

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНОГО СТАНУ МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України



Суми
Сумський державний університет
2015

УДК 538.9(075.8)

ББК 34.204я73

Ф50

Авторський колектив:

Т. П. Говорун, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів;

В. О. Пчелінцев, кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів;

В. М. Радзієвський, доктор технічних наук, професор кафедри прикладного матеріалознавства і технології конструкційних матеріалів;

Л. В. Носонова, методист навчальної лабораторії педагогічних інновацій факультету підвищення кваліфікації та післядипломної освіти

Рецензенти:

В. Б. Тарельник – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технічного сервісу Сумського національного аграрного університету;

А. А. Бондарев – доктор технічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України (м. Київ);

О. Р. Якуба – доктор технічних наук, професор Сумського національного аграрного університету

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11-10189 від 03.07.2014 р.)*

Фізика конденсованого стану матеріалів : навч. посіб. /
Ф50 *Т. П. Говорун, В. О. Пчелінцев, В. М. Радзієвський,*
Л. В. Носонова. – Суми : Сумський державний університет,
2015. – 236 с.
ISBN 978-966-657-570-1

Мета навчального посібника полягає у вирішенні завдання щодо узагальнення широкої інформації про фізичні основи конденсованого стану рідких і твердих матеріалів, дифузійних процесів у них, кристалізації рідин, фазових перетворень у матеріалах, модифікації металів, методів очищення матеріалів від домішок та впливу зовнішніх дій на процеси формування відливків.

Посібник призначений студентам та аспірантам інженерних спеціальностей, зокрема напряму підготовки 050403 «Інженерне матеріалознавство», проте він може знайти свого читача і серед викладачів ВНЗ та науковців.

УДК 538.9(075.8)

ББК 34.204я73

© Говорун Т. П., Пчелінцев В. О.,

Радзієвський В. М., Носонова Л. В., 2015

ISBN 978-966-657-570-1

© Сумський державний університет, 2015

*Присвячується пам'яті наших колег:
доцента, кандидата технічних наук
Пчелінцева Віктора Олександровича та
професора, доктора технічних наук
Радзієвського Вячеслава Миколайовича*

ВСТУП

Останні десятиліття характеризуються небувало високими темпами розроблення і впровадження нових матеріалів, покликаних забезпечити вирішення складних науково-технічних проблем. Саме матеріали стали ключовою ланкою, що визначає успіх інженерних рішень у космічній техніці, мікро- і наноелектроніці, атомній техніці. Ця обставина привела до інтенсивного розвитку як окремих напрямків, так і всього матеріалознавства в цілому, підкріпленого результатами фундаментальних досліджень у галузі фізики твердого тіла і досягненнями нових методів аналізу. Успіхи матеріалознавства дозволили перейти від використання відомих матеріалів до цілеспрямованого створення матеріалів із заданими властивостями.

Інженер, якому доручено здійснити підбір матеріалів для телевізійних установок або для обчислювальних машин, висячих мостів, нафтопереробних заводів, ракетних двигунів, ядерних реакторів або надзвукових транспортних засобів, повинен мати достатні знання для оптимального вибору матеріалу у кожному конкретному випадку, беручи до уваги наявність матеріалу, вимоги технології обробки, умови експлуатації і не менш важливий фактор вартості. При цьому необхідно враховувати і вимогу взаємної узгодженості деталей конструкції. Хоча практичний досвід є для інженера відправною точкою під час вибору матеріалів, а дані про властивості можна знайти в будь-якому довіднику, все ж мистецтво інженера не зможе проявитися повною мірою, якщо він не розуміє внутріш-

ніх факторів, що визначають властивості матеріалів. Без цих відомостей матеріал залишається «чорною скринькою», й інженер не зможе врахувати обмеження, пов'язані з особливостями поведінки різних матеріалів, і цілеспрямовано змінити як властивості матеріалів, так і саму конструкцію.

Конденсація (лат. *condense* – ущільнюю, згущую) – перехід речовини у рідкий або твердий стан із газоподібного. Температура, нижче за яку відбувається конденсація, називається критичною.

Існує декілька агрегатних станів речовини. Для газоподібного стану речовини характерне рівномірне заповнення молекулами газу всього наданого їм об'єму. Зміна швидкостей під час зіткнення молекул випадкова: вони можуть зменшуватись і зростати з однаковою ймовірністю, але середня швидкість, отже, й енергія молекул визначатимуться температурою газу.

Рідкий стан речовини займає проміжне положення між газоподібним і твердим. Для рідин характерна наявність певного об'єму, але разом із тим рідина набирає форми тієї посудини, в яку вона вміщена, займаючи положення з мінімальною потенціальною енергією.

Тверді тіла відзначаються упорядкованим розташуванням частинок, що зумовлено наявністю значних сил взаємодії між ними. Тверді речовини поділяються на аморфні й кристалічні. Різниця між цими класами така велика, що аморфні тіла можна розглядати як дуже переохолоджені рідини з високим коефіцієнтом в'язкості. Перша різниця між кристалічними й аморфними тілами виявляється у властивостях кристалізації і плавлення.

Кристалічні тіла мають строго визначену температуру плавлення. Це означає, що розрив зв'язків між частинками, які утворюють тверді тіла, відбувається за цілком визначеного теплового режиму. Енергія, що надається тілу ззовні, йде в цей час лише на розрив зв'язків. Аморфні тіла у процесі нагрівання розм'якшуються поступово, у широкому

му діапазоні температур. Енергія зв'язку між частинками аморфного тіла різна. Такі тіла не мають певної температури плавлення.

Отже, порівнюючи три агрегатні стани речовин, можна зробити висновок, що у твердому стані речовина існує в рівновазі за нижчих температур, ніж у рідкому й газоподібному. Тому тверді тіла мають найнижчу внутрішню енергію.

Конденсований стан – це рідкий або твердий стан речовини, для яких існує впорядкованість у розташуванні частинок: для рідин і аморфних тіл атомна будова характеризується ближнім порядком, а для кристалічних речовин – дальнім порядком у розміщенні частинок із високим ступенем упорядкованості.

Дальній і ближній порядки – упорядкованість у взаємному розташуванні атомів або молекул у твердих тілах і рідинах. Упорядкованість на відстанях, порівняних з міжатомними, називається **ближнім порядком**, а упорядкованість, що повторюється на необмежено великих відстанях, – **дальнім порядком**. В ідеальному газі відсутній і дальній, і ближній порядок, але вже в рідинах і аморфних тілах існує ближній порядок – деяка закономірність у розміщенні сусідніх атомів. На великих відстанях порядок «розмивається» і поступово переходить у «безлад», тобто дальнього порядку в рідині й аморфних тілах немає. У кристалах атоми розміщені правильними рядами, кристалічними (просторовими) ґратками, і правильне чергування атомів на одних і тих самих відстанях один до одного повторюється для скільки завгодно віддалених атомів, тобто існує дальній і ближній порядок.

Поняття дальнього і ближнього порядку важливі для теорії сплавів, де вони характеризують ступінь упорядкування сплаву, наприклад, у сплаві з двох компонентів при повному впорядкуванні атоми двох сортів чергуються, тобто кожен атом оточений найближчими сусідами, лише з атомів іншого сорту. Неповний порядок виявляється у то-

му, що серед сусідів з'являються атоми того самого сорту. Залежно від теплової і механічної обробки в сплаві можуть бути досягнуті різні ступені упорядкування; при цьому змінюються також і фізичні властивості сплаву.

Дальній і ближній порядок існує не лише у взаємному розташуванні частинок (координаційний порядок). Наприклад, у рідині, що складається із несиметричних молекул, існує ближній порядок, а в рідких кристалах – дальній порядок в орієнтації молекул (орієнтаційний порядок).

Фізика конденсованого стану матеріалів вивчає поведінку складних систем (тобто систем із великим числом ступенів вільності) із сильним зв'язком. Властивості речовин у конденсованому стані визначаються його структурою і взаємодією частинок. При зближенні атомів і молекул сили взаємодії між ними зростають, що приводить до утворення речовин у конденсованому стані – твердих тіл і рідин. Взаємодія атомів має електромагнітну природу й описується на основі законів квантової механіки. Простою формою конденсованого стану є кристал. Переважна більшість твердих тіл у природі має кристалічну будову. Ідеальний кристал утворюється за допомогою багаторазового повторення в просторі одного й того самого структурного елемента, названого елементарною коміркою.

Характерною властивістю кристалічних тіл, яка зумовлена особливостями їхньої внутрішньої будови, є **анізотропність**, тобто різниця між механічними, фізичними, тепловими й іншими характеристиками в різних кристалографічних напрямках. Аморфні тіла ізотропні. Анізотропія властива рідким кристалам, рухомих рідинам. При нульовій температурі всі атоми фіксовані в положенні рівноваги. При температурах вище за абсолютний нуль атоми зазначають коливання біля положень рівноваги, амплітуда яких зростає зі збільшенням температури. При подальшому підвищенні температури кристалічна структура перестає бути стійкою, і виникає рідка фаза речовини.

РОЗДІЛ 1 ТЕРМОДИНАМІКА В МЕТАЛУРГІЇ

1.1. Зв'язок властивостей рідких і твердих матеріалів

Аналізуючи властивості і будову рідких металів поблизу точки плавлення, надзвичайно поширеною є теорія Я. Френкеля, згідно з якою координація частинок, їх взаємне розміщення в рідині в основному аналогічні таким у твердому тілі (кристалі). Така модель дозволяє добре описувати властивості рідини, пов'язані з її структурою: в'язкість, електропровідність і дифузійні явища.

Фундаментальні дослідження В. Данилова підтвердили теорію Я. Френкеля про близькість структур твердих і рідких металів: при повільному плавленні й охолодженні був одержаний монокристал вісмуту тієї самої орієнтації, що і вихідний, а при затвердінні перегрітого рідкого металу, одержаного шляхом розплавлення великокристалічного зливка, твердий зливочок, що знову утворився, мав великокристалічну будову. Фізико-хімічні властивості і структура розплавів впливають на процес кристалізації і швидкість перебігу металургійних реакцій.

