

УДК 628:536.421.4:658.012

**А.Н. Доний, канд. техн. наук, доцент**

*Национальный технический Университет Украины «Киевский политехнический институт»,  
г. Киев, 01056, пр. Победы, 37, корп. №9.*

*E-mail: dosha@iff-kpi.kiev.ua*

## **КРИТИЧЕСКИЙ РАДИУС ЗАРОДЫША ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ**

*Сделан анализ обоснованности предпосылок, принимаемых при термодинамическом исследовании кристаллизации. Предложено формулу критического радиуса зародыша твердой фазы при гомогенной кристаллизации, которая получена на основании синергетического представления о клеточных автоматах. В вычислительном эксперименте с имитационной моделью кристаллизации на примере алюминия доказана адекватность предложенной формулы.*

**Ключевые слова:** кристаллизация, критический радиус зародыша твердой фазы, имитационное моделирование.

**Вступление.** Одним из путей повышения конкурентоспособности промышленности Украины является разработка современных технологий создания новых материалов. В таких технологиях часто применяется переход материала из одного состояния в другое. Во многих технологических операциях в машиностроительной отрасли таким процессом является кристаллизация металлов и металлических сплавов. В ее процессе формируется первичная структура материала, которая существенно влияет на формирование свойств, которые должен иметь конечный продукт. Процесс кристаллизации теоретически исследуется достаточно давно, но он, как правило, рассматривается с позиций равновесной термодинамики. Однако реальные технологические операции, в подавляющем большинстве, протекают при неравновесных условиях. Поэтому с теоретической и практической точки зрения важными являются теоретические исследования кристаллизации, которая происходит при неравновесных условиях. Очевидно, что они должны базироваться на современных подходах к описанию формирования структуры материалов.

**Цель работы** – анализ обоснованности предпосылок, принимаемых при термодинамическом исследовании кристаллизации, определение критического радиуса зародыша твердой фазы при гомогенной кристаллизации на основе синергетического представления о клеточных автоматах.

Процесс кристаллизации в классических работах М. Фольмера [1], Х. Билони [2], Б. Чалмерса [3] рассматривается с позиций равновесной термодинамики. Такой подход, в свое время, позволил установить основные закономерности комплекса физико-химических явлений, под которым понимается твердение металлов.

Кристаллизацию принято рассматривать как процесс, состоящий из двух стадий: образование центров кристаллизации и их роста. Причем образование центров кристаллизации может быть как гомогенным, так и гетерогенным. Проанализируем основные положения гомогенного образования зародышей в расплаве. Это явление рассматривают как образование мелких кристалликов, способных расти внутри их собственного расплава.

С учетом термодинамических закономерностей установить положение границы раздела S–L (твердое – жидкое) не просто. Хотя твердая фаза имеет меньшую свободную энергию, малые ее части не обязательно будут стабильны через свободную энергию, которая связана с границей раздела S–L. Поэтому, определяя изменение свободной энергии, соответствующего переходу жидкость – твердая фаза, учитывают не только удельной свободную энергию двух фаз, но и свободную энергию границы раздела. В подтверждение этого можно отметить, что атомы на поверхности очень маленького кристалла имеют большую энергию, чем поверхностные атомы большого кристалла. Таким образом, равновесная температура, при которой атомы присоединяются к поверхности раздела и оставляют ее с одной и той же скоростью, меньше для очень маленького кристалла, чем для крупного. Итак, твердая частица будет находиться в равновесии с жидкостью тогда, когда ее кривизна имеет определенный критический радиус. При большем переохлаждении большая энергия компенсирует свободную поверхностную энергию, поэтому критический радиус будет уменьшаться с увеличением переохлаждения. Считается, что при любой температуре в расплаве будут существовать кластеры, которые имеют характеристики твердой фазы и для которых характерно статистическое распределение по размерам [4, 5].

