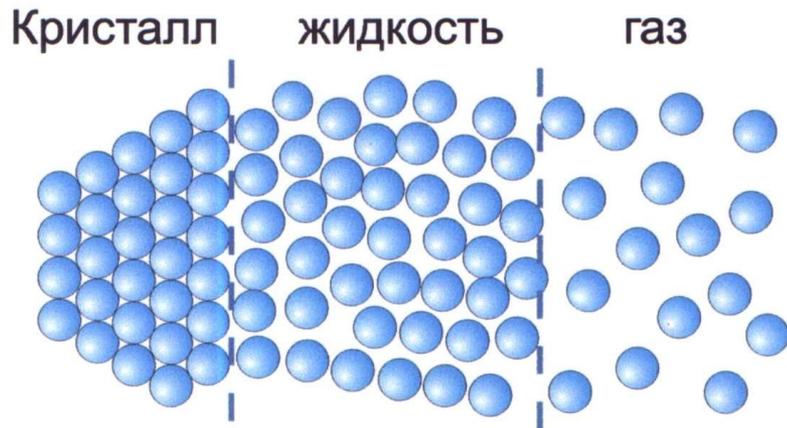
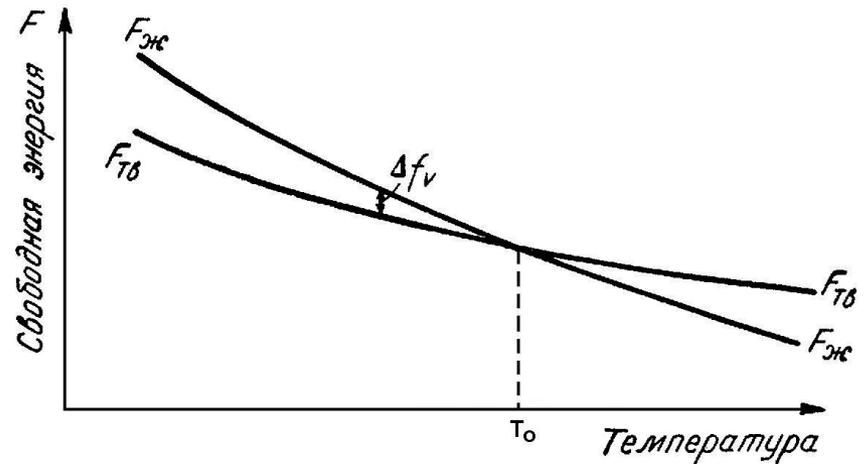


Кристаллизация металлов

Структура металла в жидком состоянии



Закономерности фазовых превращений



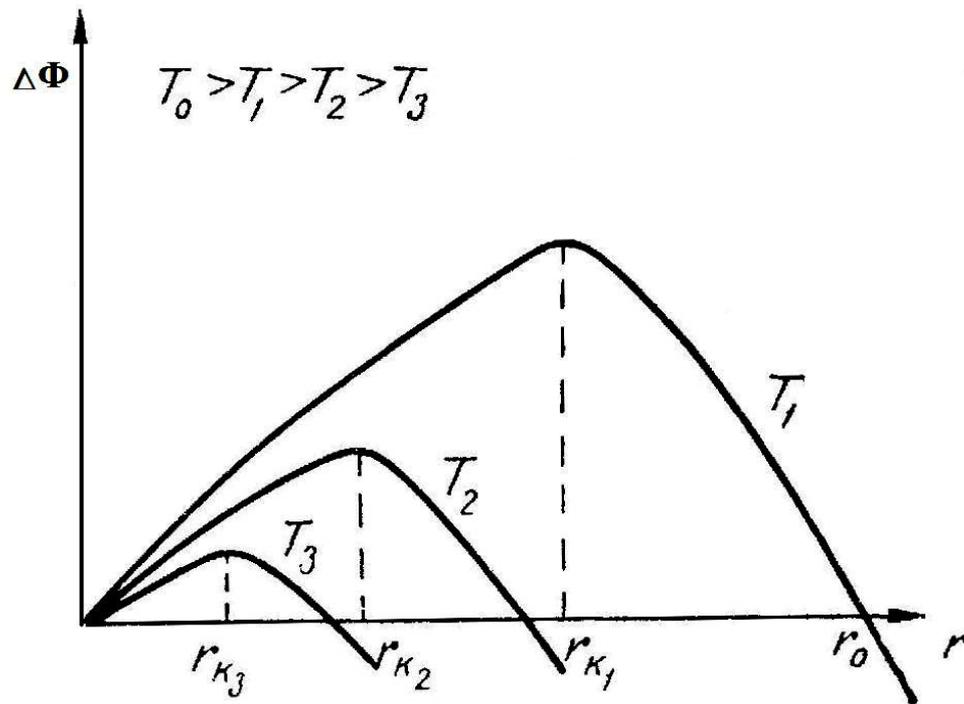
Самопроизвольное образование зародышевых центров

$$\Delta\Phi = -V^*\Delta f_v + S^*\sigma \quad (1), \text{ где } \Delta f_v = F_{\text{ж}} - F_{\text{тв}}$$

