

# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1. Механизм процесса кристаллизации.  
Диффузионные процессы в металле.
2. Строение металлического слитка.
3. Полиморфные превращения металлов.

# 1. Механизм процесса кристаллизации. Диффузионные процессы в металле.

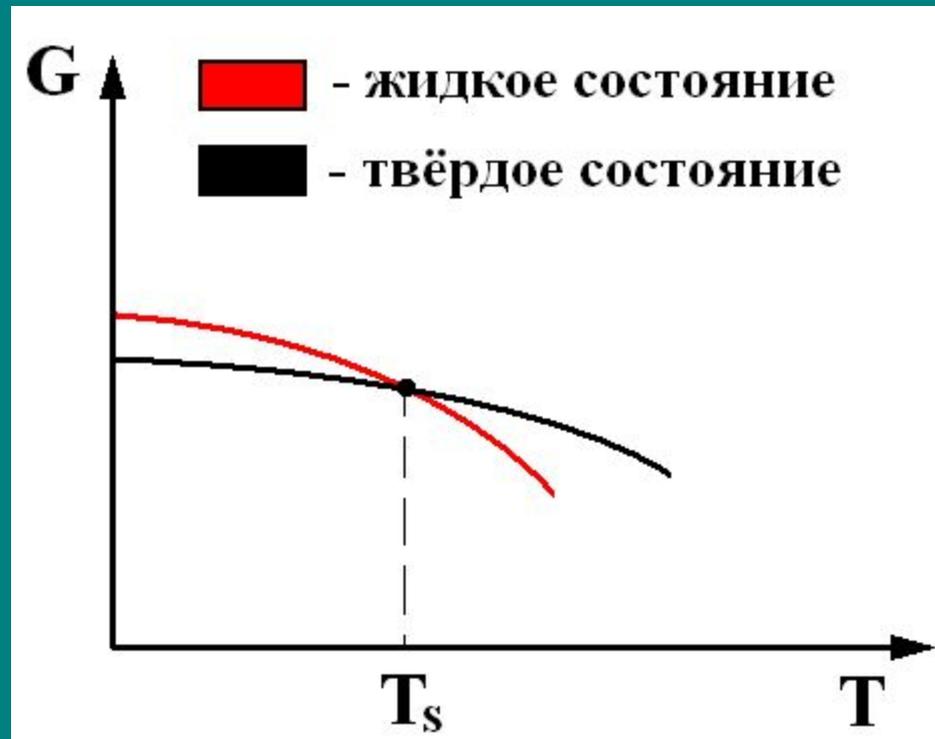
Металл в твердом состоянии состоит из кристаллов, форма и размеры которых влияют на многие свойства металлов. Поэтому процесс кристаллизации необходимо изучить для того, чтобы научиться управлять им, а, следовательно, получать у кристаллизующегося металла необходимые свойства.

**Кристаллизация** - процесс образования кристаллов (кристаллической решетки) из жидкой или газообразной фазы.

Кристаллизация протекает только в тех условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей свободной энергией  $G$  (энергией Гиббса), т.е. когда свободная энергия кристалла меньше свободной энергии жидкой фазы.

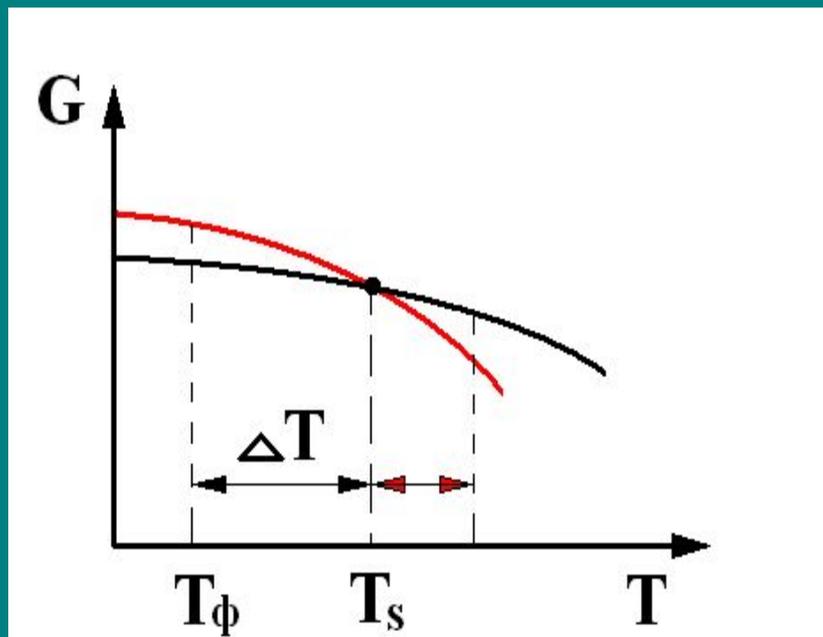
**Свободная энергия  $G$**  это часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу.