Металурги зацікавлені у з'ясуванні властивостей рідких металів у галузі температур, відносно близьких до точки плавлення. Плавлення металів супроводжується невеликим збільшенням об'єму (табл. 1.1–1.2), отже, і значення густини металів у твердому і рідкому станах близькі, а відстані між частинками мало змінюються під час плавлення (не більше 2 %). Число кристалічних речовин, що стискаються під час плавлення, дуже мале: сурма, вісмут, галій і вода. Кристали цих речовин мають невелике координаційне число, тобто мале число найближчих сусідів – атомів або молекул, що є одиницями структури.

Таблиця 1.1 – Значення теплофізичних характеристик для металів у кристалічному і рідкому станах

Елемент	Координатне число в кристалі Z	Зміна ентропії ΔS , Дж/(г·атом·°С)	Зміна об'єму ΔV , %	Питома теплоємність у точці плавлення, Дж/(г·атом·°С)		Коефіцієнти термічного розширення, $\alpha \cdot 10^{-3}$, град ⁻¹	
				Кристал	Рідина		Кристал
Li	8	6,35	1,65	62,5	63,7	0,18	—
Na	8	7,13	2,50	79,5	84,8	0,22	0,275
K	8	7,13	2,55	87,0	95,8	0,25	0,29
Rb	8	7,05	2,50	96,5	105,5	0,27	0,340
Cs	8	6,93	2,60	102,2	110,5	0,29	0,365
Cu	12	9,62	4,51	23,1	23,9	0,070	0,095
Ag	12	9,33	3,30	25,3	28,1	0,081	0,105
Au	12	9,62	5,10	23,1	21,8	0,058	0,069
Mg	12	9,45	3,05	34,3	36,9	0,110	0,125
Zn	6+6	10,40	4,20	42,7	46,5	0,113	0,154
Au	12	9,62	5,10	23,1	21,8	0,058	0,069
Cd	6+6	10,75	4,70	48,6	50,3	0,126	0,165

Продовження таблиці 1.1

Елемент	Координатне число в кристалі z	Зміна ентропії ΔS , Дж/(г·атом·°С)	Зміна об'єму ΔV , %	Питома теплоємність у точці плавлення, Дж/(г·атом·°С)		Коефіцієнти термічного розширення, $\alpha \cdot 10^{-3}$ · град ⁻¹	
				Кристал	Рідина	Кристал	Рідина
Hg	6+6	9,95	3,70	122,0	118,5	0,171	0,182
Mg	12	9,45	3,05	34,3	36,9	0,110	0,125
Zn	6+6	10,40	4,20	42,7	46,5	0,113	0,154
Cd	6+6	10,75	4,70	48,6	50,3	0,126	0,165
Hg	6+6	9,95	3,70	122,0	118,5	0,171	0,182
Al	12	10,33	6,00	35,2	36,5	0,099	0,122
Ga	1+6	18,60	-3,20	88,5	94,5	0,054	0,126
In	4+8	7,65	2,70	64,5	68,7	0,125	—
Ti	12	7,52	3,20	51,2	19,0	0,126	0,150
Pb	12	8,33	—	48,6	52,4	0,120	0,130
Sb	3+3	22,00	-0,95	29,8	33,1	0,033	0,100
Bi	3+3	20,20	-3,35	51,5	58,7	0,040	0,120
Te	2	24,30	—	36,5	52,0	—	—
Fe	12	8,45	—	24,3	21,8	0,057	—
Ni	12	10,25	—	19,6	—	—	—

Таблиця 1.2 – Структурні характеристики для металів у твердому і рідкому станах

Елемент	Координаційне число у кристалі z		Атомний радіус r , А		Температура плавлення t_p , °С
	твердого	рідкого	твердого	рідкого	
К	8	8	4,62	4,64	70
Na	8	9	3,72	3,79	100
Pb	12	12	3,79	3,80	375
Bi	3+3	8	3,09	3,32	340
Al	12	10,6	2,86	2,96	700
Zn	6+6	10,8	2,79	2,94	460
Cd	6+6	8+4	2,97	3,06	350
Sn	4+2+4	10	3,15	3,38	480
Li	8	9,8	3,02	3,24	—
Ge	4	8	2,43	2,70	1000

Це робить структуру кристалів пухкою, і такі пухкі структури частково руйнуються під час плавлення, внаслідок чого і стає можливим стиснення.

1.2. Характеристики рідкого металу

Наявність зв'язку між властивостями рідких металів і сплавів та механічними, технологічними й іншими характеристиками твердого металу, що утворюється із рідини, відзначають багато дослідників. Рідини залежно від їх внутрішньої будови відрізняються між собою в'язкістю, текучістю, температурами кристалізації та кипіння, здатністю розчиняти інші речовини тощо. Класифікація рідин враховує характер взаємодії частинок, з яких вони складаються.

Вода, спирти, органічні кислоти належать до групи рідин із так званим водневим зв'язком. Бензол, толуол, розплавлені парафіни становлять групу молекулярних рідин, вони складаються зі слабо зв'язаних між собою молекул. Широкий клас неорганічних речовин, а саме: водні розчини кислот, лугів, солей – належать до рідин з іонним зв'язком. Розплавлені метали та сплави утворюють окрему групу металічних рідин, зв'язок між частинками яких виникає внаслідок взаємодії позитивних іонів із вільними електронами.

Як відомо, рідина за своїми характеристиками знаходиться між газоподібним та кристалічним станами.

Умови існування того чи іншого агрегатного стану металу можна визначити за допомогою схематичної діаграми фазової рівноваги, де фазою є речовина у газоподібному, рідкому та кристалічному станах (рис. 1.1). Більш широке поняття і визначення фази буде наведено далі у пункті 1.4.

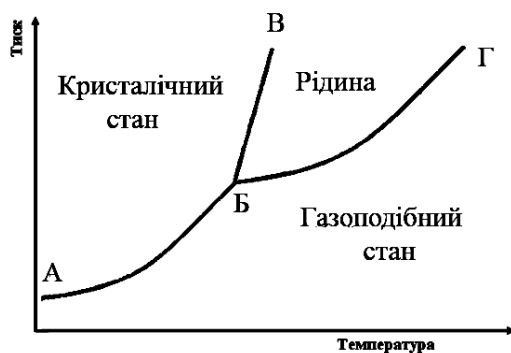


Рисунок 1.1 – Діаграма фазової рівноваги

При температурах і тисках, нижчих від лінії АБГ, метал буде стійким у газоподібному стані. Рідкий стан буде стійким в області ВБГ, кристалічний – в області АБВ. Лінії АБ, БВ і БГ відповідають умовам двофазної рівноваги, а точка Б – трифазної. Так, при температурах і тисках, що

відповідають лінії БГ, можливе співіснування рідкого й газоподібного станів, а по лінії БВ – рівноважне існування рідини і кристалів.

За своїми будовою і властивостями рідина більш подібна до твердого тіла, ніж до газу, особливо при температурах, близьких до температури кристалізації. Експериментальні докази цього твердження були узагальнені Я. Френкелем і зводяться до такого:

- під час плавлення твердих тіл відносно збільшення об'єму становить не більше 10 %, тоді як при випаровуванні середні відстані між частинками речовини збільшуються в десятки і сотні разів;

- прихована теплота плавлення є набагато меншою за теплоту випаровування, тобто сили взаємодії між частинками під час плавлення твердого тіла ослаблюються відносно мало порівняно з їхньою зміною при випаровуванні;

- теплоємність кристалів майже не змінюється під час плавлення, тобто в рідині зберігається характер теплового руху частинок, які коливаються навколо тимчасових положень рівноваги;

- за даними рентгеноструктурного аналізу, при температурах, що не набагато перевищують температуру плавлення, розташування частинок у рідині дуже подібне до їх розташування у твердому стані (про це свідчить подібність рентгенограм рідини і мікрокристалічних твердих тіл, що складаються із кристаликів розмірами близько 10^{-7} см і довільною орієнтацією у просторі).

Однак на відміну від кристалічних тіл, що мають дальній порядок, основною характеристикою рідини є ближній порядок. У міру віддалення від будь-якого атома, обраного за початок відліку, відхилення від ближнього порядку поступово зростають. На досить великих відстанях періодичність у розташуванні частинок зникає.

Рідина за своєю фізичною природою має мікронеоднорідну будову. Це особливо стосується рідких металевих сплавів при температурах, близьких до температур їх кристалізації.

Експериментальні дані показують, що координація атомів у рідині близька до тієї, що наявна в кристалі. Координаційне число z визначає число атомів, розташованих по сусідству на однаковій відстані. Для типових металів координаційні числа в рідині дещо менші, ніж у кристалі, що пов'язано головним чином із зменшенням числа частинок у другій координаційній сфері.

Структура рідкого металу певним чином пов'язана із структурою кристалічного стану і може змінюватися залежно від характеру зв'язку у цьому стані.

Якщо у кристалічному стані всі валентні електрони (вільного атома) утворюють металевий зв'язок, то характер зв'язку і структура не змінюються під час плавлення. Для ковалентно-металевого і ковалентного зв'язків під час плавлення спостерігається повна або часткова металізація. У рідких металах спостерігається явище, подібне до поліморфізму в кристалах.

Підбивши підсумок, можна зробити висновки, що про близькість будови рідких і твердих металів свідчить таке:

- у процесі кристалізації структурні неоднорідності рідкого металу передаються твердому тілу; таким чином, відбувається спадкова передача нерівномірного розподілу домішок у рідкому стані до твердого тіла;
- значення густини металів у твердому і рідкому станах близькі, а відстані між частинками мало змінюються під час плавлення (не більше 2 %);
- незначні відмінності в енергії взаємодії частинок, що обумовлюються схожістю деяких механічних властивостей рідких і твердих фаз: рідини, як і тверді тіла, мають малу стисливість; характерне для твердих тіл крихке руй-

нування було помічене і у рідини при швидких деформаціях; рідини мають також і твердість, що виявляється при короткочасній дії зовнішніх сил на них;

- теплоємність, теплопровідність і електропровідність рідких і твердих металів незначно розрізняються;

- ближній порядок у рідкому металі відповідає структурі кристалічного стану;

- структура рідкого металу певним чином пов'язана із структурою кристалічного стану і може змінюватися залежно від характеру зв'язку в цьому стані.