Если частица имеет сферическую форму:

$$\Delta\Phi = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

Изменение свободной энергии системы при образовании частиц различного размера в переохлажденной жидкой фазе:



Зародышевый центр – частица, устойчиво способная к росту

Найдем r_k

$$d\Delta\Phi/dr = -4\pi r^2 \Delta f_v + 8\pi r \sigma = 0; \quad 4\pi r^2 \Delta f_v = 8\pi r \sigma; \quad \Delta f_v r = 2 \sigma;$$

$$r_k = 2 \sigma / \Delta f_v \quad (3)$$

При возникновении зародыша с r_k увеличение $\Delta\Phi$ максимально. (3)→(2):

$$\Delta\Phi_k = -4/3 * \pi \Delta f_v (2 \sigma / \Delta f_v)^3 + 4\pi \sigma (2 \sigma / \Delta f_v)^2$$

$$\Delta\Phi_k = -4 * 8/3 * \pi \sigma^3 / \Delta f_v^2 + 4 * 4 * \pi \sigma^3 / \Delta f_v^2$$

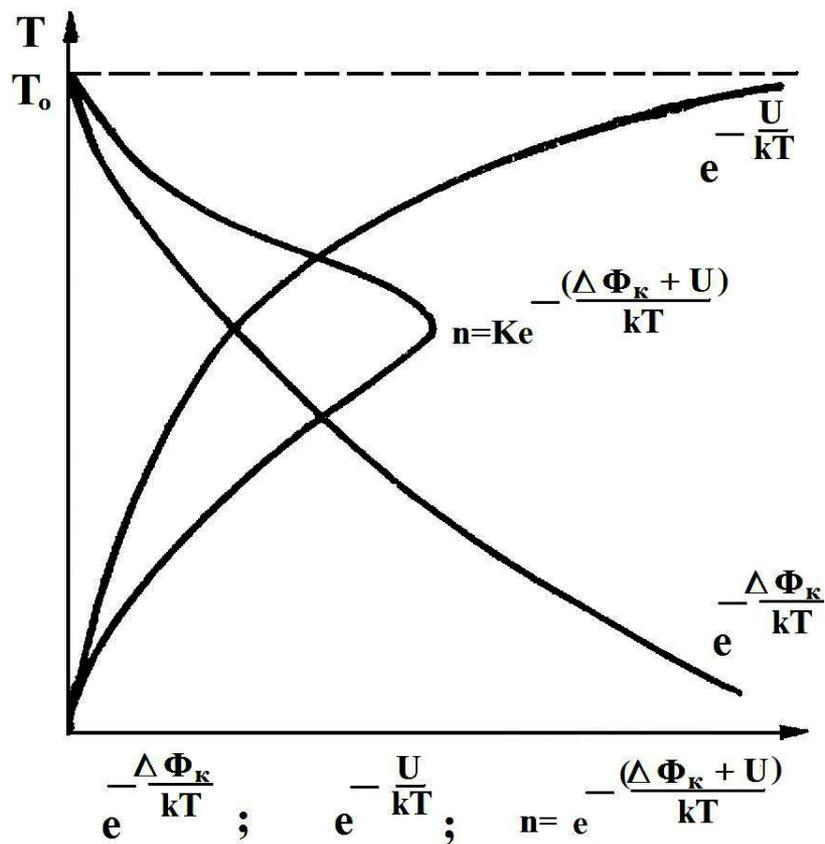
$$\Delta\Phi_k = -32/3 * \pi \sigma^3 / \Delta f_v^2 + 16\pi \sigma^3 / \Delta f_v^2 \quad (4)$$

$$\Delta\Phi_k = -32/3 * \pi \sigma^3 / \Delta f_v^2 + 48/3 * \pi \sigma^3 / \Delta f_v^2 = 1/3 * 16\pi \sigma^3 / \Delta f_v^2$$

$$\Delta\Phi_k = 1/3 * A_k, \quad \Delta\Phi_k = 1/3 * S_k \sigma$$

Количество зародышевых центров :

$$n = K e^{-\frac{\Delta \Phi_{\kappa}}{kT}} * e^{-\frac{U}{kT}} = K e^{-\frac{(\Delta \Phi_{\kappa} + U)}{kT}}$$



Несамопроизвольная кристаллизация

$$\Delta\Phi_{\text{к}} = 1/3 \cdot A_{\text{к}}, \quad \Delta\Phi_{\text{к}} = 1/3 \cdot S_{\text{к}} \sigma$$

При возникновении зародыша на готовой поверхности раздела:

$$\Delta\Phi_{\text{гот.пов.}} = 1/3 \cdot (\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2)$$

Для самопроизвольной кристаллизации: $\Delta\Phi_{\text{сам.кр.}} = 1/3 \cdot S_{\text{к}} \sigma_1$

Образование на подложке облегчено, если: $\Delta\Phi_{\text{гот.пов.}} < \Delta\Phi_{\text{сам.кр.}}$

