

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ РАСПЛАВОВ
СИЛУМИНОВ**

С. С. Петров

Национальная металлургическая академия Украины

Основными физическими свойствами жидкости, которые собственно отличают ее от твердых, как правило, кристаллических тел, относятся количественные характеристики параметров переноса: их вязкость и диффузионная подвижность. Фундаментальные исследования в установлении физического смысла указанных величин с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплового движения проведены Я.И. Френкелем [1; 2]. В этих же работах, обоснована идея микронеоднородного строения расплавов, которую, основываясь на данные рентгенографического анализа, впервые «в несколько грубом представлении» высказал В. Стюарт [3].

Современная квазиполикристаллическая модель металлических расплавов предполагает присутствие в жидкости кластеров (мик로그руппировок с упорядоченным расположением атомов, близких к таковому в кристаллических телах) и разупорядоченной зоны (с более рыхлым расположением атомов). Упорядоченная структурная составляющая расплава характеризуется типом упаковки атомов, размером (r) и временем (τ), в течение которого она существует (временем жизни). Последние два параметра присущи и ее антиподу – разупорядоченной зоне. Собственно Френкелем, при рассмотрении плавления детально исследовался кинетический фактор, разупорядоченной зоны.

В работе [1] движение одной из частиц жидкости представлено как перескок шарика с радиусом a , к которому применено уравнение Стокса и Эйнштейна [4], что позволило определить выражение для вязкости расплава как:

$$\eta = A e^{\frac{E}{kT}}, \quad (1)$$

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a \delta^2}, \quad (2)$$

где E – энергия активации вязкого движения; k – постоянная Больцмана; T – температура; δ – величина перемещения частицы; линейный размер частицы (по Френкелю атом); τ_0 – период колебания атома (10^{-13} с).

При этом теоретическая оценка величины предэкспоненциального множителя A , осуществленная Я.И. Френкелем (при условии $a = \delta = 10^{-10}$ м) меньше экспериментального значения примерно в $10^2 - 10^3$ раз [1, с.182]. Еще большее несоответствие (10^4 раз) наблюдается и при оценке D_0 в аналогичном выражении для определения коэффициента диффузии [1, с.35]. Далее в работе [1] для формулы (2) учитывается линейное расширение тела, что приводит к увеличению A в e^γ раз при, и для «приведения теоретических

значений в согласии с экспериментальными», формальным образом, принимается коэффициент γ равным 5 для при рассмотрении вязкости и 7 при определении коэффициента диффузии.

Одной из задач настоящей работы является установление роли микрогруппировок в количественной оценке параметров переноса в расплаве. В качестве исходных предпосылок, определяющих концепцию подхода к рассмотрению роли кластеров, отметим следующие факты.

Так, величину A в экспериментах по определению кинематической вязкости непосредственно связывают с размером микрогруппировок [5; 6]. Для объяснения высокого значения D_0 в расплавах при меньшей, чем в твердом состоянии, средней величины перемещения атомов [7], рассматриваются сложные корпоративные движения сцепленных атомов, вращением группы атомов и т. д. [8]. С точки зрения концепции микронеоднородного строения расплавов такие перемещения осуществляются кластерами. Применение этой концепции было успешно использовано при исследовании седиментации силуминов в поле центробежных сил [9; 10], а также при описании массопереноса при формировании фаз в процессе затвердевания [11; 12].

Сопоставление кинетической энергии поступательного движения микрогруппировки и работы, которую она совершает против сил трения, позволило получить выражение, связывающее три взаимозависимых параметра расплава (размер микрогруппировок, время их существования и кинетическую вязкость) [13]:

$$\tau_{жс} = \frac{r^2}{k \cdot \nu} \quad (3)$$

где ν – кинематическая вязкость; k – коэффициент, характеризующий форму частицы (для сферической формы $k = 9$).