# Температурная зависимость свободной энергии металла в жидкой и твердой фазах



С повышением температуры свободная энергия жидкого и твердого состояний уменьшается. При достижении равновесной температуры  $T_s$  свободная энергия жидкого и твердого состояний равны, а поэтому при этой температуре ни процесс кристаллизации, ни процесс плавления протекать не могут.

Для развития процесса кристаллизации необходимо создать такие условия, при которых свободная энергия твердой фазы будет меньше, чем свободная энергия жидкой фазы. Это возможно только при некотором переохлаждении металла.



$T_s$  - равновесная (теоретическая) температура

$T_\phi$  - фактическая температура кристаллизации

$\Delta T$  - степень переохлаждения

Степень переохлаждения  $\Delta T$  называется разность между равновесной (теоретической) и фактической температурами кристаллизации

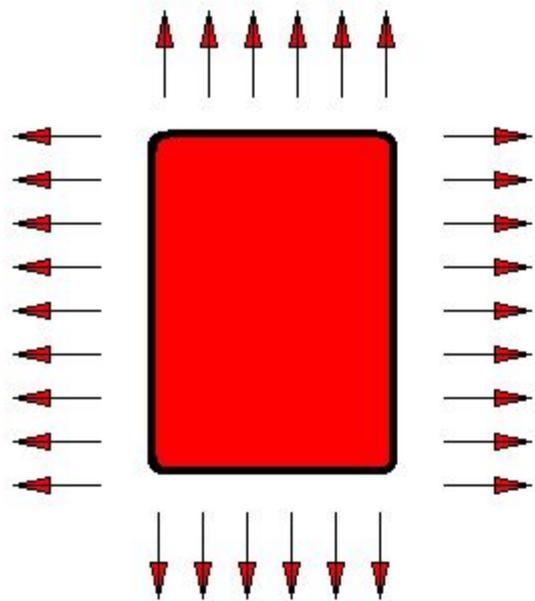
$$\Delta T = T_s - T_\phi$$

Степень переохлаждения измеряется в градусах Цельсия и зависит от скорости охлаждения, природы и чистоты расплава. Чем больше степень переохлаждения, тем больше скорость охлаждения.

Чем чище расплав, тем больше его устойчивость и, следовательно, степень переохлаждения. Наличие нерасплавленных частичек ускоряет процесс кристаллизации, измельчает зерно.

У металлов и сплавов способность к переохлаждению невелика и измеряется от сотых долей градуса до десятков градусов, Самую большую степень переохлаждения имеет сурьма – 31 градус.

