



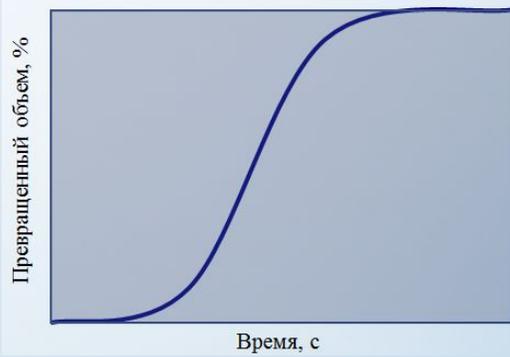
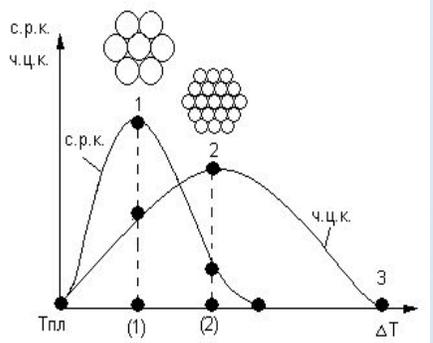
# Теоретическое и прикладное материаловедение

Занятие 2

# Кинетика кристаллизации

1. При теоретической температуре кристаллизации значения ч.ц. и с.к. равны нулю и процесс кристаллизации идти не может.
2. Увеличение с.к. и ч.ц. при малых степенях переохлаждения обусловлено тем, что подвижность атомов велика и увеличивается разность свободных энергий жидкого и твердого состояний.
3. Снижение с.к. и ч.ц. при больших степенях переохлаждения вызвано уменьшением подвижности атомов
4. При очень больших степенях переохлаждения подвижность атомов недостаточна для перестройки и с.к. и ч.ц. равны нулю.
5. Размер образовавшихся кристаллов зависит от соотношения величин с.к. и ч.ц. при температуре кристаллизации, при данной степени переохлаждения.
6. Центры кристаллизации в области максимума скорости роста еще не образуются, а в области максимума скорости образования центров кристаллизации линейная скорость роста мала. Это тормозит суммарную скорость кристаллизации, и полное время этого процесса растет.

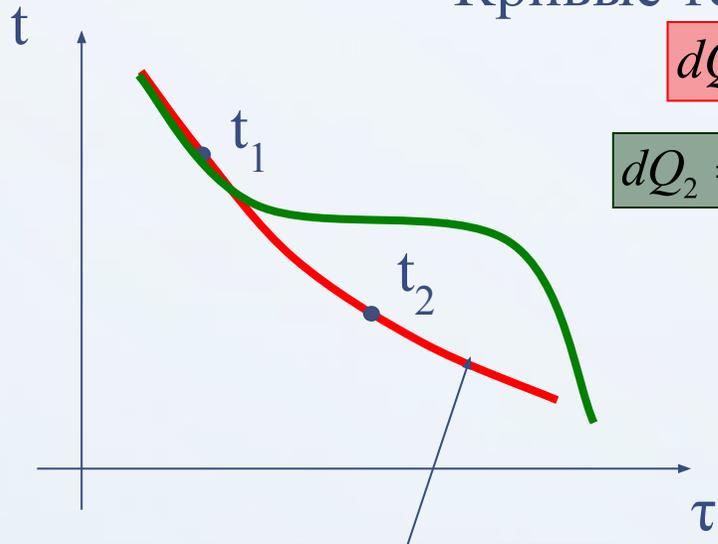
$V_t$  – количество  
закристаллизованного за время  
 $t$  вещества  
 $dV/dt$  – объемная скорость  
кристаллизации



$$\frac{dV}{dt} = \frac{4}{3} \pi c^3 n t^3 V_0 \exp\left(-\frac{\pi}{3} c^3 n t^4\right)$$

$$V_t = V_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} c^3 n t^4\right)\right)$$

# Кривые температура-время (кривая охлаждения)



$$dQ_1 = -mcdt$$

- количество тепла, отданного телом в окружающую среду, при падении температуры на  $dt$

$$dQ_2 = ks(t - \theta)d\tau$$

- количество тепла, принятого средой

$m$  – масса тела

$s$  – площадь поверхности тела

$c$  – теплоемкость тела

$k$  – коэффициент пропорциональности, зависит от природы тела и состояния его поверхности

$t$  – температура тела

$d\tau$  – время

$\theta$  – температура окружающей среды

Никаких превращений не происходит

Для малых  $dt$ , считаем  $c$  - константой

$$dQ_1 = dQ_2$$

$$mcdt = -ks(t - \theta)d\tau$$

$$\frac{dt}{t - \theta} = -\frac{ks}{mc}d\tau$$

$$\frac{ks}{mc} = a$$

$$\frac{dt}{t - \theta} = -ad\tau$$

$$\int_{t_1}^t \frac{dt}{t - \theta} = -a \int_0^\tau d\tau$$

$$\ln \frac{t - \theta}{t_1 - \theta} = -a\tau$$

При  $\tau=0$ ,  $t=t_1$  только превышение  $t$  над температурой окружающей среды

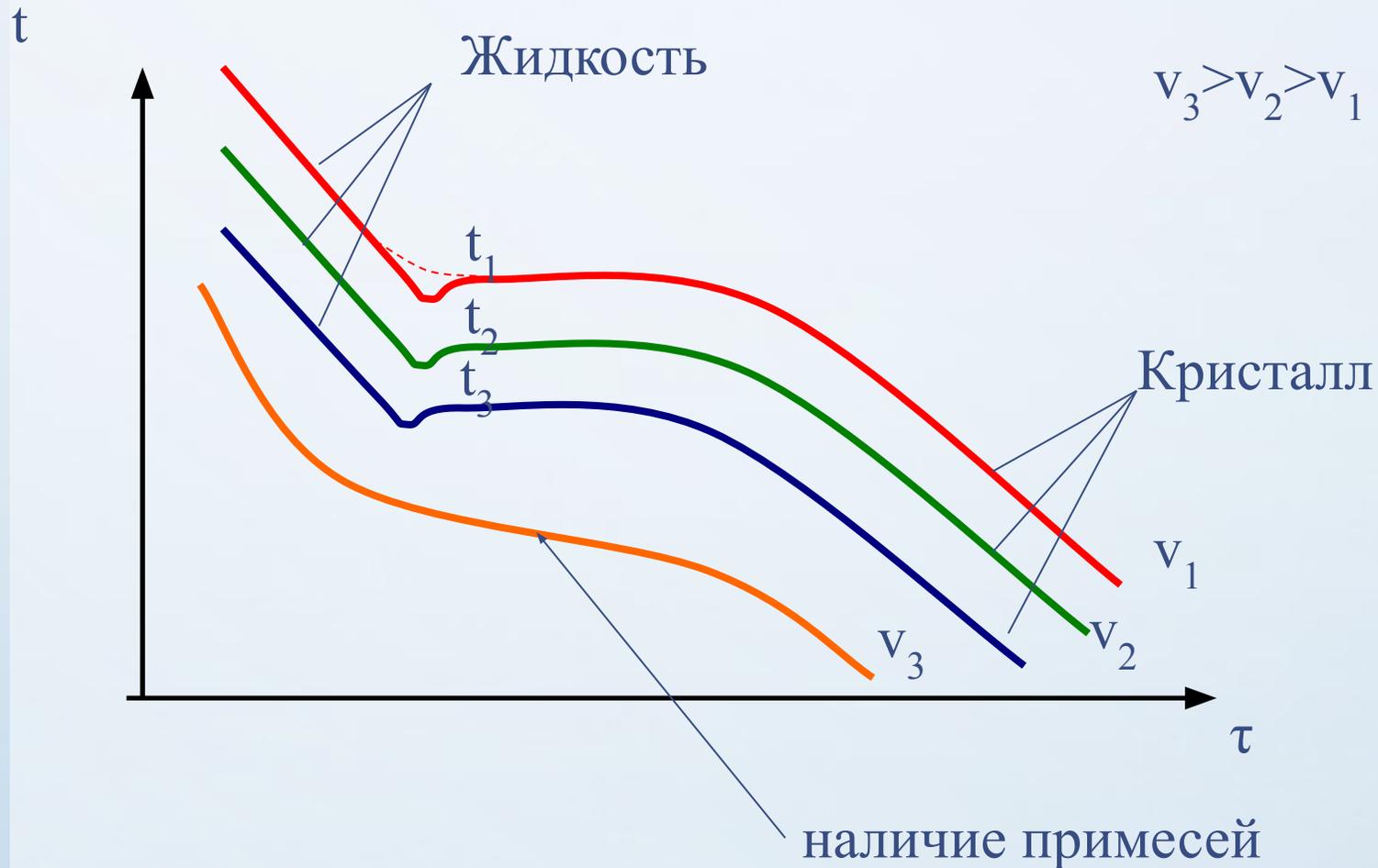
$$\frac{t - \theta}{t_1 - \theta} = e^{-a\tau}$$

$$t = \theta + (t_1 - \theta)e^{-a\tau}$$

При  $\theta=0$

$$t = t_1 e^{-a\tau}$$

# Кривые температура-время



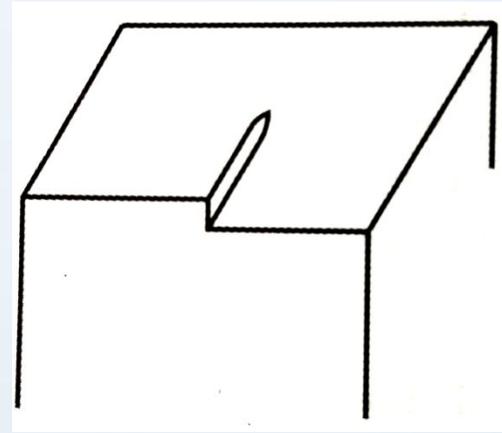
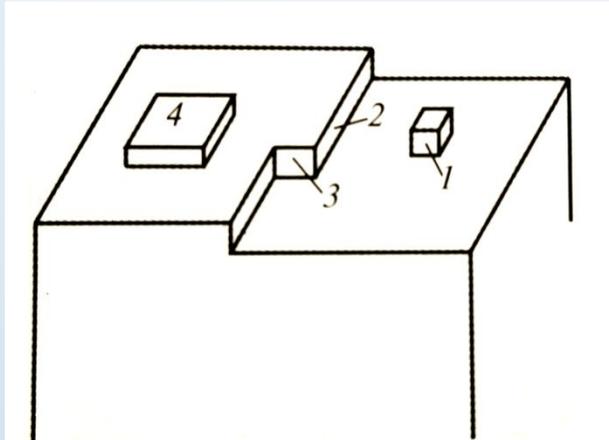
Процессу кристаллизации соответствует горизонтальный участок (отвод тепла компенсируется скрытой теплотой кристаллизации).

У некоторых металлов из-за большого переохлаждения скрытая теплота кристаллизации выделяется в первый момент кристаллизации настолько бурно, что температура скачкообразно повышается, и приближается к теоретической.