В этой формуле все параметры, кроме коэффициента, являются взаимосвязанными и представляют собой, уравнение состояния хаотического движения конвективной составляющей. Расчеты для алюминий–кремниевой системы согласно (3) показали, что среднее значение времени жизни микрогруппировки в зависимости от температуры для расплавов силуминов составляет 10^{-11} – 10^{-10} с (рис. 1). Для получения количественных характеристик была использована температурная зависимость $\nu(\tau)$ для расплава силумина [14], с учетом того обстоятельства, что для чистого алюминия значения вязкости меньше в 2 раза, чем у расплава силумина. Учитывая значительное увеличение дисперсии при определении наиболее вероятного размера микрогруппировок [15; 16] в предкристаллизационный период для отдельных кластеров эта величина может достигать 10^{-8} с [13]. Впрочем, последнее обстоятельство играет значительную роль в момент перехода из жидкого в твердое состояние, при образовании кристаллического зародыша критического размера.

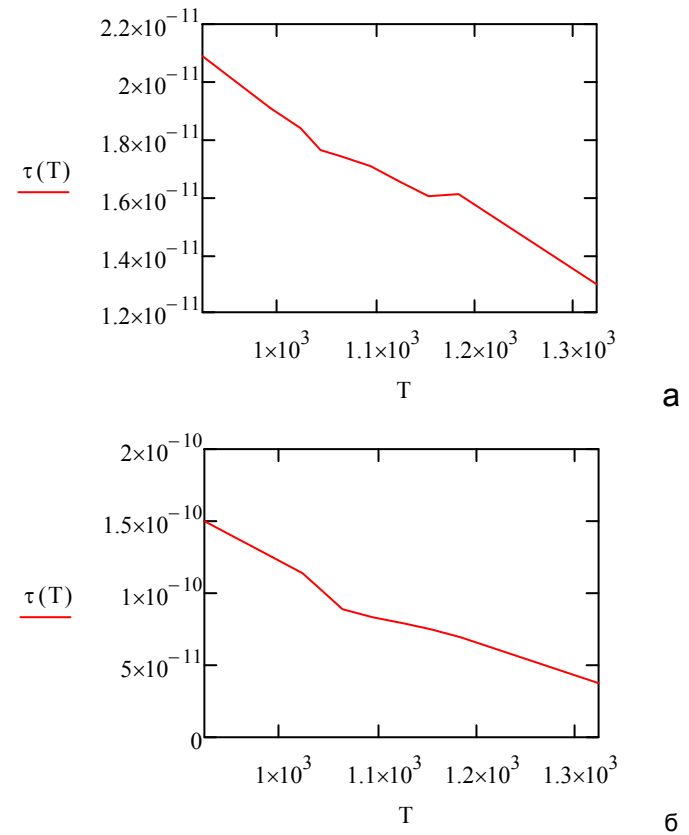


Рис. 1. Зависимость времени жизни микроагрегатов (τ , с) от температуры (T , К): а – эвтектический силумин 16,5 % Si; б – доэвтектический силумин 6,5%.

Значения $\tau_{ж}$ при определении их в соответствии с (3) могли бы быть выше еще по одной причине. Дело в том, что при составлении энергетического баланса (основы вывода уравнения (3)) не была учтена энергетическая составляющая «ориентационно-вращательного аккомпанемента», связанного с трансляционным движением [1, с. 282], которая отмечается для высокомолекулярных соединений [17] и, возможно, имеет место для кластеров. Однако это замечание может влиять на результат только в областях, близких к линии ликвидус, так как по утверждению [1] ориентационно-вращательный аккомпанемент имеет место практически лишь

для таких колебаний, частота которых меньше обратного времени релаксации ($10^{11}-10^{10} \text{ с}^{-1}$).

В целом, анализ результатов расчета согласно (3) позволяет заключить, что время существования микрогруппировки существенно зависит от их размера и, следовательно, от химического состава и температуры расплава. Механизм хаотического перемещения микрогруппировок можно представить как последовательные акты исчезновения ее в определенном месте пространства и появлением, через время $\tau_{ж}$ в другой точке пространства на расстоянии h . При этом в понятие «времени жизни микрогруппировки», можно вкладывать тот же смысл, что и в «среднее время оседлой жизни частиц», которое в свою очередь по заключению Я. И. Френкеля представляет собой не что иное, как «время релаксации» из максвелловской теории упругости [1, с.185].

