

Лекция № 3

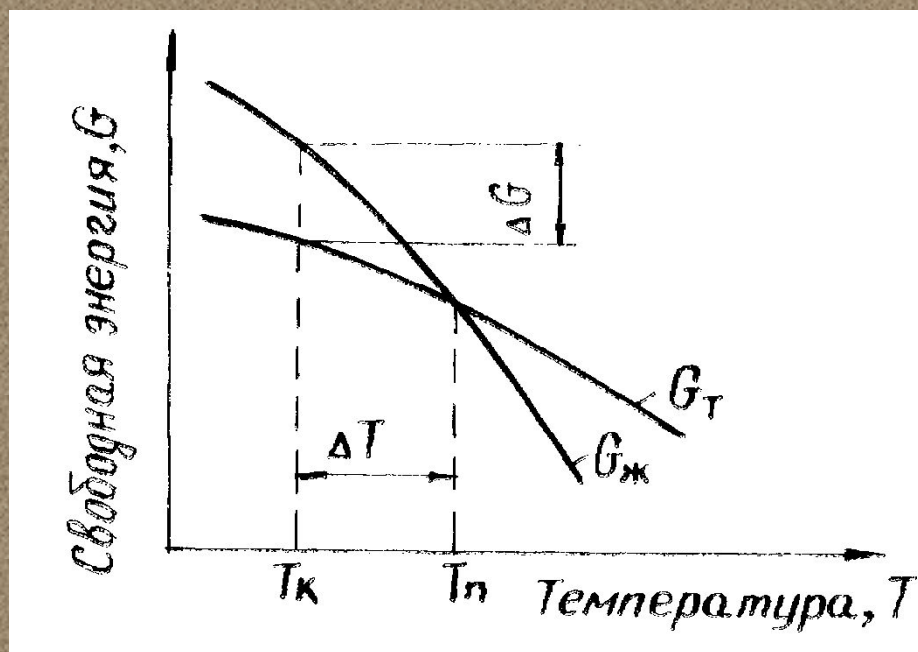
- * Энергетические условия и механизм процесса кристаллизации
- * Формирование структуры металлов и сплавов
- * Строение металлического слитка

Энергетические условия и механизм процесса кристаллизации

В твердом агрегатном состоянии все металлы имеют кристаллическое строение. Для кристаллов характерно наличие дальнего порядка в расположении атомов, т.е. в кристаллах существует строго определенное геометрически правильное расположение атомов, которое наблюдается на любом расстоянии от произвольно выбранного атома. При плавлении кристаллов дальний порядок нарушается и образуется ближний порядок в расположении атомов, т.е. в расплаве сохраняется некоторая упорядоченность лишь вблизи произвольно выбранного атома, по мере удаления от данного атома степень упорядоченности быстро падает. Поэтому переход кристаллического вещества из жидкого состояния в твердое заключается в установлении дальнего порядка в расположении атомов.

Переход из жидкого состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется первичной кристаллизацией.

Изменение свободной энергии металла в жидком и твердом состояниях зависит от температуры. Любая система, состоящая из большого числа атомов, стремится к такому состоянию, которому в данных условиях соответствует минимальное значение величины свободной энергии. Если вещество может существовать в жидком и твердом кристаллическом видах, то устойчивой в данных условиях будет та фаза, которая обладает меньшей величиной свободной энергии.



Изменение свободной энергии металла в жидком $G_{ж}$ и твердом $G_{т}$ состоянии в зависимости от температуры.

При температурах выше равновесной температуры плавления $T_{\text{п}}$ меньшей свободной энергией обладает жидкая фаза, а ниже этой температуры - твердая фаза. При температуре $T_{\text{п}}$ обе фазы могут существовать одновременно. Процесс кристаллизации при этой температуре еще не начинается. Он может протекать только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры $T_{\text{п}}$, когда возникает разность свободных энергий ΔG (при температуре кристаллизации $T_{\text{к}}$). Это обусловлено тем что система имеет большое количество атомов и переход всех атомов одновременно в другое состояние невозможен по причине неравномерности распределения температуры по всему объему.