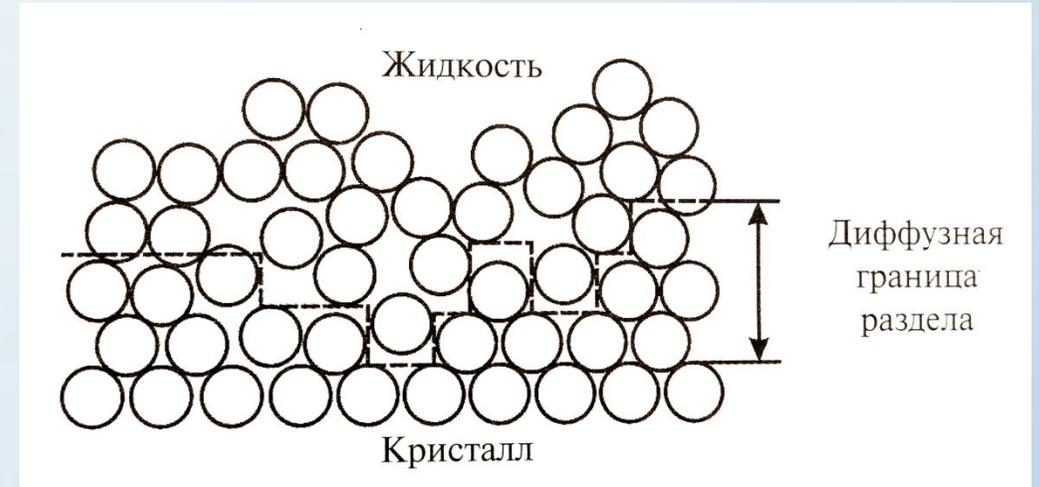
# Механизм роста кристаллов

Зависит от атомного строения границы раздела кристалл-жидкость

Атомно-гладкая граница



Атомно-шероховатая граница

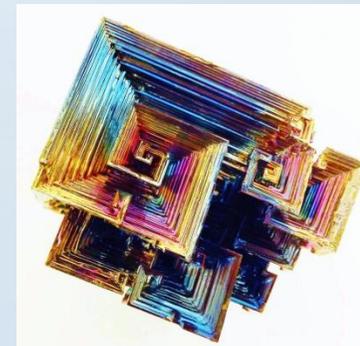


Ступенчатый (боковой) или тангенциальный рост

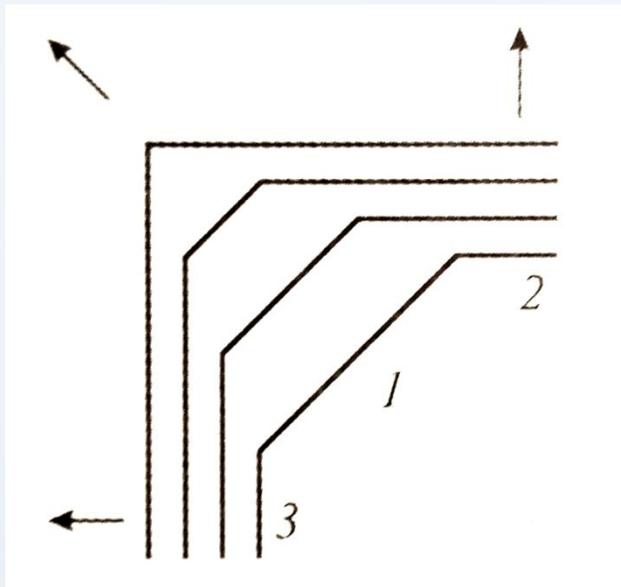
1. Одиночный атом
2. Ступенька
3. Излом ступеньки
4. Двумерный зародыш нового слоя

Выход винтовой дислокации на поверхность. Меньшая энергия образования новых слоев

Непрерывный (во множестве точек по всей поверхности кристалла) или нормальный рост

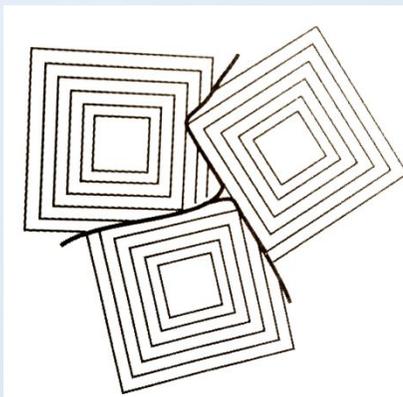


# Реальная структура слитков

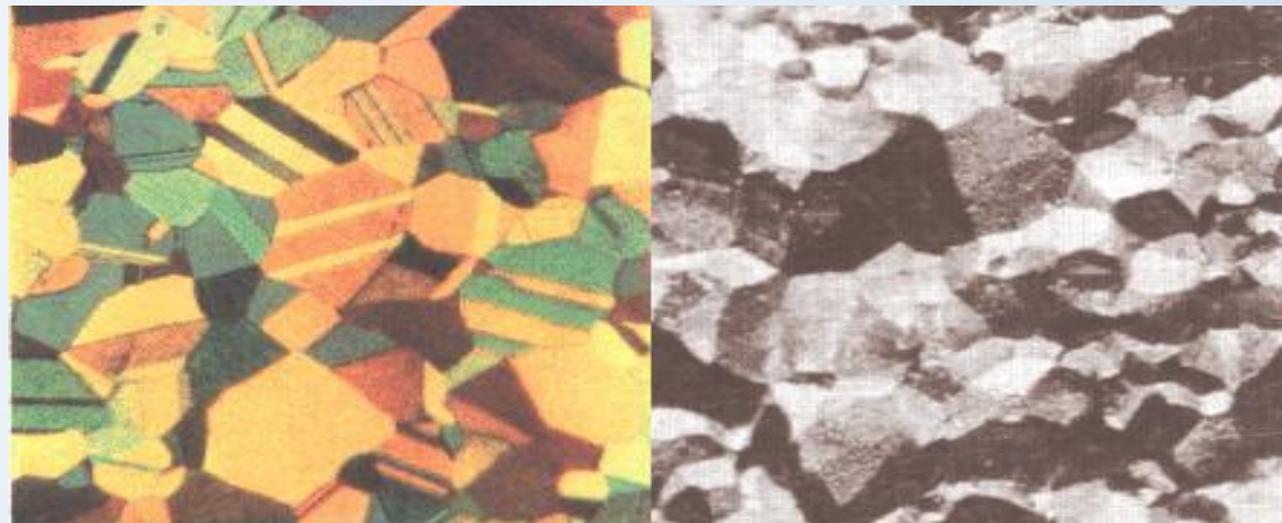


Скорость продвижения грани в жидкость  $\uparrow$  при  $\uparrow$  удельной поверхностной энергии ( $\downarrow$  плотности упаковки атомов). «Выклинивание».

Кристалл стремится окружить себя гранями с минимальной поверхностной энергией.



**Атомно-гладкая граница** – поддержание огранки кристалла во время роста



а)

б)

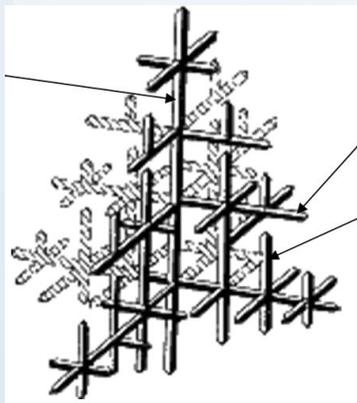
**а) микроструктура и б) излом реального слитка**

В реальных условиях охлаждения отливок кристаллы приобретают различную форму и размеры. Обычно это полиэдры (неправильные многогранники).

# Строение металлического слитка

## Атомно-шероховатая граница

При небольших степенях переохлаждения свободно растущий в жидкости кристалл принимает разветвленную форму с осями первого, второго и последующих порядков. Такие кристаллы называются *дендритами*.



Дендрит



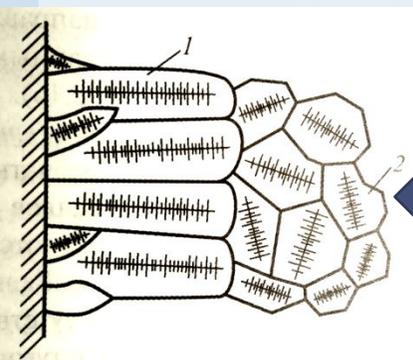
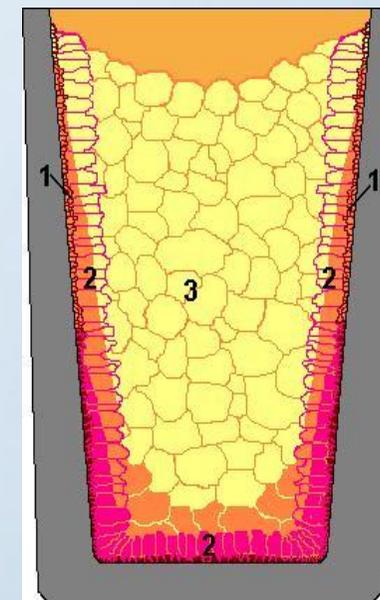
## строение реального слитка

- 1 – зона мелких кристаллов (*корка*).
- 2 – зона столбчатых кристаллов
- 3 – зона равноосных кристаллов

## Дефекты слитка:

- а. Усадочная раковина
- б. Пористость
- с. Ликвация

Усадочная пористость вблизи усадочной раковины и по оси слитка.



Разветвление кристалла, увеличение длины ветвей, утолщение. Межветвиевые пространства зарастают → превращение в монолитное зерно.

Форма растущих в расплаве кристаллов зависит от механизма роста, переохлаждения жидкости, направления теплоотвода, содержания примесей, кристаллографических особенностей зародыша



- кристалл Чернова.

Обнаружен в **усадной раковине** крупного стального слитка кристалл стали (длиной около 39 см). Имеет дендритное строение. Назван по имени русского учёного Д. К. Чернова (1839 - 1921), который первым установил дендритное строение стали.

**ВИДЕО 2\_2 и 2\_3**

# Основные закономерности фазовых превращений

## Основные определения

**Система** - группа тел (или веществ), которые выделяются из прочих тел (веществ) и в которых наблюдают интересующие нас превращения ( или физико-химические взаимодействия).

**Компоненты** - ими называются вещества, образующие данную систему. Химические соединения можно рассматривать как **компоненты**, если они не диссоциируют на составные части в исследуемых интервалах температур. Существует другое определение: **число компонентов** - это наименьшее число веществ, состав которых не может изменяться и которые образуют данную систему.

**Фаза** - это однородная часть системы, отделенная от других частей системы (фаз) поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяется скачком.

Под **числом степеней свободы** системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно изменять без изменения числа фаз в системе.

**Диаграмма состояния сплавов ( ДСС )** представляет собой графическое изображение состояния сплава. Диаграмма состояния показывает устойчивые состояния, то есть состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Поэтому **диаграмма состояния** может также называться **диаграммой фазового равновесия**, так как она показывает, какие равновесные фазы существуют при данных условиях.

# Правило фаз Гиббса

Равновесное состояние термодинамической (ТД) системы характеризуется при постоянных внешних условиях неизменностью ТД параметров во времени и отсутствием в системе потоков энергии и вещества.

Все ТД параметры равновесной системы связаны уравнениями. Вариантность системы (С) равна числу всех переменных параметров минус число независимых уравнений, связывающих эти параметры.

$(K-1)\Phi$  – число неизвестных. В каждой фазе К концентраций, между которыми  $(K-1)$  независимых отношений

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^\Phi$$

$$P' = P'' = P''' = \dots = P^\Phi$$



Условие термического и механического равновесия

Общее число переменных, определяющих состояние системы, выражается, как:  $(K-1)\Phi + 2$

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^\Phi$$

$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^\Phi$$

.....

$$\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \dots = \mu_k^\Phi$$

Хим. потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков. Иначе переход компонента в фазу где его хим. потенциал меньше

$\mu_1' = f(T, P, C_1', C_2' \dots C_k')$ , хим. потенциал компонента в фазе – это функция от Т, Р и концентраций всех компонент в этой фазе