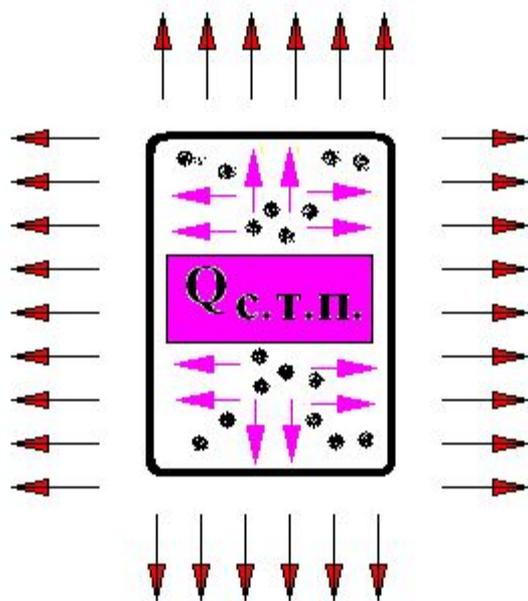
охлаждение  
жидкого расплава



$Q$

$t$  уменьшается

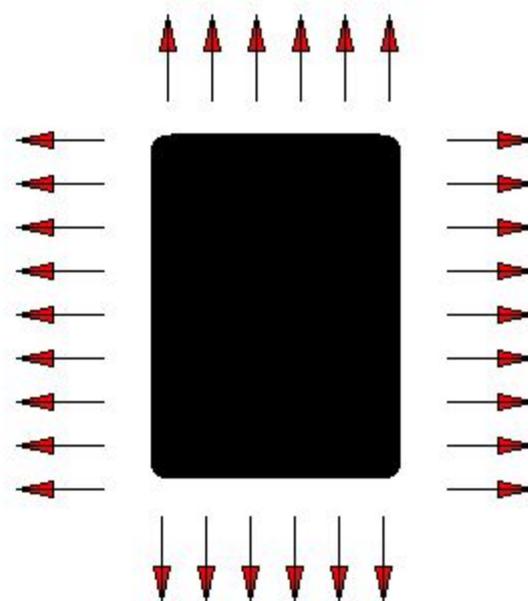