Разность между температурами $T_{\text{п}}$ и $T_{\text{к}}$ называется степенью переохлаждения:

$$\Delta T = T_{\text{п}} - T_{\text{к}}$$

Чем больше степень переохлаждения ΔT , тем больше разность свободных энергий ΔG и больше скорость кристаллизации. При температурах, близких равновесной температуры плавления, в жидком агрегатном состоянии возможно образование небольших группировок, в которых атомы упакованы так же, как в твердом металле. Такие группировки атомов неустойчивы и могут произвольно как образовываться так и разрушаться из-за того, что они образованы возбужденными атомами. Такие группировки атомов называются фазовыми флуктуациями.

Флуктуации, имеют маленькие размеры их размер становится крупнее по мере снижения свободной энергии системы.

Фазовые флуктуации, имеющие размер выше критического, способны расти путем присоединения к себе атомов из жидкого расплава, такие фазовые флуктуациями называются центрами кристаллизации (зародышами). Если размер меньше критического, расти фазовые флуктуации не могут, они нестабильны и растворяются в жидкой фазе.

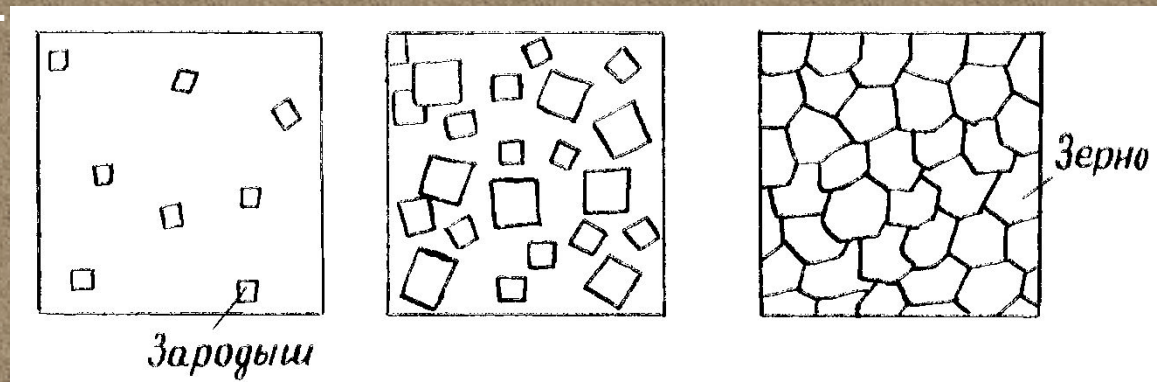
Если принять, что зародыш имеет форму куба с ребром A , то его критический размер, способный к росту:

$$A_{\text{кр}} = 4\sigma / \Delta G,$$

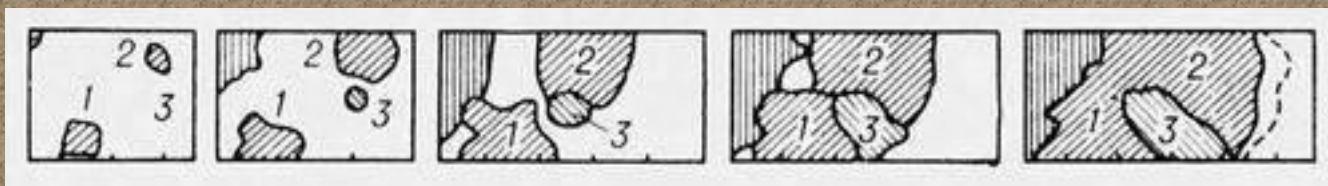
где σ - поверхностное натяжение.

Формирование структуры металлов и сплавов

Процесс кристаллизации начинается с образования кристаллических зародышей и продолжается в процессе роста их числа и размеров. Таким образом кристаллизация представляет собой два процесса образования центров кристаллизации и их последующего роста. Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют более или менее правильную геометрическую форму, вновь образованные зародыши окружены расплавленным металлом, который является строительным материалом для их роста. При этом процессы образования зародышей и их роста протекают независимо. По мере снижения объема жидкой фазы происходит столкновение фронтов роста кристаллов и правильная форма нарушается.