**$(\Phi-1)K$  уравнений**

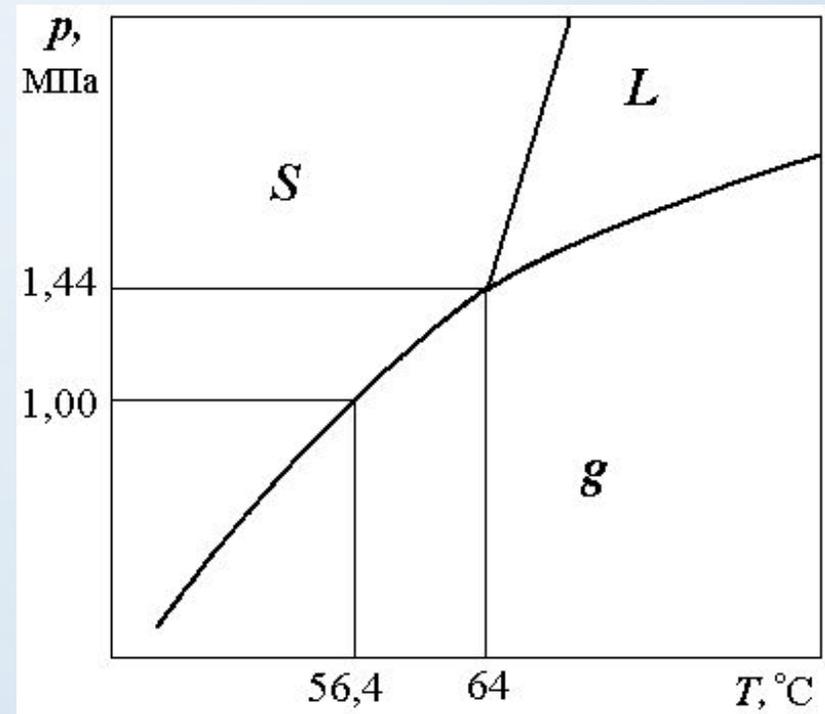
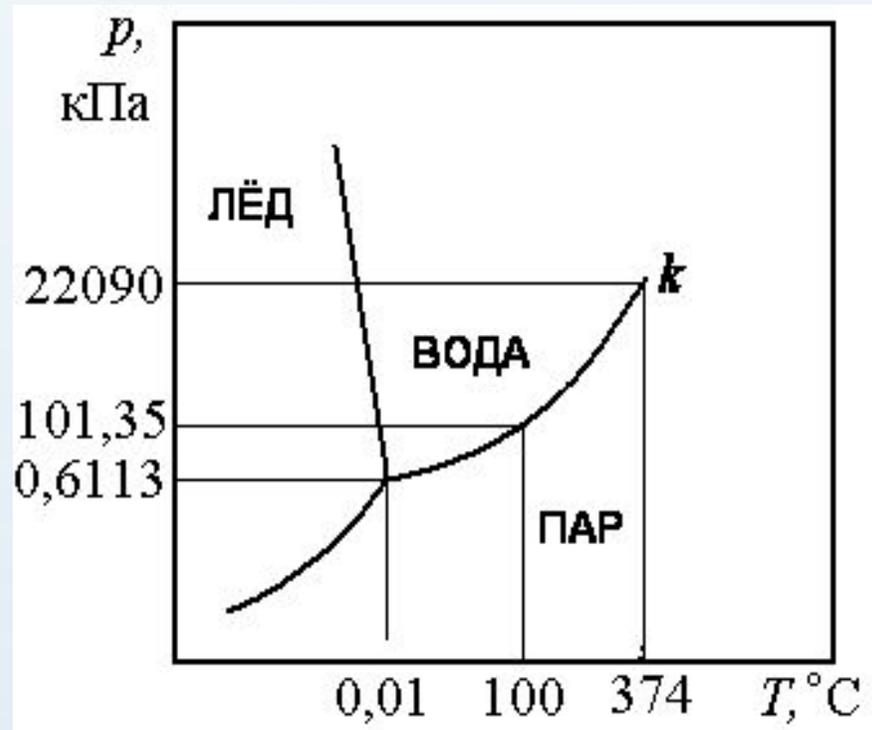
Правило фаз  $\Rightarrow$

**$C = K - \Phi + 2$**

$\Rightarrow P = \text{const} \Rightarrow$

**$C = K - \Phi + 1$**

# Примеры $p$ - $T$ диаграмм

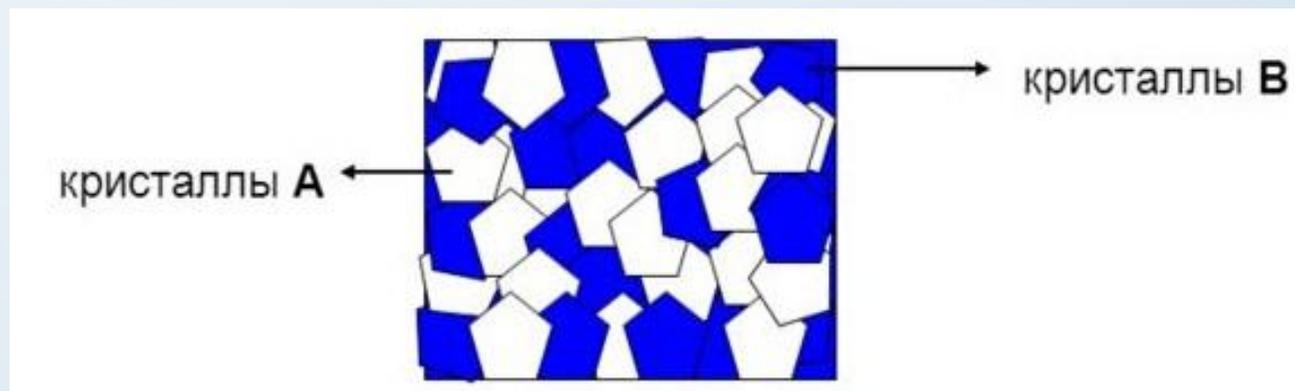


В случае образования однородного жидкого раствора при кристаллизации сплава возможны три типа взаимоотношения компонентов:

1. Образование однородного твердого кристаллического раствора;
2. Образование смеси двух различных видов твердых растворов ограниченной концентрации;
3. Образование химических соединений.

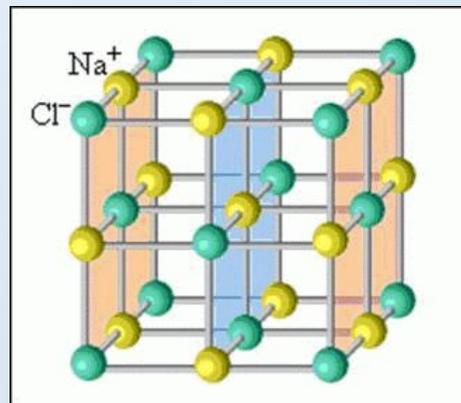
# Механические смеси

Механические смеси двух компонентов образуются тогда, когда они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения



# Химические соединения

1. Соотношение чисел атомов элементов соответствует стехиометрической пропорции, что может быть выражено простой формулой ( $A_n B_m$ );
2. Образуется отличная от элементов, составляющих химическое соединение, кристаллическая решетка с упорядоченным расположением в ней атомов компонентов;
3. Химическое соединение характеризуется определенной температурой плавления.



# Твердые растворы

**Твердыми растворами** называются такие твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться без нарушения однородности и при сохранении одной и той же кристаллической решетки

Различают три вида твердых растворов:

- **Твердые растворы замещения;**
- **Твердые растворы внедрения;**
- **Твердые растворы вычитания.**

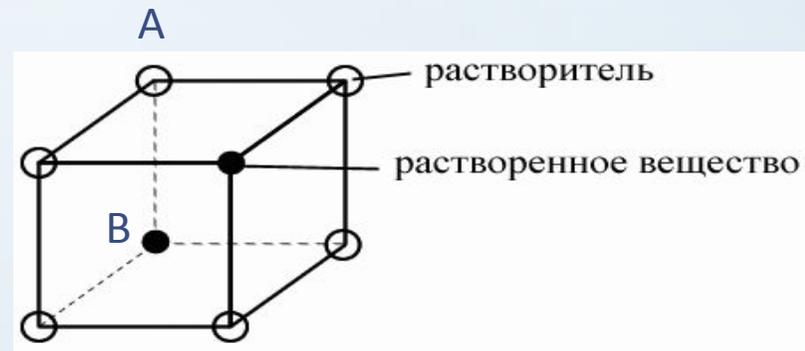
# Отличия твердых растворов

В отличие от механической смеси твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов, имеет одну кристаллическую решетку

В отличие от химического соединения твердый раствор существует не при определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций

# Твердые растворы замещения

Происходит замещение части атомов растворителя атомами растворенного вещества



- С ограниченной растворимостью
- С неограниченной растворимостью

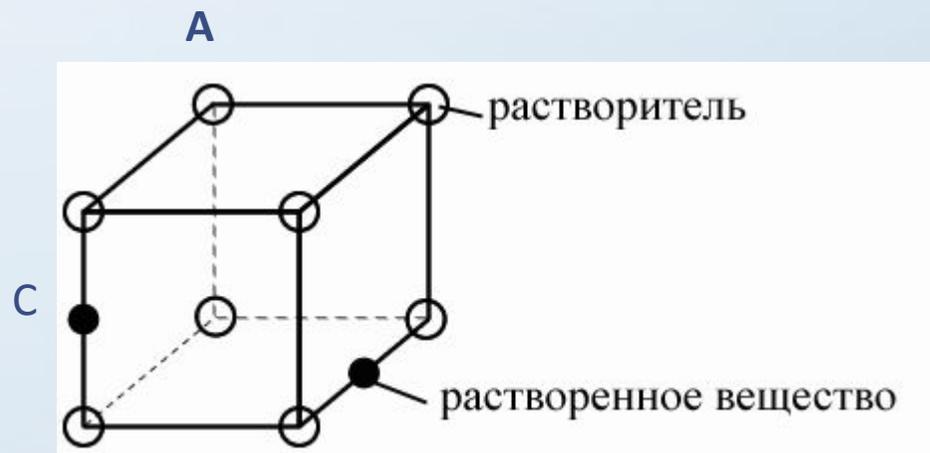
# Условия образования неограниченных твердых растворов (условия образования ДСС)

- Изоморфность (однотипность) кристаллических решеток сплавляемых компонентов;
- Близость атомных радиусов компонентов, которые не должны отличаться более, чем на 8...13%;
- Близость физико-химических свойств компонентов.

# Твердые растворы внедрения

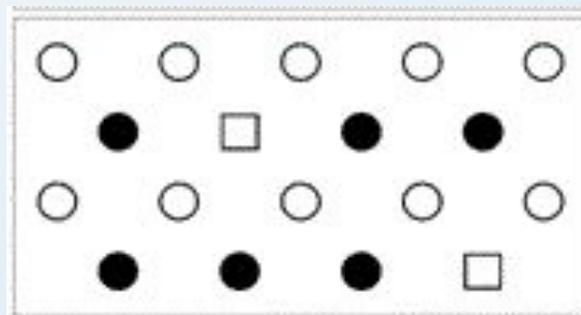
Твердые растворы внедрения образуются внедрением атомов растворенного компонента в поры кристаллической решетки компонента-растворителя.

**Условие образования:** внедряемые атомы имеют малые размеры (H, C, N, B)



# Твердые растворы вычитания

Возникают за счет появления в кристаллической решетке вакантных узлов при растворении одного из компонентов в химическом соединении.



Характерны для нестехиометрических соединений.

Твердые растворы вычитания, или растворы с «дефектной» решеткой, образуются только на базе химических соединений

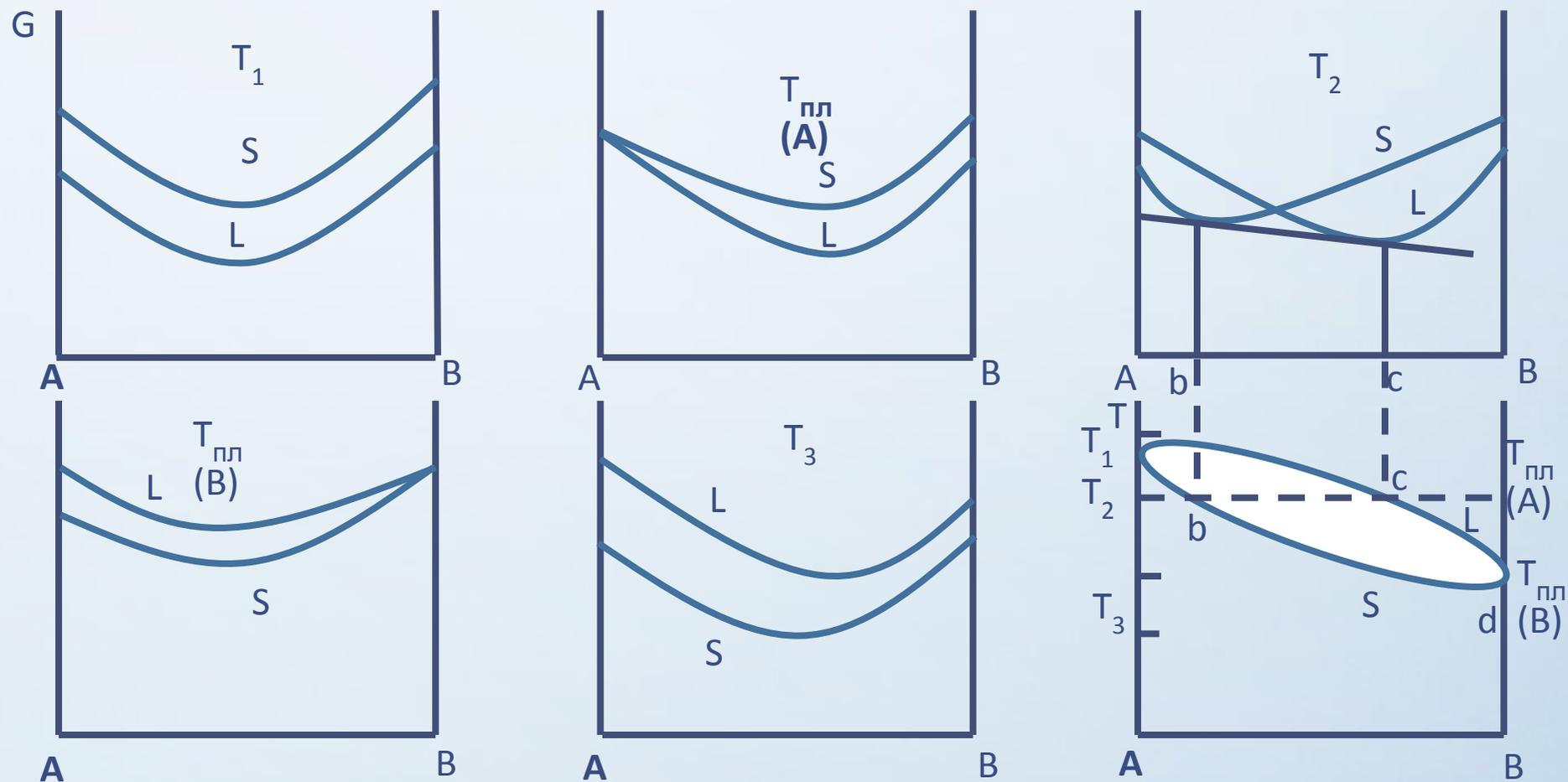
# Диаграмма состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