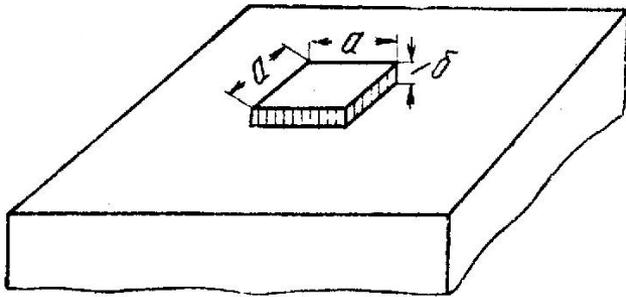
$$S_{\text{к}} = S_1 + S_2, \quad \text{то } \sigma_2 < \sigma_1$$

Принцип структурного и размерного соответствия:

Превращение на поверхности твердого тела развивается таким образом, чтобы конфигурация атомов исходной твердой фазы сохранялась (или почти сохранялась) и в новой твердой фазе. Возникающая при указанном процессе кристаллизации решетка новой фазы сопрягается с кристаллической решеткой старой фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально.

Образование двумерных зародышей

Группа атомов одноатомной толщины, устойчиво сохраняющаяся на грани растущего кристалла, называется двумерным зародышем.



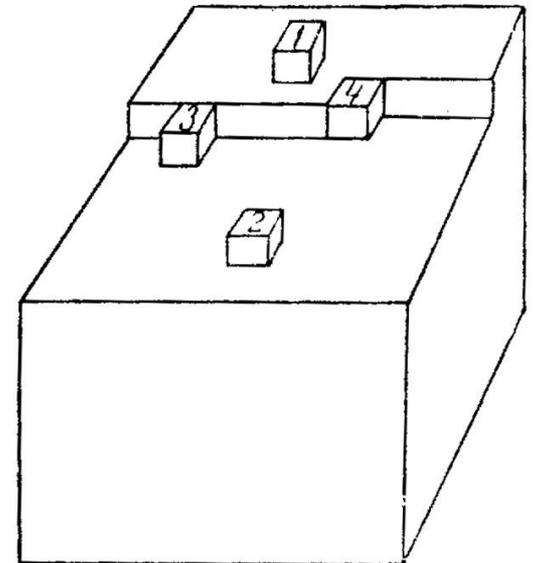
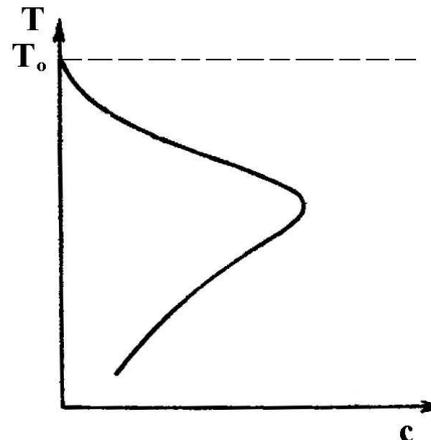
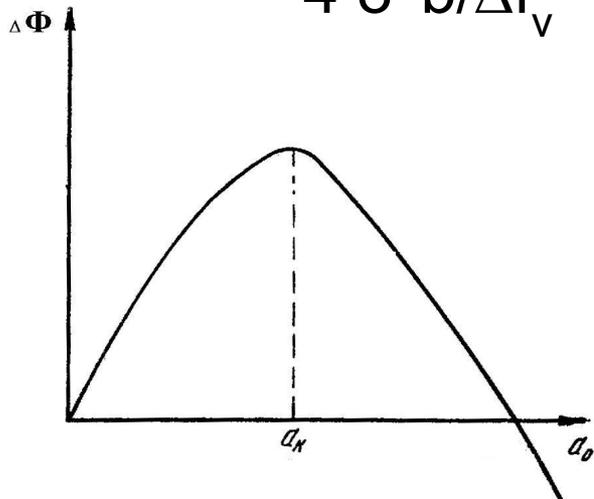
$$\Delta\Phi = -\Delta V \cdot \Delta f_v + \Delta S \cdot \sigma$$

$$\Delta\Phi = -a^2 b \cdot \Delta f_v + 4ab \cdot \sigma$$

$$a_k = 2 \sigma / \Delta f_v$$

$$\Delta\Phi = -a^2 b \cdot \Delta f_v + 4ab \cdot \sigma = -4 \sigma^2 b / \Delta f_v + 8 \sigma^2 b / \Delta f_v =$$

