
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ

УДК 621.745.56:548.51:544.313

В. Н. Цуркин, канд. физ.-мат. наук, ведущ. науч. сотр., e-mail: dpta@iipr.com.ua

А. В. Иванов, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

Н. В. Честных, мл. науч. сотр.

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА ПРИ ЕГО ОХЛАЖДЕНИИ

Классические модельные термодинамические представления кристаллизации (до образования критического зародыша) дополнены учетом условий, при которых возможно образование относительно устойчивой границы раздела фаз и учетом дислокационной структуры в зародыше. Показана функциональная роль электрического поля в корректировке термодинамической обстановки при образовании центра кристаллизации.

Ключевые слова: расплав, кристаллизация, критический зародыш, свободная энергия, поверхностная энергия, дислокации, обработка током.

Класичні модельні термодинамічні уявлення кристалізації (до утворення критичного зародку) доповнено врахуванням умов, при яких можливе утворення відносно стійкої межі розділу фаз і врахуванням дислокаційної структури в зародку. Показано функціональну роль електричного поля в корекції термодинамічної обстановки при утворенні центру кристалізації.

Ключові слова: розплав, кристалізація, критичний зародок, вільна енергія, поверхнева енергія, дислокації, обробка струмом.

The classical model thermodynamic representations of crystallization (before the formation of a critical nucleus) are supplemented by taking into account the conditions under which a relatively stable phase interface can be formed and the dislocation structure in the nucleus is taken into account. The functional role of the electric field in the adjustment of the thermodynamic situation in the formation of the crystallization center is shown.

Keywords: melt, crystallization, critical nucleus, free energy, surface energy, dislocations, current treatment.

Проблемы классических термодинамических представлений кристаллизации расплава

Переход металлической системы из жидкого в твердое состояние сопровождается процессами кристаллизации и затвердевания. Будучи первичной, кристаллизация

закладывает условия для формирования структуры и свойств литого металла, которые в окончательном эффекте при получении отливки должны корректироваться процессами затвердевания [1]. Теоретические аспекты кристаллизации металлических материалов заложены в XIX в. «когда Д. К. Чернов впервые установил факты кристаллического строения стали и дендритную форму роста кристаллов [2]». Важным являлось его утверждение о том, что процессом кристаллизации можно управлять еще на стадии жидкого состояния внешними воздействиями, задача которых решается введением в расплав добавок-модификаторов или же обработкой расплава полями разной физической природы. В последнем случае такое энергетическое воздействие на расплав должно обеспечить позитивное изменение термодинамического состояния металлической системы, при котором кристаллизационная способность расплава изменяется, в первую очередь, в сторону увеличения количества центров кристаллизации (ЦК) во всем объеме расплава. Процесс кристаллизации разделен двумя стадиями: инкубационным периодом зарождения ЦК, которые достигают критического размера и затем, в силу термодинамических условий, дальше растут. В соответствии с классическими представлениями при охлаждении расплава до температуры, меньшей ее равновесия с кристаллом $T_{кр}$, появляется его термодинамический стимул кристаллизации (ТДСК) – переохлаждение $\Delta T = T_{кр} - T$, где T – текущая температура. При этом выделяется теплота кристаллизации L и уменьшается свободная энергия системы атомов ΔG , сопровождающаяся образованием устойчивых группировок – ЦК. ТДСК определяет сумму энергетических изменений, связанных с появлением области, занятой образующейся фазой, в которой уже проявляется и дальше, и ближнее взаимодействие как в объеме, так и на границе раздела. Таким образом, для сферического образования суммарное изменение свободной энергии Гиббса в классическом представлении имеет вид:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где r – радиус образования, ΔG – изменение свободной энергии в объеме зародыша, $\Delta G_V = L \cdot \Delta T / T_{кр}$.

В результате конкурирующих процессов, определяемых (1), может образоваться критический зародыш радиусом

$$r_{кр} = 2\sigma T_{кр} / (L \cdot \Delta T), \quad (2)$$

который способен к росту в жидкости, переохлажденной на величину ΔT .

Публикации последних лет показывают ограниченность традиционного подхода к теоретическому описанию кристаллизации [3–12]. Соотношения (1, 2) формализуют идеализированные процессы, но инкубационный период образования ЦК до радиуса $r_{кр}$ и последующий рост кристалла происходят на фоне многофакторных взаимообусловленных сопутствующих явлений. Поэтому положения (1, 2) весьма приблизительно проводят оценку возможных сценариев кристаллизации, уверенно их прогнозировать и уверенно ими управлять они не позволяют. Типичной проблемой при изучении стадии образования новой фазы являются вопросы об идентификации ЦК [3–6], так как условия кристаллизации неравновесны, переохлаждение ΔT является функцией времени, а такого параметра в классической термодинамике не существует [4]. Кроме того, дискуссионными являются вопросы, ответы на которые указывают на размер зародыша, при котором можно говорить о формировании поверхностной энергии σ , соответствующей справочным данным [5]. Анализируя трудности кинетической теории кристаллизации, В. И. Семенов четко разграничивает агрегатное состояния металлической системы температурой кристаллизации $T_{кр}$ [7]. Это разграничение не позволяет рассматривать инкубационный период