При любой температуре существуют зародыши максимального размера, способные к существованию. Этот максимальный размер увеличивается с уменьшением температуры. Гомогенное образование центров кристаллизации происходит, когда переохлаждение такое, что может существовать несколько зародышей с радиусом более критического радиуса [4, 5].

Изменение свободной энергии при образовании объема и поверхности зародыша сферической формы радиуса  $R$  описывают хорошо известным соотношением:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 L \frac{\Delta T}{T_k} + 4\pi R^2 \gamma_{S-L}, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса;  $R$  – радиус зародыша;  $L$  – скрытая удельная теплота кристаллизации;  $T_k$  – температура кристаллизации;  $\Delta T = T_k - T$  – переохлаждение;  $\gamma_{S-L}$  – свободная энергия поверхности раздела  $S - L$ . Критический радиус  $R_{кр}$  определяется из условия, которое определяет экстремальную точку зависимости (1):

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

и равняется:

$$R_{кр} = 2\gamma_{S-L} \frac{T_k}{L\Delta T}. \quad (3)$$

Нужно заметить, что соотношение (3) получено в предположении, что переохлаждение  $\Delta T$  является постоянным. В большинстве реальных технологических процессах, в которых используется кристаллизация, это условие не выполняется. Поэтому, для реальных условий, экстремальную точку нужно определять уже по равенству нулю градиента функции  $\Delta G = f(r, \Delta T(t))$ . Здесь переохлаждение  $\Delta T$  является функцией времени  $t$ , а такого параметра в классической термодинамике не существует.

Однако, подставляя оценочные значения  $\gamma_{S-L}$  и  $L$ , можно выразить критический радиус  $R_{кр}$  через атомный диаметр  $a$  [4]:

$$R_{кр} = 0.6 \frac{T_k}{\Delta T} a. \quad (4)$$

Используя выражение (4), можно определить как изменяется размер критического зародыша  $R_{кр}$ , например для чистого алюминия, при различных переохлаждениях (таблица 1). Видно, что для переохлаждения в 1 градус (т.е.  $\Delta T = 1$ ) зародыш  $R_{кр}$  состоит из 560 атомов. Обычно их может быть и больше. Но формула (4) дает оценку снизу (не менее). Для переохлаждения в 10 градусов зародыш критического размера состоит лишь из 56 атомных размеров  $a$ . Более того, при максимально возможном переохлаждении, который определяется как [2]:

$$\Delta T = 0,2 T_k, \quad (5)$$

размер критического зародыша вообще составляет всего три атома (легко рассчитать, подставляя (5) в (4)). Такой результат показывает, что строгость термодинамического подхода обеспечивается только при равновесных условиях, когда  $\Delta T \rightarrow 0$  (при этом  $R_{кр} \rightarrow \infty$ ).

То есть, в любом случае можно говорить, что по количеству атомов зародыш критического размера является микро образованием, потому что он имеет конечное значение элементов. Классическая физика и, в том числе, термодинамика "работают" с макрообъектами, размер которых может считаться бесконечно малым, но при этом они содержат бесконечное множество элементов [6]. Так в учебнике по термодинамике можно найти "... термодинамические системы состоят из громадного числа частиц  $N$  ( $N \approx 10^{23}$ ) ... " [7, с. 18]. Таким образом, надо признать, что, несмотря на определенные, привычные взгляды на процесс образования зародышей новой фазы, полного его понимания на сегодняшний день нет. Макро теория (классическая термодинамика) по формулам (1) или (3) дает расчеты объектов микро мира. В связи с этим, возникает закономерный вопрос: насколько обоснованным является применение методов классической термодинамики (термостатики) к объектам микромира, описание поведения которых основывается на понятиях и принципах квантовой механики.

Другой подход к определению и описанию механизма образования структур применяется в синергетике. Одним из основных объектов исследований в данной науке распределенные активные среды или однородные сети, которые построены из одинаковых элементов, локально взаимодействующих друг с другом.

