

Лекция №3.

Тема: КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

§1. ТРИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Любое вещество, как известно, может находиться в трех *агрегатных состояниях*: газообразном, жидком и твердом. В чистых металлах при определенных температурах происходит изменение агрегатного состояния: твердое состояние сменяется жидким при **температуре плавления**, жидкое состояние переходит в газообразное при **температуре кипения**. При соответствующих условиях возможен непосредственный *переход из твердого состояния в газообразное без расплавления* — **сублимации** (рис. 1). Температуры перехода зависят от давления (см. рис.1), но при постоянном давлении они вполне определены.

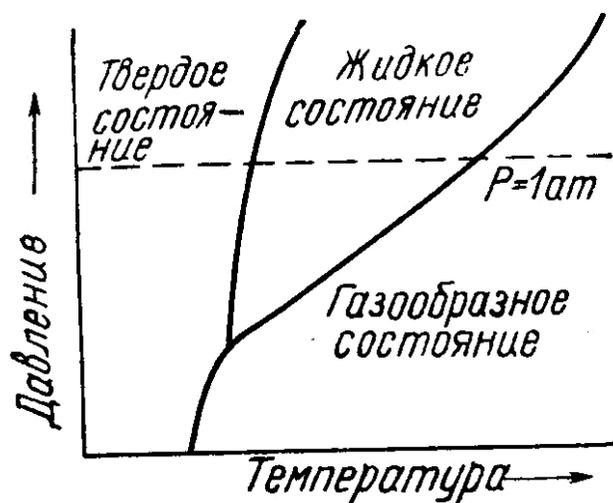


Рис. 2. Области твердого, жидкого и газообразного состояния в зависимости от температуры и давления

Температура плавления колеблется для различных металлов в весьма широких пределах — от **минус 38,9° С** для

ртути — самого легкоплавкого металла, находящегося при комнатной температуре в жидком состоянии, до **3410° С** для самого тугоплавкого металла — **вольфрама**.

Низкая прочность (твердость) при комнатной температуре легкоплавких металлов (олова, свинца и т. д.) является следствием главным образом того, что комнатная температура для этих металлов менее «удалена» от температуры плавления, чем у тугоплавких металлов.

§2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Переход металла из жидкого или парообразного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется *первичной кристаллизацией*. Образование новых кристаллов в твердом кристаллическом теле называется *вторичной кристаллизацией*. Кристаллы могут как самопроизвольно зародиться — гомогенная кристаллизация, так и расти на уже существующих центрах кристаллизации — гетерогенная кристаллизация.

Чем объясняется существование при одних температурах жидкого, а при других температурах твердого состояния и почему превращение происходит при строго определенных температурах?

В природе все самопроизвольно протекающие превращения, а следовательно, кристаллизация и плавление обусловлены тем, что новое состояние в новых условиях является энергетически более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.

Чем больше свободная энергия системы, тем система менее устойчива, и если имеется возможность, то система переходит в состояние, где свободная энергия меньше. С

изменением внешних условий, например температуры, свободная энергия системы изменяется по сложному закону, но различно для жидкого и кристаллического состояний. Схематически характер изменения свободной энергии жидкого и твердого состояний с температурой показан на рис. 2.

Выше температуры T_S меньшей свободной энергией обладает вещество в жидком состоянии, ниже T_S — вещество в твердом состоянии.

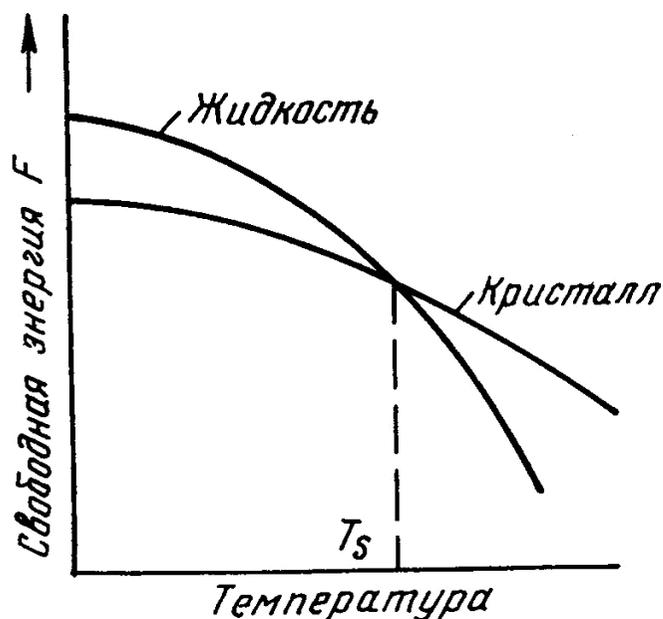


Рис. 2. Изменение свободной энергии жидкого и кристаллического состояния в зависимости от температуры