образования ЦК выше температуры $T_{Кр}$, хотя в работе [8], например, указывается на возможное наличие нанокристаллов в температурном интервале выше $T_{Кр}$, участие которых в механизмах кристаллизации существенное. Кроме того, В. И. Семенов отмечает, что в реальных процессах образование зародышей связано с микрозонами. В связи с отсутствием удовлетворительной модели жидкого состояния и структуры межфазной поверхности «расплав (макрозона) – критический зародыш (микрозона)», характер изменения свободной энергии ΔG по толщине межфазной границы не рассматривается. Самое важное замечание работы [7], по мнению авторов, заключается в том, что пока не существует теоретических подходов, адекватно объясняющих явление перехода «беспорядок-порядок». Значение энтропии ΔS всего лишь отражает степень упорядоченности частиц, но никак не связано с физическим процессом упорядочивания. В этом же аспекте остались не учтенными образования в упорядоченных зонах кластерного строения металлической жидкости, которые принято относить к «квазикристаллическим образованиям» [9]. Таким образом возникает вопрос: внутри такого образования может существовать как отдельная микрозона фаза кристалла, имеющая энергетически сформированную поверхность с межфазной поверхностной энергией? Заметим, что соотношения (1) не определяют границу применимости к величине r , когда можно использовать понятие σ , к тому же в (1) $\sigma \neq f(\Delta T)$. Кроме того, классические термодинамические представления (1, 2) не учитывают наличие свободных электронов в металлической системе [10], роль которых в формировании структуры за счет электронных переходов существенно может корректировать как представление об образовании ЦК, так и росте кристаллов. Тем более, если дрейф свободных электронов на уровне Ферми трансформируется электромагнитным полем в случае соответствующего внешнего воздействия.

Представленный таким образом даже поверхностный анализ показывает, что классические представления термодинамики, формализованные в виде (1, 2), не являются реалистической моделью процессов образования ЦК. Можно только признать, что они способствовали некоторому пониманию этого явления, хотя и не отражали относительно адекватную структуру процессов образования ЦК (в микрозоне) при их взаимодействии с расплавом (макрозоной).

В связи с этим актуальными на сегодня представляются задачи, цель которых – непротиворечиво объяснить лишь некоторые механизмы явлений кристаллизации металлических систем.

Цель работы – показать влияние на размер критического зародыша кристаллизации условий формирования его термодинамически устойчивой поверхности, дислокационной структуры объема и функциональных возможностей обработки расплава электрическим током.

Влияние кривизны поверхности разрыва на границе фаз на величину поверхностной энергии

Величину поверхностной энергии образующейся фазы для расчетов берут из справочных данных. Для вычислений можно использовать соотношение [1]:

$$\sigma_{T-ж} = \sigma_{ж} \left(\frac{\rho_T}{\rho_{ж}} \right)^{2/3} \frac{L}{n}, \quad (3)$$

где $\sigma_{T-ж}$ – поверхностная энергия границы раздела; $\sigma_{ж}$ – поверхностная энергия расплава на границе с собственным паром; L, n – удельные теплоты кристаллизации и испарения; $\rho_T, \rho_{ж}$ – плотности твердого и жидкого состояний, соответственно.

Важная вычислительная проблема величины $\sigma_{T-ж}$ состоит в учете размера и формы твердой фазы, влияющих на $\sigma_{T-ж}$ [5, 13]. С одной стороны, это может быть не идеальная сферическая поверхность [13], а с другой – как влияет величина радиуса кривизны поверхности на $\sigma_{T-ж}$ [5], при котором образуется термодинамически

устойчивая граница, охватываемая поверхностной энергией. Началом изучения этой проблемы можно считать заключение Гиббса [12] о том, что поверхностное натяжение и радиус кривизны границы раздела r изменяются в одном и том же направлении. Последующие работы Толмена, Русанова и других авторов позволили получить зависимости $\sigma(r)$, пригодные для анализа. В работе [5] подробно проанализированы такие разные подходы и показано на основе термодинамической теории возмущений, что величина нанометрических сферических капель расплавов алюминия и натрия соответствует табличным данным при радиусе капли $r_{\min} \approx 4 \delta$, где δ – так называемая толменовская длина, для алюминия ее порядок составляет $0,64 \text{ \AA}$ [5]. Таким образом, $r_{\min} \approx 2,56 \text{ \AA}$. Заметим, что для жидкого алюминия эта величина соответствует радиусу первой координационной сферы $r_1 \approx 2,56 \text{ \AA}$ с количеством атомов $N_1 \approx 11$ [14], то есть энергетически сформированная поверхность капли алюминия соответствует по параметрам первой координационной сфере. Казалось бы, что это физически минимально возможный размер ЦК. Но нас интересует минимальный радиус кристалла со сформированной устойчивой поверхностной энергией $\sigma_{T-ж}$, находящегося в собственном расплаве. Табличные данные показывают для алюминия, что $\sigma_{ж} = 905 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_{T-ж} = 93 \text{ мДж/м}^2$ [1]. Если по определению можно принять, что $\sigma_{ж} = f(1/r)$, то в этом случае минимальный радиус кристалла с энергетически сформированной поверхностью

$$r_{\min}^{\text{кр}} \approx \frac{\sigma_{ж}}{\sigma_{T-ж}} \cdot r_{\min} \approx 25 \text{ \AA}. \quad (4)$$