кристаллизация



$Q$

$t = \text{const}$

охлаждение  
твёрдого металла

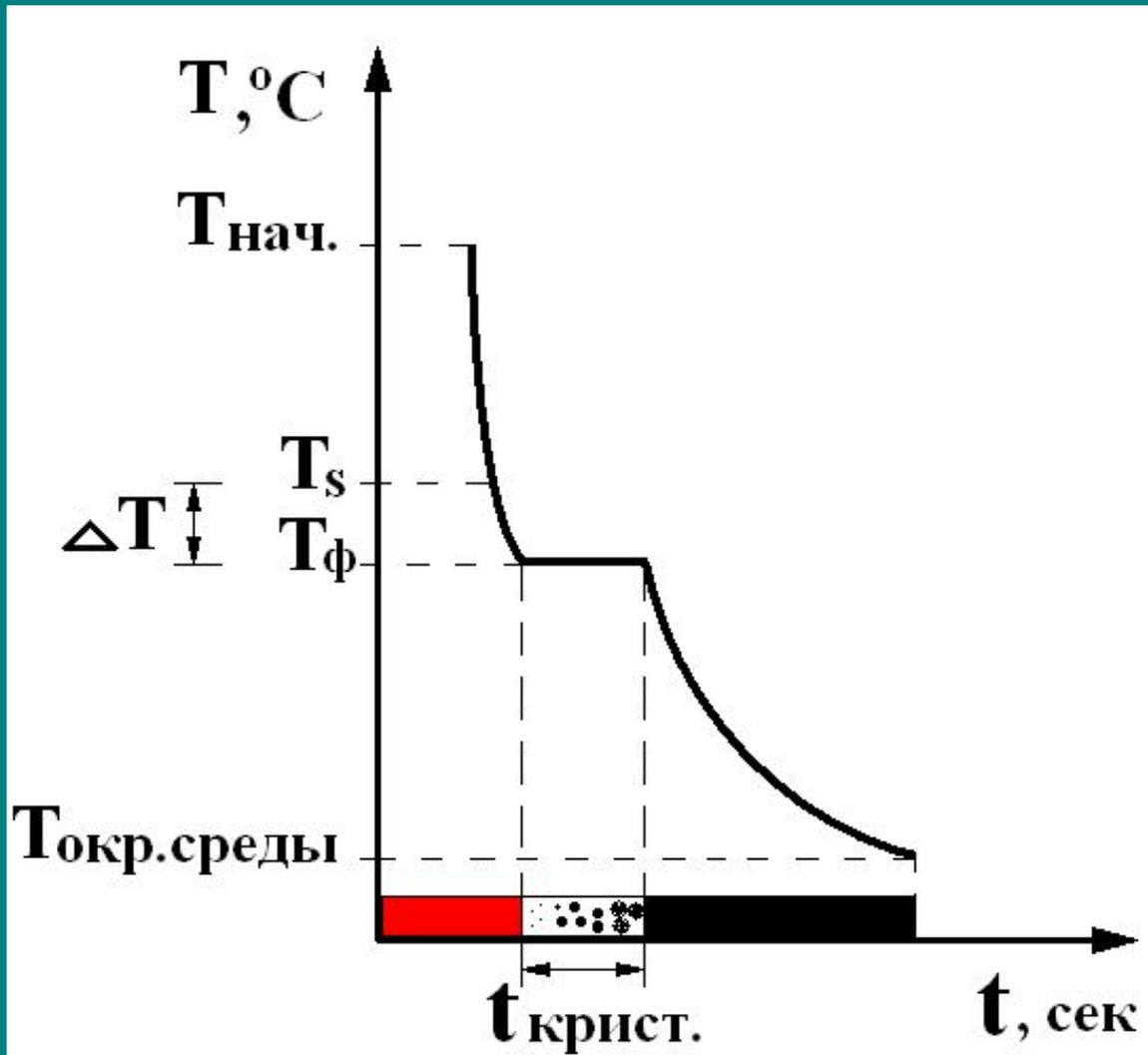


$Q$