Учитывая то, что по визуальной аналогии переохлажденный расплав можно рассматривать как активную среду бистабильного типа [8], применим к анализу изменения его состояния понятия и методики синергетики и определим критический размер зародыша новой фазы. В работе [9] показано, что цепочка связанных между собой бистабильных элементов (в приближении непрерывной среды) описывается уравнением в частных производных параболического типа:

Таблица 1 – Зависимость критического радиуса зародыша  $R_{кр}$  от величины переохлаждения (для чистого алюминия) з  $T_k = 933$  °К

| № | $\Delta T$ , град           | $\frac{T_k}{\Delta T}$ | Количество атомов в $R_{кр}$ , шт. |
|---|-----------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1 | 1                           | 933                    | 560                                |
| 2 | 10                          | 93                     | 56                                 |
| 3 | 20                          | 47                     | 28                                 |
| 4 | $\Delta T_{крит} = 0,2 T_k$ | -                      | 3                                  |

$$\frac{\partial U(r,t)}{\partial t} = a\Delta U(r,t) + F(r,t). \quad (6)$$

Но такое же уравнение лежит в основе многих математических моделей кристаллизации. Если коэффициент  $a$  является константой, то линейность этого уравнения определяется видом функции источника  $F(r, t)$ , которая является вторым слагаемым в правой части.

В работе [9] уравнение (6) записывают в полярных координатах и анализируют волну переключения в двумерной возбудимой среде, после чего получают выражение для скорости ее кругового фронта  $v(R)$  через скорость плоского фронта  $V_p$ :

$$v(R) = V_p - \frac{a}{R}, \quad (7)$$

где  $R$  – радиус кривизны кругового фронта волны переключения в полярных координатах.

Анализ выражения (6), проведенный в [9], показывает, что выпуклый фронт движется медленнее, чем плоский. Более того, области достаточно малых размеров не растут, а сокращаются. Критический размер области, при котором она не растет и не сокращается, равна:

$$R_{кр} = \frac{a}{V_p}. \quad (8)$$

Область с радиусом  $R = R_{кр}$  представляет собой критический зародыш новой фазы: если радиус области немного увеличить, она начинает расти, если же его слегка уменьшить, область сокращается и исчезает.

Однако, если в качестве функции  $U(r,t)$  применить температуру  $T(r,t)$ , то уравнение (6) становится хорошо известным уравнением теплопроводности. Коэффициент  $a$  приобретает смысл коэффициента температуропроводности. Скорость плоского фронта  $V_p$  очевидно зависит, в данном случае, от условий охлаждения, которые определяют скорость охлаждения системы  $V_{ох}$ . Их связь можно представить как некоторое условное соотношение:

$$V_{ох} = K_f \cdot V_p, \quad (9)$$

выражение (8) можно переписать следующим образом:

$$R_{кр} = \frac{a}{v} = K_f \frac{\lambda}{c\rho V_{ох}}, \quad (10)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $c$  – удельная теплоемкость;  $\rho$  – плотность;  $K_f$  – некоторый условный коэффициент.

Размерность коэффициента  $K_f$  является [град·м<sup>-1</sup>], которая определяется с помощью теории размерности, соответствует размерности градиента температур в системе.

В работах [10, 11] разработана имитационная модель кристаллизации металлов и сплавов, в основу которой положено сочетание математических методов моделирования и идеи вероятностного клеточного автомата. Такое сочетание позволяет избежать значительных математических трудностей и прогнозировать процесс формирования структуры металла при кристаллизации при различных условиях охлаждения, исследовать его как при гомогенном, так и при гетерогенном образовании зародышей. Эту имитационную модель формирования структуры металлов в процессе кристаллизации можно использовать для подтверждения адекватности выражения (10) путем установления соответствующей зависимости между  $R_{кр}$  и  $V_{ох}$  при гомогенной кристаллизации. Отметим, что в натурном эксперименте с реальным металлом сделать невозможно, учитывая наличие примесей.