1.3. Ентропія і другий закон термодинаміки

1.3.1. Термодинамічне визначення ентропії

Поняття ентропії було вперше запроваджене в 1865 р. Р. Клаузіусом. Він визначив зміну ентропії термодинамічної системи при зворотному процесі як відношення зміни загальної кількості тепла ΔQ до величини абсолютної температури T :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}. \quad (1.1)$$

Р. Клаузіус дав величині S назву «ентропія», що походить від грецького слова τροπή (зміна, перетворення). Ця рівність належить до зміни ентропії, не визначаючи повністю саму ентропію. Формула (1.1) застосовна лише для ізотермічного процесу (що відбувається при сталій температурі). Її узагальнення на випадок довільного квазістатичного процесу записується у вигляді рівняння (1.2):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.2)$$

де dS – приріст (диференціал) ентропії, а δQ – нескінченний малий приріст кількості теплоти.

1.3.2. Статистичне визначення ентропії: принцип Больцмана

У 1877 р. Л. Больцман відкрив, що ентропія системи може належати до кількості можливих «мікростанів» (мікроскопічних станів), що узгоджуються з їх термодинамічними властивостями. Л. Больцман постулював, що

$$S = k(\ln \Omega), \quad (1.3)$$

де константа $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана а Ω є числом мікростанів, які можливі в наявному макроскопічному стані (статистична вага стану).

Постулат у вигляді (1.3), відомий як принцип Больцмана, може бути оцінений як початок статистичної механіки, яка описує термодинамічні системи, використовуючи статистичну поведінку складових їх компонентів. Принцип Больцмана зв'язує мікроскопічні властивості системи Ω з однією з її термодинамічних властивостей S .

Згідно із визначенням Л. Больцмана, ентропія є функцією стану. Оскільки Ω може бути лише натуральним числом (1, 2, 3, ...), то ентропія Больцмана не повинна бути негативною – виходячи з властивостей логарифма.

Із підвищенням температури і тиску ентропія рідини і твердого тіла наближається до одного загального значення. У твердому стані вплив температури переважає над впливом тиску, внаслідок чого в цій фазі зростає безлад. У рідкому стані відбувається протилежне; вплив тиску переважає над впливом температури, внаслідок чого зростання тиску і температури призводить до зменшення ентропії. На рис. 1.2 показані залежності ентропії від температури для газоподібного, рідкого і твердого станів, криві для рідини і твердого тіла асимптотично наближаються до одного загального значення. Проте для того щоб одержати ці ефекти, прикладений тиск повинен бути настільки високим, щоб відбулося руйнування електронних оболонок.

Процес плавлення призводить до руйнування правильної кристалічної будови і переходу до випадкового розміщення легкорухливих атомів із силами зв'язку, що діють статистично довільно. Відмінність між кристалічними структурами втрачається, і спостерігається тенденція до досягнення однакових значень фізичних властивостей. Властивості, залежні від дальнього порядку, в точці плавлення змінюються різко (наприклад, пружні характеристики), тоді як властивості, залежні від ближнього порядку, під час плавлення знаходять малі зміни.

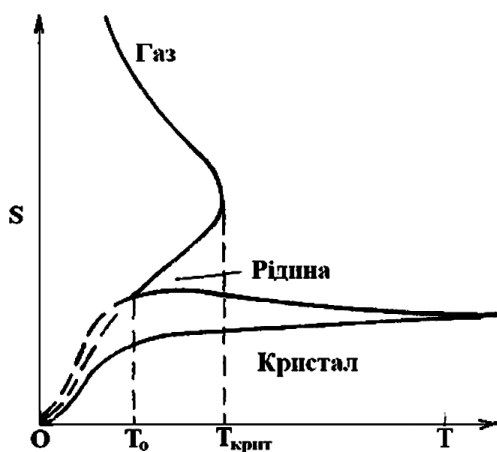


Рисунок 1.2 – Схематичний графік температурної залежності ентропії уздовж кривих рівноваги для всіх агрегатних станів

Про близькість будови рідких і твердих металів свідчить також мала зміна ентропії під час плавлення, тоді як під час випаровування вона сильно змінюється (мала зміна ентропії та об'єму під час плавлення металів обумовлена природою металевого зв'язку, а також структурою енергетичних зон електронів у металевих кристалах і їх розплавах), тому вважають, що під час плавлення металів із щільноупакованою ґраткою у середньому один із 12 сусідів кожного атома замінюється вакансією, а під час випаровування рідких металів кожен атом втрачає всі 11 най-

ближчих сусідів. Ентропії плавлення металів набагато нижчі, ніж ентропії інших речовин.

Структурні відмінності й, отже, відмінності у ступені порядку між різними твердими тілами значно менші, ніж між твердою фазою і рідиною, тому зміна ентропії ΔS під час перетворення рідкого металу в твердий майже не залежить від структури твердої фази, що утворюється. Це твердження ілюструється табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Зміна ентропії під час кристалізації різних металів

Метал	Структура	Прихована теплота, кал/г·атом	Температура кристалізації T, °K	ΔS
Алюміній	Кубічна гранецентрована	2500	993	2,6
Мідь	Кубічна гранецентрована	2700	1356	2,0
Свинець	Кубічна гранецентрована	1300	600	2,2
Натрій	Кубічна об'ємноцентрована	635	370	1,7
Цинк	Гексагональна щільноупакована	1560	699	2,3

1.3.4. Перший і другий закони термодинаміки

В основу термодинаміки покладено декілька емпіричних законів, що встановлюють зв'язок між теплотою і роботою. При використанні термодинаміки у фізичному металознавстві вона в першу чергу дозволяє визначити, чи знаходиться дана система у рівновазі, або ж реакція проходитиме далі.

Велика частина термодинаміки базується на двох законах. **Перший закон**, як правило, формулюється як закон збереження енергії. Розглянемо як приклад деяку сталу кі-

лькість речовини, яку назвемо нашою системою. Енергію системи можна збільшити, зробивши над системою роботу або надавши їй деяку кількість теплоти. Енергія системи може бути зменшена, якщо робота виконується самою системою, або із системи відводиться тепло. Таким чином, для системи сталої маси перший закон термодинаміки такий: робота може перетворюватись у тепло і записується рівнянням

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.4)$$

де ΔU – зміна енергії системи в даному процесі; Q – кількість тепла, одержаного системою, а A – робота, виконана системою.

Другий закон термодинаміки, як і перший, встановлений емпіричним шляхом. Уперше його сформулював Р. Клаузіус: теплота сама собою переходить лише від тіла із більшою температурою до тіла із меншою температурою і не може мимовільно переходити у зворотному напрямку.

Для використання другого закону його необхідно подати у вигляді такого рівняння, яке можна було б розглядати спільно із рівнянням, що визначає перший закон. Для виведення другого рівняння термодинаміки використовуємо систему, подану на рис. 1.3. Система складається з двох шматків металу 1 і 2, з'єднаних тонким дротом, й оточена з усіх боків теплоізоляційною речовиною, яка запобігає втраті тепла в навколишнє середовище.

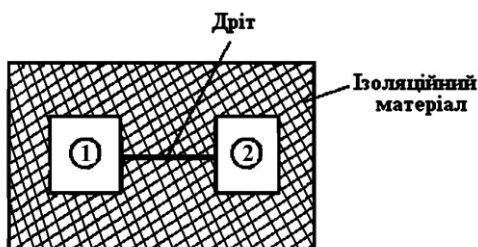


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення системи, що використовується для розгляду зміни ентропії ізольованої системи

Якщо температура першого шматка T_1 більша за температуру другого T_2 , тепло переходить від першого шматка до другого. Кількість теплоти Q_1 , віддана першим шматком, дорівнює кількості тепла, одержаній другим: $Q_1 = -Q_2$. Тепло буде передаватись від тіла із більшою температурою до тіла із меншою, до того часу, поки температури обох тіл не вирівняються. При цьому від одного тіла до іншого буде передана певна кількість теплоти dQ . Але ентропія при цьому в першого тіла зменшиться на меншу величину, ніж вона збільшиться у другого тіла, яке приймає теплоту, оскільки згідно з рівнянням (1.2) температура знаходиться у знаменнику. Процес передачі тепла від тіла із високою температурою до тіла із нижчою температурою привів до того, що ентропія системи з цих двох тіл збільшилася. Із вищезазначеного отримуємо рівняння Клаузіуса (1.5):

$$\Delta Q_1/T_1 + \Delta Q_2/T_2 \geq 0. \quad (1.5)$$

Звідси ентропію можна знайти за формулою

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}. \quad (1.6)$$

Рівняння (1.6) можна узагальнити на випадок, коли в системі є не два, а n тіл, що мають температури T_1, T_2, \dots, T_n :

$$\sum_{i=1}^n \Delta Q_i/T_i \geq 0, \quad (1.7)$$

де ΔQ_i – кількість теплоти, одержувана системою від i -го тіла.

Перший закон термодинаміки характеризує і описує процеси перетворення енергії з кількісного боку і дає все необхідне для складання енергетичного балансу будь-якої установки або процесу.

Другий закон термодинаміки, який є одним із найважливіших законів природи, визначає напрямок, за яким відбуваються термодинамічні процеси, встановлює можливі межі перетворення теплоти в роботу при колових процесах, дозволяє дати чітке визначення таких понять, як ентропія, температура і т. д. У зв'язку із цим другий закон термодинаміки істотно доповнює перший.

Природні процеси завжди спрямовані у бік досягнення системою рівноважного стану (механічного, термічного або будь-якого іншого). Висновок про існування абсолютної температури T і ентропії S як термодинамічних функцій стану будь-яких тіл і систем складає основний зміст другого закону термодинаміки і поширюється на будь-які процеси – зворотні й незворотні.