Следовательно, выше T_S вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_S — в твердом,

кристаллическом. Очевидно, что при температуре, равной T_S , свободные энергии жидкого и твердого состояний равны, металл в обоих состояниях находится в равновесии. Эта температура T_S и есть *равновесная* или *теоретическая температура кристаллизации*.

Однако при T_S не может происходить процесс кристаллизации (плавление), так как при данной температуре

$$F_{ж} = F_{крист}$$

F - свободная энергия

Для начала кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Это возможно только тогда, когда жидкость будет охлаждена ниже точки T_S . Температура, при которой, практически начинается кристаллизация, может быть названа *фактической температурой кристаллизации*.

Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*.

Указанные причины обуславливают и то, что обратное превращение из кристаллического состояния в жидкое может произойти только выше температуры T_S .

Величиной или степенью переохлаждения называют разность между теоретической и фактической температурами кристаллизации.

Если, например, теоретическая температура кристаллизации-сурьмы равна 631°C , а до начала процесса кристаллизации жидкая сурьма была переохлаждена до 590°C и

при этой температуре закристаллизовалась, то степень переохлаждения n определяется разностью $631 - 590 = 41^\circ \text{C}$.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах время — температура (рис.3).

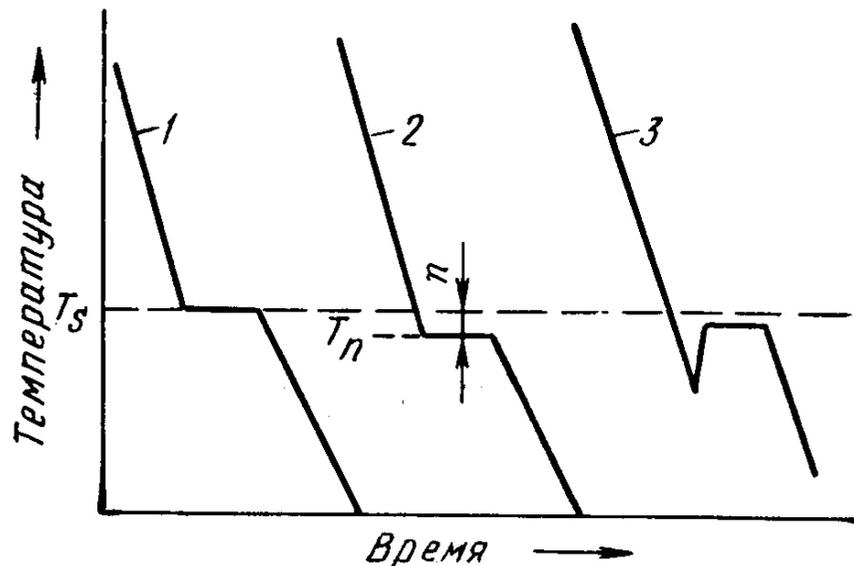


Рис. 3. Кривые охлаждения при кристаллизации

Охлаждение металла в жидком состоянии сопровождается плавным понижением температуры и может быть названо простым охлаждением, так как при этом нет качественного изменения состояния.

При достижении температуры кристаллизации на кривой температура — время появляется горизонтальная площадка, так как отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации скрытой теплотой кристаллизации. По окончании кристаллизации, т. е. после полного перехода в твердое состояние, температура снова начинает снижаться, и твердое кристаллическое вещество охлаждается.

Теоретически процесс кристаллизации изображается кривой 1.

Кривая 2 показывает **реальный процесс кристаллизации**. Жидкость непрерывно охлаждается до температуры переохлаждения T_n , лежащей ниже теоретической температуры кристаллизации T_S . При охлаждении ниже температуры T_S создаются энергетические условия, необходимые для протекания процесса кристаллизации.