$t$  уменьшается

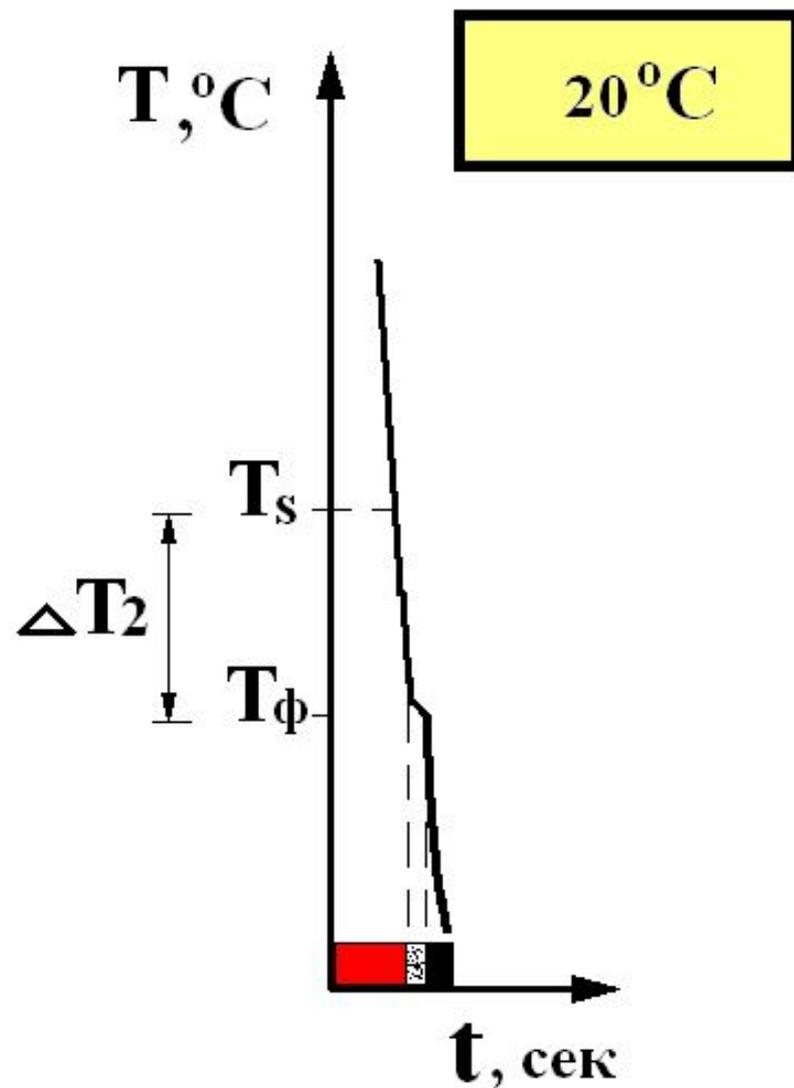
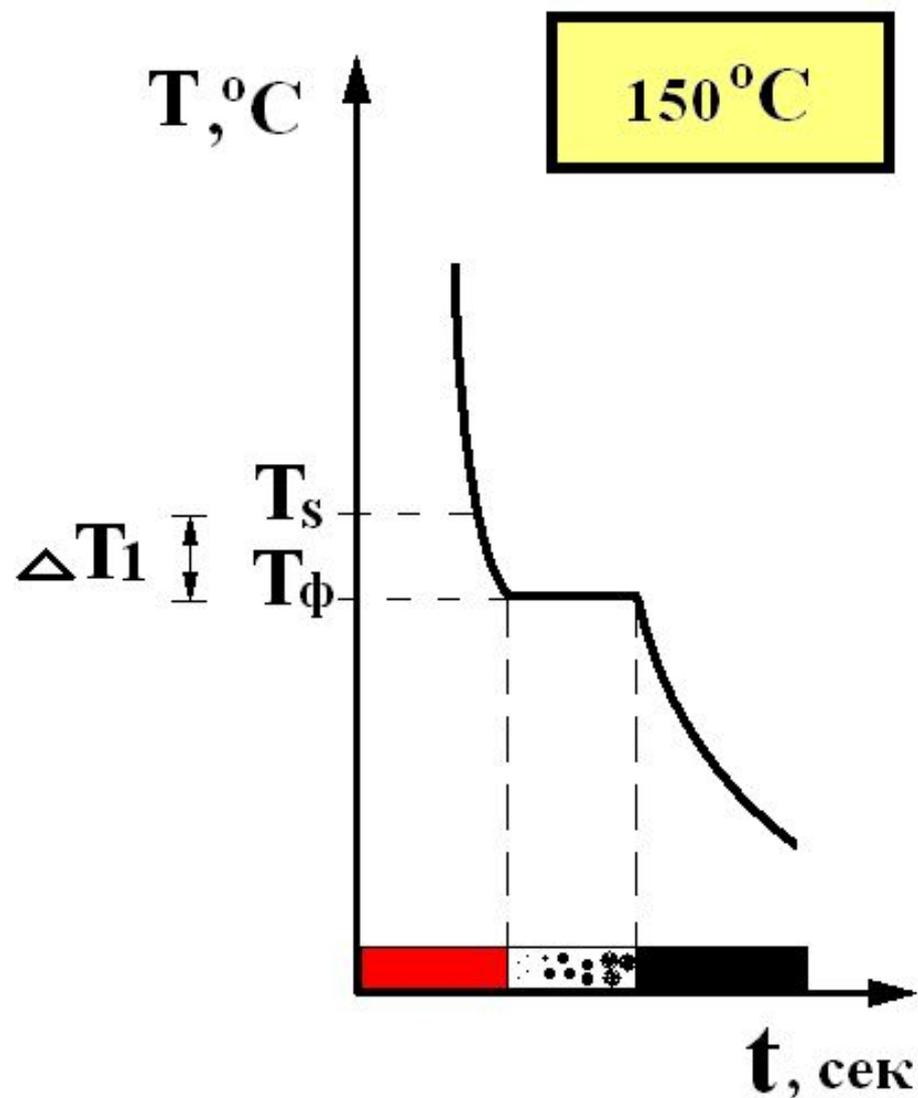
$Q_{с.т.п.}$  - скрытая теплота плавления