1.4. Правило фаз (Гіббса)

1.4.1. Основні поняття для формулювання правила фаз

Правило фаз (Гіббса) є загальним законом, придатним до вивчення будь-якого роду перетворень, що відбуваються між найрізномірнішими тілами. Воно дає керівні вказівки щодо правильності побудови діаграми станів і пояснення тих процесів, які здійснюються у сплавах.

Для того щоб застосовувати правило фаз, необхідно мати поняття про терміни: система, компонент, фаза і ступінь вільності (варіантність).

Системою називають групу тіл (речовин), яка виділяється серед інших оточуючих тіл і в якій спостерігаються перетворення, що нас цікавлять. Система – сукупність індивідуальних речовин (хімічні елементи), незалежні хімічні сполуки, між якими забезпечені можливість обміну енергією і дифузія. Система може бути простою і складною. Проста система складається з одного якого-небудь хімічного індивіду (чистого елемента або хімічної сполуки); усі перетворення, що можуть при цьому відбуватися

у простій системі, можуть полягати лише у фізичних змінах: переході з твердого в рідкий або газоподібний стан, з однієї алотропічної модифікації в іншу і т. п. У складній системі ми маємо вже два або декілька хімічних індивідів, і в ній, окрім фізичних змін, можуть спостерігатися і хімічні взаємодії (утворення твердих розчинів, хімічних сполук і т. п.), тож перетворення, що відбуваються в цих системах, можуть бути як фізичними, так і хімічними, супроводжуваними зміною складу або концентрації тіл, що утворюються.

У тих випадках, коли система проста і у всіх своїх точках знаходиться в однаковому фізичному стані (наприклад, абсолютно чисте тверде залізо або чиста рідка вода без пари), система називається однорідною, або гомогенною. У всіх інших випадках, де зустрічаються тіла в різному фізичному стані або які настільки відрізняються хімічно, що ми можемо встановити між ними (фізичні) поверхні поділу, система називається неоднорідною, або гетерогенною.

Компоненти – хімічні індивіди (елементи або хімічні сполуки), з яких утворена дана система, узяті при цьому в найменшій кількості.

Фазою називається частина системи, обмежена замкнутою поверхнею, яка має певний набір фізичних і хімічних властивостей і відмінна хоча б за одним із цих параметрів від властивостей системи поза замкнутою поверхнею.

Очевидно, що фазами системи можуть бути або чисті елементи, або хімічні сполуки, або розчини і при цьому окремо в кожному з можливих фізичних (агрегатному або поліморфному) стані.

Наприклад, у системі Fe-Fe₃C: компоненти – Fe, Fe₃C, фази – рідка, аустеніт (А), ферит високотемпературний (Ф), ферит низькотемпературний (Ф), цементит (Ц).

Склад сплаву, тобто концентрації компонентів, що входять до системи, а також температура і тиск, якими обумовлюється рівноважний стан сплаву, називаються факторами рівноваги системи, причому концентрації компонентів (c) – внутрішніми факторами, а температура (t) і тиск (p) – зовнішніми. Звідси випливає, що правило фаз встановлює зв'язок між числом фаз і факторами рівноваги (внутрішніми і зовнішніми) в рівноважному стані системи.

Варіантність (ступінь вільності) системи – це число факторів, які ми можемо змінювати довільно в системі, не виводячи її з рівноваги.

1.4.2. Формулювання правила фаз Гіббса

Якщо ми позначимо число, що виражає варіантність системи, літерою C , то в загальному вигляді правило фаз можна сформулювати так:

$$C = K - f + 2, \quad (1.8)$$

де K – число компонентів; f – число фаз.

Варіантність системи (1.8) дорівнює різниці між числом компонентів і числом фаз, збільшеним на число зовнішніх факторів рівноваги (=2).

Оскільки ми під час вивчення сплавів, як правило, розглядатимемо перетворення у сплавах залежно лише від одного зовнішнього фактора – температури, при сталому тиску, що дорівнює атмосферному (не беручи до уваги газоподібну фазу над сплавом), рівняння правила фаз (1.8) матиме такий вигляд (1.9):

$$C = K - f + 1. \quad (1.9)$$

Із виведення правила фаз випливає, що варіантність (або число ступенів вільності) будь-якої системи завжди позитивна або дорівнює нулю, тобто $C \geq 0$.

Системи, що знаходяться в рівновазі, прийнято розрізняти за числом ступенів вільності або за їх варіантністю. Це означає, що в однокомпонентній системі при заданому

тиску і температури можуть співіснувати три фази. На фазовій діаграмі це відповідає потрійній точці. При зміні або тиску, або температури можуть співіснувати дві фази і друга змінна залежна, що відповідає лінії. Якщо фаза одна, то число ступенів вільності системи дорівнює двом, і температура, і тиск можуть змінюватися до того часу, поки система не виявиться на одній з обмежуючих областей ліній.

Будучи фундаментальним положенням вчення про гетерогенні рівноваги, правило фаз виконує значну роль під час аналізу різних діаграм станів.

1.4.3. Основні поняття для визначення діаграм стану

Визначення фізико-хімічного складу в сплавах, а також їх складових проводиться за допомогою **діаграм станів**, що є графічним зображенням залежності фазового складу (концентрації) матеріалів від температури і визначає для всіх сплавів цієї системи їх різні стани залежно від оточуючих зовнішніх умов, у яких ці сплави можуть існувати. Такими умовами є, головним чином, температура і тиск.

Сплави можуть бути :

1) однорідні: а) розчини; б) певні хімічні сполуки;

2) неоднорідні сплави або механічні суміші: а) чисті елементи; б) тверді розчини; б) певні хімічні сполуки.

Розчин – гомогенна (однорідна) суміш, утворена не менше ніж двома компонентами, один з яких називається розчинником, а інший розчинною речовиною.

Тверді розчини – однорідні (гомогенні) кристалічні фази змінного складу, що утворюються у подвійних або багатокомпонентних системах, в яких атоми розчинного компонента розміщуються в кристалічній ґратці основного компонента, заміщаючи його атоми або проникаючи у кристалічні ґратки.

Хімічна сполука – складна речовина, що складається з хімічно зв'язаних атомів двох або декількох елементів. Склад хімічної сполуки записується у вигляді хімічних формул, а будова часто зображується структурними формулами. Хімічні сполуки можуть бути у вигляді металів із неметалами (Fe_3C) або металів із металами (CuAl_2 , CuNi). Вони мають конкретні фізико-механічні властивості. Фізичні та хімічні властивості хімічних сполук відрізняються від властивостей речовин, з яких вони одержані. Хімічні сполуки розподіляються на неорганічні й органічні.

Механічні суміші складаються з декількох компонентів, які при затвердінні (кристалізації) не взаємодіють один з одним. Кожна з фаз зберігає свою кристалічну ґратку.

Діаграма станів системи повинна будуватися в координатах, що пов'язують концентрацію із температурою, і в цих координатах повинна містити лінії, які визначають зміни фаз у сплавах.

1.4.4. Термічний метод вивчення металів

Лінії температур визначаються експериментально (шляхом досліду). Визначення їх ґрунтується на тому, що будь-яка зміна фаз у сплаві, будь-який перехід останнього з одного стану в інший супроводжується ознакою, яку можна визначити експериментально. Найчастіше такою ознакою є тепловий ефект, який, як правило, супроводжує будь-яке перетворення у сплаві.

Температура, при якій здійснюється в тілі зміна його фізичного стану або відбувається перетворення в тілі, має назву **критичної точки**. Критичну точку визначають за тепловим ефектом перетворення.

Метод, який при цьому застосовується, називається **термічним**, або **тепловим**, **методом** вивчення металів, оскільки використовується термічне явище в металі – тепловий ефект.

Визначивши для кожного сплаву взятої системи його критичні точки або температури перетворень, відзначають ці точки в координатах температура-концентрація і, з'єднавши їх плавними лініями, можна отримати діаграму станів цієї системи.

1.4.5. Термодинамічний потенціал

Енергією Гіббса (потенціалом Гіббса, або просто термодинамічним потенціалом у вузькому значенні) називають термодинамічний потенціал із рівняння (1.10):

$$G = U + PV - TS, \quad (1.10)$$

де U – внутрішня енергія; P – тиск; V – об'єм; T – абсолютна температура; S – ентропія.

Енергію Гіббса можна розуміти як повну хімічну енергію системи (кристала, рідини тощо). Виконавши диференціювання енергії Гіббса з рівняння (1.10), отримаємо рівняння (1.11) для системи зі сталим числом частинок:

$$dG = -S dT + V dP. \quad (1.11)$$

Вільна енергія (вільна енергія Гельмгольца) знаходиться за рівнянням (1.12):

$$F = U - TS, \quad (1.12)$$

Оскільки в ізотермічному процесі кількість теплоти, отримана системою, має значення $T\Delta S$, то спад вільної енергії у квазістатичному ізотермічному процесі дорівнює роботі, здійсненій системою над зовнішніми тілами.

Термодинамічний потенціал (1.10) можна пов'язати з вільною енергією Гельмгольца (1.12) за допомогою формули (1.13):

$$G = F + PV = U + PV - TS. \quad (1.13)$$

Використовуючи термодинамічний потенціал, можна будувати діаграми станів для визначення властивостей металів і сплавів.

1.5. Зміна об'єму металів під час плавлення












Стрибок деяких фізичних характеристик металів під час плавлення пов'язаний зі структурними перетвореннями. Об'єм металів належить до структурно чутливих характеристик. Згідно із квазіполікристалічною моделлю рідкі метали складаються з двох структурних зон: зони окремих розрізнених кластерів, структурно і генетично пов'язаних із твердим металом, і оточуючої їх розупорядкованої зони. **Кластери** – малі атомні агрегації, сполуки, групи близько розміщених, тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів, інколи ультрадисперсні частинки. Матеріали, що містять кластери, називаються **кластерними матеріалами**. Найбільш вивчені кластерні сполуки металів (табл. 1.5). Їх молекули містять оточений кістяк (комірку) з атомів металів, що знаходяться на відстанях не більше 0,35 нм, що допускають пряму взаємодію метал – метал.