§3. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Еще в 1878 г. Д. К. Чернов, изучая структуру литой стали, указал, что процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов.

Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые Чернов называл «зачатками»; а теперь их называют зародышами, или центрами кристаллизации.

Второй процесс состоит в росте кристаллов из этих центров.

Систематическое исследование процесса образования центров кристаллизации и их роста вначале на прозрачных органических веществах, а затем и металлах было проведено Г. Тамманом. Им установлена в общем виде зависимость между числом центров кристаллизации, скоростью роста и степенью переохлаждения. Однако более поздние исследования процессов кристаллизации, особенно исследования А. А. Бочвара, К. П. Бунина и др., показали ограниченное значение схемы Таммана для процесса кристаллизации реальных жидких металлов. Все же многие закономерности,

установленные Тамманом на основе его опытов, нашли качественное подтверждение в последующих работах и оказываются полезными при анализе процессов кристаллизации.

Процесс образования кристаллов путем зарождения центров кристаллизации и их роста можно изучать с помощью рассмотрения моделей (схем), что с успехом применялось И. Л. Миркиным. Подобная модель кристаллизации представлена на рис.4.

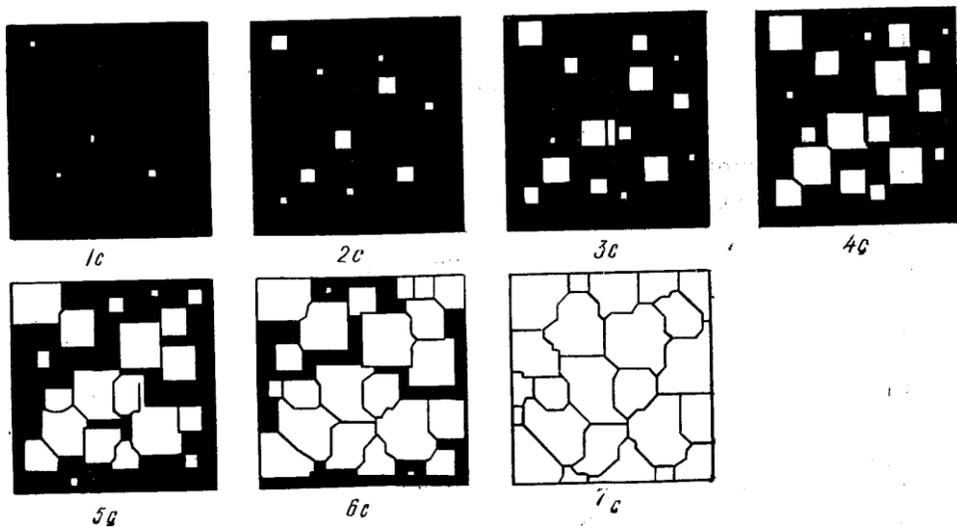


Рис.4. Модель процесса кристаллизации (И. Л. Миркин)

Предположим, что на площади, изображенной на рис.4, за секунду возникает пять зародышей, которые растут с определенной скоростью. К концу первой секунды образовалось пять зародышей, к концу второй секунды они выросли и одновременно с этим возникло еще пять новых зародышей будущих кристаллов. Так, в результате возникновения зародышей и их роста происходит процесс кристал-

лизации, который, как видно в данном примере, заканчивается на седьмой секунде.

Рассмотрение подобных схем кристаллизации позволяет объяснить два важных момента:

1. По мере развития процесса кристаллизации в нем участвует все большее и большее число кристаллов. Поэтому процесс вначале ускоряется, пока в какой-то момент взаимное столкновение растущих кристаллов не начинает заметно препятствовать их росту; рост кристаллов замедляется, тем более что и жидкости, в которой образуются новые кристаллы, становится все меньше.

2. В процессе кристаллизации, пока кристалл окружен жидкостью, он часто имеет правильную форму, но при столкновении и срастании кристаллов их правильная форма нарушается, внешняя форма кристалла оказывается зависимой от условий соприкосновения растущих кристаллов. Вот почему кристаллы металла, зерна (кристаллиты) не имеют правильной формы.