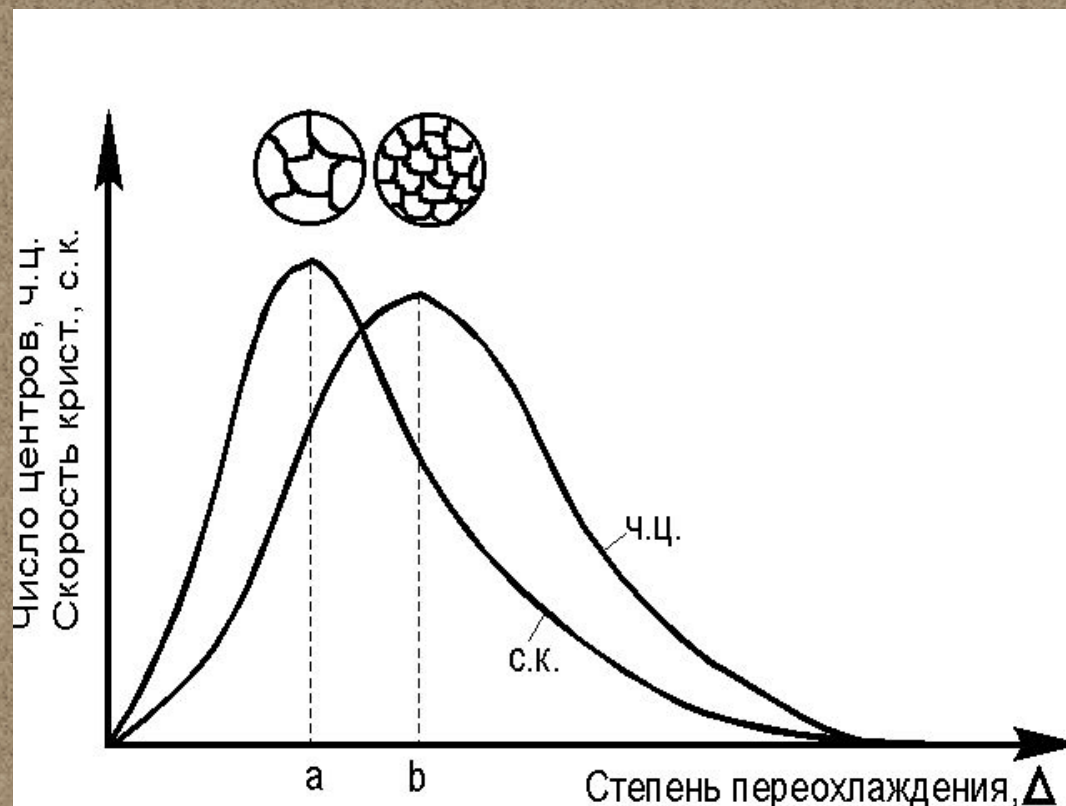


В местах столкновения процессы роста резко затормаживаются, зато увеличиваются процессы роста в других направлениях. В результате образуется структура с кристаллами неправильной формы - зернами (кристаллитами). Из-за сокращения объема жидкой фазы скорость роста начинает снижаться также снижается и скорость образования зародышей.



Скорость обоих процессов характеризуется единым показателем - скоростью кристаллизации. Чем ниже температура кристаллизации, тем меньше критический размер зародыша, тем больше число центров кристаллизации (ч.ц.) образуется в единицу времени, тем больше скорость их роста (с.к.).

Строение металла зависит от скорости процессов кристаллизации от числа центров кристаллизации, возникающих в единицу времени и в единице объема ($\text{мм}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$) и скорости их линейного роста ($\text{мм}/\text{с}$). Г. Тамман установил зависимость числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов от степени переохлаждения ΔT .



При $\Delta T = 0$ процесса кристаллизации не происходит, скорости образования зародышей и их роста равны нулю. При $\Delta T = a$ число центров кристаллизации небольшое, а скорость их роста максимальна. В этом случае структура металла будет крупнозернистой. При $\Delta T = b$ число центров - максимально, а скорость их роста мала. Структура металла - мелкозернистая. При больших степенях переохлаждения $\Delta T = c$ скорость кристаллизации и число центров равны нулю. Подвижность атомов уже недостаточна для того, чтобы осуществлялась перестройка их из хаотического расположения в жидкости в правильное как в кристалле. Структура металла - аморфная.