За числом атомів металу, що створюють кістяк кластерної сполуки – нуклеарності (q), кластери поділяють на малі ($q = 3-12$), середні ($q = 13-40$), великі ($q=41-100$) і надвеликі ("гігантські") ($q>100$). Структура металічного кістяка в молекулах **кластерів** може бути побудована з ланцюгів різної довжини і розгалуженості, наприклад, $H_2Sn_2[Mn(CO)_5]_4$ (формула I), циклів, наприклад, $Mo_3S_7Cl_4$ (формула II), поліедрів, наприклад, $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ (формула III), вона може бути каркасною, а також комбінацією із перелічених структурних елементів.

Зона кластерів або блоків відразу після розплавлення займає приблизно той самий об'єм, що й вихідне тверде тіло. Збільшення об'єму під час плавлення металів, таким чином, пов'язується повністю зі зростанням об'єму розупорядкованої зони. Плавлення можна розглядати спрощено як процес дроблення макроскопічного твердого тіла на окремі кластери або блоки зі збільшенням відстані між

ними до тієї межі, при якій відбувається розрив міжатомних зв'язків, що з'єднують поверхню двох сусідніх кластерів.

Таблиця 1.5 – Кластерні сполуки металів (показані тільки остови кластерів)

Кластери $M_q L_n$	 $q = 3$	 $q = 4$	 $q = 13$	 $q = 309$
	 $q = 5$	 $q = 6$	 $q = 55$	 $q = 561$
 $q = 7$	 $q = 8$	 $q = 147$		
q	3-12		13-150	151-21100
Середній діаметр, нм	0,55-0,80		0,8-2,0	2,0-10,0
Кількість поверхневих атомів M, %	100		92-63	63-15
Число внутрішніх шарів у комірці кластера	0		1-3	4-18

Факторами, що впливають на зміну об'єму металів під час плавлення, є:

1) зростання відстаней між сусідніми кластерами на величину, відповідну граничній теоретичній деформації даного металу;

2) переупакування кластерів після розплавлення кристала.

Зміна об'єму металів під час плавлення є сумою протилежних за знаком внесків обох факторів, тобто

$$\Delta V = \Delta V_p - \Delta V_c, \quad (1.14)$$

де ΔV – сумарна зміна об'єму металу під час плавлення; ΔV_p – збільшення об'єму за рахунок зростання відстаней між кластерами (блоками); ΔV_c – зменшення об'єму за рахунок переупаковування кластерів.

Перший фактор (див. рівняння 1.14) відповідає лише збільшенню об'єму. Вплив фактора переупаковування, що дорівнює нулю, в металах із щільною упаковкою стає тим більш помітним, чим більш пухку структуру має метал у твердому стані, що призводить до зменшення об'єму металу.

1.6. Зміна питомого електроопору металів під час плавлення

Зміна електричних властивостей металів під час плавлення викликається декількома причинами. Зникнення дальнього порядку і загальне зростання позиційного безладу збільшують розсіяння електронів провідності. Зростають під час плавлення і амплітуди коливань кожного атома щодо середнього його положення, що призводить до стрибкоподібної зміни розсіяння електронів на атомах, що коливаються, при температурі плавлення. Нарешті, в результаті зміни об'єму і втрати деякої міри порядку під час плавлення може змінитися рівень Фермі електронів, що змінить і електронну енергію та ентропію. З електричних властивостей при вивченні твердих і рідких металів найчастіше досліджують їх електроопір. Зміна питомого електроопору металів під час плавлення в основному визначається двома внесками: тепловим, обумовленим розсіянням електронів фононами в кристалі або розплаві, і структурним, який буває особливо великим у металах із сильно спотвореними поверхнями Фермі.

1.7. В'язкість рідких металів

В'язкість – внутрішнє тертя, властивість текучих тіл (рідин і газів) чинити опір переміщенню однієї їх частини щодо іншої. Основний закон в'язкої течії був установлений І. Ньютоном (1687 р.). Ньютон експериментально встановив (1.15), що величина сили внутрішнього тертя F прямо пропорційна площі поверхні шару рідин S і градієнту швидкості.

$$F = \eta S \frac{v_2 - v_1}{z_2 - z_1}, \quad (1.15)$$

де F – тангенціальна (дотична) сила, що викликає зрушення шарів рідини (газу) один щодо одного; S – площа шару, по якому відбувається зрушення; $(v_2 - v_1)/(z_2 - z_1)$ – градієнт швидкості течії (швидкість зміни її від шару до шару), інакше – швидкість зрушення.

Для стаціонарного потоку подібної рідини справедливе рівняння

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (1.16)$$

де F – сила взаємодії двох рухомих шарів, Н; S – площа зіткнення шарів, м²; dv/dx – градієнт швидкості шарів рідини по нормалі до напрямку потоку, с⁻¹; η – коефіцієнт пропорційності, який називається коефіцієнтом в'язкості, або динамічною в'язкістю. З рівняння (1.16) випливає, що

$$\eta = \frac{F}{\left| \frac{dv}{dx} \right| S}. \quad (1.17)$$

Згідно з рівнянням (1.17) фізичний зміст **коефіцієнта в'язкості** полягає у такому: він чисельно дорівнює силі тертя, що виникає між шарами рідини одиничної площі при градієнті швидкості, що дорівнює одиниці.

В'язкість поділяється на динамічну і кінематичну. **Коефіцієнт динамічної в'язкості** η визначає швидкість передачі імпульсу від одного місця стаціонарного потоку в

інше. Він кількісно характеризує опір рідини (газу) зміщенню її шарів.

У Міжнародній системі одиниць динамічна в'язкість має розмір $\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$ (у системі СІ $[\eta] = \text{Па} \cdot \text{с}$, а в СГС – системі одиниць – $\text{г} / (\text{см}^2 \cdot \text{с})$ – пуаз. $1 \text{ Пз} = 0,1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$).

Величина, обернена динамічній в'язкості, $j = 1/\eta$ називається **текучістю**.

Коефіцієнт кінематичної в'язкості або **кінематична в'язкість** ν визначається за формулою (1.18) і є відношенням коефіцієнта динамічної в'язкості до густини речовини:

$$\nu = \eta / \rho, \quad (1.18)$$

де ρ – густина рідини або газу.

Одиницею кінематичної в'язкості є $\text{м}^2/\text{с}$ чи $\text{см}^2/\text{с}$ – стокс (Ст). Розмірність кінематичної в'язкості збігається з розмірністю коефіцієнта дифузії, і, таким чином, кінематична в'язкість є ніби коефіцієнтом дифузії для швидкості.

Існує зв'язок між в'язкістю рідких металів і їх положенням у періодичній системі елементів. В'язкість металів є періодичною функцією атомного номера: перехідні метали мають найбільші значення в'язкості; лужні – найменші.

В'язкість рідин закономірно зменшується зі збільшенням температури. В'язкісні характеристики, отримані на основі експериментальних значень в'язкості подвійних і складніших металевих і оксидних систем, дозволяють якісно оцінити характер сил взаємодії між компонентами розплаву. Якщо виходити з припущення, що при переході з твердого стану в рідкий енергія міжчасткової взаємодії мало змінюється, необхідно чекати існування певного зв'язку між ізотермами в'язкості і діаграмами стану систем.

Залежність ізотерм в'язкості, а також інших властивостей від типу діаграми стану бінарних систем обґрунтована М. Курнаковим: у подвійних системах із сильною взаємодією компонентів, де утворюється хімічна сполука, не ди-

соціює в розплавленому стані, на діаграмі склад - в'язкість повинен існувати максимум, що відповідає цій хімічній сполуці. Якщо сполуки дисоціюють – максимум в'язкості залежно від ступеня дисоціації проявляється менш чітко. Для бінарних металевих систем, у яких компоненти утворюють безперервний ряд твердих розчинів, характерна монотонна зміна в'язкості від складу. Ізотерми в'язкості або прямі, або плавні криві.

1.7.1. В'язкість чистих металів

Методи вивчення в'язкості рідин поділяють на дві основні групи: стаціонарні і нестаціонарні. До першої групи відносять: метод капілярного витікання, метод циліндрів, що обертаються, падаючої кульки, стаціонарних коливань. До другої групи належать методи, що ґрунтуються на релаксації крутних коливань системи із досліджуваною рідиною. Якщо тіло, що містить рідину, привести в рівномірний обертальний рух і потім раптово зупинити, то рідина, продовжуючи рухатися, створюватиме обертаючий момент, прикладений до тіла; вимірюючи цей момент у процесі загасання руху рідини, вдасться визначити її в'язкість.

В'язкість рідин і газів визначають віскозиметрами.

Досліди показали істотний вплив домішок на величину в'язкості рідкого заліза: найменшу в'язкість ($\eta = 0,047\text{--}0,050$ Пз при $1600\text{ }^\circ\text{C}$) має залізо із сумарним вмістом домішок, що не перевищує $0,02\text{--}0,03\%$. Найбільш високі значення в'язкості ($\eta = 0,055\text{--}0,065$ Пз при $1600\text{ }^\circ\text{C}$) має рідке залізо із сумарним вмістом домішок $0,100\text{--}0,122\%$.

Проведене комплексне дослідження фізико-хімічних властивостей рідкого заліза, що містить менше $0,003\%$ домішок, у широкому інтервалі температур показало, що дискретний характер зміни його властивостей у певному температурному інтервалі можна пояснити тільки істотною зміною його внутрішньої будови: відбувається полі-

морфне перетворення в рідкому залізі, коли α -залізо з координаційним числом, що дорівнює 7–8, перетворюється на γ -залізо із координаційним числом 11–12. Із цим пов'язані зміни характеру температурної залежності кінематичної в'язкості й густини (рис. 1.4).