Скорость всего процесса кристаллизации количественно определяется двумя величинами: скоростью зарождения центров кристаллизации и скоростью роста кристаллов. Обе эти величины можно измерить для разных условий кристаллизации.

Переход из одного состояния в другое, например из жидкого в твердое, возможен тогда, когда твердое состояние более устойчиво, имеет более низкое значение свободной энергии. Но сам переход из одного состояния в другое требует затраты энергии на образование поверхности раздела жидкость — кристалл.

Превращение произойдет тогда, когда выигрыш в энергии от перехода в более устойчивое состояние будет

больше потери энергии, идущей на образование поверхности раздела.

Минимальный размер способного к росту зародыша называется критическим размером зародыша, а такой зародыш называется устойчивым.

Каждой температуре кристаллизации (степени переохлаждения) отвечает определенный размер устойчивого зародыша; более мелкие, если они и возникнут, тут же растворяются в жидкости, а более крупные растут, превращаясь в зерна — кристаллы. Чем ниже температура (больше степень переохлаждения), тем меньший размер имеет устойчивый зародыш, тем больше число центров кристаллизации образуется в единицу времени, тем быстрее протекает процесс кристаллизации. Таким образом, с увеличением степени переохлаждения быстро возрастают величина ч. ц. и общая скорость кристаллизации.

§4. ФОРМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ

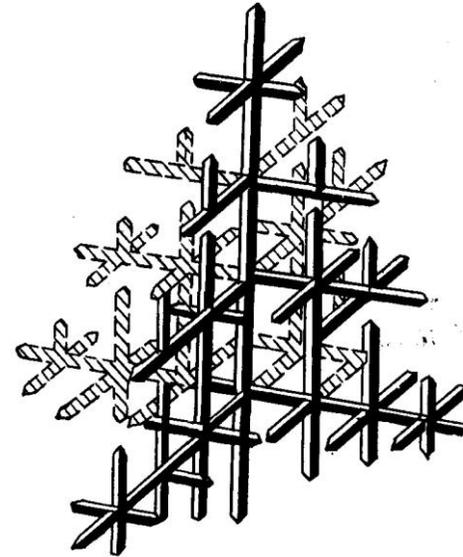
Реально протекающий процесс кристаллизации усложняется действием различных факторов, в столь сильной степени влияющих на процесс, что роль степени переохлаждения может стать в количественном отношении второстепенной.

При кристаллизации из жидкого состояния для скорости течения процесса и для формы образующихся кристаллов первостепенное значение приобретают такие факторы

- **скорость и направление отвода тепла,**
- **наличие нерастворившихся частиц,**
- **наличие конвекционных токов жидкости и т. д.**

В направлении отвода тепла кристалл растет быстрее, чем в другом направлении.

Если на боковой поверхности растущего кристалла возникает бугорок, то кристалл приобретает способность расти и в боковом направлении. В результате образуется древовидный кристалл, так называемый **дендрит**, схематическая структура которого, впервые изображенная Д. К. Черновым, показана на рис. 5.



Дендритное строение, вообще говоря, является типичным для литого металла. Если условия кристаллизации благоприятны, то иногда вырастают огромные дендриты. В усадочной раковине 100-т стального слитка один из учеников Д. К. Чернова нашел дендрит длиной в 39 см. Дендрит большего размера найти не удалось.

Дендриты нормального размера, встречающиеся в литых металлах, имеют размеры намного меньше — в длину несколько миллиметров.

Следует иметь в виду, что дендриты в свою очередь состоят из многих тысяч или миллионов зерен.

§5. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Стремятся к получению мелкозернистой структуры. Оптимальными условиями для этого являются: **максимальное число центров кристаллизации и малая скорость роста кристаллов.**

Размер зерен при кристаллизации зависит и от числа частичек нерастворимых примесей, которые играют роль готовых центров кристаллизации - оксиды, нитриды, сульфиды.

Чем больше частичек, тем мельче зерна закристаллизовавшегося металла.

Стенки изложниц имеют неровности, шероховатости, которые увеличивают скорость кристаллизации.

Мелкозернистую структуру можно получить в результате **модифицирования**, когда в жидкие металлы добавляются посторонние вещества – **модификаторы**.

По механизму воздействия различают:

1. Вещества, не растворяющиеся в жидком металле - выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации.

