

ОБЩАЯ И ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 669–154.001.157

МОДЕЛЬ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

В.В. Копцев

e-mail: mgtu@magtu.ru

Магнитогорский государственный технический университет им. Н.Г. Носова

Статья поступила 16 декабря 2004 г.

Представление о кластерах, как о микрообъемах жидкости с упорядоченной кристаллоподобной упаковкой атомов последовательно развивается во многих работах (например, [1 — 4]). В частности, в работе [2] делается предположение, что жидкость с кластерами должна кристаллизоваться как система с очень большим количеством готовых зародышей кристаллизации.

По аналогии с идеальным газом, в котором допускается существование частиц с малыми энергиями, в расплаве можно допустить существование «вымороженных» микрообъемов, у которых температура значительно ниже температуры плавления и не превосходит температуры Дебая. Для таких участков возможно существование Бозе–конденсации [5]. В этом случае тепловая энергия kT соизмерима с энергетической разницей основного и возбужденного уровней.

Между явлениями различной физической природы легко проглядывается аналогия. Так запись одномерного уравнения теплопроводности тождественна записи второго закона диффузии Фика. При этом в уравнении теплопроводности движущей силой является градиент температуры, а коэффициентом пропорциональности — коэффициент температуропроводности; в законе Фика — градиент концентрации и коэффициент диффузии, соответственно. Уравнение конвективного теплопереноса имеет соответствующий аналог — уравнение массопереноса. В этих уравнениях коэффициент конвективного теплообмена аналогичен коэффициенту массопереноса, а градиенту температур соответствует градиент концентраций на границе раздела фаз.

Естественно предположить, что закону Стефана–Больцмана в области теплообмена излучением:

$$q = c_0 \varepsilon \left(\frac{T_c}{100} \right)^4, \quad (1)$$

при котором перенос энергии осуществляется фотонами, соответствует аналогичное уравнение для массопереноса в предположении, что перенос энергии, необходимой для активации диффундирующих атомов, осуществляют фононы — волны коллективного теплового движения атомов:

$$\dot{m} = a (\text{grad } C)^b \quad (2a)$$

или

$$\dot{m} = k_a \varepsilon_a (C_{\text{пр}}^p - C_{\text{расп}}^p), \quad (26)$$

где a , b — коэффициенты, учитывающие свойства среды с точки зрения ее проницаемости для фононов при формировании кластеров; $\text{grad } C$ — градиент концентраций; k_a — аналог константы Больцмана; ε_a — степень «черноты» среды для фононов, аналог степени черноты ε

системы теплообмена излучением; $C_{\text{пр}}$ — концентрация примеси в кластере; $C_{\text{расп}}$ — равновесная концентрация примеси в расплаве; p — показатель степени (в законе Стефана–Больцмана p равен 4).

Фононы возбуждаются при тепловом движении атомов решётки, упруго связанных друг с другом химическим взаимодействием. Но есть и другой источник возбуждения — это атомы, совершающие перескок и деформирующие решётку в перевальном положении. Релаксация искажений, оставшихся после перескока, также происходит путем рождения коротковолновых фононов, воздействующих далее на остальные атомы. В обычных условиях при температурах выше Θ_D возбуждаются фононы всех допустимых частот вплоть до дебаевской. Однако в температурном интервале фазовых переходов обычно проявляется структурная неустойчивость решёток, вследствие чего в основном возбуждаются низкочастотные фононы, для которых волновой вектор направлен вдоль траектории уменьшения потенциала. Тем самым резко снижается энергия перевального состояния при диффузии, а воздействие фононов приводит к почти коллективным диффузионным переходам типа диффузии в поле напряжения. Можно предположить, что в отличие от закона Стефана–Больцмана, который справедлив для всех длин волн и, соответственно, для всех температур, предлагаемое уравнение (2) должно работать только при определенных температурах, в частности, при температурах, соответствующих фазовым переходам. С этих позиций расплав рассматривается как неоднородная система микрообъемов, различающихся прежде всего уровнями потенциальной энергии. Кластеры представляют собой участки с минимальной энергией. Они как бы являются островками кристалла. Между кластерами расположена диффузионная зона, где непрерывно генерируются фононы и протекает массообмен, то есть кластеры как бы обмениваются фононами с расплавом, сосредоточенным в диффузионной зоне.

Предлагаемый эффект взаимодействия между кластерами с помощью волн тепловых колебаний может наблюдаться на расстояниях, которые по порядку величины составляют 10^3 – 10^4 атомных диаметров [1], т. е. охватывает область в 10^3 атомов, что хорошо согласуется с размерами кластеров.

Уравнения (2а, б) могут быть использовано для описания «собственного» взаимодействия, ответственного за кристаллизацию и затвердевание. Опираясь на это уравнение, можно объяснить многие явления при кристаллизации расплавов: громадную скорость перестройки ближнего порядка с образованием дальнего порядка, формирование двухфазной зоны, расхождение в оценках количества выделяющейся теплоты кристаллизации и т. п. В частности, громадную скорость перестройки ближнего порядка с образованием дальнего порядка при кристаллизации можно объяснить тем, что в соответствии с предложенной зависимостью (2) происходит процесс лавинообразного формирования кластеров, а также их присоединения к кластерно-шероховатой поверхности твердой фазы (как это представляется при описании механизма затвердевания в работе [6]).