Именно такого порядка размер квазикристаллического образования в расплаве, который имеет термодинамически устойчивую поверхность, для алюминия может выступить зародышем, который при определенных термодинамических условиях достигнет критического размера $r_{\text{кр}}$. По данным работы [9] для алюминия радиус кластера $r_{\text{кл}} \approx 16 \text{ \AA}$ с числом атомов $N_{\text{кл}} \approx 950$, время жизни кластера $\tau_{\text{кл}} \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Эти параметры в работе [9] определены как параметры «кластерного порядка» по аналогии с параметрами дальнего и ближнего порядка. Учитывая то, что использовались приближенные оценки для определения $r_{\text{кл}}$ и $r_{\text{мин}}^{\text{кр}}$, можно предположить, что эти величины практически одинакового порядка. Но в модельных представлениях микронеоднородного строения металлической жидкости принято считать, что упорядоченная группировка (кластер) не идентифицируется как фаза в силу ее зыбкости и относительной кратковременности ее жизни ($\tau_{\text{кл}} \approx 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$). Вместе с тем, определенная вероятность того, что кластер может выступать в качестве зародыша кристалла при гомогенной кристаллизации существует. Ранее в работе [15] экспериментально показана возможность роста кристалла β -Si путем агрегации кластеров, которые имеют много общего с понятиями ассоциации и сольватации. Но группировки наиболее сильно взаимодействующих атомов существуют дольше ассоциаций сравнительно слабосвязанных частиц [16]. Конечно же, гетерогенная кристаллизация имеет свои преимущества в этом плане. Но и здесь есть свои проблемы, которые подробно анализировались и показывались многими исследователями [1]. Прежде всего, это смачиваемость подложки жидкостью и их структурное и размерное соответствие. Но, как показывают результаты исследований последних лет, отдавать приоритет какому-то из этих механизмов кристаллизации нельзя. Так, в работе [8] показано, что гомо- и гетерогенный механизмы кристаллизации не являются конкурирующими, при этом употребляется и термин «гомо-гетерогенный механизм». Кроме того, в этой же работе, используя более точный аналитический метод, чем оценки авторов, но без рассмотрения кластерного порядка, показано, что зародыши должны формироваться на образованиях с межфазной поверхностной энергией, которая позволяет им существовать в расплаве как коллоидной системе.

И. В. Гаврилин в работе [17] скорее тезисно анализирует роль кластеров в механизмах кристаллизации. Кстати, он же подчеркивает, что теоретические положения классической термодинамики, формализованные в виде (1, 2), остаются сугубо качественными, в частности, указывается на то, что формула (2) не содержит параметра скорости охлаждения сплава, а также подчеркивается, что переохлаждение ΔT имеет только лабораторное значение, так как нет методик его определения во время кристаллизации. При этом постулируется возможность образования ЦК при любом ΔT (даже при $T > T_{кр}$), что нельзя показать теорией. Если принять за основу положение о наличии кластерной коллоидной системы, можно утверждать, что любые рядом расположенные кластеры могут агрегатироваться под действием различных внешних воздействий. В более поздней работе [18] И. В. Гаврилин анализировал возможности модельного описания жидкого металла с позиций, использующих понятия не только кластеров, но и фуллеренов и фракталов. При этом он поддерживал позиции В. И. Архарова и И. А. Новохатского, утверждавших о наличии поверхности раздела кластера с разупорядоченной жидкостью, которая есть «мерцающей». Конкуренция этих образований в микронеоднородном строении расплава и определяет движущие силы кристаллизации.

Изменение свободной энергии Гиббса при образовании реальных зародышей в процессе кристаллизации расплава

В классических представлениях термодинамики изменение свободной энергии Гиббса ΔG при гомогенном зародышеобразовании выражается уравнением (1), которое определяет до образования $r_{кр}$ два конкурирующих процесса – формирование объема и поверхности зародыша. Но в момент появления зародыша уже формируется достаточно реальная структура с дислокациями, блоками, границами блоков и т. п. [19, 20], так как энергетически более выгодно прохождение кристаллизации по закону роста винтовых дислокаций. Дислокации повышают свободную энергию кристалла на величину, которую можно оценить как

$$E = \alpha G b^2, \quad (5)$$

где E – энергия дислокации; α принято определять в пределах от 0,5 до 1; G – модуль упругости; b – вектор Бюргерса.

Дислокации увеличивают неупорядоченность и, соответственно, энтропийный член TS , где T – температура, S – энтропия. Заметим, что дислокации не зависят от температуры [21–23]. В этом случае, следуя положениям работы [19], изменение свободной энергии Гиббса, в отличие от уравнения (1), можно представить в виде

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S - \Delta G_D, \quad (6)$$

где ΔG_V , ΔG_S , ΔG_D – изменение объемной, поверхностной и дислокационной составляющих свободной энергии соответственно.

Заметим, что в работе [19] представлены формулы, вытекающие из соотношения (6) с некоторыми неточностями, из которых сделаны, соответственно, некорректные выводы. Далее воспользуемся только идеей работы [19].

Величину ΔG_D можно отождествить с энергией образования дислокаций

$$\Delta G_D = W_e \cdot n_D \cdot l, \quad (7)$$

где W_e – энергия, приходящаяся на единицу длины l дислокации [21, 22]; l принимается равной линейному размеру зародыша; n_D – число дислокаций в зародыше.