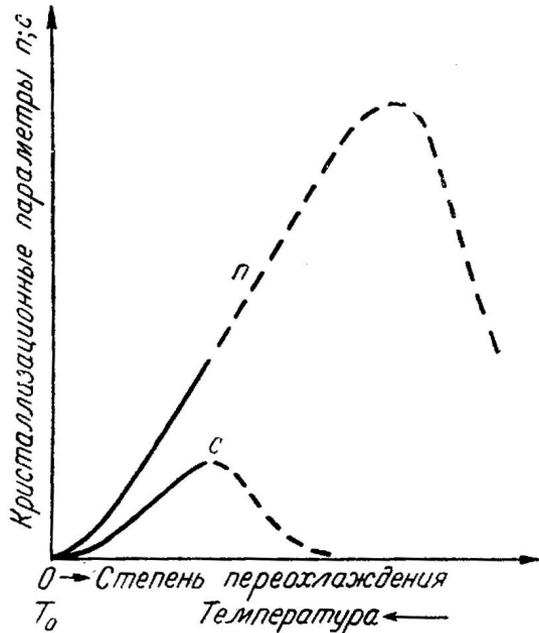
$$4 \sigma^2 b / \Delta f_v = 1/2 \cdot \Delta S \cdot \sigma$$



Кинетика кристаллизации

Количество закристаллизовавшегося вещества за время t :

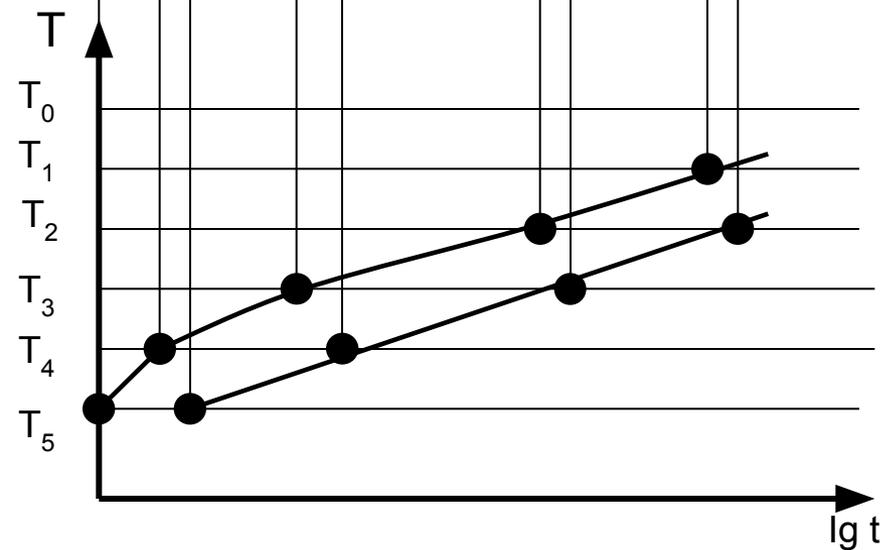
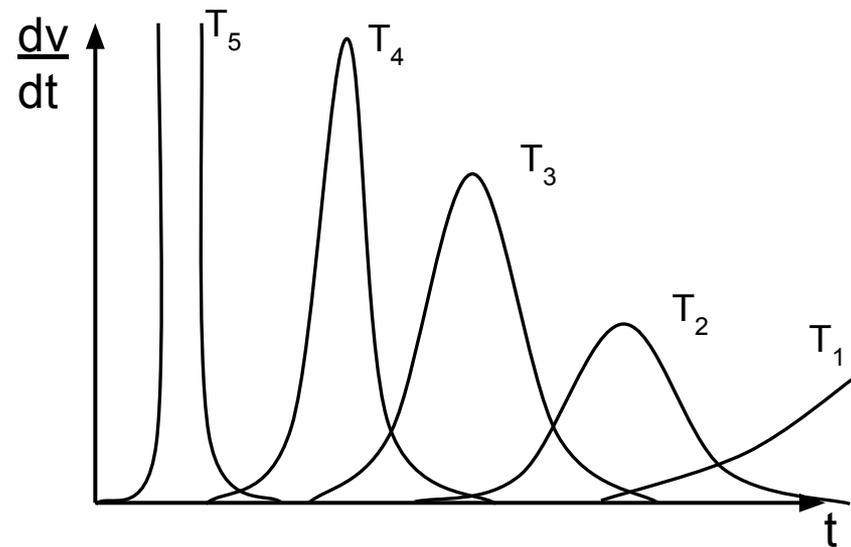
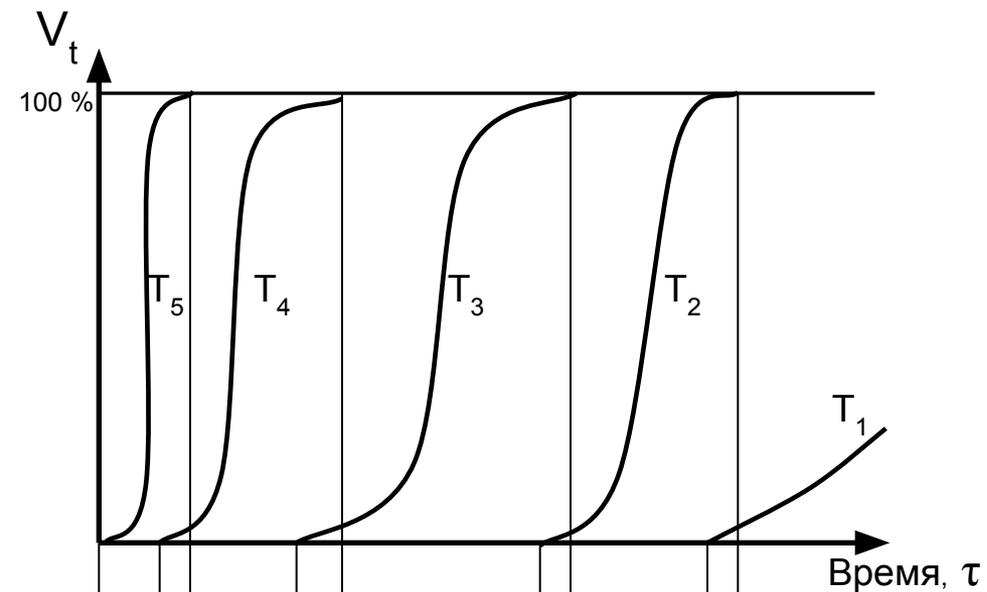
$$V_t = V_0 \left(1 - e^{-\frac{\pi c^3 n t^4}{3}} \right)$$



