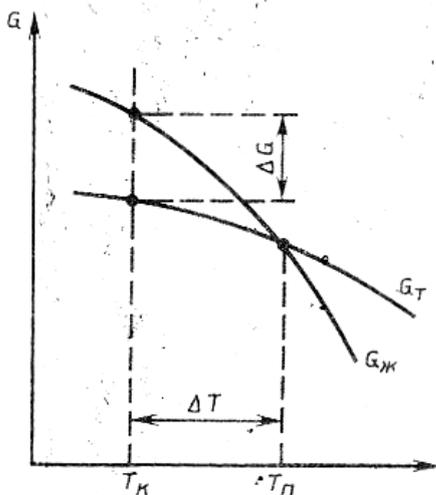


Лекция 9

9. Процесс первичной кристаллизации.

Переход металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое) называется первичной кристаллизацией. Кристаллизация протекает в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей энергией Гиббса, т.е. когда энергия Гиббса кристалла меньше, чем энергия Гиббса жидкой фазы, т.е. (см. рис.1)

$$\Delta G_{\text{ТВ}} < \Delta G_{\text{Ж}}$$



T_p – равновесная температура кристаллизации
 T_k – реальная температура кристаллизации
 $\Delta T = T_p - T_k$ – степень переохлаждения

Рис. 1 Изменение энергии Гиббса металла в жидком и твердом состояниях.

Как видно из рисунка 1 выше температуры T_p более устойчива жидкая фаза, а ниже этой температуры устойчив твердый металл. При этой температуре энергии Гиббса обеих фаз одинаковы, и обе фазы могут сосуществовать одновременно. Эта температура называется равновесной температурой кристаллизации (плавления). Процесс кристаллизации при этой температуре еще не начинается. Процесс кристаллизации развивается только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры. Разница между равновесной температурой кристаллизации и температурой, при которой протекает процесс кристаллизации называется степенью переохлаждения:

$$\Delta T = T_p - T_k$$

Процесс первичной кристаллизации, согласно теории Чернова, протекает в два этапа:

- зарождение центров кристаллизации;
- рост центров кристаллизации.

Зарождение центров кристаллизации может протекать по двум механизмам: гомогенное и гетерогенное зарождение.

Гомогенное зарождение центров кристаллизации осуществляется в силу следующих причин. В жидкости присутствует ближний порядок. Иными словами, в жидкости существуют некоторые микрообъемы, строение которых повторяет упорядоченное расположение частиц в кристаллах (дальний порядок). Такие микрообъемы называются фазовыми флуктуациями. Если размер такой флуктуации больше некоторого критического размера R_k , то начинается рост этой флуктуации – зародыша твердой фазы.

Гетерогенное зарождение центров кристаллизации протекает по иному механизму. В реальном металле всегда существуют примеси – неметаллические включения, пылинки и т.д. Если кристаллическая решетка этих примесей сходна с кристаллическим строением твердой фазы, то эти примеси играют роль центров кристаллизации – такое образование твердой фазы называют гетерогенным.

Вторым этапом процесса кристаллизации является рост образовавшихся зародышей.

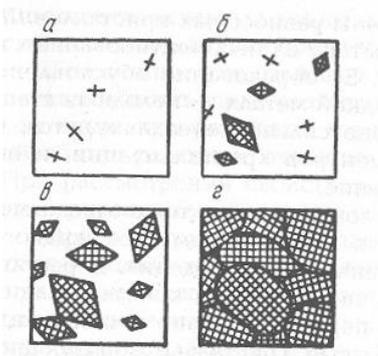


Рисунок 2. Схема кристаллизации металла

Таким образом, строение затвердевшего металла обуславливается соотношением двух факторов: скоростью образования центров кристаллизации (ч.з.) и скоростью роста центров кристаллизации (с.р.). Оба эти фактора очень сильно зависят от степени переохлаждения или скорости охлаждения.

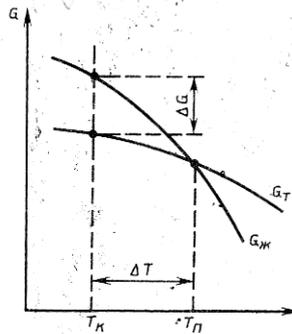


Рисунок 3. Изменение энергии Гиббса при образовании зародышей кристалла в зависимости от размера и степени переохлаждения

Из рисунка 3 видно, что изменение температуры сильнее влияет на ч.з., т.е., чем больше ΔT , тем больше образуется зародышей, тем меньше величина зерна в структуре затвердевшего металла. Размер зародышей может быть разным, и их дальнейший рост возможен только, если они достигли определенной величины.