# Процесс кристаллизации изучают по кривым охлаждения



Обязательное  
условие  
построения  
кривой  
охлаждения:  
**Очень  
медленное  
охлаждение**

# Температура охлаждающей среды

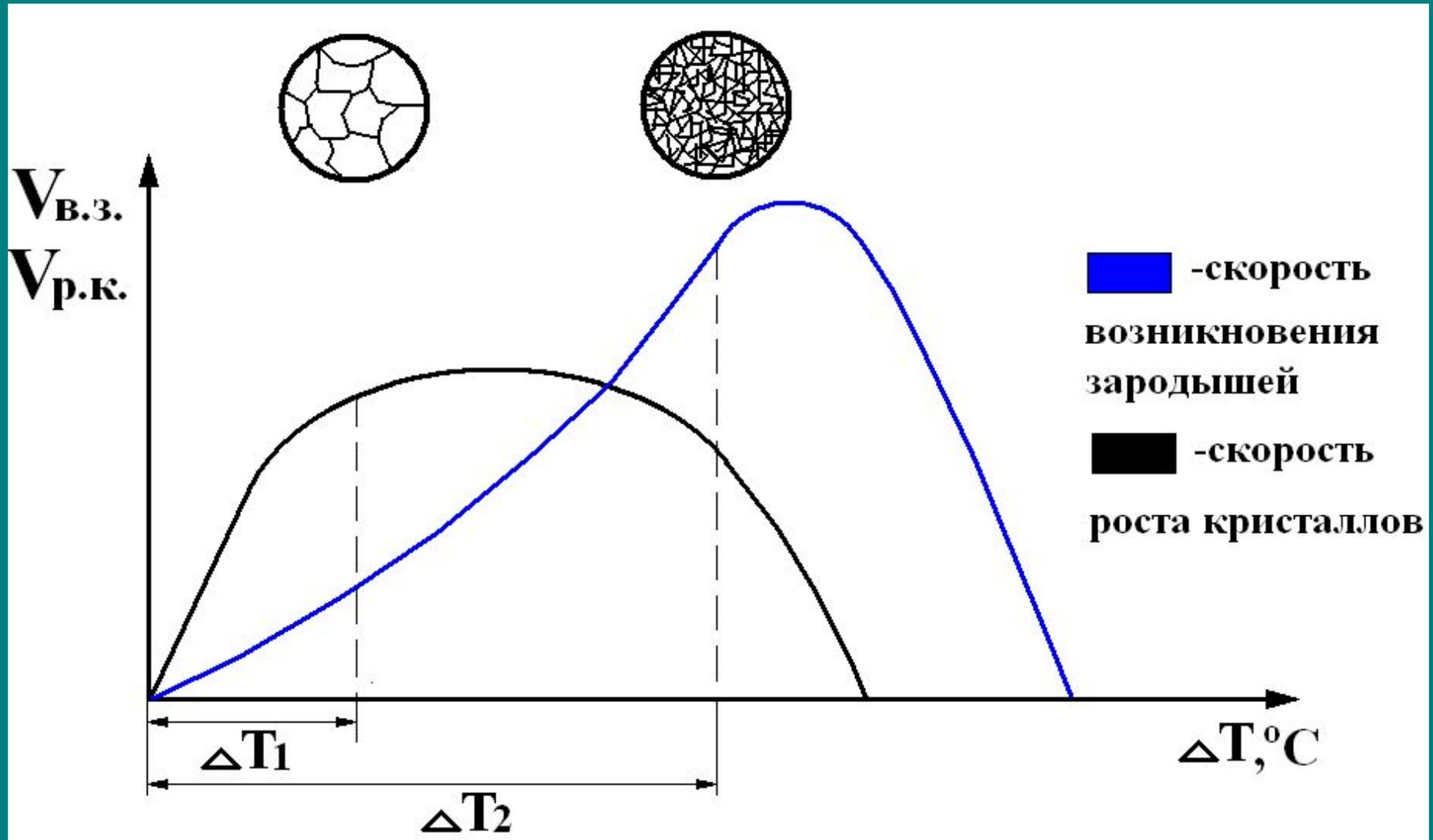


Процесс кристаллизации складывается из двух одновременно идущих процессов: зарождения и роста кристаллов.

Кристаллы могут зарождаться самопроизвольно (самопроизвольная кристаллизация) или расти на имеющихся готовых центрах кристаллизации (гетерогенная кристаллизация).

При переохлаждении жидкого расплава в нем возникают устойчивые группировки атомов небольшого объема, которые способны к росту. Эти устойчивые группировки атомов называются центрами кристаллизации (зародышами).

# Влияние степени переохлаждения на параметры кристаллизации и структуру металла



# Диффузия в металлах

**Диффузия** – это перенос вещества, обусловленный беспорядочным тепловым движением частиц. Основными типами движения при диффузии в металлах являются случайные периодические скачки атомов из узла кристаллической решётки в соседний узел или вакансию.

Диффузионное движение любого атома – это случайное блуждание из—за большой амплитуды колебаний. Не зависящие от температуры колебания атомов вокруг положения равновесия происходят с частотой  $10^{13}$  раз в секунду.

## 2. Строение металлического слитка.

В процессе кристаллизации могут возникать зародыши различной величины, однако не все зародыши будут способны к росту. Минимальный размер зародыша  $R_k$ , способного к росту при данных температурных условиях, называется критическим размером

$$R_k = 4\sigma / \Delta G_v ,$$

где:  $\Delta G_v$  – разность энергий Гиббса жидкого и твердого металла;

$\sigma$  - удельное поверхностное натяжение на границе жидкость-кристалл.

Процессы кристаллизации зависят от имеющихся готовых центров кристаллизации. Такими центрами могут быть твердые частицы разнообразных примесей, стенки формы.

