюда следует, что оптимальный размер частицы примеси изоморфного модификатора для стали равен примерно 4–5 нм. С учетом особенностей решения задачи о критическом радиусе зародыша и некоторых общих для металлов соотношений ($\sigma_{жт}/L \approx 0.4$ и $\Delta T \approx 0.2T$) критический радиус зародыша для различных металлов имеет значение, близкое к рассчитанному для стали [6].

Представляет интерес оценка потенциальных возможностей радикального повышения скорости зарождения центров кристаллизации и измельчения макрозерна слитков и отливок. Согласно решению (21), при $\Delta G^* = 0$ предельное расчетное значение $n^* = 10^{39} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. По экспериментальным данным [2], максимально-достигнутые значения n^* при кристаллизации металлов и органических веществ составляют $10^7 \dots 10^9 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, что намного ниже расчетного предельного уровня. По данным [9], под действием ультразвуковой обработки (УЗО) в режиме интенсивной кавитации число центров кристаллизации в единице объема сплава возрастало в 10^6 раз. Это означает снижение среднего объема макрозерна соответ-

ственно в 10^6 раз, а линейного размера макрозерна A – в 10^2 , т.е. в 100 раз. Поскольку размер макрозерна A примерно равен $A \approx (v/n)^{1/4}$ [2] (здесь v – скорость роста), то скорость зарождения центров кристаллизации n обратно пропорциональна A^4 . Соответственно отмеченный эффект влияния УЗО на n выражается показателем $10^{2 \times 4}$, т.е. 10^8 . В сочетании с примерным базовым уровнем $n \approx 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ достигнутый уровень n с учетом эффекта действия УЗО примерно составил $n \approx 10^{16} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для этого значения n при характерной скорости кристаллизации 5 мм/с [10] из приведенного решения для размера макрозерна следует $A \approx 27$ мкм, что вписывается в диапазон фактических размеров макрозерен 0.01–100 мкм по данным [9].

Заметим, что по результатам обобщения экспериментальных данных пока достигнутый эффект снижения размера макрозерна разными способами (УЗО, электромагнитное перемешивание, вибрация, предварительное охлаждение расплава на водоохлаждаемом желобе, модифицирование добавками) в среднем обычно не превышает 100 раз. По расчету возможно дополнительное повышение n в $10^{39-16} = 10^{23}$ раз и уменьшение размера макрозерна в $10^{23/4} \approx 10^6$ раз. Отмеченное свидетельствует о наличии огромного неиспользованного потенциала измельчения размеров макрозерен и связанного с этим повышения свойств литой металлопродукции.

Можно полагать, что минимальный размер макрозерна равен критическому радиусу зародыша $r_{кр}$ (4–5 нм), если число центров кристаллизации чрезвычайно велико и зародыши не успевают выйти на стадию роста. Это подтверждается тем, что минимально достигнутый размер макрозерна (недендритного) на алюминиевом сплаве достигал 10 нм [9], что близко по порядку величин к радиусу критического зародыша.

Способы физического воздействия на расплав при всей их практической важности не дают возможности целенаправленно управлять размером частиц, становящихся центрами кристаллизации, а размер этих частиц, согласно проведенному анализу, чрезвычайно сильно влияет на работу и скорость зародышеобразования. Поэтому для целенаправленного и радикального измельчения макроструктуры отливок и слитков до наноразмерного уровня представляется важным приоритетное развитие наномодифицирования порошками с размером изоморфных частиц 4–5 нм. Для дополнительного повышения эффективности измельчения макрозерна путем активирования примесей, содержащихся в исходном (до модифицирования) расплаве, полезно сочетать наномодифицирование частицами оптимального размера с интенсивными физическими воздействиями.

Результаты данного исследования расширяют представления о гетерогенной кристаллизации благодаря установленным закономерностям влияния размеров частиц нерастворимых примесей на работу зародышеобразования и скорость зарождения центров кристаллизации, создают предпосылки для совершенствования теории формирования макроструктуры отливок и слитков, свидетельствуют о перспективности развития наномодифицирования в направлении значительного (примерно на порядок) уменьшения размеров частиц наномодификаторов.

ВЫВОДЫ

Впервые на основе термодинамического анализа процесса гетерогенной кристаллизации на частицах нерастворимой примеси с учетом закономерностей коллоидной химии установлена экстремальная зависимость работы гетерогенного образования зародыша критического размера ΔG_r^* от радиуса частицы примеси $r_{пр}$, согласно которой с повышением $r_{пр}$ работа ΔG_r^* сначала снижается и после достижения минимума при определенном критическом значении радиуса частицы примеси $r_{пр}^*$ повышается.

Получено решение для критического радиуса частицы примеси $r_{пр}^*$, при котором обеспечивается минимальное значение работы гетерогенного зародышеобразования. Показано, что величина $r_{пр}^*$ тем выше, чем меньше переохлаждение и больше смачиваемость примеси твердой фазой. Определена область размеров частиц примеси, при которых работа гетерогенного зародышеобразования критического зародыша меньше, чем при самопроизвольной кристаллизации.

Установлена возможность снижения работы гетерогенного образования зародыша критического размера до нуля при одновременном повышении до максимума скорости зарождения центров кристаллизации при введении в расплав частиц изоморфной примеси с размером, равным критическому радиусу зародыша $r_{кр}$. Рекомендуются с целью получения максимального эффекта модифицирования макрозерна отливок и слитков использовать наномодификаторы с размером частиц 4–5 нм, соответствующим наноразмерной величине критического радиуса зародышей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козачковский О.Д. // Сб. науч. тр. Института металлофизики. АН УССР. Киев, 1948. № 1. С. 117.
2. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. М.: Машгиз, 1973. 288 с.
3. Флемингс М.К. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.

4. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. 5-е изд. М.: Высш. шк., 2007. 444 с.
5. *Самойлович Ю.А.* Системный анализ кристаллизации слитка. Киев: Наук. думка, 1983. 248 с.
6. *Ефимов В.А.* Разливка и кристаллизация стали. М.: Metallurgy, 1976. 552 с.
7. *Воздвиженский В.М., Грачев В.А., Спасский В.В.* Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. М.: Машиностроение, 1984. 432 с.
8. Нанотехнологии в микро- и макрометаллургических процессах. ИТПМ СО РАН. Интернет.
9. *Добаткин В.И., Эскин Г.И.* Литье с применением ультразвуковой обработки расплава. Специальные способы литья. Справочник. М.: Машиностроение, 1991. С. 448.
10. *Кац А.М.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. № 4. 2008. С. 32.