Скорость кристаллизации:

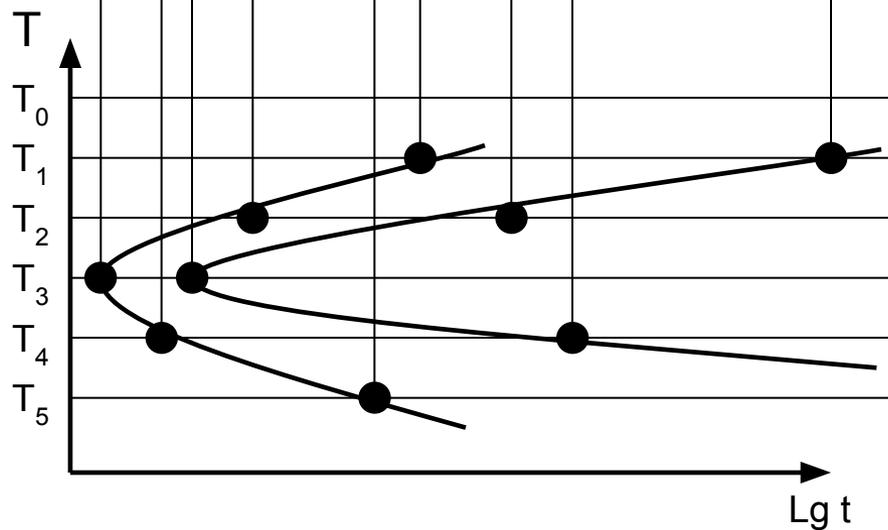
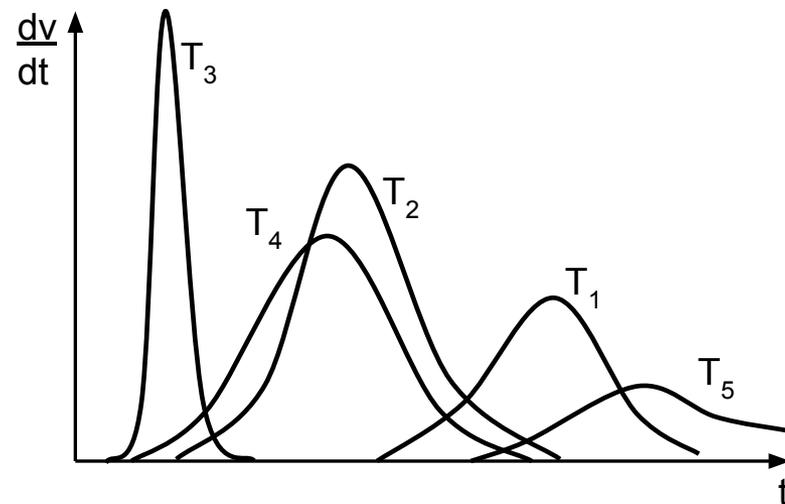
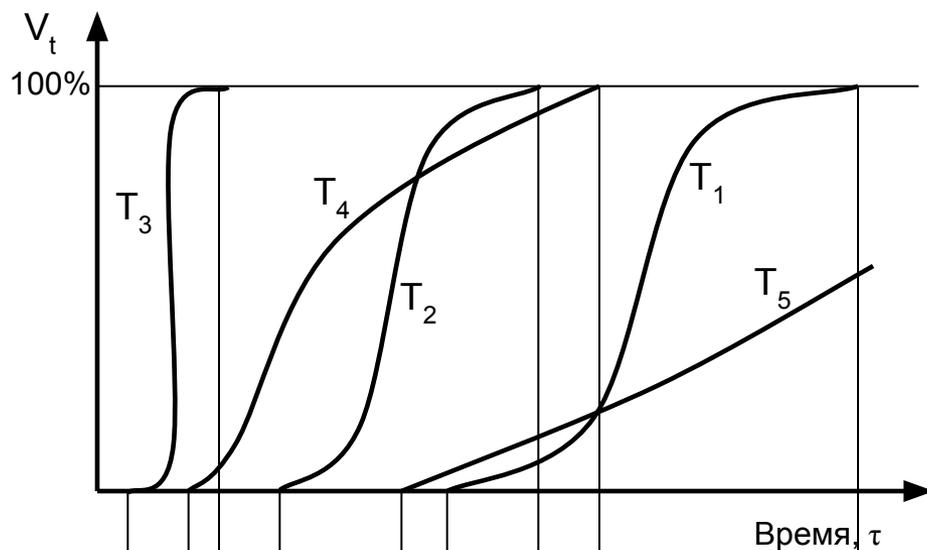
$$\frac{dV_t}{dt} = \frac{4}{3} \pi c^3 n t^3 V_0 e^{-\frac{\pi c^3 n t^4}{3}}$$