Применение значений τ согласно (3) к формуле (2) приводит к тому, что предэкспоненциальный множитель (A) увеличивается в 10^2-10^3 раз, что соответствует результатам эксперимента. Следовательно, количественная адаптация экспериментальных результатов и кинетической теории жидкости возможно лишь при условии учета микронеоднородного строения расплавов.

В дополнение к времени жизни микрогруппировок рассмотрим еще некоторые кинетические характеристики расплава. Так, подстановка значения $\tau_{ж}$ из (3), вместо τ_0 в выражение (2), позволяет оценить скорость теплового хаотического перемещения микрогруппировок:

$$w_x = \sqrt{\frac{9kT}{\pi\rho r^3}}, \quad (4)$$

где ρ - плотность расплава.

Количественная оценка скорости перемещения микрогруппировок в системе Al-Si, согласно формуле (4) приводит к значениям равным 1-15 м/с (рис. 2). Таким образом, скорость коллективного движения групп атомов в расплаве на два-три порядка ниже, чем средняя скорость теплового движения атомов ($w_x = 10^3$ м/с) [1, с. 21]. Учитывая, что среднее время жизни микрогруппировки составляет величину порядка $10^{-11}-10^{-10}$ с, ее перемещение $\tau_{ж} \times w_x$ составит величину 1,5-2,5 Å (рис. 3). Сравнительный анализ величины h с кратчайшим межатомным расстоянием в расплаве (3-3,03 Å для заэвтектического силумина и 2,77-2,81 Å - доэвтектического [16, с.121] свидетельствует, что хаотические перемещения микрогруппировок в расплаве совершаются на расстояния меньше межатомных. Этот количественный результат соответствует мнению большинства авторов [8; 18].

Таким образом, формулы (3; 4) адекватно описывают кинетические параметры расплавов силуминов при температурах вблизи линии ликвидус и несколько выше. Экстраполируем действие полученных выражений в область более высоких температур. По общему мнению, увеличение температуры в область значительных перегревов над линией ликвидус приводит к

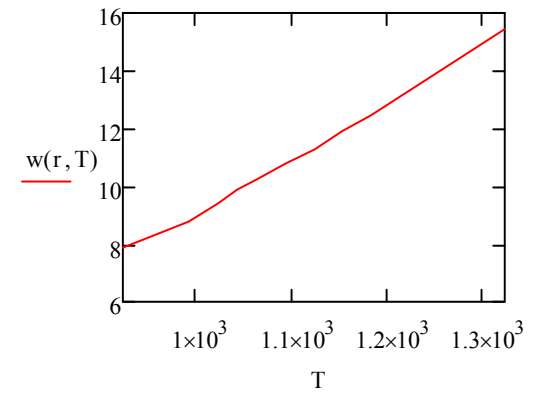
уменьшению размеров микрогруппировок, вплоть до атомных размеров, то есть к их хаотическому распределению.

Для оценки времени жизни микрогруппировки, а при переходе к атомарным размерам – времени их оседлой жизни имеет место недостаток экспериментальных значений, в частности величины вязкости при температуре перехода к хаотическому распределению. Для его восполнения воспользуемся формулой (1), в которой значение энергии активации вязкого течения примем равной 11400 Дж/моль [19]. В этом случае вязкость в зависимости от температуры и времени оседлой жизни приобретает значения, отображаемые на графике поверхностью (рис. 5). Согласно Я. И. Френкелю при высоких температурах время оседлой жизни атома приближается к значению 10^{-13} с. Ему соответствует минимальное значение ν равное $\nu(T = 1400 ; \tau = 10^{-13} \text{ с}) = 1,051 \times 10^{-8} \text{ м}^2 / \text{с}$.