Для получения аморфных металлов (металлические стекла) нужны скорости охлаждения порядка миллионов градусов в секунду. Такие скорости охлаждения достигаются при разбрызгивании мелких капель жидкого металла на хорошо отполированную поверхность быстро вращающегося холодного медного диска. Толщина пленки аморфного металла достигает нескольких микрометров (до 60 мкм) и ширины 200 мм, или проволоки диаметром 0,5...20 мкм. Другой вариант - прокатка тонкой струи расплава между двумя массивными медными валками, расплющивающие капли жидкого металла. При нагреве аморфный металл может реализовать свое стремление к кристаллизации и при достаточной подвижности атомов образуется кристаллическое строение.

Аморфный металл обладает рядом уникальных свойств из-за отсутствия границ зерен и дефектов кристаллического строения. Прочность их превосходит самые лучшие легированные стали (~3000 МПа). Высокая твердость определяет их великолепную износостойкость. Пластичность аморфных металлов низка, но выше, чем у обычного стекла. Их можно, например, прокатывать при комнатной температуре. Другое важнейшее преимущество - их исключительно высокая коррозионная стойкость. Во многих агрессивных средах (морской воде, кислотах) они вообще не корродируют. Аморфные сплавы на основе черных металлов (железа, никеля) также обладают ферромагнитными свойствами. Электросопротивление их гораздо выше, чем кристаллических (обычно в 2...3 раза). Получение аморфной структуры в принципе возможно для всех металлов. Наиболее легко аморфное состояние достигается в сплавах Al, Pb, Sn, и др. Для получения металлических стекол на базе Ni, Co, Fe, Mn, Cr к ним добавляют неметаллы или полуметаллические элементы C, P, Si, B, As, S и др. Аморфные сплавы например на основе железа $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{80}P_{13}C$, $Fe_{60}Cr_6Mo_6B_{28}$; на основе никеля $Ni_{82}P_{18}$, $Ni_{80}S_{20}$.

Перспектива практического использования аморфного состояния металлов значительна. Уже создана аморфизация тонких поверхностных слоев массивных изделий. При воздействии на поверхность изделия мощного лазерного или электронного луча удается в короткое время расплавить очень тонкий наружный слой, который после прекращения воздействия остывает с огромной скоростью за счет отвода тепла в толщу холодного металла. Таким образом, обычный металл, можно будет надежно

Строение металлического слитка

Слитки представляют собой стальные полуфабрикаты которые в дальнейшем будут подвергнуты обработке резанием давлением и т.д. Слитки получают путем кристаллизации расплавленного металла в специальных формах называемых – изложницами.

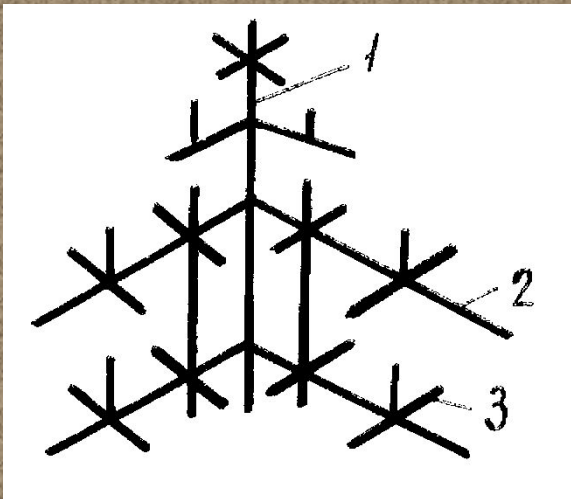
Залитая в изложницы сталь отдает теплоту ее стенкам, поэтому затвердевание стали начинается у стенок изложницы. Толщина закристаллизовавшейся части непрерывно увеличивается, при этом между жидкой сердцевиной слитка и твердой коркой металла располагается зона, в которой одновременно имеют место растущие кристаллы и жидкий металл между ними. Эта зона называется фронтом роста кристаллов. Кристаллизация слитка заканчивается вблизи его продольной оси, верхняя часть слитка остывает медленнее чем нижняя. Поэтому создаются условия для смещения газовых примесей в верхнюю часть.