Кинетические кривые кристаллизации чистых металлов при различных степенях переохлаждения
 $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$



Сводная диаграмма кинетики кристаллизации чистых металлов при разных степенях переохлаждения

Сводная диаграмма кинетики кристаллизации солей при различных степенях переохлаждения



Термические кривые охлаждения при кристаллизации чистых металлов

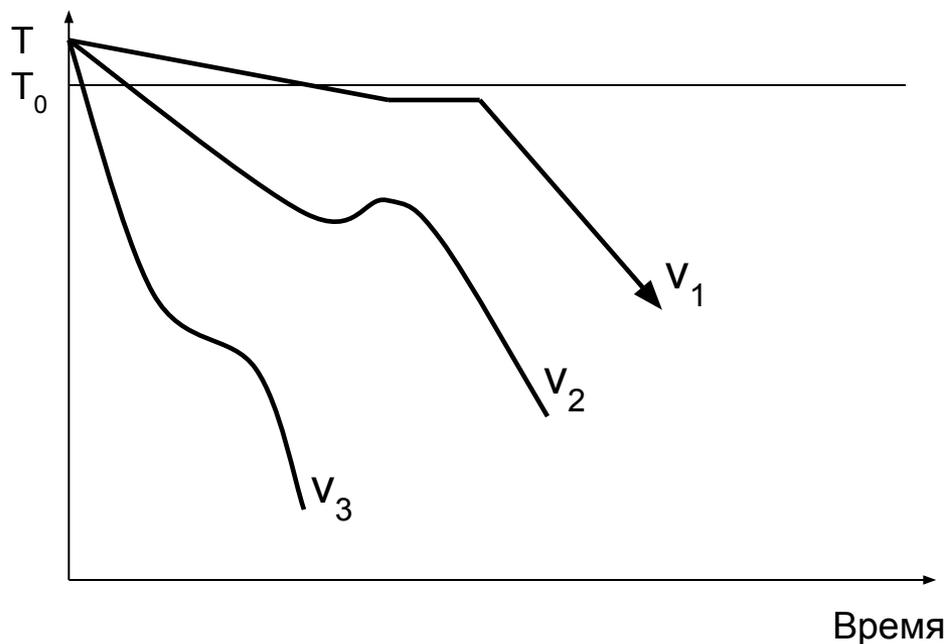
$$Q_{\text{превр}} = qV_i G,$$

$$Q_{\text{охл}} = GcV_{\text{охл}}$$

1. $Q_{\text{превр}} = Q_{\text{охл}}$

2. $Q_{\text{превр}} > Q_{\text{охл}}$

3. $Q_{\text{превр}} < Q_{\text{охл}}$



Величина зерна

$$Z = k \sqrt{\frac{n}{c}}$$

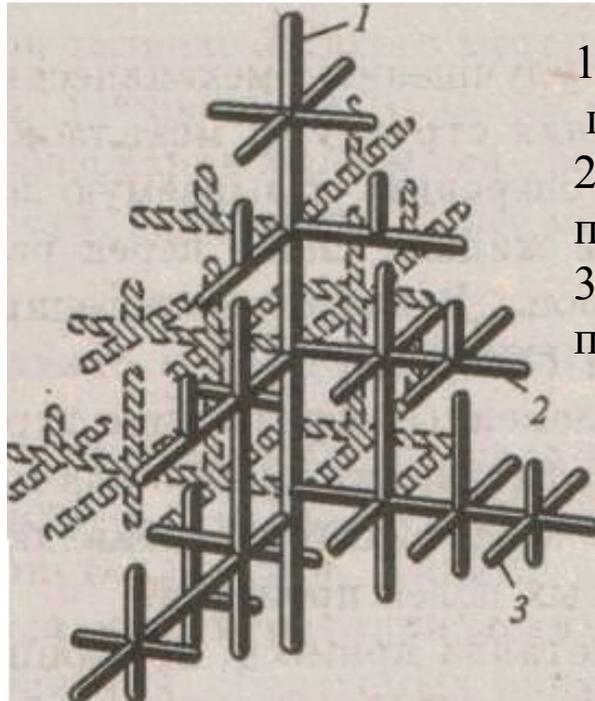
- зависимость числа зерен от кристаллизационных параметров

k- коэффициент пропорциональности

Модифицирование – введение в жидкий расплав перед разливкой специальных добавок – модификаторов с целью измельчения структуры металла