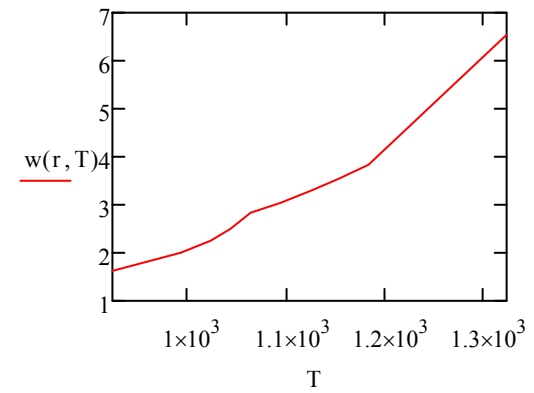
Учитывая этот результат, проанализированы зависимости, полученные согласно выражениям (3; 4), в пределах близких к атомным (ионным) радиусам (рис. 6). При этом «время жизни» частицы, радиусом 1 Å, соответствует величине $1,046 \times 10^{-13}$ с (см. рис. 6 а), скорость ее перемещения имеет тот же порядок $\sim 10^3$ м/с (см. рис. 6 б), что и в кинетической теории Я. И. Френкеля, а перемещение частицы находится в пределах межатомного расстояния (см. рис. 6 в).

Применимость формул (3; 4) как для микрогруппировок, так и для атомов дает возможность в перспективе в полном объеме описывать явления переноса в расплавах, одновременно учитывая совместный вклад и разупорядоченной зоны, и объемов, обладающих ближним порядком.

Вернемся к результату, о перемещении микрогруппировок на расстояния меньше межатомных. Согласно модели [18], диффузия в жидких металлах происходит путем медленного дрейфа атомов вместе с окружающими (входящими в состав микрогруппировок) соседями и путем перескоков его от одной упорядоченной группировки к другой. Однако, скорости хаотического перемещения микрогруппировок, представленные



а



б

Рис. 3. Зависимость скорости хаотического перемещения микрогруппировок (w , м/с) от температуры (T):
 а – заэвтектический силумин 16,5 % Si;
 б – доэвтектический силумин 6,5% Si.

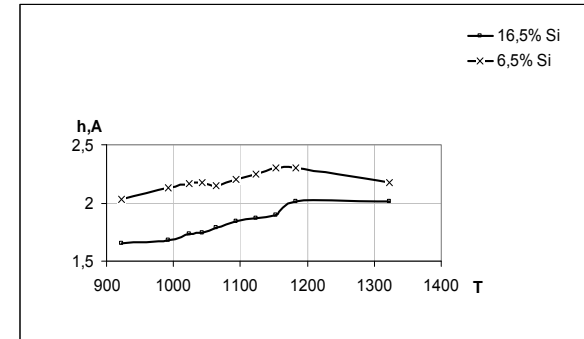


Рис. 4. Зависимость скорости хаотического перемещения микрогруппировок (h , Å) от температуры (T , K).