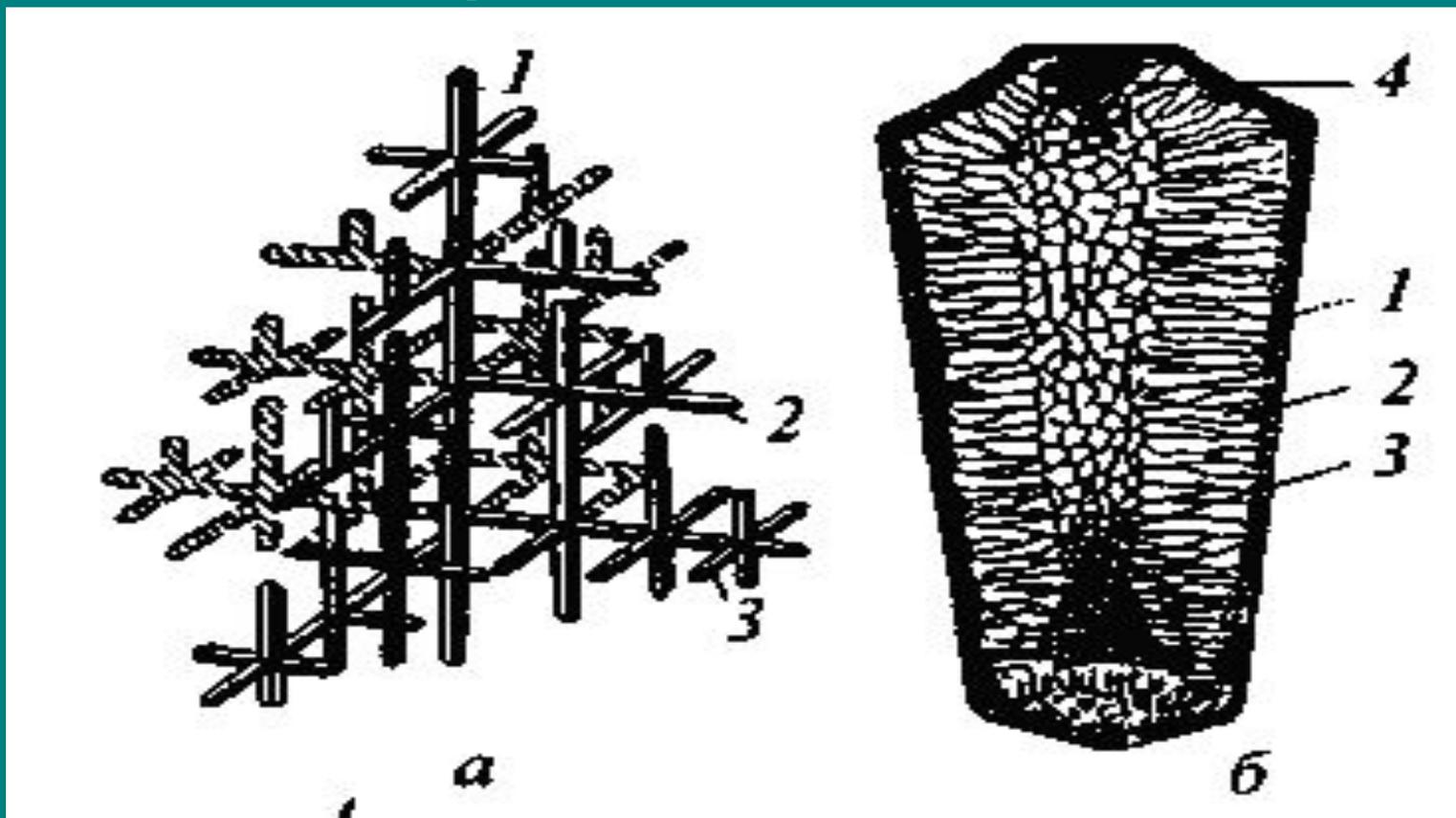
На практике для измельчения структуры широко применяют **модифицирование – обработку жидких сплавов небольшими количествами добавок (модификаторов)**. В качестве модификаторов используют поверхностно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение (бор в стали, натрий в алюминии и его сплавах) и тугоплавкие металлы (титан, цирконий в алюминии и его сплавах). Модификаторы добавляют в сплавы в количествах от тысячных до десятых долей процента.

При повышении температуры жидкого металла примеси растворяются, а поверхностно-активные примеси – дезактивируются, поэтому повышение температуры жидкого металла перед разливкой приводит к укрупнению зерна при кристаллизации.

Кристаллы, образующиеся в процессе затвердевания металла, могут иметь различную форму в зависимости от скорости охлаждения, характера и количества примесей. Чаще в процессе кристаллизации образуются разветвленные (древовидные) кристаллы, получившие название дендритов.

Первоначально образуются длинные ветви (оси первого порядка – главные оси) дендрита. Одновременно с удлинением осей первого порядка на их ребрах зарождаются и растут перпендикулярно к ним такие же оси второго порядка. В свою очередь на осях второго порядка зарождаются и растут оси третьего порядка. В конечном счете образуются кристаллы в форме дендритов. Дендритное строение характерно для макро- и микроструктуры литого металла.

# Строение слитка



а – схема дендрита по Д.К. Чернову: 1, 2, 3 – оси первого, второго и третьего порядков соответственно;