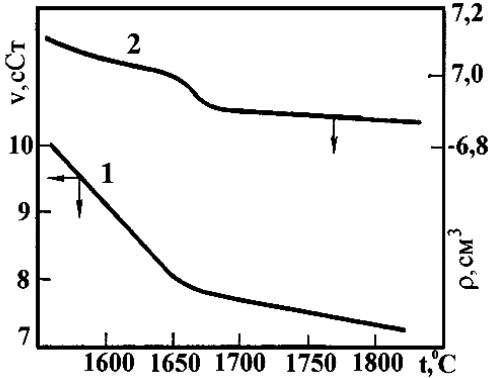


Рисунок 1.4 – Вплив температури на в'язкість і густину рідкого заліза

1.7.2. Вплив легуючих елементів і шкідливих домішок на в'язкість рідкого заліза

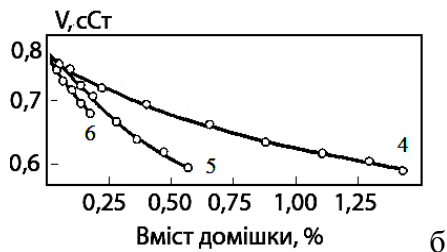
Найбільшого поширення для легування металевих розплавів на основі заліза набули хром, марганець і кремній; вони входять майже в усі леговані сталі. У спеціально очищене залізо, вміст домішок у якому не перевищував 0,003 %, вводили в різних кількостях електролітичний хром (99,99 %), отриманий сублимацією у вакуумі марганець (99,99 %) і монокристалічний кремній (99,999 %) (рис. 1.5 а).

Марганець і хром розчиняються необмежено в рідкому залізі. Марганець при вмісті до 10 % утворює із залізом δ -подібний розчин, а при вищих концентраціях – γ -подібний. Розплави заліза і хрому в усьому інтервалі концентрацій мають δ -подібну структуру. Досліди показали, що присаджування до 10–11 % Mn у рідке залізо супроводжуються зниженням в'язкості розплавленого заліза; подальше ж збільшення концентрацій марганцю в залізі призводить до зростання в'язкості останнього. Анало-

гічно, але помітно слабше діє на в'язкість рідкого заліза і хром. Присаджування до 4 % Si в рідке залізо супроводжуються зниженням в'язкості розплаву. З появою атомів кремнію в залізі слабшає міжчасткова взаємодія, відбувається розпушування структури. При вмісті кремнію в залізі понад 4 % відбувається утворення залізокремнієвих груп (FeSi). Ці групи істотно впливають на в'язку течію, викликаючи підвищення в'язкості.



Рисунок 1.5 – Вплив кремнію (1), хрому (2) і марганцю (3) – а і фосфору (4), миш'яку (5) та сірки (6) – б на кінематичну в'язкість рідкого заліза при 1600 °C



Оскільки властивості атомів заліза і досліджуваних легуючих елементів, особливо марганцю і хрому, близькі, вони розташовуються у кластерній зоні й тому слабо сприяють зниженню в'язкості розплавів, що визначається в основному процесами, що відбуваються в розупорядкованій зоні з хаотичним розміщенням атомів. А зростання в'язкості рідкого заліза при значних домішках хрому, марганцю й інших елементів пояснюється суттєвою зміною температури плавлення сплавів.

До значного зниження в'язкості рідкого заліза призводять уже невеликі домішки сірки, фосфору і миш'яку (рис. 1.5 б). Сірка належить до елементів, які мають

практично необмежену розчинність у рідкому залізі й дуже малу розчинність у твердому залізі, навіть поблизу температури його плавлення.

1.7.3. Вплив газів на в'язкість рідкого заліза й розплавлених сталей

Одержані експериментальні результати у вигляді ізотерм в'язкості (1600 °С) розплавленого заліза при різному вмісті розчинених газів наведені на рис. 1.6. Зображена також (крива 4) для системи $Fe_p-[Al]_{Fe}$ в атмосфері гелію. Точність вимірювань становила $\pm 3-5\%$.

Як випливає з рис. 1.6, кінематична в'язкість розплавленого заліза підвищується зі зростанням концентрації кисню приблизно до 0,02 %. Подальше ж підвищення вмісту кисню практично не позначається на в'язкості розчину. Азот, розчинений у рідкому залізі, подібним чином впливає на в'язкість останнього, але менш ефективно.

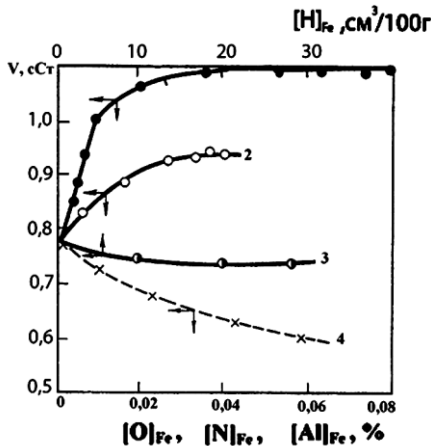


Рисунок 1.6 – Ізотерми (1600 °С) концентраційних залежностей кінематичної в'язкості розплавленого заліза розчиненими у ньому киснем (1), азотом (2), воднем (3) і алюмінієм (4)

1.7.4. Вплив неметалічних включень на в'язкість металевих розплавів

Крім звичайних структурних складових, дуже часто доводиться спостерігати особливі складові, відмінні від перлітових ділянок своїм сіруватим кольором (різних від-

тінків) і переважно заокругленою формою – це включення. Наявність цих включень тим значніша, чим більше в металі сірки й кисню.

Ці домішки із залізом або марганцем (наявним завжди як домішка в залізі) утворюють хімічні сполуки типу FeO, MnO, FeS, MnS, Fe₃O₄, тому їх можна спостерігати в структурі заліза і сталі у вигляді відособлених включень. Крім названих сполук, як неметалічні включення, іноді спостерігаються складні силікатні або фосфорнокислі сполуки, тобто шлаки, що механічно заплутуються в металі в процесі його виробництва і відливання.

Усі ці три види неметалічних сполук – сірчані, оксиди і шлаки – об'єднуються іноді під загальною назвою «сонімів» (за початковими складовими в англійських словах – тверді, неметалічні, забруднення) або сторонніх включень. Включення легко розрізняються у металі без травлення, оскільки вони, як тіла неметалічні, інакше відбивають світло і тому після полірування вже різко відрізняються від основного металу своїм матовим відтінком.

Найбільша зміна в'язкості рідкої сталі одержана при введенні в неї дисперсних частинок окислу магнію, що має найвищу електропровідність з усіх інших оксидів із напівпровідниковим типом провідності. Менш електропровідні окисли менше впливають на в'язкість розплаву і, отже, меншою мірою змінюють структуру прилеглих об'ємів сталі.

Відповідно до викладеного механізму впливу неметалічних включень на в'язкість розплавленої сталі знаходяться отримані результати за залежністю в'язкості рідкої сталі від величини неметалічних включень (рис. 1.7). Вміст неметалічних включень у всіх досліджених при цьому зразках був однаковим і становив 0,01 %.

Виявлений експериментально факт зростання в'язкості рідкої сталі зі зменшенням розмірів зважених у ній вклю-

чень пояснюється тим, що при зменшенні середнього розміру включень зростає їх частка, що має розміри порядку 10–100 Å.



Рисунок 1.7 – Вплив середнього розміру неметалічних включень на в'язкість сталі ШХ15 при 1600 °С (цифри у точках – число досліджених зразків)

Ці включення, стаючи ядрами полікластерів, фактично є центрами об'єднань, що мають значно більші розміри, ніж окреме включення, що, у свою чергу, і спричиняє зростання в'язкості металевого розплаву.

1.7.5. В'язкість легованих сталей і сплавів та явище гістерезису

Необхідно відзначити, що майже у всіх досліджених легованих сталях і сплавах спостерігався гістерезис в'язкості (рис. 1.8), що полягає у тому, що результати, отримані при первинному нагріванні сталі або сплаву, виявляються нижчими, ніж при подальшому охолодженні.

Наступні цикли нагрівання й охолодження не призводили до подальшої зміни температурної залежності в'язкості. Спостережуваний гістерезис в'язкості пояснюється змінами в структурі розплаву. Очевидно, при нагріванні сталей або сплавів у рідкому стані відбувається зменшення розмірів і кількості кластерів, у яких енергія міжчасткової взаємодії значно перевищує таку в розупорядкованій зоні. При подальших циклах охолодження і нагрівання вже не утворюються аналогічні мікрогрупи, які були при первинному розплавленні й нагріванні сталі.

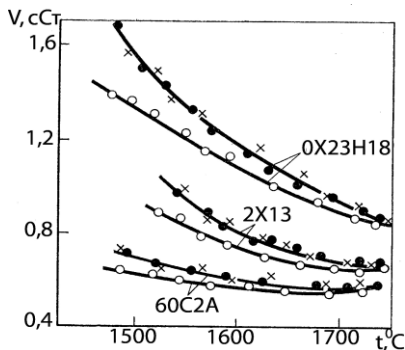


Рисунок 1.8 – Температурні залежності кінематичної в'язкості рідких сталей:
 ○ – нагрівання; ● – охолодження; × – повторне нагрівання і охолодження

Таким чином, зміна механічних властивостей сталі залежно від температурного режиму її виплавлення відповідає зміні фізичного стану розплаву. Чим вища мікронеоднорідність розвинена в рідкій сталі, тим більша її здатність до утворення дефектів у кристалічному стані.

Для кожної марки сталі існує критична температура виплавлення, при досягненні якої рідка сталь набуває гомогенної будови, що призводить до отримання більш гомогенного твердого розчину і забезпечує максимальні пластичні властивості.

Установлено, що в'язкість залежить від вихідної структури чавуну. Мінімальну в'язкість має білий чавун, у той самий час графітований чавун аналогічного складу має помітно велику в'язкість. Найбільша в'язкість у заздалегідь відпаленого чавуну. У всіх випадках спостерігався гістерезис в'язкості. Вплив вихідної структури чавуну на його в'язкість пов'язаний із наявністю в розплаві блоків графіту, неметалічних включень, що не розчинилися, їх кількістю і розмірами. У білому чавуні лише незначна кількість вуглецю може знаходитись у вигляді графіту, тому при розплавленні він має меншу в'язкість, ніж сірий чавун. Охолодження розплаву сприяє виділенню графіту з пересиченого розчину з одночасним підвищенням в'язкості.