В данной модели непосредственно определить критический размер зародыша твердой фазы невозможно. В ней предоставляется информация только о количестве центров кристаллизации при указанных условиях охлаждения. Тогда как минимальный размер твердой частицы в модели равен минимальному элементу клеточного автомата, который определяется геометрическими размерами системы, которая исследуется, и установленную величину массивов, которые задействованы при программировании алгоритма модели. Но можно предположить, что чем меньше  $R_{кр}$ , тем больше будет количество образованных частиц твердой фазы  $N$ . Тогда если формула (10) адекватна, то зависимость  $N = f(V_{ох})$  должна быть линейной.

Расчеты проводились при скоростях охлаждения 0,167; 0,333; 0,667; 1,667; 3,333; 5,000; 6,667 град·с<sup>-1</sup>. Учитывая то, что в имитационной модели задействован генератор случайных чисел и каждый результат моделирования имеет случайный характер, то для каждой скорости охлаждения расчеты выполнялись по 11 раз и определялось среднее арифметическое значение  $N$ . Затем рассчитывалось среднее значение количество образовавшихся кристаллов и средняя квадратическая ошибка среднего арифметического значения  $N$ . Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблиця 2 – Результати розрахунків кількості утворених центрів кристалізації алюмінію при різних швидкостях охолодження

| №         | Швидкість охолодження, град·с <sup>-1</sup> |             |             |              |              |              |              |
|-----------|---|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|           | 0,167                                       | 0,333       | 0,667       | 1,667        | 3,333        | 5,000        | 6,667        |
| 1         | 8   | 20          | 42          | 97           | 220          | 314          | 379          |
| 2         | 11  | 23          | 40          | 100          | 199          | 345          | 435          |
| 3         | 20  | 18          | 34          | 110          | 191          | 329          | 436          |
| 4         | 11  | 27          | 50          | 127          | 209          | 350          | 441          |
| 5         | 17  | 24          | 42          | 114          | 233          | 325          | 410          |
| 6         | 13  | 14          | 53          | 107          | 203          | 311          | 423          |
| 7         | 15  | 20          | 60          | 109          | 222          | 306          | 452          |
| 8         | 9   | 24          | 48          | 96           | 199          | 336          | 470          |
| 9         | 14  | 32          | 49          | 92           | 217          | 306          | 431          |
| 10        | 13  | 25          | 36          | 112          | 195          | 324          | 436          |
| 11        | 11  | 20          | 47          | 121          | 215          | 296          | 436          |
| $\bar{N}$ | <b>13±1</b>                                 | <b>22±2</b> | <b>46±3</b> | <b>108±4</b> | <b>209±4</b> | <b>322±6</b> | <b>432±7</b> |

На рисунку 1 представлена встановлена взаємозв'язь  $N$  і  $R_{кр}$ . Як видно з рисунка, вона оказалась лінійною і всі точки практично легли на пряму. Це підтверджується розрахунком коефіцієнта парної кореляції між  $N$  і  $R_{кр}$ , значення якого рівно  $r=0,999$  при пороговому значенні  $r_{теор}=0,667$  і довірчливій ймовірності 0,95. Таким образом, проведенные расчеты