Согласимся с положениями работы [19] о том, что в уравнении (6) дискуссионный вопрос о знаке ΔG_D решается в пользу минуса, так как $(n_2 - n_1) = \Delta n < 0$. Тогда (6) можно представить в виде:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \frac{L\Delta T}{T_{\text{Кр}}} + 4\pi r^2 \sigma - \Delta n W_e \cdot r, \quad (8)$$

и, в свою очередь, для определения $r_{\text{Кр}}$ запишем:

$$\frac{dG}{dr} = -4\pi r^2 \frac{L\Delta T}{T_{\text{Кр}}} + 8\pi r \sigma - \Delta n W_e = 0. \quad (9)$$

Для квадратного уравнения (9) корни определяются из формулы

$$r_{1:2} = \frac{r_0}{2} \pm \frac{r_0}{2} \sqrt{1 - \frac{\Delta n W_e L \Delta T}{4\pi \sigma^2 T_{\text{Кр}}}}, \quad (10)$$

где r_0 принято в виде $r_0 = \frac{2\sigma T}{L\Delta T}$, что соответствует значению $r_{\text{Кр}}$ по формуле (2).

Второй член под корнем обозначим для простоты через ξ , тогда:

$$r_{1:2} = \frac{r_0}{2} (1 \pm \sqrt{1 - \xi}). \quad (11)$$

Таким образом, уравнение (9) имеет два корня:

$$r_1 = \frac{r_0}{2} (1 + \sqrt{1 - \xi}), \quad (12)$$

$$r_2 = \frac{r_0}{2} (1 - \sqrt{1 - \xi}). \quad (13)$$

Эти выражения не имеют смысла при $\xi > 1$. Для определения величины ξ значения L , σ , $T_{\text{Кр}}$ имеются в справочной литературе. Величину W_e для алюминия оценим следующим образом. Энергия дислокации E для алюминия составляет величину 3,1 эВ [23]. Тогда, отнеся это значение к одному межатомному расстоянию, получим

$W_e = 1,7 \cdot 10^{-9}$ Дж. Если $\frac{W_e \cdot L}{4\pi \cdot \sigma^2 \cdot T_{\text{Кр}}} = 0,015$ 1/К, то $\xi = 0,015 \Delta n \cdot \Delta T$ [K⁻¹], тогда

$r_0 = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_{\text{Кр}}}{L \cdot \Delta T} = 18,7 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\Delta T}$; таким образом размеры $r_{1,2}$ определяются

соотношениями между двумя переменными: ΔT и Δn . Тогда, в отличие от классического случая, когда определяется лишь один вариант величины критического зародыша $r_0 = r_{\text{Кр}}$, в случае учета дислокационной составляющей структуры имеем два варианта (r_1 и r_2), определяемых по формулам (12) и (13). Предельный случай $\xi = 0$ соответствует классическим представлениям $r_1 = r_0$; $r_2 = 0$. Другой предельный случай $\xi = 1$ приводит к равенству $r_1 = r_2 = \frac{r_0}{2}$. Для всего этого

интервала изменения ξ зависимости (12) и (13) в безразмерном виде представлены графиками (рис. 1). Для примера на рис. 2 показаны два варианта зависимости

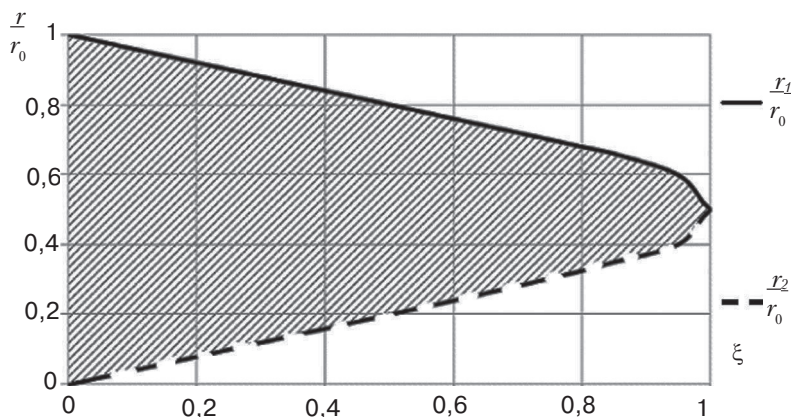


Рис. 1. Зависимости относительного радиуса центра кристаллизации критического размера от обобщенного параметра ξ

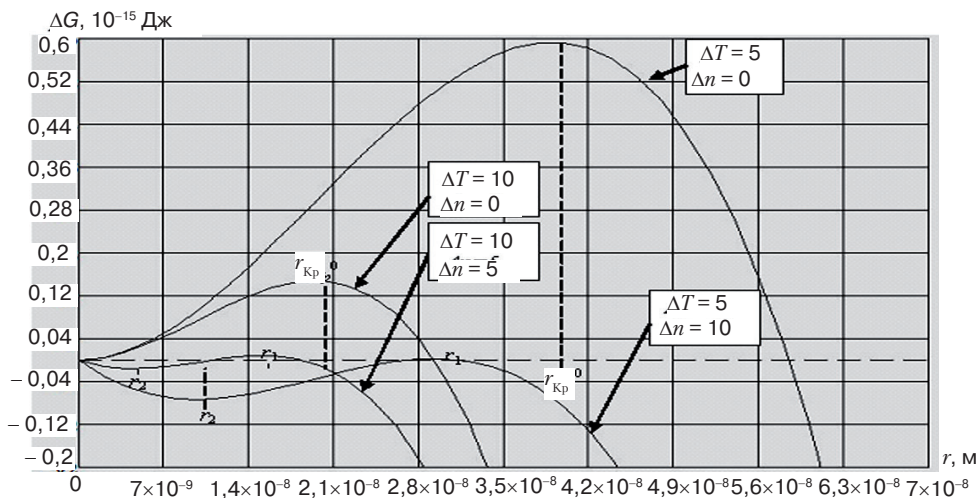


Рис. 2. Зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG , соответствующие радиусу растущего кристалла r при $\xi = 0,75$ в двух вариантах соотношения $\Delta T \cdot \Delta n$