РОЗДІЛ 2 КЛАСИФІКАЦІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

2.1 Атомна будова матеріалів

Кожен матеріал має певну внутрішню будову і складається з атомів, властивості яких визначаються структурою електронних оболонок і ядер. Внутрішня будова матеріалу характеризується взаємним розташуванням атомів і утворенням окремих фаз. Розміщення атомів становить кристалічну ґратку. У кожному з трьох координатних напрямів у об'ємі кристала спостерігається правильне, періодичне чергування цілком однакових груп атомів. Розміщення атомів у такій елементарній групі або комірці визначає кристалографічний тип металу. Під час аналізу тих або інших явищ користуються радіусами атомів або іонів металів. У періодах із зростанням зарядів ядер атомів елементів притягання ядром електронної оболонки посилюється — відбувається своєрідне «стискання» їх, і радіус атомів і іонів зменшується. Чим більший радіус атома, тим далі від ядра перебувають валентні електрони і тим слабше вони зв'язані з ядром, отже, легше від нього відриваються. Така структура атома характерна для елементів-металів. Мікроструктура матеріалу виникає як результат об'єднання окремих кристалів і фаз в єдине ціле. Кожний із цих рівнів розгляду внутрішньої будови – **атоми**. Фази і мікроструктура по-своєму впливають на властивості матеріалу. Зміна внутрішньої будови відповідним чином відбивається на властивостях матеріалів. Отже, за бажання отримати матеріал із заданим набором властивостей необхідно створити внутрішню структуру, що обумовлює необхідні характеристики.

Як відомо, атом є позитивно зарядженим ядром, навколо якого рухаються електрони. Їх число дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі елементів.

У квантовій механіці рух електронів описується хви-

льовою функцією, що має, наприклад, в ізольованому атомі сферичну симетрію, заряд електрона дифузійно розподілений, утворюючи розміту хмару (рис. 2.1).

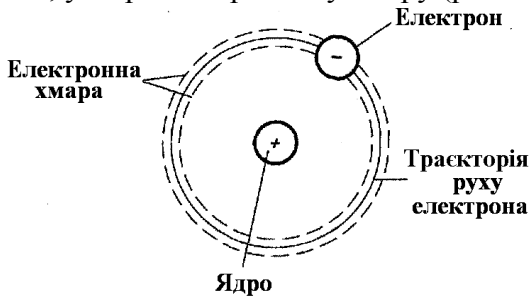


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення будови атома (для прикладу наведено атомом гідрогену)

Структура атома – характер упорядкованості частинок, що становлять атом (електронів, протонів, нейтронів). З погляду визначення фізичних, електричних, хімічних властивостей найважливіше – знання про впорядкованість електронів, тобто структури електронної оболонки. Впорядкованість протонів і нейтронів мало впливає на властивості матеріалів.

Найвіддаленіші від ядра електрони можна вважати відносно вільними. Ними і здійснюється електричний струм. Вони називаються валентними, оскільки ними здійснюється хімічний зв'язок при утворенні хімічних сполук металів, твердих розчинів та інших фаз. Електрони в оболонці розподіляються відповідно до певних закономірностей. Енергетичний стан кожного електрона характеризується 4 **квантовими числами**: головним n , азимутним (орбітальним) l , магнітним m , спіном s . При цьому відповідно до принципу Паулі в електронній оболонці атома не може бути двох електронів, у яких усі квантові числа однакові. Квантові числа можуть набувати дискретного значення.

2.2. Хвильове рівняння електрона. Квантові числа

Завдяки наявності у електрона хвильових властивостей рух його в атомі можна описати **хвильовим рівнян-**

ням. Уперше хвильове рівняння для електрона отримане Е. Шредингером у 1926 році. Найпростіше **одновимірне стаціонарне рівняння Шредингера** має такий вигляд:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - U)\Psi = 0, \quad (2.1)$$

де x – відстань; h – стала Планка; m , E і U – маса, загальна енергія та потенціальна енергія частки відповідно; Ψ – хвильова функція.

Рівняння (2.1) пов'язує енергію електрона із просторовими координатами і так званою хвильовою функцією Ψ . Рівняння Шредингера складне, і його розв'язок дає вираз хвильової функції в комплексній формі, тому фізичний зміст має не сама функція, а її квадрат – Ψ^2 . Ця величина виражає густину ймовірності перебування електрона у відповідній ділянці простору в даний момент часу. Іншими словами, ймовірність виявлення електрона в деякому об'ємі ΔV виражається добутком $\Psi^2 \cdot \Delta V$.

Значення енергії електрона в атомі визначається **головним квантовим числом n** . Найменшому її значенню відповідає n^{-1} . Чим більше квантове число, тим більша енергія електрона. Стани електрона, які визначаються головним квантовим числом, називаються енергетичними рівнями. Найближчим до ядра є К-рівень, далі йдуть L-, M- та N-рівні.

Значенню $n = 1$ відповідає перший, найближчий до ядра енергетичний рівень. Електрон на цьому рівні має мінімальну енергію. Наприклад, для атома водню енергія електрона $E = -13,6/n^2$ еВ.

Перехід електрона з одного енергетичного рівня на інший можливий лише при дотриманні двох умов: 1) рівень, на який здійснюється перехід, повинен, згідно з принципом Паулі, мати "вільне місце" для електрона; 2) для переходу на вищий енергетичний рівень електрону має бути надана додаткова енергія.

Електрони в атомі можуть рухатися не лише по колових, а й по еліптичних орбітах, ексцентриситет яких визначається **орбітальним квантовим числом l** . Фізично орбітальне число визначає момент кількості руху електрона навколо центра орбіти. Воно може мати значення цілих чисел від 0 до $n-1$, значення $l = 0$ відповідає коловій орбіті, а $l = n-1$ – орбіті з найбільшим ексцентриситетом. Енергетичні стани електрона, що характеризуються різними значеннями орбітального квантового числа, називаються підрівнями, їм привласнені такі літерні позначення: $l = 0$ – s-підрівень; $l = 1$ – p-підрівень; $l = 2$ – d-підрівень; $l = 3$ – f-підрівень.

Можливі орієнтації площини орбіти електрона характеризуються **магнітним квантовим числом m** , яке має $2l + 1$ значень – від $-l$ до $+l$.

Крім заряду та маси, електрони характеризують момент кількості руху навколо власної осі та пов'язаний з ним магнітний момент. Вектор моменту кількості руху може бути паралельний або антипаралельний залежно від напрямку обертання електрона та вектора орбітального моменту. Цей стан електрона визначається **спіновим квантовим числом s** , або спіном. Спін електрона дорівнює половині значення сталої Планка. Оскільки спіни частинок прийнято вимірювати в одиницях h , то спін електрона дорівнює $+1/2$ або $-1/2$.

Якщо в атомі кілька електронів, то потрібно враховувати взаємодію між ними. Потенціальна енергія електрона залежить не лише від його відстані до ядра, але й від відстані до кожного з інших електронів.

Розглядаючи питання розподілу електронів в атомах за можливими квантовими станами, використовують два принципи:

1) в атомі не може бути двох електронів з однаковою комбінацією квантових чисел n, l, m, s – принцип Паулі;

2) у нормальному стані атома кожен електрон займає квантовий стан із найменшою можливою енергією.

2.3. Елементи зонної теорії твердих тіл

2.3.1. Енергетичний спектр електронів у кристалі

Зонна теорія твердого тіла – це теорія валентних електронів, рухомих у періодичному полі кристалічних ґраток.

Щоб визначити властивості кристала, потрібно знати характер взаємодії всіх частинок (атомних ядер і електронів) та його складових. Ізольований атом є потенціальною ямою, в якій електрон може займати один із дискретних енергетичних станів (рис. 2.2 а).

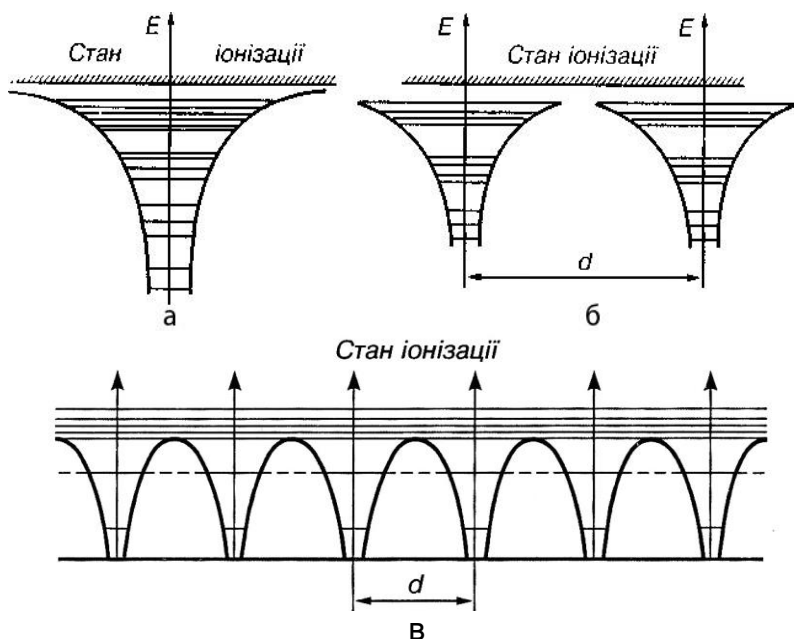


Рисунок 2.2 – Енергетичні схеми: а – ізольованого атома; б – двох атомів, що перебувають на відстані на $d > 10^{-9}$ м; в – кристала

Якщо зблизити два атоми так, щоб взаємодія між ними ще не виявлялася (для цього відстань між ними d повинна бути більшою ніж 10^{-9} м), то енергетичні рівні електронів у атомах залишаються без зміни (рис. 2.2 б).

У кристалах атоми розміщені на відстанях $d < 10^{-9}$ м, тому між ними існує сильна взаємодія, що зумовлює зниження потенціальних бар'єрів між атомами. Енергетичну схему кристала можна розглядати у вигляді періодично розташованих потенціальних ям, розділених потенціальними бар'єрами (рис. 2.2 в).