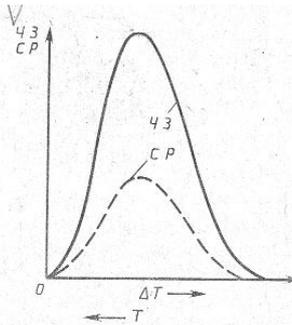


Рис. 4 Влияние степени переохлаждения на факторы процесса кристаллизации

Соотношение между ч.з и с.р. определяет величину зерна в образовавшейся структуре. Как видно из рисунка 4 увеличение степени переохлаждения способствует образованию мелкого зерна.

Величина зерна зависит:

- от скорости охлаждения или ΔT . Чем больше ΔT , тем мельче зерно.
- от количества примесей: чем больше примесей, тем больше ч.з., тем мельче зерно.

Величина зерна оказывает большое влияние на свойства металла. В общем случае, чем меньше величина зерна, тем более высокими будут прочностные свойства металла, хуже пластичность и вязкость.

Из сказанного выше следует, что величину зерна можно регулировать скоростью охлаждения или степенью переохлаждения при кристаллизации. Иногда для измельчения зерна используют специальный процесс, называемый модифицированием.

Модифицирование – использование специально вводимых примесей (модификаторов) в жидкий металл для измельчения зерна. В качестве модификаторов используются различные вещества; различают

модификаторы I рода – тугоплавкие соединения. В этом случае модификаторы играют роль центров кристаллизации.

Модификаторы II рода – это вещества, растворимые в жидком металле, адсорбирующиеся на поверхности зародыша и препятствующие его росту.

Особенности процесса кристаллизации оказывают влияние на строение слитка. Рассмотрим его строение на примере слитка Чернова (рисунок 5).

При затвердевании слитка кристаллизация начинается у поверхности более холодной формы. Вследствие большой скорости охлаждения в примыкающем к поверхности тонком слое происходит образование очень узкой зоны 1 сравнительно мелких равноосных кристаллов. За зоной 1 в глубь слитка расположена зона 2 удлиненных дендритных кристаллов (рисунок 6). Рост этих кристаллов происходит в направлении теплоотвода. В дальнейшем создаются условия для более или менее равномерного теплоотвода, и образуется зона 3 достаточно крупных равноосных кристаллов. Жидкий металл имеет больший удельный объем, чем твердый, поэтому в той части слитка, который застыл в последнюю очередь, образуется усадочная раковина 4.

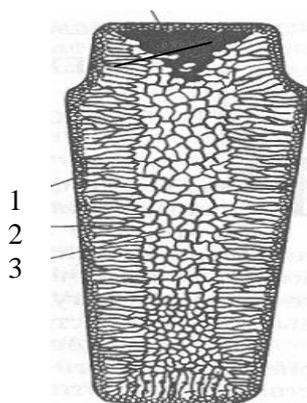


Рисунок 5. Строение слитка Чернова.

1 – мелкозернистая корка; 2 – столбчатые кристаллы; 3 – равноосные кристаллы;
4 – усадочная раковина

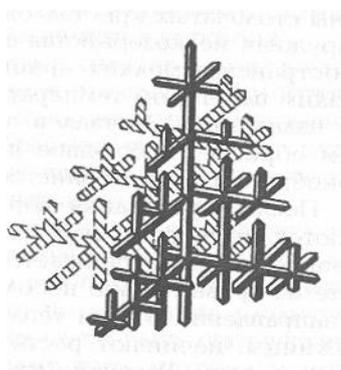


Рисунок 6. Схема дендритного кристалла

Многие металлы в зависимости от температуры могут находиться в разных модификациях, в разных кристаллических формах.

При достижении определенной температуры происходит перестройка кристаллической решетки: α , β , γ , δ и т.д.

Переход в другую модификацию происходит при определенной температуре. По своему протеканию процесс полиморфного превращения сходен с кристаллизацией: образование зародышей новой фазы и их дальнейший рост. Полиморфные модификации могут резко отличаться по своим свойствам.