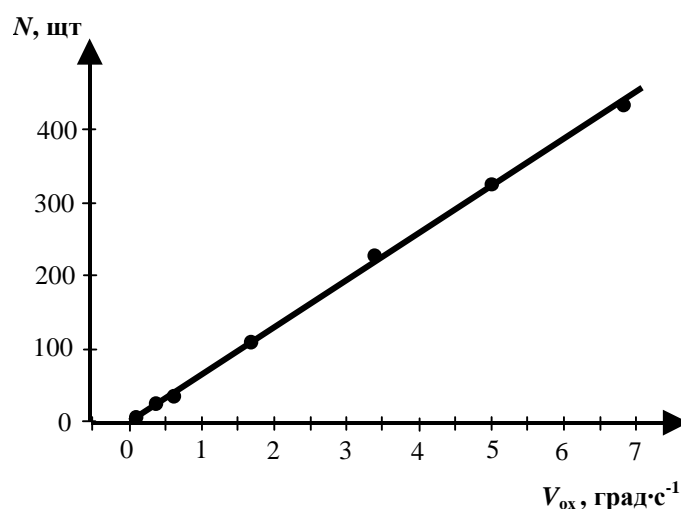


Рисунок 1 – Залежність кількості створених центрів кристалізації алюмінію від швидкості охолодження

підтверджують адекватність вираження (10).

**Висновки.** В результаті проведеного аналізу показана обмеженість традиційного термодинамічного походу к теоретичному описанню процесу кристалізації. Предложено формулу критичного радіуса зародка твердої фази при гомогенній кристалізації, которая получена на основании синергетического представления о клеточных автоматах. В данной формуле критический радиус зародка определяется через теплофизические характеристики металла: коэффициент теплопроводности, удельную теплоемкость, плотность, а также скорость охладения при кристаллизации. В вычислительном эксперименте с имитационной моделью кристаллизации доказана адекватность предложенной формулы.

#### Бібліографічний список використаної літератури

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
2. Билони Х. Затвердевание / Х. Билони // Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хазена. — М.: Металлургия, 1987. — Т. 2. — С. 178–276.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Металлургия, 1968. — 288 с.

4. Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава / Д.Е. Овсиенко. — Киев: Наукова думка, 1994. — 254 с.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. — М.: Наука, 1972. — 424 с.
6. Астахов А.В. Курс физики. I. Механика. Кинетическая теория материи / А.В. Астахов. — М.: Гл. редакция физ.-мат. лит-ры, 1977. — 384 с.
7. Базаров И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. — М.: Высшая школа, 1991. — 376 с.
8. Доній О.М. Імітаційна модель структуроутворення при кристалізації / О.М. Доній // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії: зб. наук. пр. — 2009. — № 1 (15). — С. 116–120.
9. Лоскутов А.Ю. Введение в синергетику / А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов. — М.: Наука, 1990. — 376 с.
10. Комп'ютерне моделювання структуроутворення при кристалізації металів та сплавів / О.М. Доній, А.А. Кулініч, О.М. Янов, О.О. Рябініна // Фізика і хімія твердого тіла. — 2003. — Т. 4. — № 3. — С. 585–588.
11. Доній О.М. Імітаційне моделювання гомогенної та гетерогенної кристалізації Al та сплаву Al-Si / О.М. Доній // Вісник НТУУ «КПІ» Сер. Машинобудування. — 2011. — № 61. — Том 2. — С. 72–78.

*Поступила в редакцію 7.05.2013 г.*

#### **Доній О.М. Критичний радіус зародка твердої фази при гомогенній кристалізації металів**

Зроблено теоретичний аналіз обґрунтованості передумов, прийнятих при термодинамічному дослідженні кристалізації. Запропоновано формулу критичного радіуса зародка твердої фази при гомогенній кристалізації, яка отримана на підставі синергетичного уявлення про клітинні автомати. У обчислювальному експерименті з імітаційною моделлю кристалізації на прикладі алюмінію доведена адекватність запропонованої формули.

**Ключові слова:** кристалізація, критичний радіус зародка твердої фази, імітаційне моделювання.

#### **Doniy A.N. The critical radius of the nucleus of the solid phase of homogenius metal crystallization**

The theoretical analysis of the validity of assumptions used in the thermodynamic studying of the crystallization was done. A formula for the critical radius of the embryo of solid phasing in homogeneous crystallization, which is obtained on the basis of the synergetic concept of cellular automata, is suggested. The adequacy of the proposed formula is proved by the computer simulation experiment with a crystallization model.

**Keywords:** crystallization, the critical radius of the nucleus of the solid phase, simulation.