$\Delta G = f(r)$ при $\xi = 0,75$ и разных значениях ΔT и Δn . По мнению авторов работы [19], зависимость, аналогичная (12), соответствует реальным значениям кристаллических зародышей, а зависимость, аналогичная (13), – размеру кластеров, потенциально способных вырасти до размера критического зародыша. В случае учета дислокационной структуры, по мнению авторов, имеем два отдельных варианта (12) и (13), между которыми, в зависимости от соотношения ΔT и Δn в ξ , расположена наиболее вероятная область образования критического зародыша (на рис. 1 это заштрихованная область). Заметим, что равновероятны условия появления r_1 и r_2 только при $\xi = 1$. В работе [19] величина Δn определена как $\Delta n = 20$. Очевидно, что это число не лишено физического обоснования, так как в случае роста зародыша до критического размера число дислокаций в квазикристаллической жидкости не должно значительно отличаться от числа дислокаций в кристалле критического зародыша. В таблицу сведены разные варианты соотношения $\Delta T \cdot \Delta n$ для ξ , которое изменяется от 0 до 1.

Как видно из таблицы, ΔT не превышает 13,3 К, хотя значения ΔT 6,7 и 3,3 К наиболее точно отвечают реальным величинам переохлаждения алюминиевых сплавов на экспериментальных кривых охлаждения. Таким образом, учет неидеальности

Зависимости переохлаждения от соотношений величин Δl и ξ

Δl	5						10						20					
ξ	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\Delta T, K$	0	2,7	5,3	8,0	10,7	13,3	0	1,4	2,7	4,0	5,3	6,7	0	0,7	1,4	2,0	2,7	3,3

структуры растущего кристалла при наличии дислокаций позволяет получить более реальные значения $r_{кп}$ ЦК, соответствующие реальным значениям на кривых охлаждения.

Учет энергетического влияния электрического поля при расчете термодинамического потенциала Гиббса

В случае наложения на расплав поля любой физической природы в процессе зарождения ЦК и роста кристаллов изменяются термодинамические потенциалы металлической системы, они должны корректироваться электрохимическими, акустическими, магнитохимическими потенциалами в уравнении (1), учитывающими изменение потенциальной энергии в металлическом расплаве за счет наложения поля. В объеме расплава потенциалы этих полей в разных направлениях, очевидно, будут иметь разные градиенты. Поэтому их влияние на суммарное значение ΔG в уравнении (1) скорее всего будет неодинаковым в разных направлениях на ЦК. Кроме того, вычислительные трудности возникают при учете знака в дополнительном химическом потенциале, который характеризуется вводимым в расплав полем.

Для примера рассмотрим в первом приближении в упрощенной постановке задачу, показывающую потенциальные возможности электрического поля изменять свободную энергию Гиббса. При воздействии на расплав электрического тока, без учета его теплового воздействия, в уравнение (6) добавится член, который описывает изменение энергии за счет прохождения тока через элемент расплава, в котором образуется зародыш.

Тогда

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S - \Delta G_D \pm \Delta A_e, \quad (14)$$

где ΔA_e – изменение энергии электромагнитного поля вследствие образования зародыша.

Знак перед ΔA_e определяется проводимостью образовавшегося зародыша (σ_3) и матрицы (σ_M) [26,28], как показано на рис. 3. Разработан ряд моделей для расчета ΔA_e в случае образования круглого зародыша [24–28]. Наиболее простой и удобной для оценок является подход, описанный в работах [25, 28], где ΔA_e при образовании круглого зародыша в кубической матрице определяется из выражения:

$$\Delta A_e = \Delta L \cdot I^2 / 2 = (\mu_0 \cdot \mu_r / 2 \cdot \pi) \cdot \eta \cdot l \cdot (\Delta V / V) \cdot I^2, \quad (15)$$

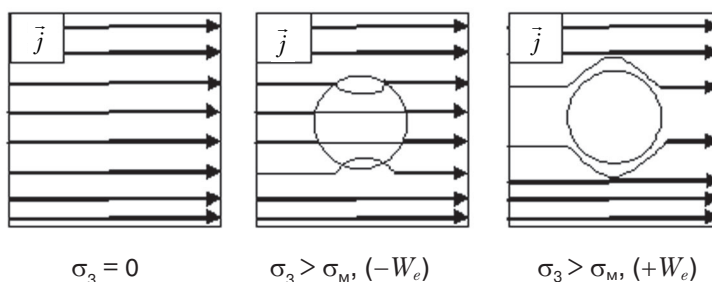


Рис. 3. Схематическое изображение прохождения электрического тока через область расплава с включением, которое имеет отличную от матрицы электропроводность

Кристаллизация и структурообразование сплавов

где l – размер матрицы в направлении электрического тока, м; ΔV – объем зародыша новой фазы, м³; V – объем матрицы, в которой появляется зародыш, м³ (для корректных расчетов $V \geq 10 \cdot V$); I – амплитудное значение силы тока, А; μ_0 – магнитная постоянная ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м); μ_r – относительная магнитная проницаемость (для алюминия ≈ 1); η – коэффициент, учитывающий соотношение проводимостей матрицы и зародыша; ΔL – изменение индуктивности, Гн.