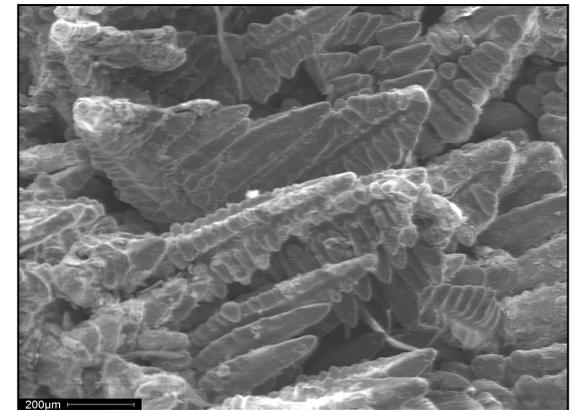
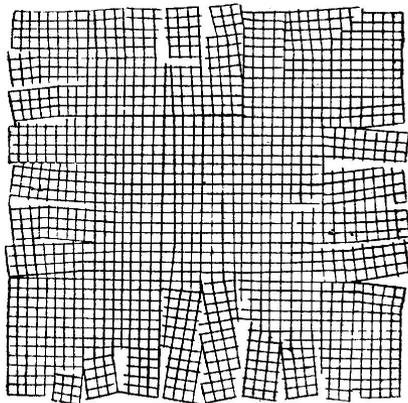
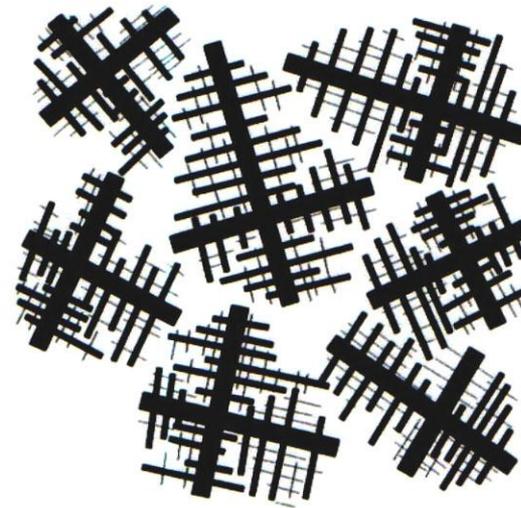
1. поверхностно-активные вещества
2. элементы, образующие тугоплавкие дисперсные частицы