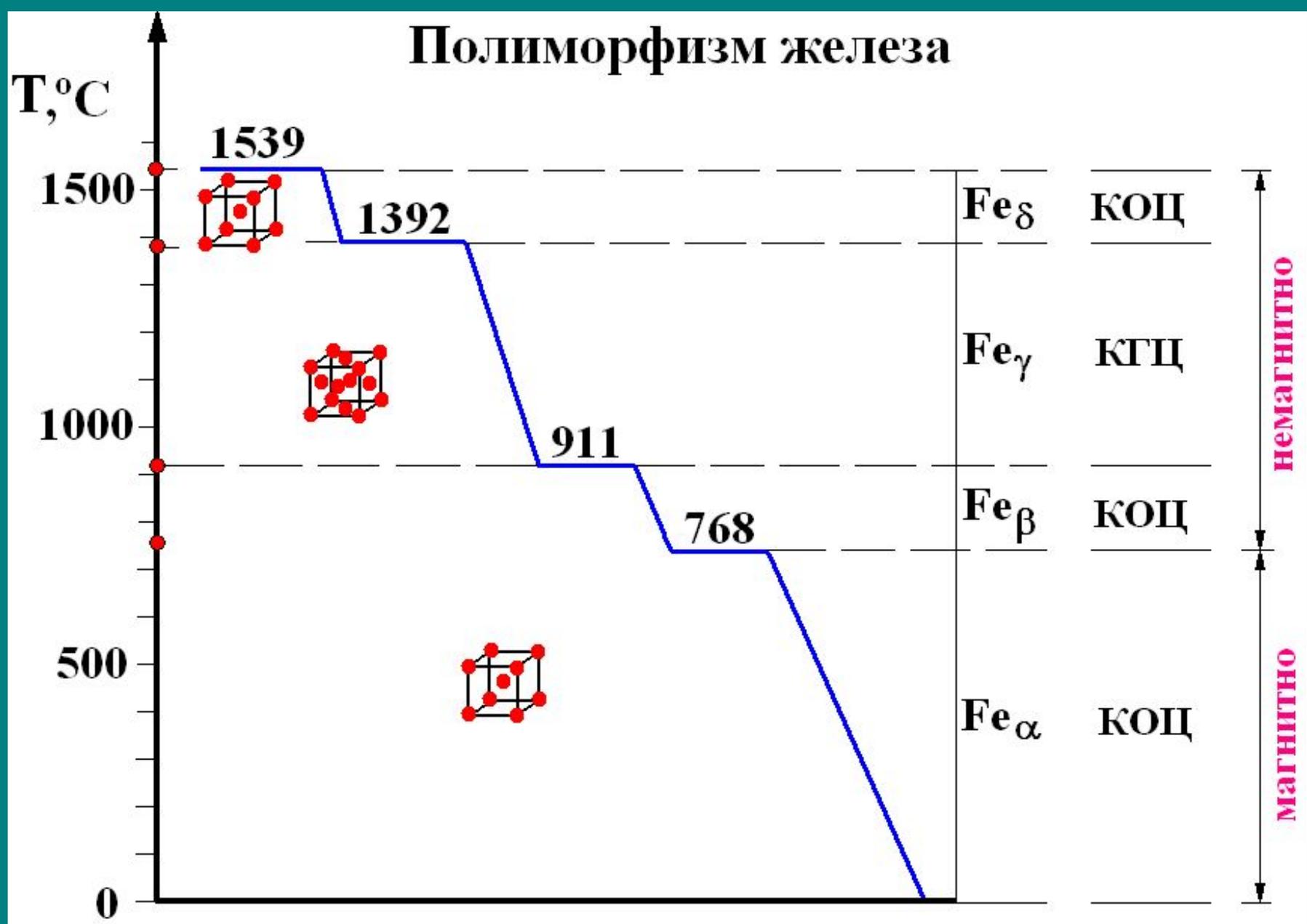
б – зонная структура слитка: 1 – мелкие равноосные кристаллы; 2 – столбчатые кристаллы, 3 – равноосные кристаллы больших размеров, 4 – усадочная раковина.

### 3. Полиморфные превращения металлов

**Полиморфизм** - наличие разного кристаллического строения одного вещества при различных температурах.

В результате полиморфного превращения атомы кристаллического тела, имеющие решетку одного типа, перестраиваются таким образом, что образуется кристаллическая решетка другого типа. Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, для большинства металлов принято обозначать буквой  $\alpha$ , затем  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д.

# Полиморфизм железа



Полиморфное превращение по своему механизму является кристаллизационным процессом, осуществляемым путем образования зародышей и последующего их роста. При этом кристаллы (зерна) новой полиморфной формы растут в результате неупорядоченных переходов атомов. Отрываясь от решетки исходной формы, атомы присоединяются к решетке новой фазы.

В результате полиморфного превращения образуются новые кристаллические зерна, имеющие другой размер и форму (перекристаллизация).

Полиморфное превращение сопровождается скачкообразным изменением всех свойств металлов: удельного объема, теплопроводности, электропроводности, механических и химических свойств.