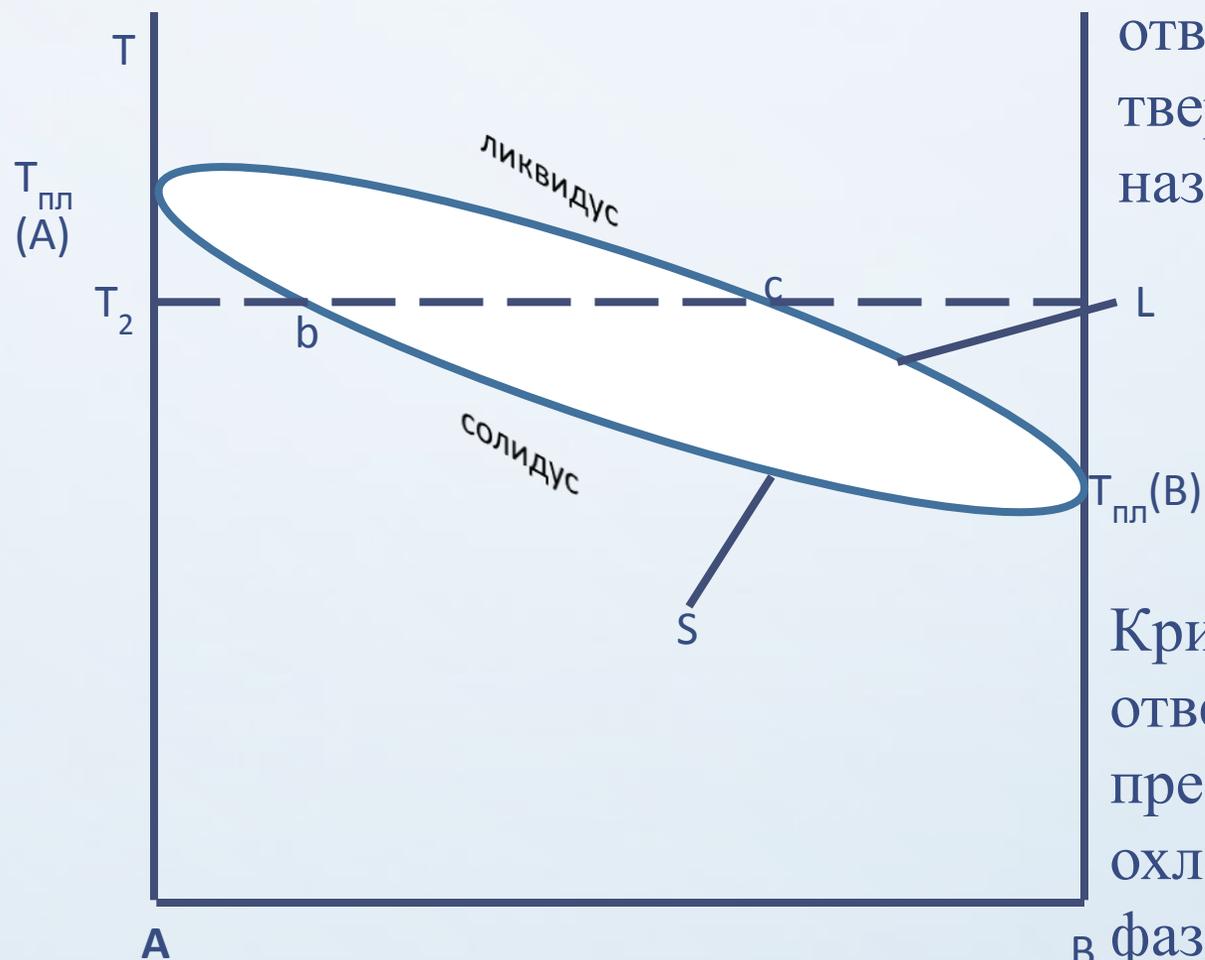
Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение зависимости температур фазовых превращений в сплавах от их состава

*В КАКИХ КООРДИНАТАХ ДОЛЖНА СТРОИТЬСЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА?*



# Принципиальная схема построения диаграммы фазового равновесия





Кривую, соединяющую все точки типа  $c$  и отвечающую температурам начала выделения твердой фазы из жидкой при охлаждении, называют кривой **ликвидуса**

Кривую, объединяющую все точки типа  $b$  и отвечающую температурам конца процесса преобразования жидкой фазы в твердую при охлаждении или началу выделения жидкой фазы из данной твердой при нагревании, называют кривой **солидуса**

# Интерпретация двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия

**Для данной температуры и состава можно использовать диаграмму фазового равновесия для определения:**

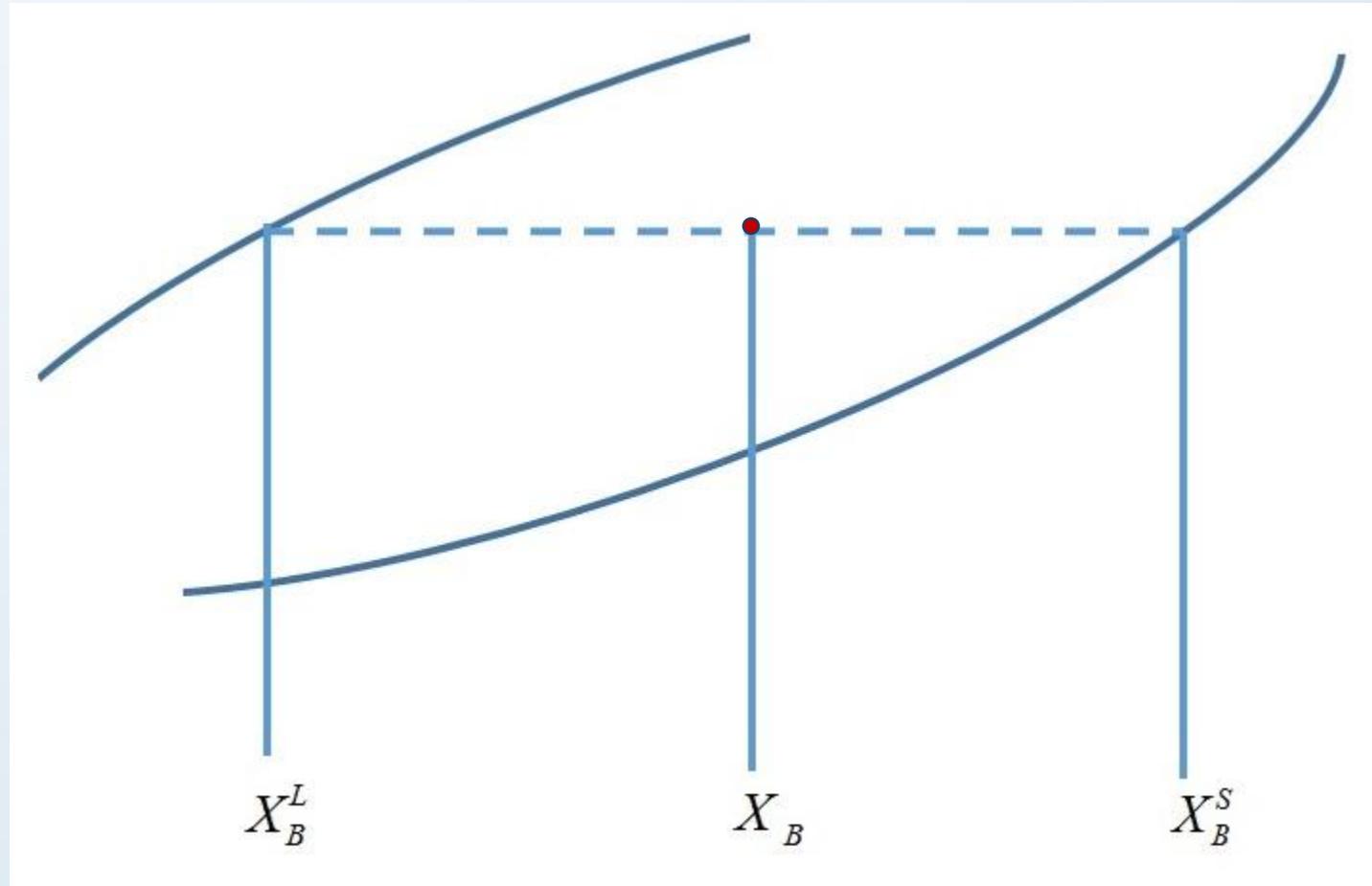
1. Присутствующих фаз
2. Состава фаз
3. Количества фаз

**Определение состава в двухфазной области:**

1. Определить положение состава и температуры на диаграмме
2. В двухфазной области провести коноду
3. Отметить точки пересечения с границами фаз

**Точки в местах пересечения соответствуют составам жидкой и твердой фаз**

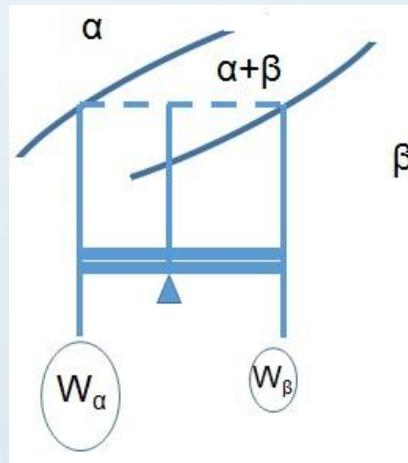
# Интерпретация двухкомпонентных диаграмм фазового равновесия



# Правило отрезков

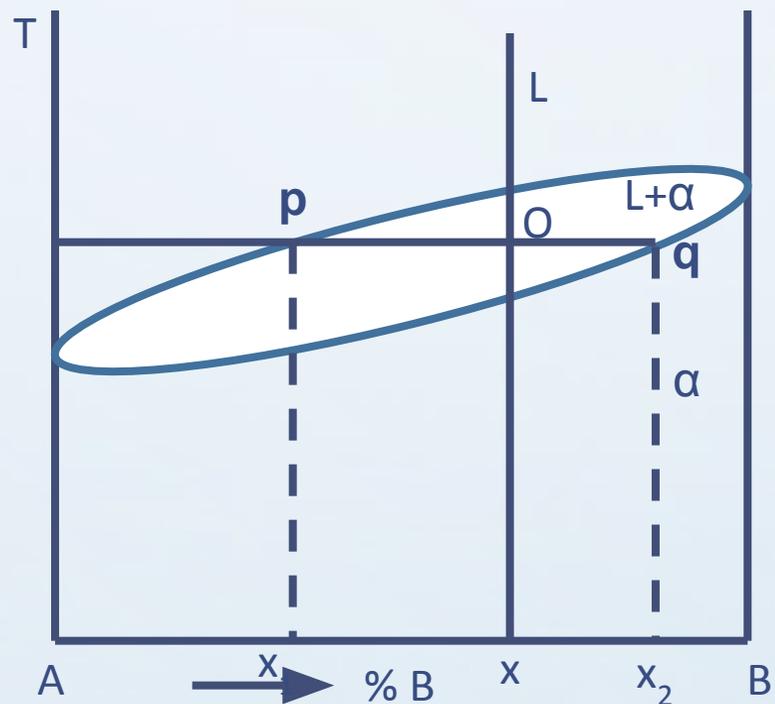
## Нахождение количества фаз в двухфазных областях:

1. Определить положение температуры и состава на диаграмме
2. Провести в двухфазной области коноду
3. Количество фазы определяется путем деления части коноды, проведенной через заданную точку, до пересечения с границей, соответствующей другой фазе, на общую длину коноды



*Правило рычага является механической аналогией баланса сил. Конода в двухфазной области является рычагом равновесия в точке опоры*

# Правило отрезков



$x$  – средняя концентрация в % компонента В в сплаве  
 $x_1$  – концентрация в % компонента В в жидкой фазе  
 $x_2$  – концентрация в % компонента В в твердой фазе  
O – фигуративная точка

$$p + q = 1$$

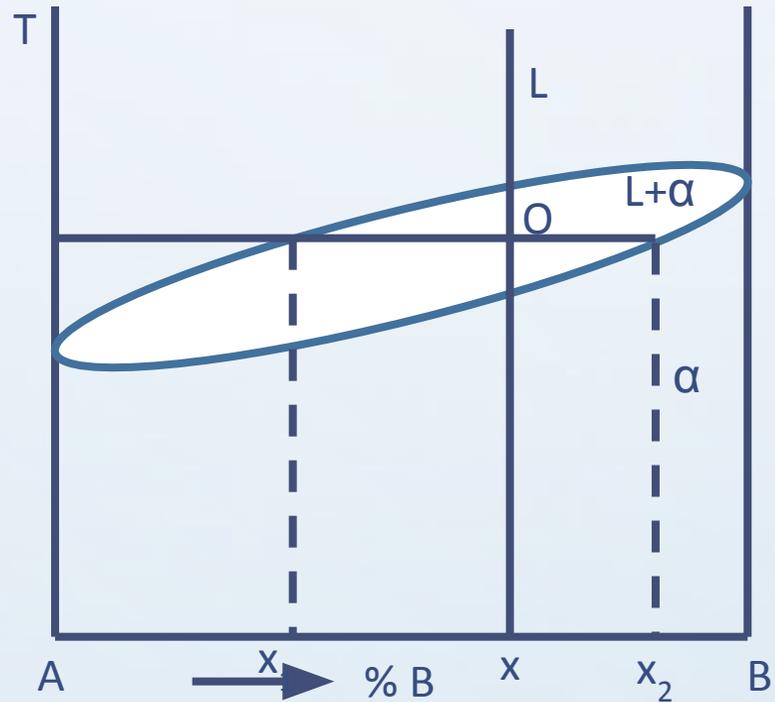
$$px_1 + qx_2 = x$$

$$p = \frac{(x_2 - x)}{(x_2 - x_1)}$$

$$q = \frac{(x - x_1)}{(x_2 - x_1)}$$

$$\frac{p}{q} = \frac{(x_2 - x)}{(x - x_1)}$$

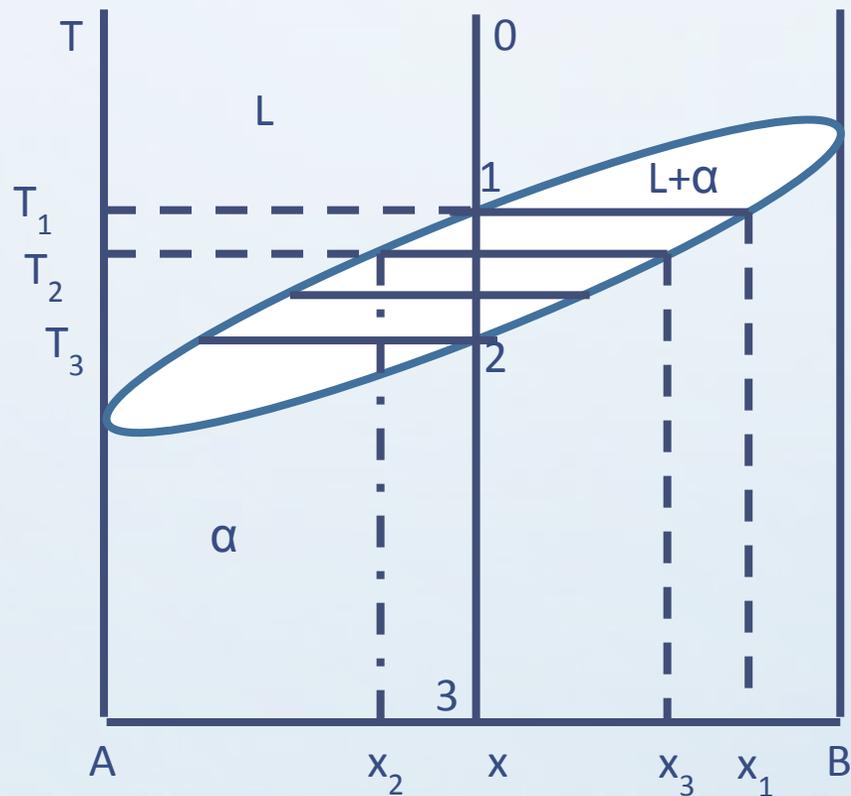
# Правило отрезков



Для определения равновесного состава фаз в двухфазной области диаграммы состояния в заданной точке, называемой фигуративной, необходимо через эту точку провести горизонтальную линию (именуемую конодой) до пересечения с линиями ликвидус и солидус диаграммы состояния

Проекция точки пересечения коноды с линией ликвидус на концентрационную ось определяет состав жидкой фазы проекция точки пересечения коноды с линией солидус на концентрационную ось определяет состав твердой фазы

# Процессы, происходящие в сплаве при охлаждении



0-1 – охлаждение жидкого сплава

точка 1 – начало кристаллизации с выделением кристаллов  $\alpha$

1-2 – кристаллизация с выделением кристаллов  $\alpha$

точка 2 – конец кристаллизации

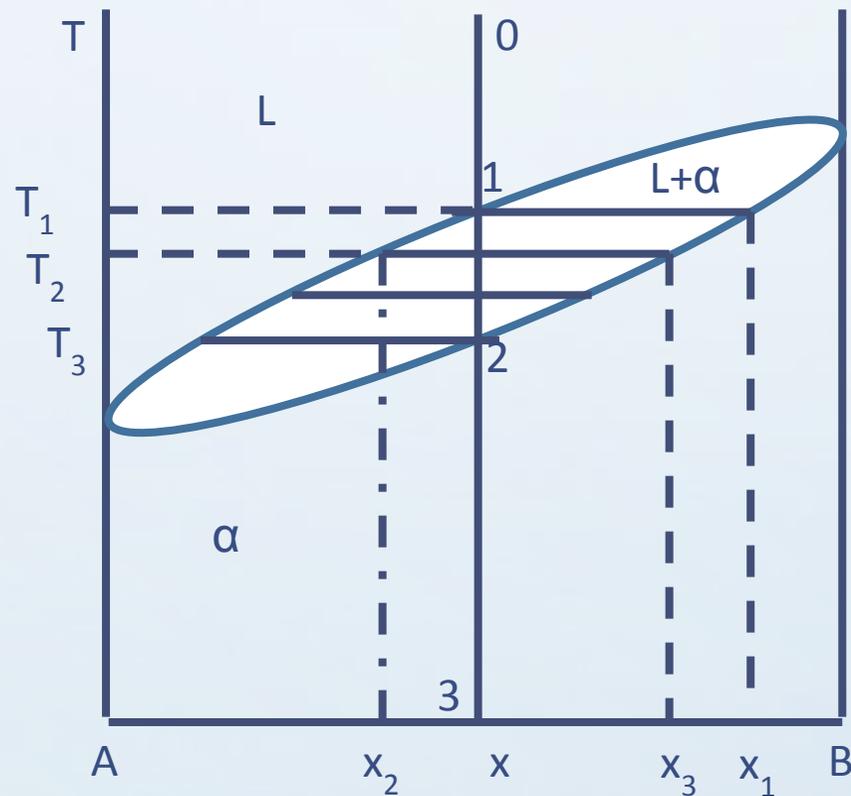
2-3 – охлаждение твердого сплава

$x_1$  – состав первых кристаллов

$x_2$  – состав жидкой фазы

$x_3$  – состав твердой фазы

# Процессы, происходящие в сплаве при охлаждении



Кристаллизация заканчивается в тот момент, когда состав твердой фазы соответствует среднему составу сплава

Состав: имеется ввиду химический состав

Интервал температур от  $T_1$  до  $T_3$  называется интервалом кристаллизации

Состав твердой фазы движется по линии солидус, состав жидкой фазы – по линии ликвидус



## Количество каждой фазы

### –Точка В

#### □ Фазы

– Существуют две фазы: L и  $\alpha$

#### □ Состав фаз

–  $W_0 = 35\% \text{Ni}$

–  $W_L = W_{\text{жидкой}} = 32\% \text{Ni}$

–  $W_\alpha = W_{\text{твёрдой}} = 43\% \text{Ni}$

#### □ Количество фаз

–  $X_L = S / (S + R) = (43 - 35) / (43 - 32) = 73\%$

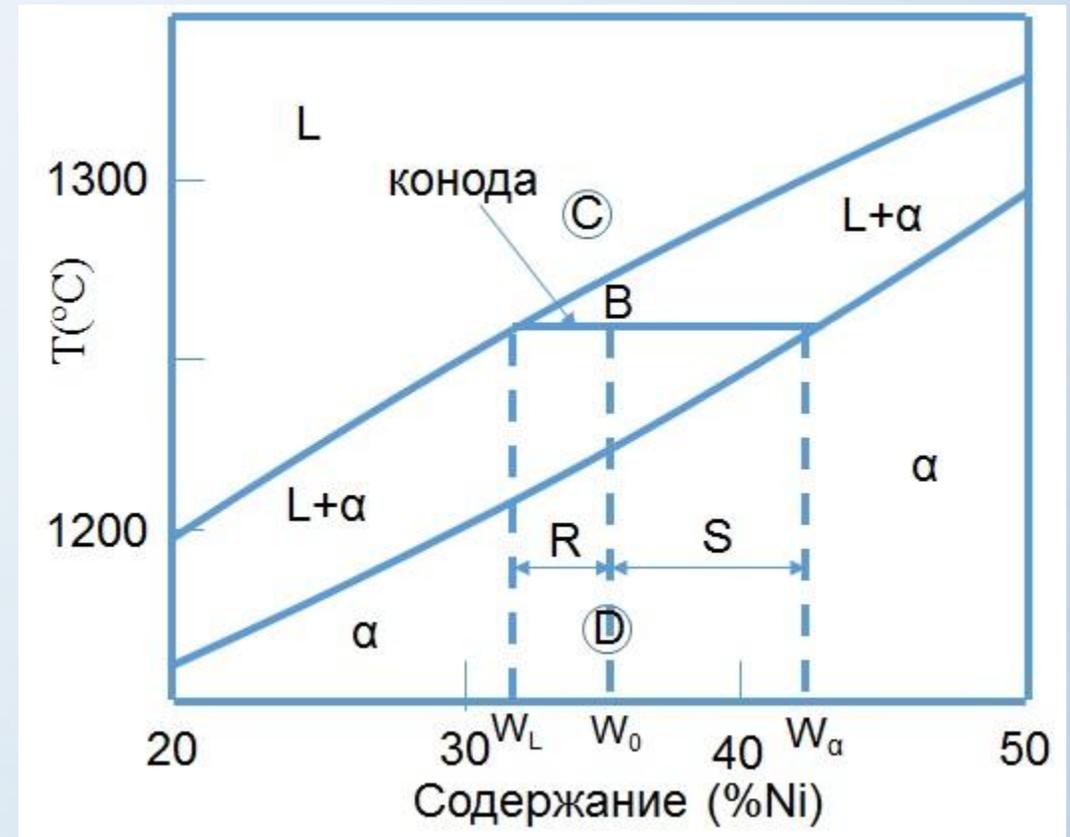
–  $X_S = R / (S + R) = (35 - 32) / (43 - 32) = 27\%$