Дендритный способ кристаллизации

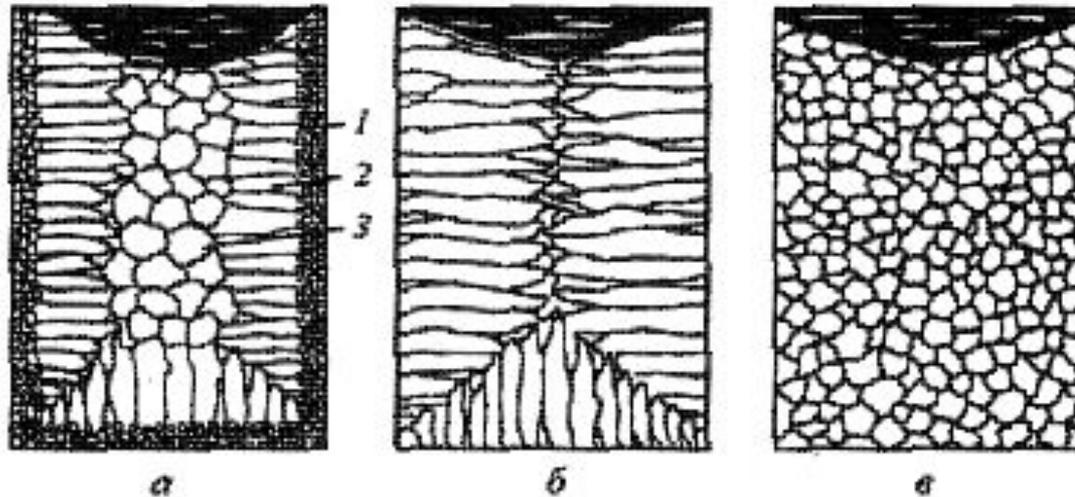


1- ось первого
порядка
2 – оси второго
порядка
3 – оси третьего
порядка

Схема дендритных кристаллов



Кристаллизация слитка



а- типичная структура слитка

1- зона мелких равноосных кристаллов

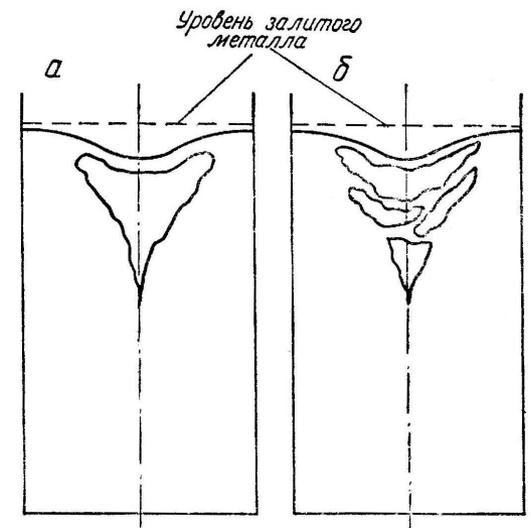
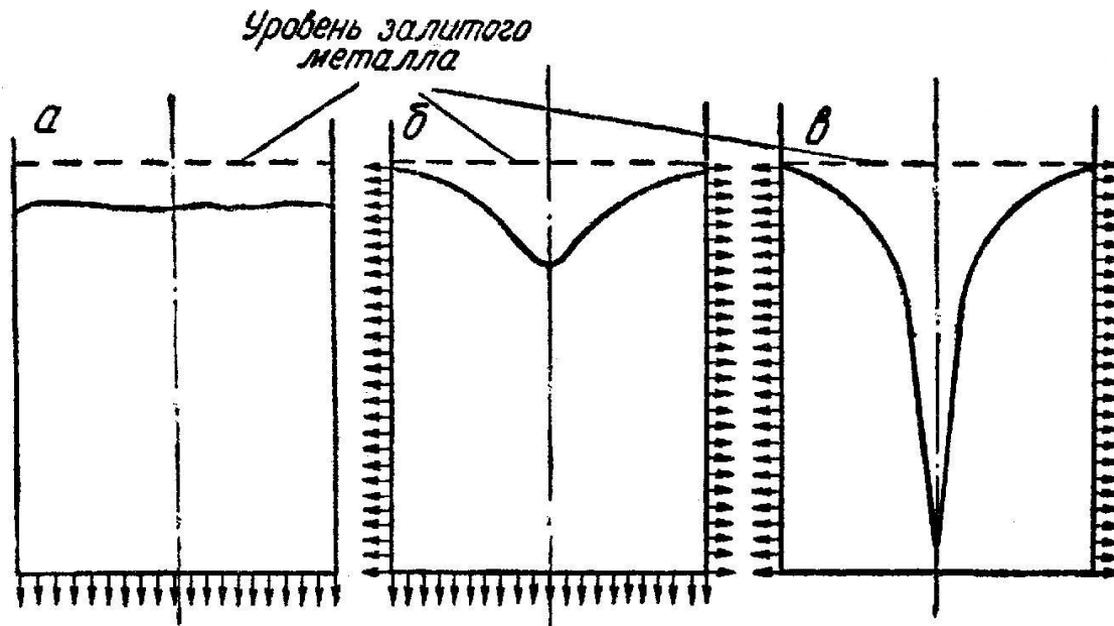
2 - зона столбчатых кристаллов

3 - зона равноосных кристаллов больших размеров

б - транскристаллическая структура

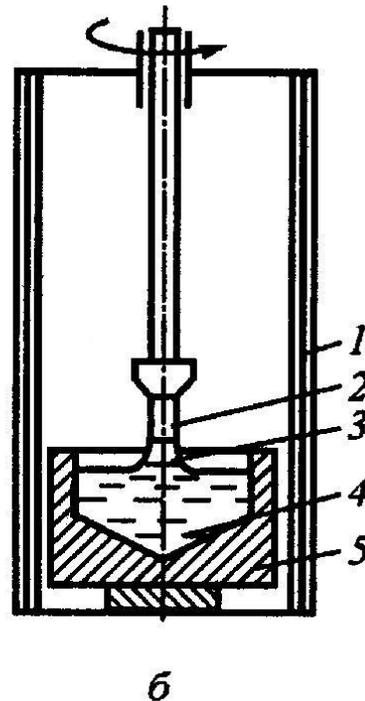
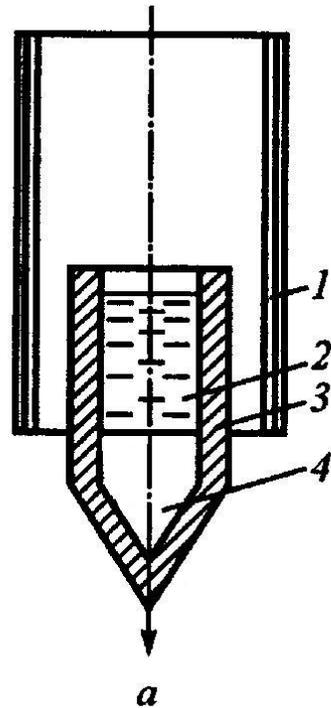
в - однородная мелкозернистая структура

Усадочная раковина и усадочные поры



Получение монокристаллов

Схемы установок для выращивания монокристаллов



а – метод Бриджмена

1. вертикальная трубчатая печь
2. расплавленный металл
3. тигель с коническим дном
4. монокристалл

б – метод Чохральского

1. печь
2. готовая затравка
3. растущий монокристалл
4. слой жидкого металла
5. вращающаяся ванна с расплавом