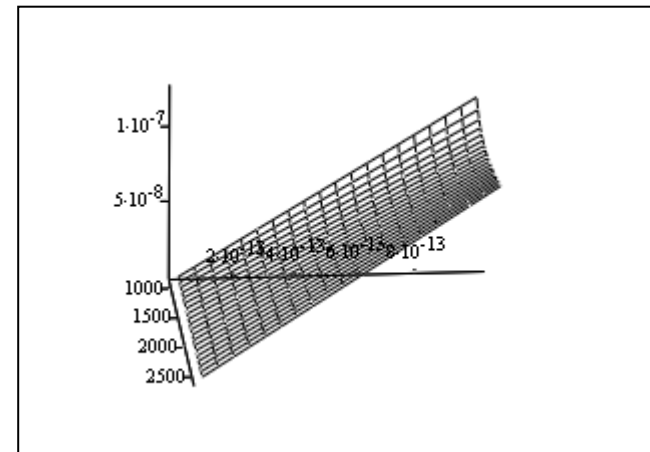
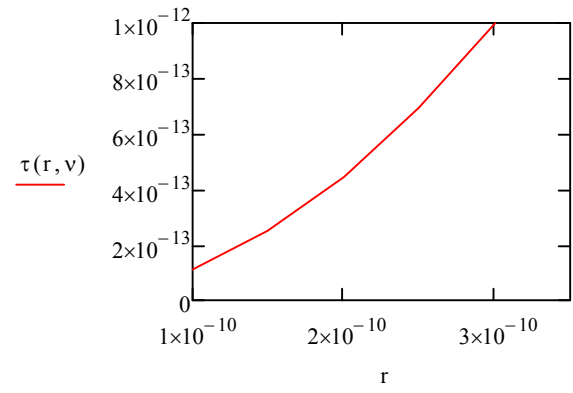
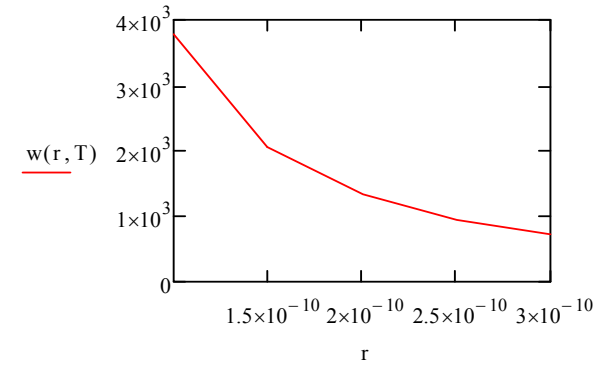


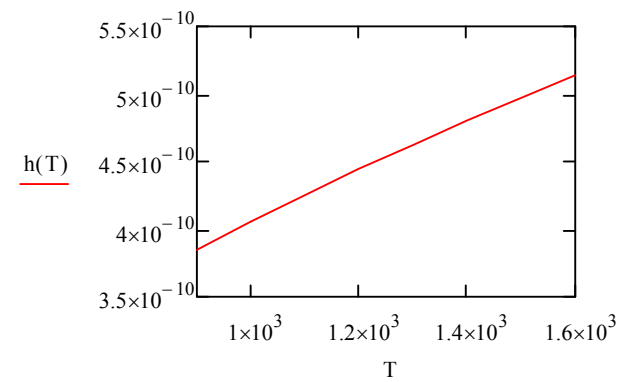
Рис. 5. Значения вязкости расплава согласно (1) в зависимости от температуры (K) и времени оседлой жизни атома (c).



а



б



в

Рис. 6. Кинетические характеристики частиц в расплаве: а – зависимость времени оседлой жизни (τ , с) от диаметра частицы (м); б – зависимость скорости (w , м/с) от диаметра частицы; величина перемещения частицы (м) в зависимости от температуры.

В то же время «медленные» перемещения экспериментально наблюдаются. Так анализ результатов седиментации расплавов в поле центробежных сил [9; 10] приводит к скоростям направленного перемещения микрогруппировок порядка $\sim 10^{-5}$ м/с. Расстояния, на которые они при этом переносятся, находятся в пределах $10^{-13} - 10^{-16}$ м, и вообще теряют какой-либо физический смысл. Объяснить полученную картину можно двумя взаимоисключающими механизмами. В одном случае можно предположить, что дрейфовая направленная скорость перемещения микрогруппировок носит относительный характер и является статистическим результатом преимущественных хаотических «быстрых» перемещений кластеров. В другом случае реальные «длинные» и «быстрые» перемещения размываются хаотическим движением как отдельных атомов, так и их групп. Второй вариант по ряду причин является более предпочтительным. В любом случае, значения относительных скоростей перемещения микрогруппировок имеют реальный физический смысл, так как их значения получены из анализа решения феноменологического уравнения диффузии в подвижной среде, которое не предполагает конкретного механизма осуществления массопереноса.