– Точка С: L единственная фаза

□ 100% жидкой фазы  $\rightarrow X_L = 100\%$ ,  $X_\alpha = 0\%$   $W_L = W_0 = 35\% \text{Ni}$

– Точка D :  $\alpha$  единственная фаза

□ 100% твёрдой фазы  $\rightarrow X_L = 0\%$ ,  $X_\alpha = 100\%$   $W_\alpha = W_0 = 35\% \text{Ni}$



## Рассмотрим сплав Cu-Ni, содержащий 35% Ni

### – Точка а

□ 100% жидкой фазы (35% Ni)

### – Точка b

□ 86,6% L (33%Ni)

□ 13,3%  $\alpha$  (48% Ni)

### – Точка с

□ 61,5 % L (30% Ni)

□ 38,5%  $\alpha$  (43% Ni)

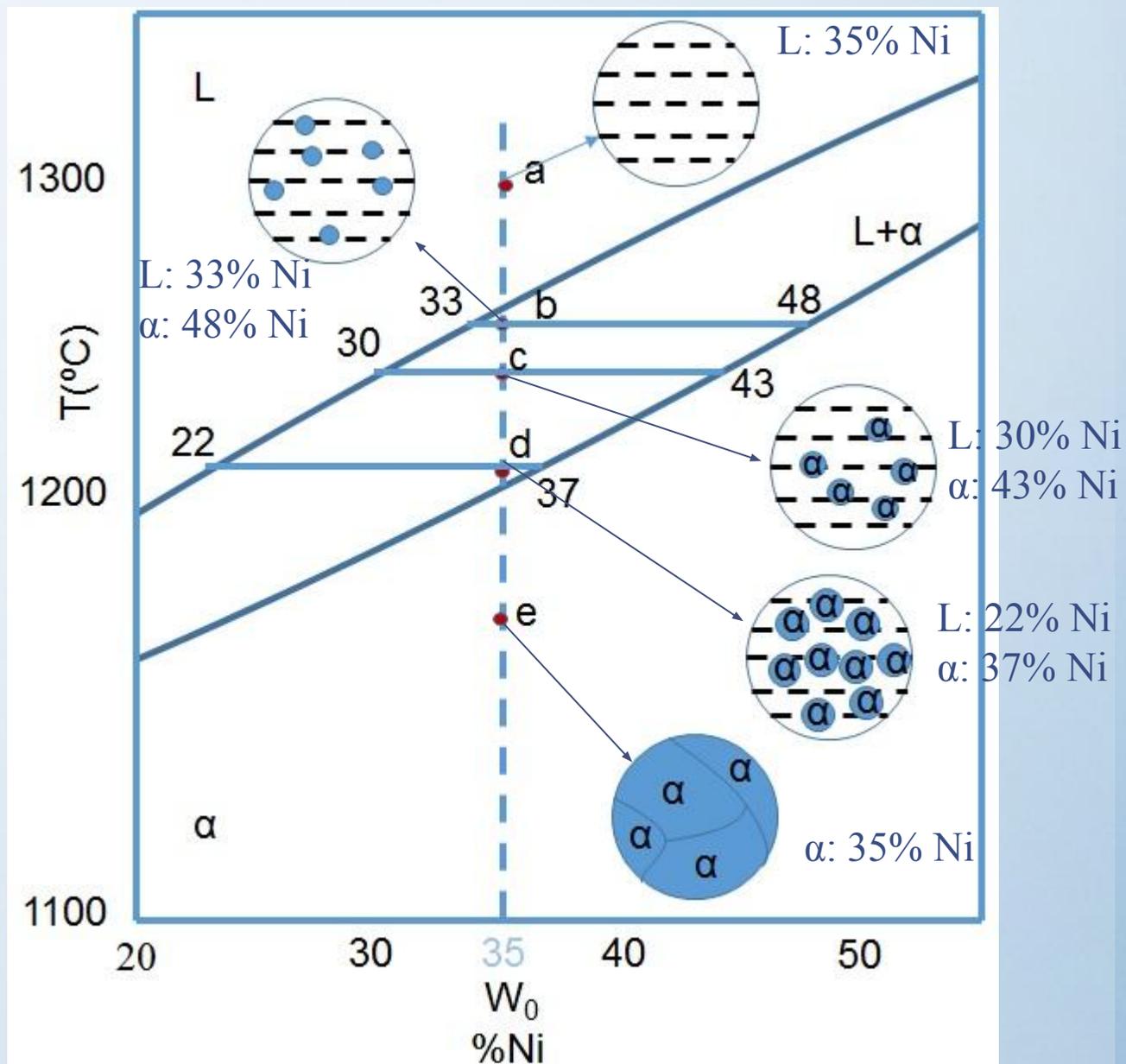
### – Точка d

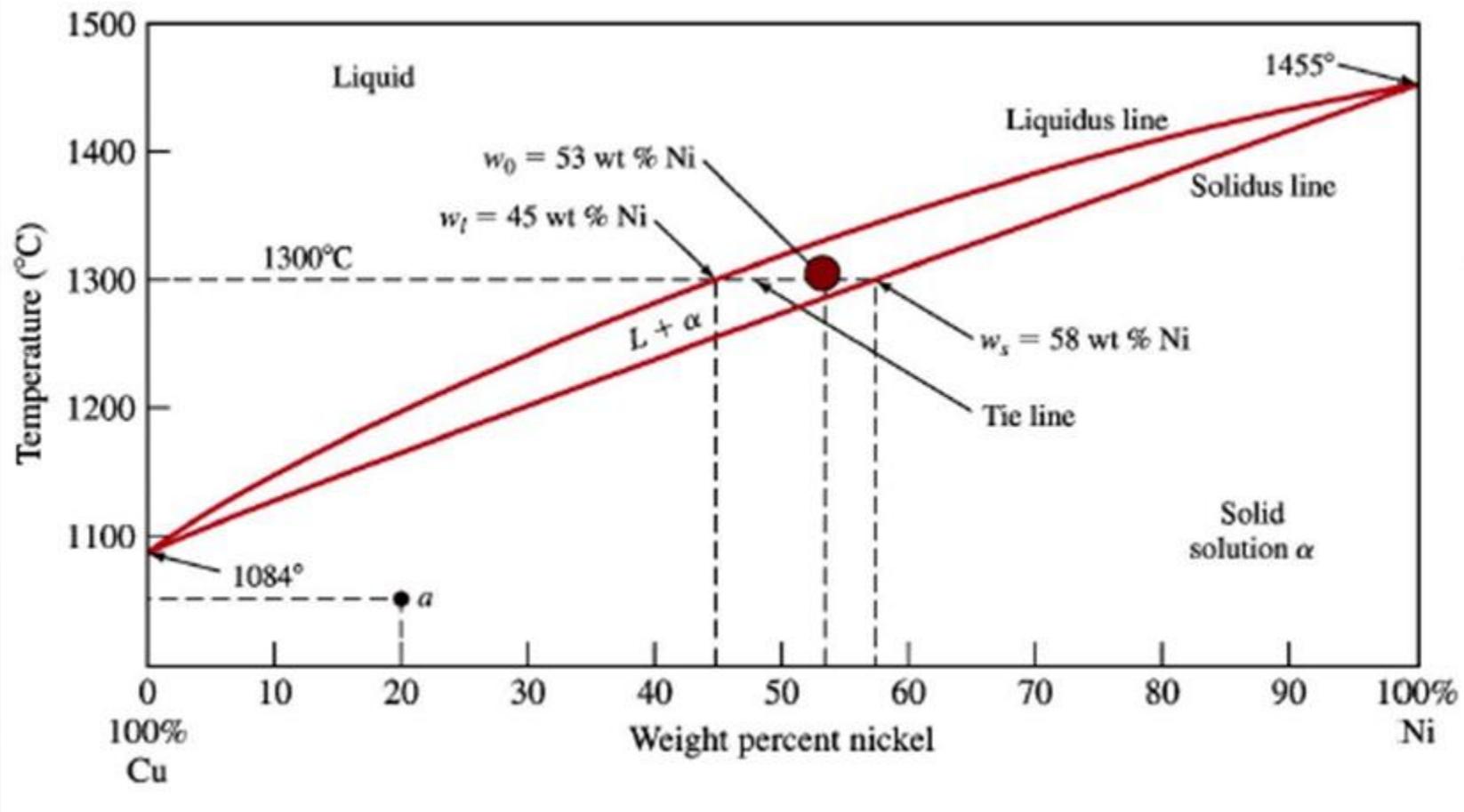
□ 13,3 % L (22% Ni)

□ 86,7 %  $\alpha$  (37% Ni)

### – Точка e

□ 100%  $\alpha$  (35% Ni)





**Задание:**

Используя данную диаграмму состояния, определите для сплава, содержащего 53 мас. %Ni и 47 мас. % Cu при 1300 °C:

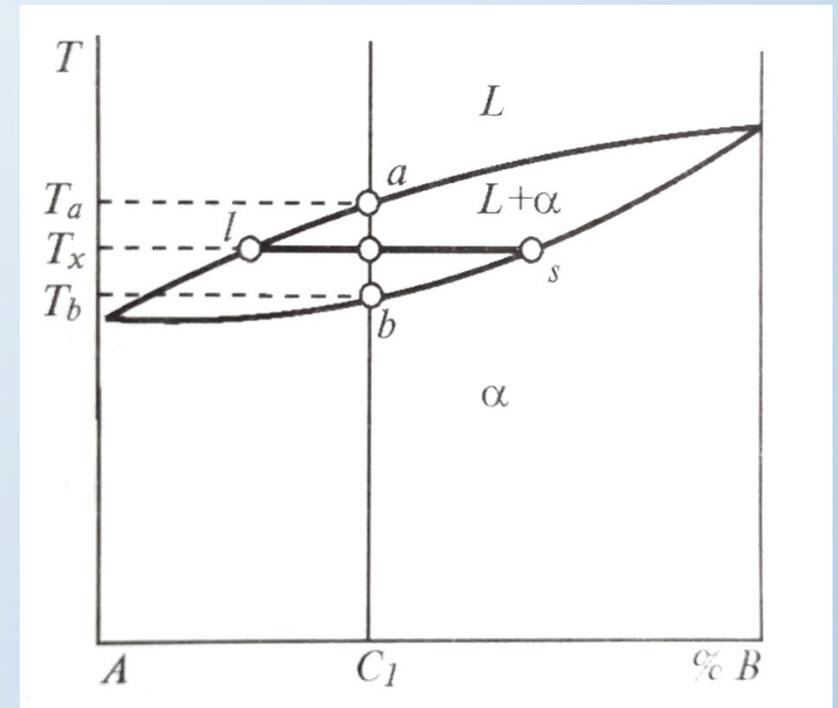
- Сколько массовых процентов Cu содержится в жидкой и твердой фазе при данной температуре?
- Сколько процентов жидкой и твердой фазы содержится в данном сплаве?