На строение стального слитка большое влияние оказывает степень раскисленности стали. В зависимости от степени раскисления стали могут быть трех видов: Спокойные (СП), кипящие (КП) и полуспокойные (ПС). В качестве примера рассмотрим строение слитка спокойной стали.

Кристаллы, образующиеся в процессе первичной кристаллизации, могут иметь различную форму в зависимости от:

- скорости охлаждения;
- направления теплоотвода;
- содержания примесей.

Первичный древовидный кристалл называется дендритом. Максимальная скорость роста кристаллов наблюдается по таким плоскостям и направлениям, которые имеют наибольшую плотность упаковки атомов.



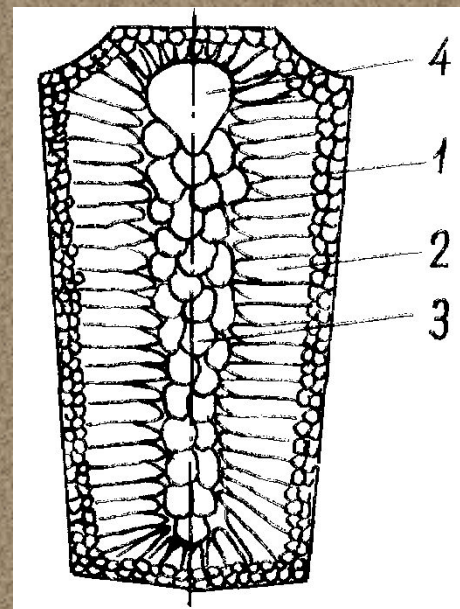
В результате вырастают длинные ветви, которые называются осями первого порядка. На осях первого порядка появляются и начинают расти ветви второго порядка, от которых ответвляются оси третьего порядка. В последнюю очередь идет кристаллизация в участках между осями дендрита.

При заливке жидкого металла в форму и последующей кристаллизации получается слиток, отдельные зоны которого отличаются микроструктурой.

Структура литого слитка состоит из трех основных зон. Первая зона - наружная мелкозернистая корка (1), состоящая из неориентированных мелких кристаллов - дендритов. Эти кристаллы имеют очень маленькие размеры поэтому направленность отвода тепла в них не проявляется. При первом соприкосновении со стенками изложницы в тонком прилегающем слое жидкого металла возникает большой градиент температур и явление переохлаждения, ведущее к образованию большого количества центров кристаллизации. В результате корка получает мелкозернистое строение.

Вторая зона слитка - зона столбчатых кристаллов (2). После образования мелкозернистой корки условия теплоотвода меняются, градиент температур в прилегающем слое жидкого металла резко уменьшается и, следовательно, уменьшается степень переохлаждения стали. В результате из-за небольшого числа центров кристаллизации начинается рост в направлении теплоотвода, кристаллы.

- 1-мелкозернистая корка,
- 2-столбчатые кристаллы,
- 3-крупные равноосные кристаллы,
- 4-усадочная раковина.



Третья зона слитка - зона крупных равноостных кристаллов (3). В центре слитка уже нет определенной направленности отвода тепла. В результате образуется крупная равноосная структура.

Жидкий металл имеет больший объем, чем закристаллизовавшийся, поэтому залитый в форму металл в процессе кристаллизации уменьшается в объеме, что приводит к образованию пустот, называемых усадочными раковинами (4). Верхняя часть слитка с усадочной раковиной отрезается. В слитках небольших размеров зона (3) может отсутствовать. Кристаллизация, приводящая к стыку зон столбчатых кристаллов называется транскристаллизацией.

Слитки сплавов имеют неоднородный состав. Неоднородность по химическому составу называется ликвацией. Ликвация может быть зональная (различная концентрация элементов по зонам сечения слитка), гравитационная (образуется в результате разницы в удельных весах твердой и жидкой фазы, а также при кристаллизации несмешивающихся жидких фаз), дендритная (более тугоплавкие и чистые элементы образуют оси 1 порядка, менее тугоплавкие - 2 и 3 порядка, а самые легкоплавкие и содержащие примеси - заполняют межосное пространство).