Коэффициент η определяется соотношением [24–27]: $\eta = (\sigma_m - \sigma_s) / (\sigma_s + 2 \sigma_m)$.

Оценим и покажем характер изменения свободной энергии Гиббса, критического зародыша и кластера при пропускании электрического тока. Зададимся необходимыми данными для расчета: $\sigma_m = 4 \cdot 10^6$ См/м [29]; $\sigma_s = 9,3 \cdot 10^6$ См/м [29]; $I = 1$ А; $l = 40 \cdot 10^{-8}$ м.

Результаты расчетов представлены на рис. 4.

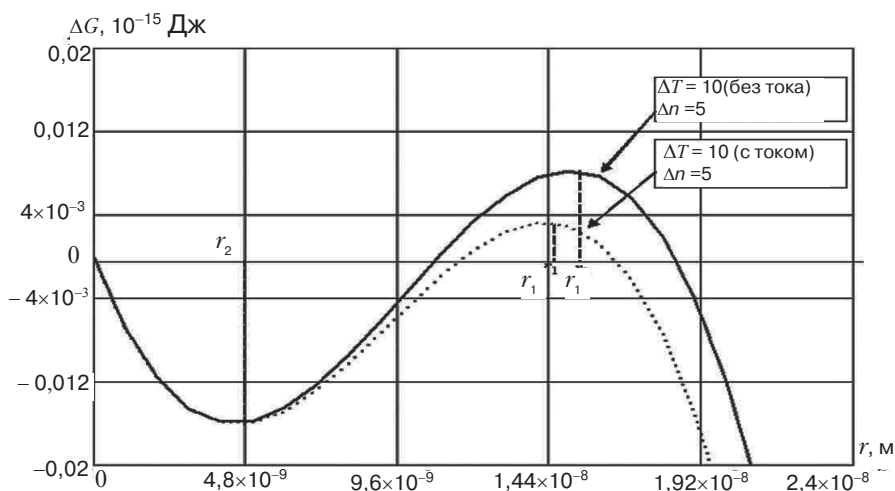


Рис.4. Характер изменения свободной энергии Гиббса, критического зародыша и кластера при пропускании электрического тока

Результаты, представленные на рис. 2 и 4, показывают, что учет дислокационной структуры растущего зародыша в модельных представлениях термодинамики приводит к уменьшению в разы величины $r_{кп}$. Такой же эффект может оказывать и дополнительная обработка током. При этом образование критического ЦК происходит при переохлаждении в единицы градусов. Естественно, что при переохлаждении размеры кластеров растут от $\approx 16 \div 25 \text{ \AA}$ до r_2 . Таким образом, увеличивается вероятность того, что такое квазикристаллическое образование может выступать ЦК.

Выводы

- Минимальным единичным элементом модельных представлений процессов в расплаве может выступать первая координационная сфера. Движущей силой кристаллизации являются конкурирующие процессы в кластерной системе расплава, параметры кластерного порядка которой обладают условиями сформированной термодинамически устойчивой поверхности ЦК. Критический радиус ЦК не может быть меньше $r_{кп}$. Термодинамически наиболее вероятным механизмом роста кристалла является агрегатирование кластеров.

- Учет дислокационной структуры кристалла позволяет получить значение ТДСК (ΔT), соответствующее реальным значениям на кривых охлаждения. При этом существенно корректируется величина $r_{кп}$ в сторону уменьшения.

- Функционально действие электрического тока на расплав способно дополнительно влиять на величину $r_{кп}$, изменяя количество центров кристаллизации расплава.