# Дендритная ликвация

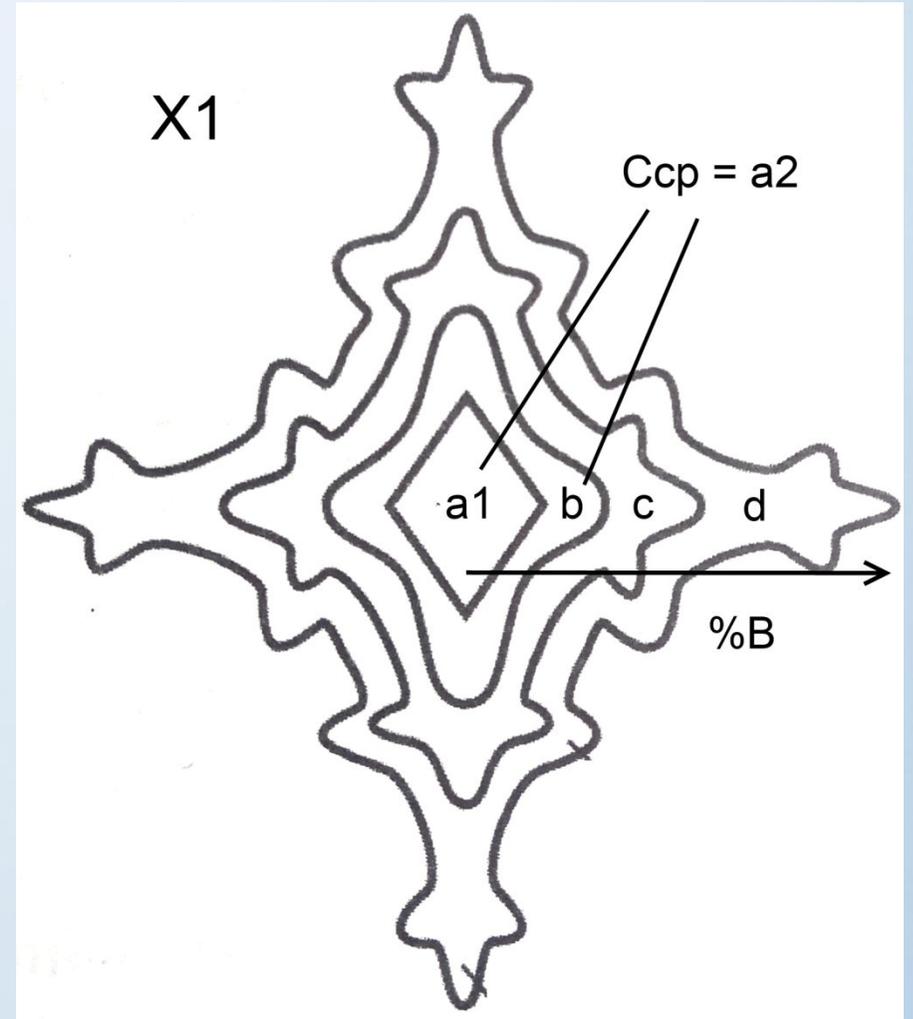
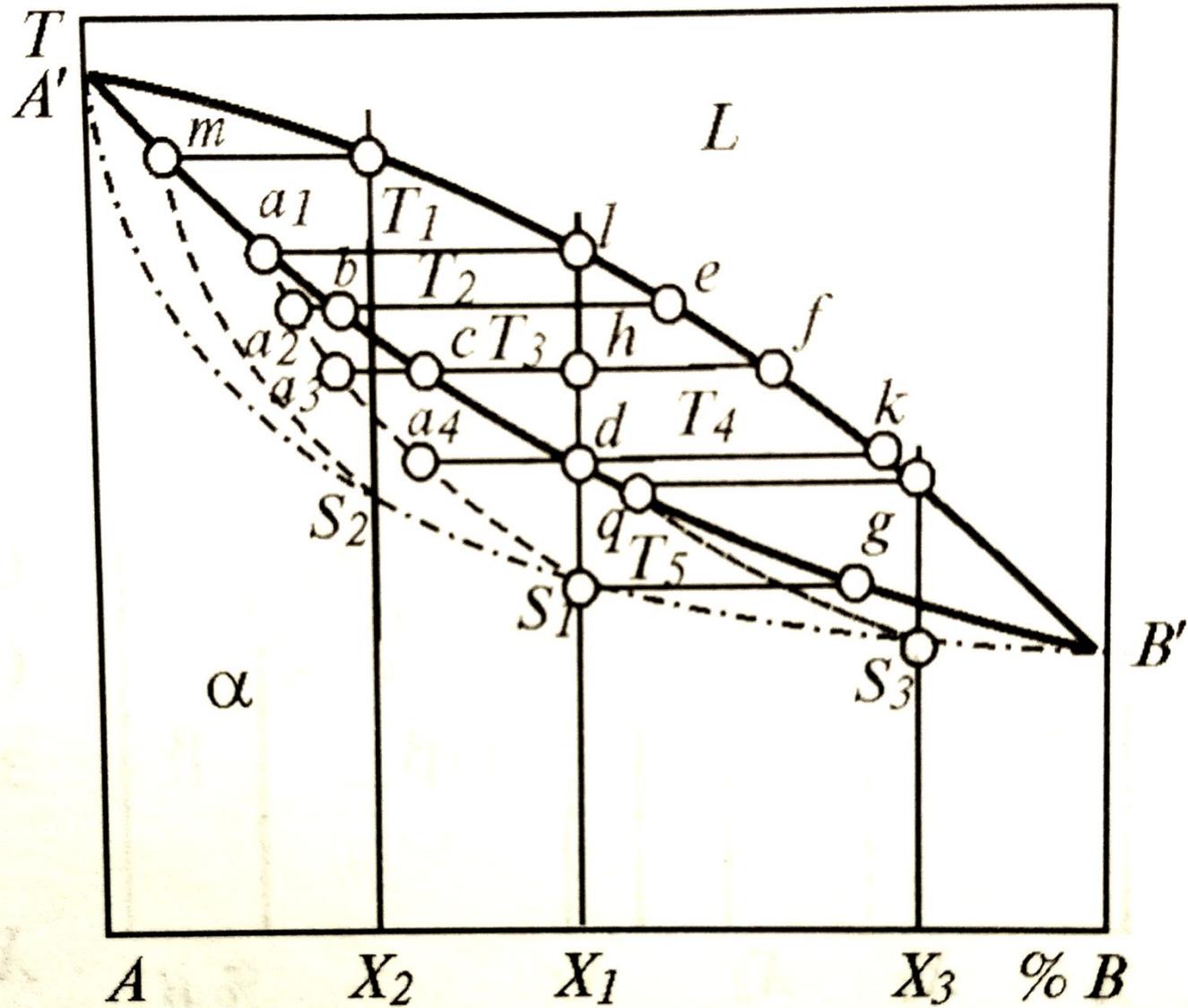
**Ликвация** – это химическая неоднородность, возникающая в сплаве в процессе кристаллизации. Ликвация, проявляющаяся в объеме отдельных зерен (кристаллитов, дендритов), называется внутри кристаллической или дендритной ликвацией. Если химическая неоднородность наблюдается в объеме всего слитка или отливки, то такая ликвация называется зональной.

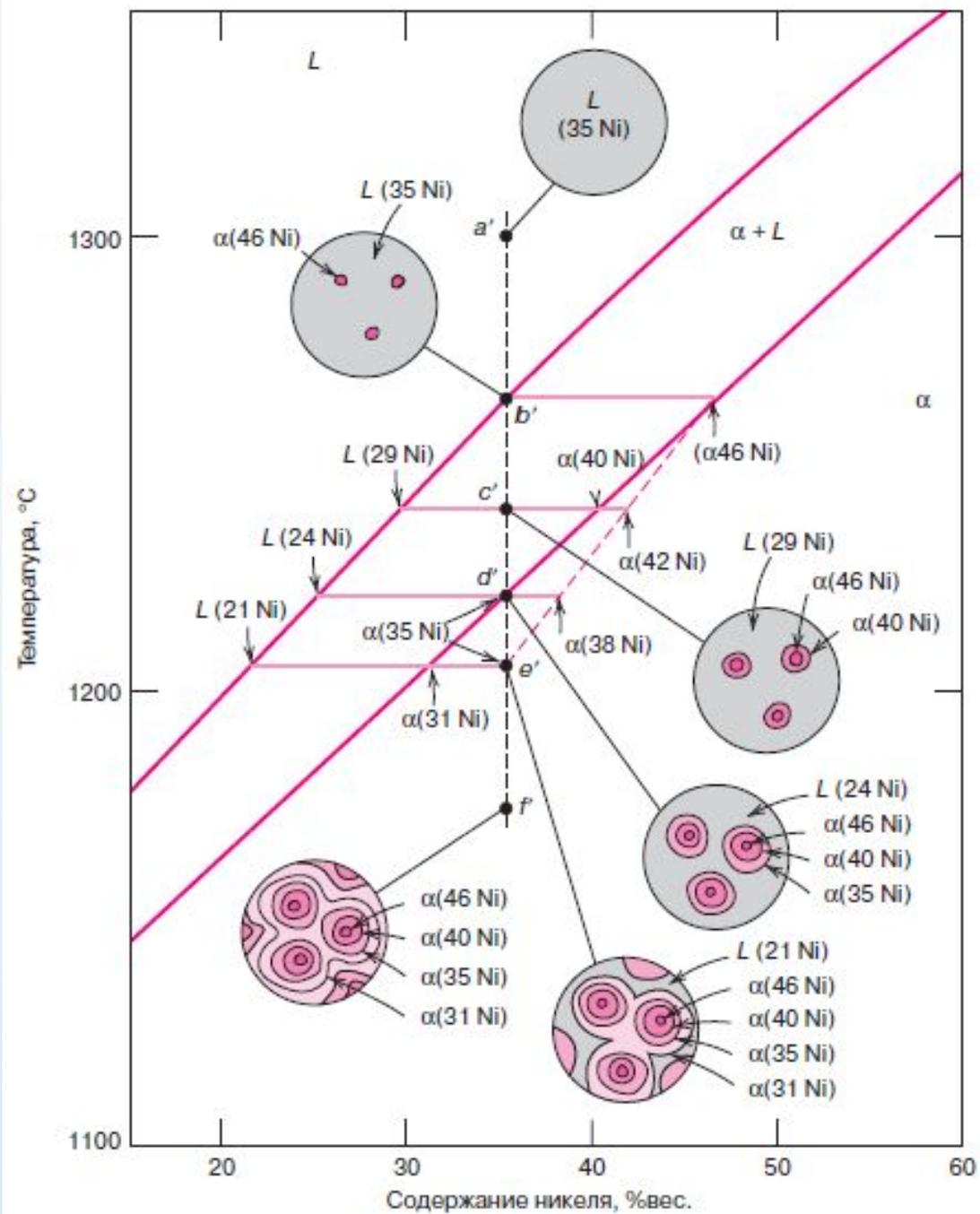
Равновесная кристаллизация при условии прохождения **3 диффузионных процессов**.

1. *Разделительная диффузия* (перераспределение атомов разного сорта вблизи фронта кристаллизации для установления равновесных концентраций твердых и жидких фаз при каждой температуре)
2. *Выравнивающая диффузия и конвективное перемешивание* в жидкой фазе.
3. *Выравнивающая диффузия* в твердой фазе