Таким образом, в результате использования экспериментальных данных и физико-математической модели массопереноса при формировании первичных кристаллов кремния получена дополнительная экспериментально-модельная характеристика – это скорость перемещения концентрации вещества, формирующего фазу (W_x) [11; 12]. Эта величина связана с перемещением среды во внутренней области рассматриваемого пространства. При этом количественная характеристика W_x может быть приписана каждой отдельно взятой микрогруппировке. Такой подход неоднократно использовался при рассмотрении движения коллоидных частиц, чаще всего для решения стационарных задач при установившемся динамическом равновесии [4].

Как уже говорилось, уподобление перемещения микрогруппировок движению коллоидных частиц использовалось в работах, связанных с оценкой их размеров по результатам седиментационного анализа, результатом которого явилось удовлетворительное описание экспериментальных данных [9; 10].

Следовательно, применительно к результатам решения задачи массопереноса [11; 12] при затвердевании можно утверждать, что при формировании фазы микрогруппировка за время своей жизни осуществляет незначительное перемещение в направлении межфазной границы. При этом диффузия отдельных атомов не противостоит конвективному переносу, а совпадает с ним. Исходя из данных, о хаотическом движении микрогруппировок (см. рис. 4), такое перемещение осуществляется на величину, не превышающую межатомное расстояние, а тем более размер микрогруппировки. То есть массоперенос, осуществляемый микрогруппировкой (с радиусом r и массой m) за время ее жизни ($\tau_{ж}$) можно представить схематично следующим образом (рис. 7). На рисунке затемненная часть сферы соответствует области перемещенной концентрации

(dm) за время $\tau_{ж} = d\tau$. Любое перемещение массы можно представить в виде выражения:

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{d\tau} = CW, \quad (5)$$

где S – площадь поверхности сферы; C – концентрация кремния в микрогруппировке; W – скорость перемещения микрогруппировки.

Это же перемещение в соответствии с выражением Эйнштейна–Смолуховского можно представить в виде [4]:

$$\Delta = \sqrt{\frac{kT\tau_{ж}}{3\pi\eta r}}, \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана; η – динамическая вязкость; T – температура; Δ – среднее перемещение концентрации вещества, вызванное движением частицы.

Рассмотрение выражений (5; 6) приводит к системе уравнений:

$$\begin{cases} r = nW_x \tau \\ \frac{kT}{W_x^2 \tau_{ж}} = 2\pi\eta \end{cases}. \quad (7)$$

Ее решение позволяет определить радиус микрогруппировки и время ее жизни:

$$r = \sqrt{\frac{nkT}{2\pi\eta W_x}}; \quad \tau_{ж} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\eta W_x^3}}, \quad (8)$$

где $n = \frac{\frac{1}{3} + z}{1 - 2z}$; z – концентрация кремния в микрогруппировке.

Результаты расчетов согласно (3; 8) представлены в таблице 1. Они в количественном выражении для различных скоростей охлаждения полностью подтверждают все выводы о кинетике зарождения кристаллического зародыша, рассмотренные в [13]. В этой связи, вновь полученные результаты, стимулируют дальнейшее проведение детального количественного анализа с целью установления закономерностей образования зародышей при затвердевании и модифицировании микрогетерогенных расплавов. Отдельной оценки в свете полученных результатов требуют также вопросы роли микрогруппировок в явлениях диффузии и самодиффузии.

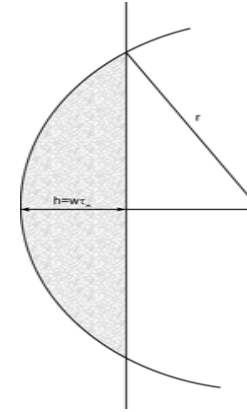


Рис. 7. Схема, поясняющая применение формулы (5) к массопереносу движущейся микрогруппировки.