В соответствии с этими представлениями особенности формирования поверхности кластеров должны, по-видимому, подчиняться закономерностям роста зародышей при присоединении к ним атомов из окружающей жидкой фазы. Структура поверхности кластера (степень шероховатости) должна зависеть от особенностей атомно–кристаллического строения компонентов расплава.

Возможная схема присоединения кластера примеси к основному компоненту приведена на рис. 1. Очевидно, имеются ограничения, определяющие устойчивость такого образования. Энергия межфазового взаимодействия должна зависеть от величины поверхности контакта, степени ее атомной шероховатости, изоморфизма решеток материалов контактирующих поверхностей, фактора соответствия атомных размеров.

Суммарная вероятность присоединения частицы к твердой фазе [6] определяется коэффициентом аккомодации $A_{S, L}$, характеризующим вероятность перехода атома в другую фазу:

$$A_{S, L} = \exp\left(\frac{Q_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}}\right), \quad (3)$$

где $Q_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} = S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления, а также направлением и скоростью движения кластера.

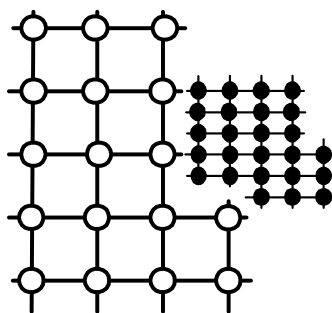


Рис. 1. Возможная схема присоединения кластеров к кластерно-шероховатой поверхности твердой фазы

Вероятность присоединения к поверхности твердой фазы для кластера, как и для отдельного атома, очевидно, будет определяться также условиями кристаллизации. В частности характер кристаллизации металла в криволинейной установке непрерывной разливки будет определяться кроме всего прочего и углом, под которым располагается рассматриваемое сечение кристаллизации. При этом кристаллизация на различном расстоянии от оси кристаллизующегося слитка ($R_{вн}$ и $R_{нар}$) в лунке, длина которой достигает десятков метров (рис. 2), естественно, будет происходить по-разному. Образование и присоединение кластеров к твердой поверхности будут также различаться.

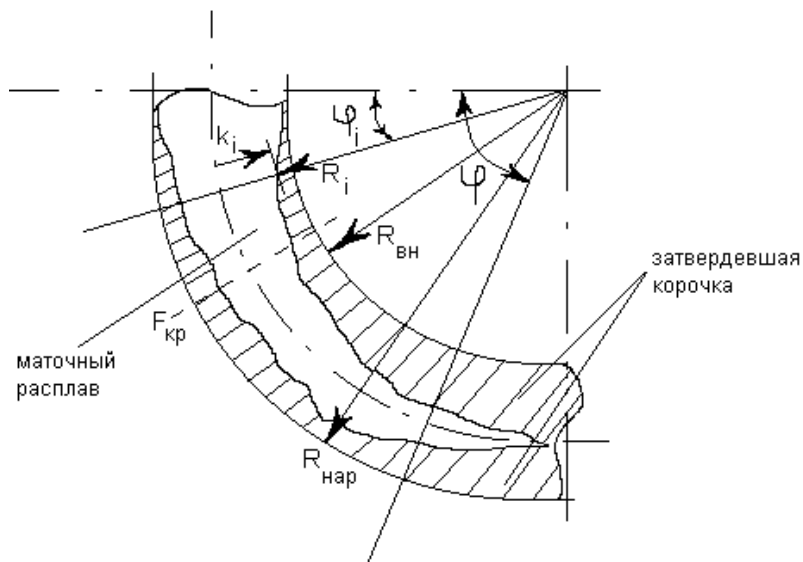


Рис. 2. Схема лунки кристаллизации

До некоторого критического сечения $F_{кр}$, в котором кинетическим влиянием струи расплава можно пренебречь, необходимо учитывать влияние на кристаллизацию сил, участвующих в процессе: сил гравитации и импульса движения струи. Движущая сила кристаллизации — градиент температур — направлен по нормали к торцу рассматриваемого сечения, но каждый раз под собственным углом φ (рис. 2), изменяющимся от 90° в начале кристаллизатора до 0° при выходе на горизонтальный рольганг. То есть в каждом рассматриваемом сечении создаются различные условия кристаллизации, так или иначе влияющие на закономерности выделения в твердую фазу основного компонента и примесей.

Заключение

Таким образом, появляется возможность увязать распределение элементов по толщине слитка с изменениями условий кристаллизации (с величиной угла φ , который, в принципе, однозначно определяет и температуру), а также учесть влияние импульса струи. Кроме того, необходимо увязать координату расположения примеси — радиус R_i (соответствующий расположению

примеси на расстоянии k_i от оси слитка) — с текущим углом φ_i . Расположение критического сечения определяет момент начала образования пористости, а также выделения крупных неметаллических включений на оси слитка.

Список литературы

1. Павлов В.В. Эффекты, вызывающие затвердевание жидкости // Расплавы, 2000. №5, сентябрь-октябрь. С. 35—59.
2. Павлов В.В. Затвердевание и его молекулярная модель. М.: Наука, 1985. С. 200.
3. Есин О.А, Гельд И.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1966. Т. 1. 284 с.
4. Явойский В.И., Вишкарёв А.Ф., Хохлов С.Ф. и др. Проблемы стального слитка // Тр. V Конференции по слитку. М.: Metallurgia, 1974. С. 33—43.
5. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
6. Дуб В.А. Физико-химические основы и управление процессами формирования первичной структуры и комплексом служебных свойств низколегированных сталей: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук. М., 2000. 47 с.