2. Поверхностно - активные вещества, которые растворяются в металле, и, осаждаясь на поверхности растущих кристаллов, препятствуют их росту.

§6. СТРОЕНИЕ СЛИТКА

Описание строения стального слитка впервые дано в 1878 г. Д. К. Черновым.

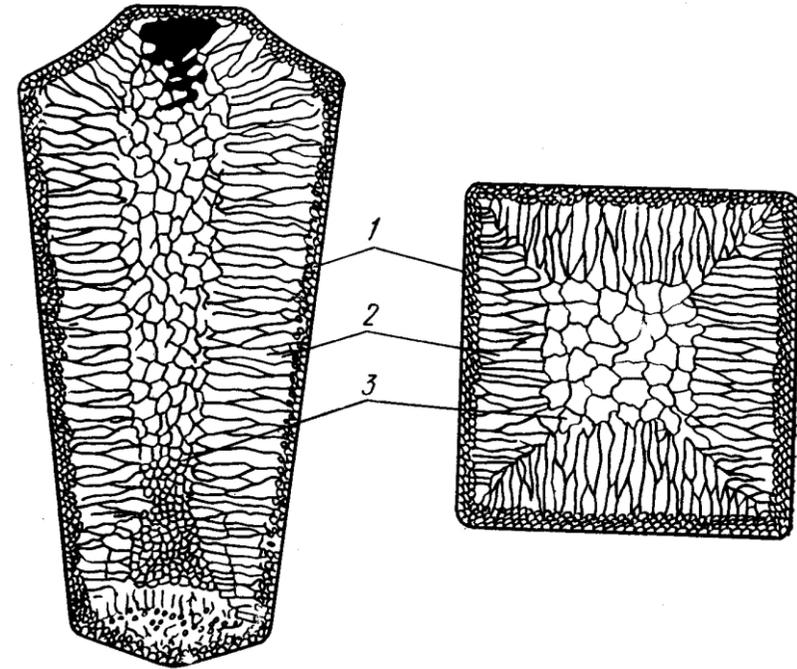


Рис.6. Схема строения стального слитка

Структура литого слитка состоит из трех основных зон (рис.6).

Первая зона - наружная **мелкозернистая корка 1** состоящая из дезориентированных мелких кристаллов — **дендритов**. Кристаллизация корковой зоны идет в условиях максимального переохлаждения. Скорость кристаллизации определяется большим числом центров кристаллизации. Образуется мелкозернистая структура.

Вторая зона слитка - **зона столбчатых кристаллов 2**. Жидкий металл под корковой зоной находится в условиях меньшего переохлаждения. Число центров ограничено и процесс кристаллизации реализуется за счет их интенсивного роста до большого размера.

Рост кристаллов во второй зоне имеет направленный характер. Они растут перпендикулярно стенкам изложни-

цы, образуются древовидные кристаллы - дендриты (рис.5). Растут дендриты с направлением, близким к направлению теплоотвода.

Третья зона слитка — **зона равноосных кристаллов 3**. В центре слитка уже нет определенной направленности отдачи тепла. В результате этого процесса образуется **равноосная структура**. Зародышами кристалла здесь являются обычно различные мельчайшие включения, присутствующие в жидкой стали, или случайно в нее попавшие, или не растворившиеся в жидком металле (например тугоплавкие составляющие).

Относительное распределение в объеме слитка зоны столбчатых и равноосных кристаллов имеет большое значение.

В зоне столбчатых кристаллов металл более плотный, он содержит меньше раковин и газовых пузырей. Однако места стыка столбчатых кристаллов обладают малой прочностью.

Зоны столбчатых кристаллов в процессе кристаллизации стыкуются, это явление называется **транскристаллизацией**.

Для малопластичных металлов и для сталей это явление нежелательное, так как при последующей прокатке, ковке могут образовываться трещины в зоне стыка.

В верхней части слитка образуется усадочная раковина, которая подлежит отрезке и переплавке, так как металл более рыхлый (около 15.. 20 % от длины слитка)

Форма первичных кристаллов (дендритов) после горячей механической обработки давлением (ковка, прессовка, прокатка и т. д.) видоизменяется. Дендриты вытягиваются вдоль направления течения металла и превращаются в во-

локна. В результате возникает различие в свойствах вдоль проката (вдоль волокна) и поперек.