Таблица 1
Кинетические параметры расплава Al-16,5% Si

Жидкое состояние	$V_{\text{охл}}$, К/мин		
	3600	40	10
$\tau_{\text{ж}} \sim 10^{-10} - 10^{-12}$	$\tau_{\text{ж}} \sim 10^{-5}$	$\tau_{\text{ж}} \sim 10^{-2}$	$\tau_{\text{ж}} \sim 10$
$r \sim 0,5 \cdot 10^{-8}$	$r \sim 3 \cdot 10^{-8}$	$r \sim 2 \cdot 10^{-7}$	$r \sim 2 \cdot 10^{-6}$

ВЫВОДЫ

Определены кинетические параметры двухструктурных расплавов (время существования микрогруппировок, их размер, скорость и величина перемещения) в жидком и жидко-твердом состояниях. Проанализированы их температурные зависимости.

Разработан алгоритм количественного описания вязкости расплавов с позиций их микронеоднородного строения. Полученные выражения адекватно описывают как зоны с хаотическим распределением атомов, так и микрообласти, которым присущ ближний порядок.

Литература

1. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. – М. : Издательство АН СССР. – 1945. – 424 с.
2. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. – Л. : Наука. – 1972. – 424 с.
3. W/G/ Stewart. Phys. Rev., 31, 1. – 1929. – P. 174.
4. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М. : Химия. – 1976. – 512 с.

5. Шмакова К. Ю., Цепелев В. С. Баум Б. А. Определение температуры гомогенизации многокомпонентного металлического расплава методом изучения его вязкости // Физические свойства металлов и сплавов, УГТУ–УПИ. Екатеринбург, 1999. – С. 115–119.
6. А. Л. Бельтюков, С. Г. Меншикова, В. И. Ладьянов, В. В. Маслов Вязкость сплава $Al_{86}Ni_8La_6$ / Вестник Удмуртского университета// Екатеринбург, 2005, № 4, с. 135–140.
7. Hill T. L. Statistical mechanics. New York (Mc Graw-Hill), 1956.
8. Д. Р. Вилсон. Структура жидких металлов и сплавов. – М. : Металлургия. – 1972, 247 с.
9. Моделирование седиментационной диффузии в алюминиевых расплавах / Ю. Н. Таран, А. А. Офенгенден, С. С. Петров, А. Г. Пригунова // ДАН СССР. – 1989. – Т. 304. – С.393–396.
10. Методы расчёта размеров микрогруппировок в расплаве по результатам седиментационного анализа / А. Г. Пригунова, Ю. Н. Таран, С. С. Петров, А. А. Офенгенден // Расплавы. – 1991. – № 5. – С. 3–8.
11. Петров С. С. Новые представления о массопереносе при формировании кристаллов кремния. Науковий та інформаційний журнал «МіТОМ». – 2003. – №№ 1-2, с. 14–24.
12. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів/ Петров С. С., Пригунова А. Г., Ключник Д. М.// Металознавство та обробка металів. – К. – 2007. – № 1. – С. 12.
13. Петров С. С., Пригунова А. Г. К вопросу о формировании зародыша фазы при кристаллизации двухструктурных расплавов кремния. Науковий та інформаційний журнал «МіТОМ». – 2006. – № 4, с. 43–52.
14. Пригунова А. Г. Теория и технологии получения высококачественных силуминов физико-химическими воздействиями на расплав: Дис... д. т. н.: 05.16.01. – Днепропетровск, 1999. – 229 с.
15. Таран Ю. Н., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. – М. : Металлургия. – 1978. – 312 с.
16. Пригунова А. Г. Исследование структуры расплава в системе алюминий–кремний: Дис... канд.техн.наук.: 05.16.01. – Днепропетровск, 1980. – 229 с.
17. Вращательное броуновское движение К. А. Валиев, Е. Н. Иванов /Успехи физических наук. – М. – Т. 109, вып.1, 1973. – С.31–64.
18. Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М. : Наука. – 1980. – 189 с.
19. Самодиффузия жидких металлов в магнитном поле И. И. Усатюк / Odessa State Polytechnic University www.library.ospu.odessa.ua/online/periodic/opu_98_1/3_9.htm.