Список литературы

1. *Ефимов В. А.* Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976. – 552 с.
2. *Чернов Д. К.* и наука о металлах / Под ред. Н. Т. Гудцова. – Л., М.: Металлургиздат, 1950. – 564 с.
3. *Коновалов С. В.* Центры зарождения и преимущественные ориентировки мартенситных кристаллов / С. В. Коновалов, Т. Н. Яблонская, М. П. Кашченко. – ЖТФ, 1996. – Т. 66. – Вып. 11. – С. 177–181.
4. *Доний А. Н.* Критический радиус зародыша твердой фазы при гомогенной кристаллизации металлов / А. Н. Доний // Вісник СевНТУ: 36. наук. праць. – 2013. – Вип. 137. – С. 230–234.
5. *Самсонов В. М.* О размерной зависимости поверхностного натяжения микрочастиц металлургических расплавов / В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, Л. М. Щербаков // Расплавы. – 2002. – № 2. – С. 62–69.
6. *Самойлович Ю. А.* Расчеты роста скелетных дендритов при затвердевании сплавов с применением теории фракталов / Ю. А. Самойлович, В. И. Тимошпольский // Литье и металлургия. – 2008. – № 2 (46). – С. 113–118.
7. *Семенов В. И.* Трудности кинетической теории кристаллизации металлов и сплавов / В. И. Семенов // Металлургия машиностроения. – 2005. – № 1. – С. 16–21.
8. *Стеценко В. Ю.* Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов / В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2013. – №1 (69). – С. 48–54.
9. *Ладьянов В. И.* Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах / В. И. Ладьянов, И. А. Новохатский, С. В. Логунов // Металлы. – 1995. – № 2. – С. 13–22.
10. *Регель А. Р.* Физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
11. *Чичко А. Н.* О взаимосвязи электронных конфигураций компонентов двойных систем со скоростью роста кристаллов / А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич. – ФТТ, 1993. – Т. 35. – № 1. – С. 164–168.
12. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс – М., Л.: Гостехиздат, 1950. – С. 303–305.
13. *Витоль Э. Н.* Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э. Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С. 21–22.
14. *Арсентьев П. П.* Металлические расплавы и их свойства / П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
15. *Мазур А. В.* О кластерном механизме роста кристаллов кремния в микрогетерогенном расплаве Al-21,5Si / А. В. Мазур, В. И. Мазур // Теория и практика металлургии. – 2009. – № 2. – С. 95–98.
16. *Баум Б. А.* Металлические жидкости / Б. А. Баум – М.: Наука, 1979. – 120 с.
17. *Гаврилин И. В.* О конкурентной кристаллизации металлов и сплавов / И. В. Гаврилин // Литейное производство. – 1999. – № 6. – С. 8–9.
18. *Гаврилин И. В.* Кластеры-фуллерены-фракталы в жидких литейных сплавах / И. В. Гаврилин // Металлургия машиностроения. – 2004. – № 5. – С. 30–33.
19. *Кураксина О. В.* Анализ изменения свободной энергии Гиббса в процессе образования реальных зародышей при кристаллизации из переохлажденного расплава металла / О. В. Кураксина, В. Д. Александров // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18. – № 3. – С. 4–7.
20. *Крещановский Н. С.* Модифицирование стали / Н. С. Крещановский, М. Ф. Сидоренко. – М.: Металлургия, 1970. – 296 с.
21. *Новиков И. И.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И. И. Новиков, Ю. М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 256 с.
22. *Шульце Г.* Металлофизика / Г. Шульце. / Пер. с нем. А. К. Натансона; Под ред. Я. С. Уманского. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
23. *Уэрт Ч.* Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон / Пер. с англ. А. С. Пахомова, Б. Д. Сумма; Под ред. С. В. Тябликова. – М.: Мир, 1969. – 558 с.
24. *Rongshan Q.* Solidification under electropulsing / Q. Rongshan // International Journal of Cast Metal Research. – 2007. – Vol. 25, № 7. – pp. 92–98.

25. Dolinsky Yu. Melting dynamics in current-carrying conductors and its effect on electrodynamic characteristics / Yu. Dolinsky, T. Elperin // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78, № 4. – pp. 2253–2259.
26. Yaohua Zhu. Electropulsing-induced phase transformations in a Zn–Al-based alloy / Zhu Yaohua, To Sandy, Lee Wingbun, Liu Xingming, Jiang Yanbin, Tang Guoyi // J. Mater. Res. – 2009. – Vol. 24, № 8. – pp. 2661–2669.
27. Song Hui. Grain refinement by means of phase transformation and recrystallization induced by electropulsing / Hui Song, Zhong-jin Wang // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – № 21. – pp. 353–357.
28. Шибков А. А. Подавление прерывистой деформации Портевена Ле Шателье постоянным электрическим током в алюминий-магниево-цинковом сплаве АМг5 / А. А. Шибков, А. А. Денисов, М. А. Желтов, А. Е. Золотов, М. Ф. Гасанов, С. С. Кочегаров // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 2. – С. 228–236.
29. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. / В. Е. Зиновьев. – М.: Metallurgiya, 1989. – 264 с.



References

1. Yefimov, V. A. (1976) Razlivka i kristallizatsiya stali [Casting and crystallization of steel]. Moscow: Metallurgiya, 552 p. [in Russian].
2. Gudtsov, N. T. (1950) Chernov D. K. i nauka o metallakh [Chernov D. K and the science of metals]. L., Moscow: Metallurgizdat, 564 p. [in Russian].
3. Konovalov, S. V., Yablonskaya, T. N., Kashchenko, M. P. (1996) Tsentry zarozhdeniya i preimushchestvennyye orientirovki martensitnykh kristallov [The centers of nucleation and preferential orientations of martensitic crystals]. ZhTF, T. 66, Vol. 11, pp. 177–181. [in Russian].
4. Doniy, A. N. (2013) Kriticheskiy radius zarodysha tverdogo fazy pri gomogennoy kristallizatsii metallov [Critical radius of the solid phase nucleus in the homogeneous crystallization of metals]. Visnyk SevNTU: Zb. nauk. Prats, Vol. 137, pp. 230–234. [in Russian].
5. Samsonov, V. M., Bazulev, A. N., Shcherbakov, L. M. (2002) O razmernoy zavisimosti poverkhnostnogo natyazheniya mikrochastits metallicheskiykh rasplavov [On the dimensional dependence of the surface tension of microparticles of metallic melts]. Rasplavy, no. 2, pp. 62–69. [in Russian].
6. Samoylovich, Yu. A., Timoshpolskiy, V. I. (2008) Raschety rosta skeletnykh dendritov pri zatverdevanii splavov s primeneniem teorii fraktalov [Calculations of the growth of skeletal dendrites during the solidification of alloys using the theory of fractals]. Lite i metallurgiya, no. 2 (46), pp. 113–118. [in Russian].
7. Semenov, V. I. (2005) Trudnosti kineticheskoy teorii kristallizatsii metallov i splavov [Difficulties in the kinetic theory of the crystallization of metals and alloys]. Metallurgiya mashinostroeniya, no. 1, pp. 16–21. [in Russian].
8. Stetsenko, V. Yu. (2013) Mekhanizmy protsessa kristallizatsii metallov i splavov [Mechanisms of crystallization of metals and alloys]. Lite i metallurgiya, no. 1 (69), pp. 48–54. [in Russian].
9. Ladyanov, V. I., Novokhatskiy, I. A., Logunov, S. V. (1995) Otsenka vremeni zhizni klasterov v zhidkikh metallakh [Estimating the lifetime of clusters in liquid metals]. Metally, no. 2, pp. 13–22. [in Russian].
10. Regel, A. R., Glazov, V. M. (1980) Fizicheskie svoystva elektronnykh rasplavov [Physical properties of electron melts]. Moscow: Nauka, 296 p.
11. Chichko, A. N., Yurkevich, N. P. (1993) O vzaimosvyazi elektronnykh konfiguratsiy komponentov dvoynykh sistem so skorostyu rosta kristallov [On the relationship between the electronic configurations of the components of binary systems and the growth rate of crystals]. FTT, T. 35, no. 1, pp. 164–168. [in Russian].
12. Gibbs, Dzh. V. (1950) Termodinamicheskie raboty [Thermodynamic work]. Moscow, L.: Gostekhnizdat, pp. 303–305. [in Russian].
13. Vitol, E. N. (1992) Opredelenie zavisimosti poverkhnostnogo natyazheniya metallov ot krivizny poverkhnosti razdela faz [Determination of the dependence of the surface tension of metals on the curvature of the phase interface]. Kolloidnyy zhurnal, T. 54, no. 3, pp. 21–22. [in Russian].
14. Arsentev, P. P., Koledov, L. A. (1976) Metallicheskie rasplavy i ikh svoystva [Metallic melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya, 376 p. [in Russian].