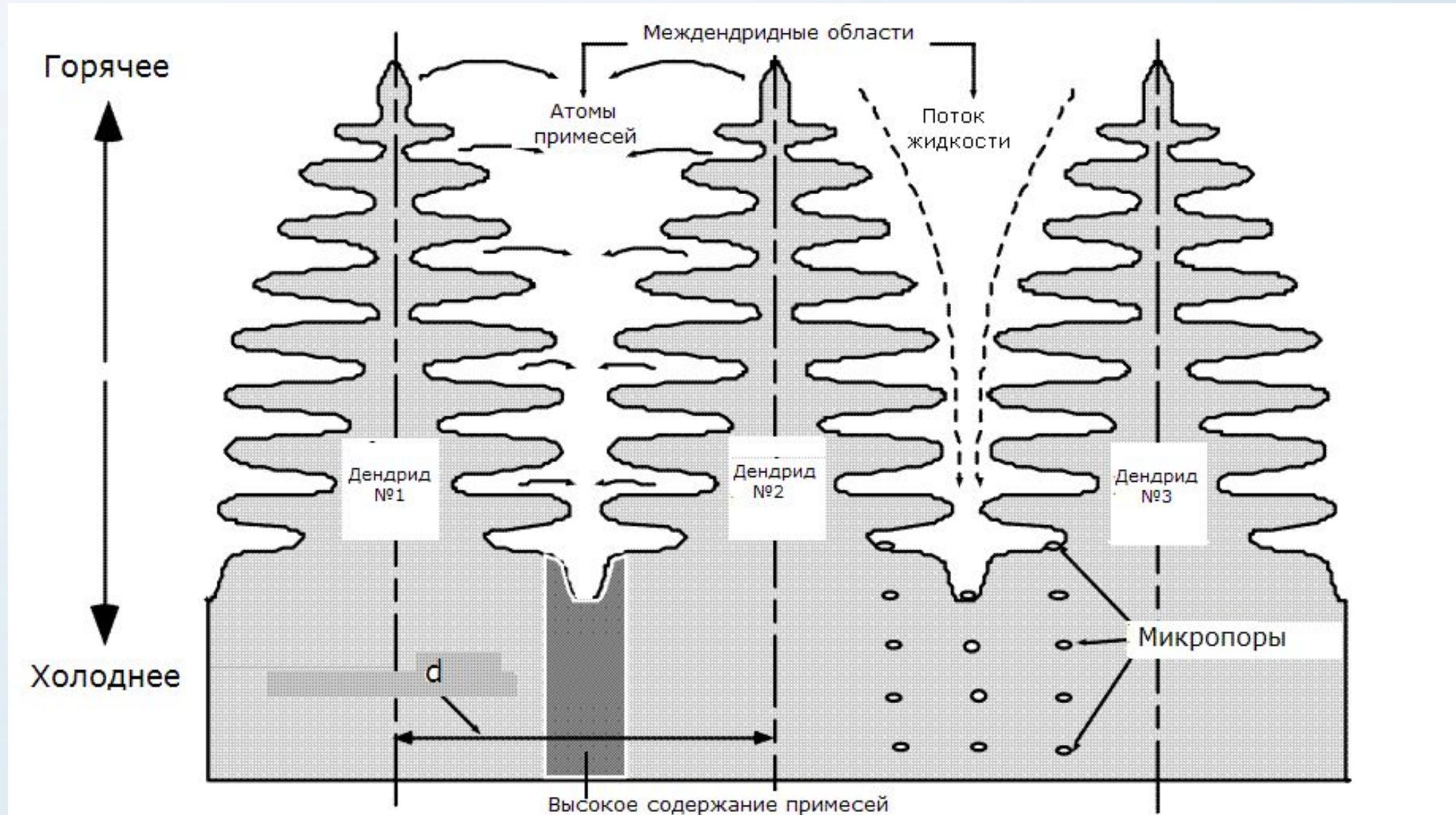


# Дендритная ликвация





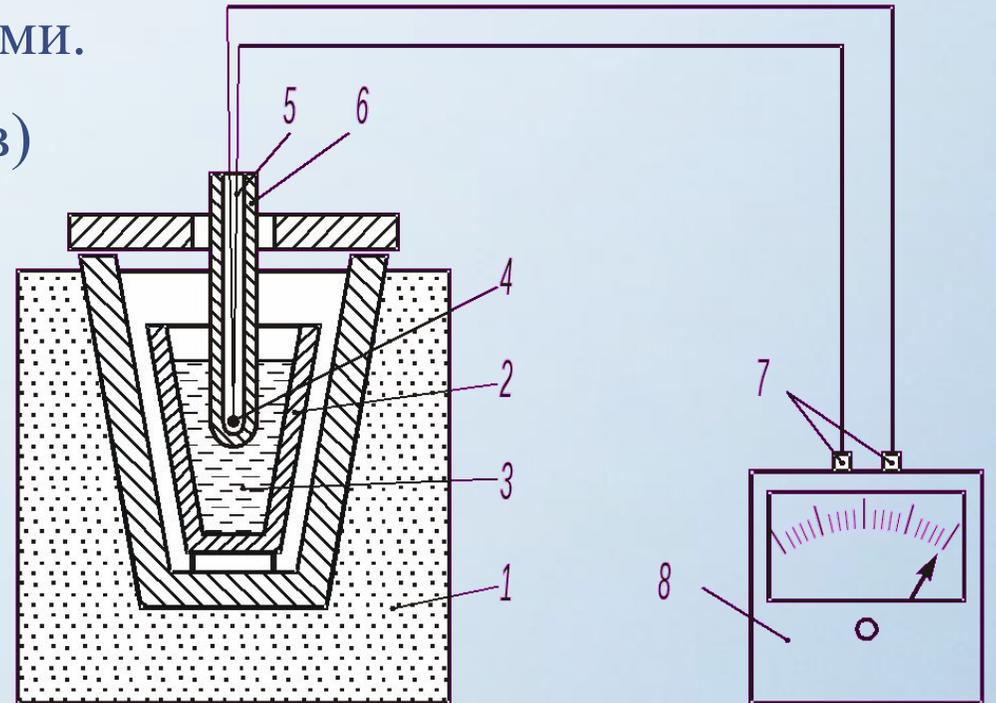
# Дендритная ликвация



# Проведение термического анализа

**Термический анализ** изучает изменение свойств материалов под воздействием температуры.

1. Теплоизоляция с нагревательными элементами.
2. Тигель (керамика, тугоплавкий металл/сплав)
3. Изучаемый образец
4. Спай термопары
5. Термопара
6. Чехол термопары
7. Холодные концы термопары
8. Милливольтметр

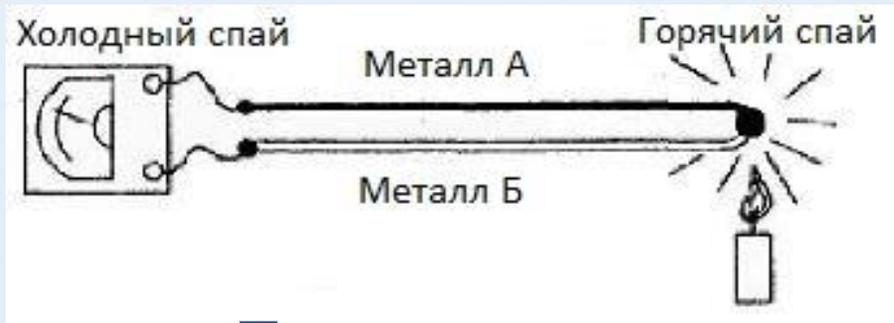


# Проведение термического анализа

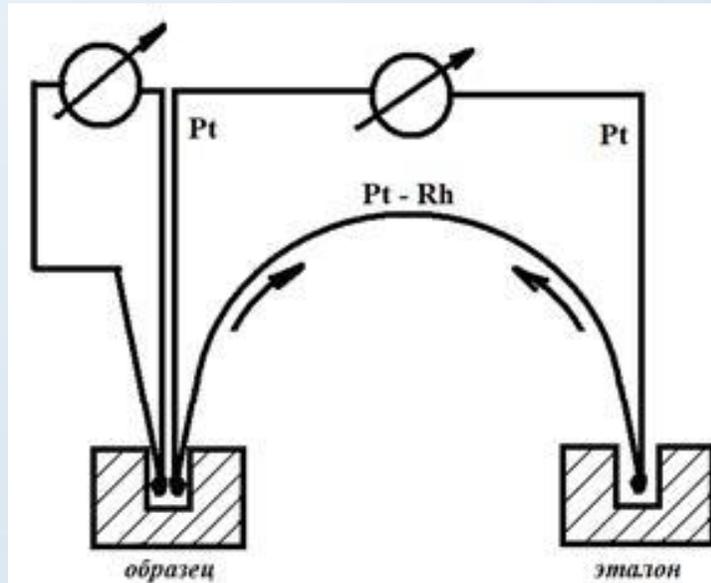
**Термопара** – устройство, являющееся термоэлектрическим преобразователем. Применяется для измерения температуры

Принцип действия – эффект Зеебека (термоэлектрический эффект).

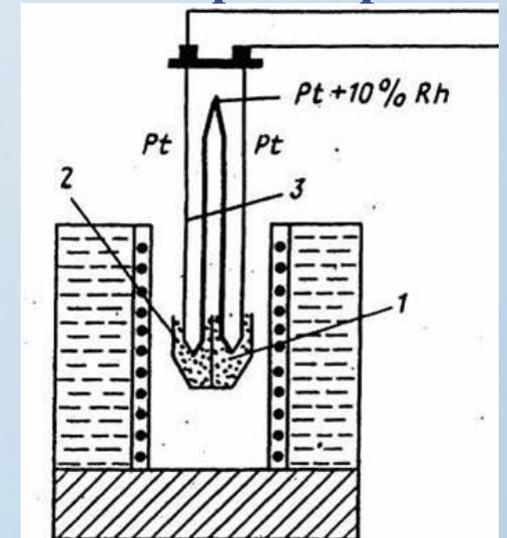
Возникновение ЭДС в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединённых разнородных проводников, контакты между которыми находятся при различных температурах.



**Термопара**

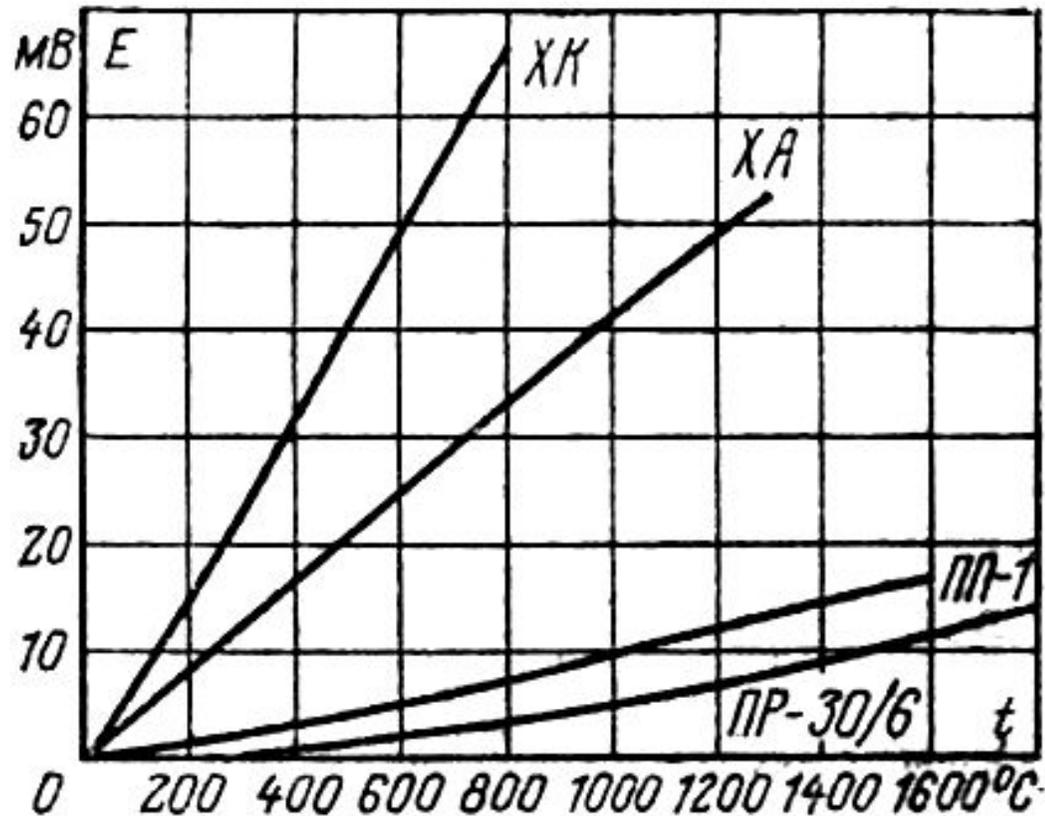


**Дифференциальная термопара**



# Проведение термического анализа

В некотором интервале температур термо-ЭДС пропорционально разности температур,  $E = \alpha_{1,2} (T_2 - T_1)$ , где  $\alpha_{1,2}$  – термоэлектрическая способность пары (термосила, коэффициент термоэдс, или удельной термоэдс )



$$\mathcal{E} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{12}(T) dT.$$

В простейшем случае коэффициент термо-ЭДС определяется только материалами проводников

Коэффициент термоэдс **определяется физическими характеристиками проводников**, составляющих термоэлемент: **концентрацией, энергетическим спектром, механизмами рассеяния носителей заряда.**

Материал отрицательного электрода	Материал положительного электрода	Температурный диапазон °С (кратковременно)
<u>Хромель</u> Cr—Ni	<u>Алюмель</u> Ni—Al	0 до +1100
<u>Железо</u> Fe	<u>Константан</u> Cu—Ni	0 до +700
Никросил Ni—Cr—Si	Нисил Ni—Si—Mg	0 до +1100
Платинородий Pt—Rh (13 % Rh)	<u>Платина</u> Pt	0 до +1600
Платинородий Pt—Rh (30 % Rh)	Платинородий Pt—Rh (6 % Rh)	+200 до +1700
<u>Медь</u> Cu	<u>Константан</u> Cu—Ni	-185 до +300
<u>Хромель</u> Cr—Ni	<u>Константан</u> Cu—Ni	0 до +800
Вольфрам W	Вольфрам – Рений W-Re	+1300 до +3000

# Проведение термического анализа