15. Mazur, A. V. (2009) O klasterenom mekhanizme rosta kristallov kremniya v mikroheterogenom rasplave Al-21,5Si [On the cluster mechanism of growth of silicon crystals in the microheterogeneous melt Al-21,5Si]. Teoriya i praktika metallurgii, no. 2, pp. 95–98. [in Russian].
16. Baum, B. A. (1979) Metallicheskie zhidkosti [Metallic liquids]. Moscow: Nauka, 120 p. [in Russian].
17. Gavrilin, I. V. (1999) O konkurentnoy kristallizatsii metallov i splavov [On the competitive crystallization of metals and alloys]. Liteynoe proizvodstvo, no. 6, pp. 8–9. [in Russian].
18. Gavrilin, I. V. (2004) Klasteri-fullereny-fraktaly v zhidkikh liteynykh splavakh [Clusters-fullerenes-fractals in liquid cast alloys]. Metallurgiya mashinostroeniya, no. 5, pp. 30–33. [in Russian].
19. Kuraksina, O. V., Aleksandrov, V. D. (1996) Analiz izmeneniya svobodnoy energii Gibbsa v protsesse obrazovaniya realnykh zarodyshey pri kristallizatsii iz pereokhlazhdennogo rasplava metalla [An analysis of the change in the free Gibbs energy in the process of formation of real nuclei during crystallization from a supercooled metal melt]. Metallofizika i noveyshie tekhnologii, T. 18, no. 3, pp. 4–7. [in Russian].
20. Kreshchanovskiy, N. S., Sidorenko, M. F. (1970) Modifitsirovanie stali [Modification of steel]. Moscow: Metallurgiya, 296 p. [in Russian].
21. Novikov, I. I., Rozin, Yu. M. (1990) Kristallografiya i defekty kristallicheskoy reshetki [Crystallography and crystal lattice defects]. Moscow: Metallurgiya, 256 p. [in Russian].
22. Umanskiy, Ya. S. (1971) Metallofizika [Metallophysics]. Moscow: Mir, 503 p. [in Russian].
23. Tyablikov, S. V. (1969) Fizika tverdogo tela [Solid state physics]. Moscow: Mir, 558 p. [in Russian].
24. Rongshan, Q. (2007) Solidification under electropulsing. International Journal of Cast Metal Research, Vol. 25, no. 7, pp. 92–98. [in English].
25. Dolinsky, Yu., Elperin, T. (1995) Melting dynamics in current-carrying conductors and its effect on electrodynamic characteristics. J. Appl. Phys., Vol. 78, no. 4, pp. 2253–2259. [in English].
26. Yaohua, Zhu., Sandy, T., Wingbun, L., Xingming, L., Yanbin, J., Guoyi, T. (2009) Electropulsing-induced phase transformations in a Zn–Al-based alloy. J. Mater. Res., Vol. 24, no. 8, pp. 2661–2669. [in English].
27. Song Hui, Zhong-jin Wang (2011) Grain refinement by means of phase transformation and recrystallization induced by electropulsing. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, no. 21, pp. 353–357. [in English].
28. Shibkov, A. A., Denisov, A. A., Zheltov, M. A., Zolotov, A. Ye., Gasanov, M. F., Kochegarov, S. S. (2015) Podavlenie preryvistoy deformatsii Portevena Le Shatele postoyannym elektricheskim tokom v alyuminiy-magnievom splave AMg5 [Suppression of the discontinuous deformation of Porteven-Le Chatelier by a constant electric current in an aluminum-magnesium alloy AMg5]. Fizika tverdogo tela, T. 57, no. 2, pp. 228–236. [in Russian].
29. Zinovev, V. Ye. (1989) Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh: Sprav. izd. [Thermophysical properties of metals at high temperatures: Ref. ed.]. Moscow: Metallurgiya, 264 p. [in Russian].

Поступила 17.10.2017