Відповідно до квантової теорії всі електрони атома розподілені по орбітах на певних відстанях. Електрони відповідно до цієї теорії можуть займати лише певне енергетичне значення. У поодинокому атомі ці рівні строго фіксовані, при зближенні атомів енергетичні рівні розщеплюються на підрівні, утворюючи енергетичні зони ($3s$, $2s$, $2p$, $1s$), при цьому формується валентна зона, а також заборонені зони.

На вільні енергетичні рівні електрони переходять лише при збудженні (рис. 2.3).

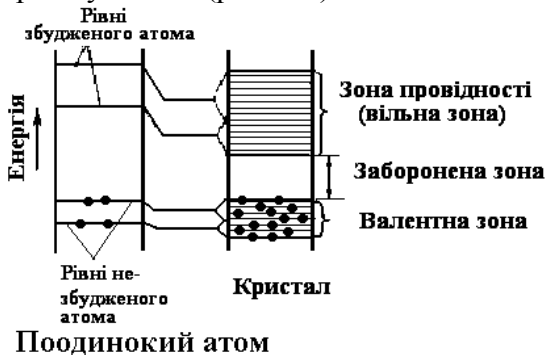


Рисунок 2.3 –
Схема розташування енергетичних рівнів для поодинокого атома і неметалічного кристала

2.3.2. Заповнення енергетичних зон електронами

Збуджені електрони прямують до мінімуму енергії і, переходячи на рівні з мінімальною енергією, випромінюють кванти електромагнітного поля – фотони. Якщо є сис-

тема з безлічі віддалених один від одного однакових атомів (газоподібна речовина), то взаємодія між електронами відсутня, і енергетичний спектр атомів такий самий, як і у поодинокого атома (див. рис. 2.3). При конденсації газу в рідину або у тверде тіло відстані між атомами різко скорочуються, й електрони сусідніх атомів починають взаємодіяти один з одним.

У ході розщеплювання окремих енергетичних рівнів деякі енергетичні зони можуть перекриватися. При перекритті заповнених і вільних енергетичних зон електрон може змінити свою кінетичну енергію, а отже, може рухатися. У тому разі, коли заповнена і вільна енергетична зони не перекриваються, електрони не можуть змінити кінетичну енергію і не можуть переміщатися. В останньому випадку між вільною енергетичною зоною і заповненою енергетичною зоною з'являється зона заборонених значень енергії. При перекритті вільної енергетичної зони із заповненою зоною ми маємо провідники. У разі, коли зона заборонених значень енергії велика (більше 5 eV) і електрон не може подолати її за рахунок термічного збудження, це діелектрики. Нарешті, якщо зона заборонених значень енергії невелика, то матеріал є напівпровідником (рис. 2.4).

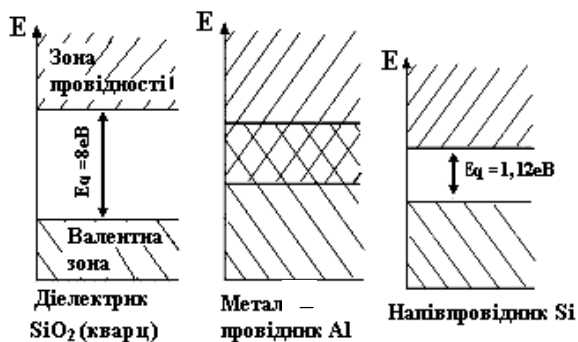


Рисунок 2.4 – Розподіл електронних зон у діелектрику, провіднику і напівпровіднику

Виходячи із вищезазначеного:

1. Тверде тіло є **металом**, тобто провідником, у тому разі, якщо валентні електрони одночасно належать усім атомам.

2. Тверде тіло, в якому валентні електрони міцно пов'язані зі своїми атомами, є **діелектриком**.

3. Якщо кожен атом має, наприклад, 4 валентні електрони, що є спільними для 4 найближчих атомів (конфігурація валентних зв'язків), то таке тверде тіло є **напівпровідником**.

2.3.3. Приклади утворення енергетичних зон у кристалах

Розглянемо, як утворюються енергетичні зони в кристалах деяких хімічних елементів і як ці зони заповнюються електронами.

У нормальному стані в атомі літію два електрони розміщуються на рівні $1s$ і один електрон (валентний) – на рівні $2s$. Під час утворення кристала літію відбувається розширення та розщеплення обох рівнів у зони. На рис. 2.5 а праворуч зображені енергетичні рівні атома літію, всередині показана залежність розщеплення цих рівнів від відстані між атомами d (d_0 – стала кристалічних ґраток літію), ліворуч наведено схему енергетичних зон кристала літію. Розглянемо електричні властивості кристала літію. У $1s$ -зоні є N енергетичних рівнів і N електронів на них, тобто всі рівні зони цілком заповнені електронами. Електрони цієї зони не можуть брати участі у створенні електричного струму в кристалі. У $2s$ -зоні з N енергетичними рівнями заповнена її половина (N електронів – по два на кожному рівні), тому зовнішнє поле може змінити стан електронів цієї зони. Електрони $2s$ -зони беруть участь в електропровідності, тому літій є провідником (металом). Електропровідність інших лужних металів (Na, K та ін.) можна пояснити аналогічно. Кристал берилію також про-

водить електричний струм, тобто цей елемент є провідником.

На рис. 2.5 зображено схеми утворення енергетичних зон у кристалі алмазу, берилію і NaCl.

Основними факторами, що впливають на фізичні властивості матеріалу з точки зору матеріалознавства, є структура матеріалу і його фазовий склад. Особливості електронної будови матеріалу необхідні для глибшого розуміння причин зміни фізичних властивостей матеріалу.

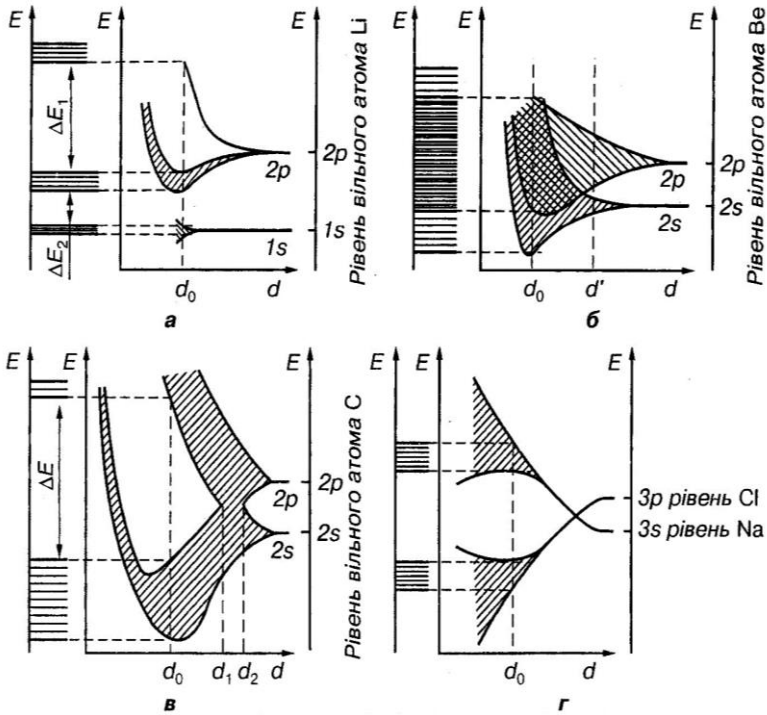


Рисунок 2.5 – Залежність енергії електронів від міжатомної відстані в літії (а), берилії (б), вуглеці (в) та кухонній солі (г)

До структурних особливостей матеріалу належать:

1. Наявність або відсутність упорядкування в розташуванні атомів (кристалічні або аморфні тіла).

2. Тип кристалічної структури для кристалів або наявність ближнього порядку (для аморфних тіл).

3. Точкові або лінійні дефекти у твердому тілі (вакансії, дислокації і т. д.).

4. Макродефекти (пори, межі зерен).

5. Макрокристалічна структура (монокристал, полікристал, текстурований матеріал).

До **фазових особливостей** матеріалу відносять:

1. Фазовий склад (однофазний або багатofазний).

2. Тип фаз, що входять до складу матеріалу (фази постійного або змінного складу).

3. Фактори, що визначають стабільність фаз (електронний або розмірний).

До **електронно-зонних характеристик**, які розглядаються в матеріалознавстві, відносять:

1. Тип міжатомного зв'язку (іонний, ковалентний, металевий, ван-дер-ваальсівський, водневий).

2. Характер заповнення верхніх електронних зон твердого тіла (порожня або частково заповнена зона провідності, ширина забороненої зони, наявність і розташування електронних рівнів або дефектів у забороненій зоні).

3. Наявність перекриття електронних зон у твердому тілі.

Важливою структурною характеристикою кристала є компактність упаковки атомів у ньому. Вона оцінюється координаційним числом z , що визначає число атомів, розміщених по сусідству на однаковій відстані.

2.4. Іонні, ковалентні й металеві кристали

2.4.1. Міжатомна взаємодія

Для простоти розглянемо взаємодію двох атомів. Між двома атомами діє сила тяжіння. **Сила притягання** за

природою є кулонівською, отже, вона спадає обернено пропорційно до квадрата відстані між атомами. Крім сили тяжіння, між атомами діє і **сила взаємного відштовхування**, яка обернено пропорційна відстані в ступені n ($n > 2$). Складаючи сили притягання і відштовхування, одержуємо результувальну силу взаємодії двох атомів (рис 2.6 а). При відстані між атомами, що дорівнює r_0 , сили тяжіння і відштовхування взаємно компенсують одна одну, результувальна сила взаємодії дорівнює нулю, і ця відстань є найстійкішою.

Оцінимо енергію потенціальної взаємодії двох атомів як роботу із протилежним знаком за переміщенням іона з нескінченності в дану точку. Геометрична інтеграція дає залежність, показану на рис. 2.6 б. При мінімальній енергії потенціальної взаємодії відстань між сусідніми іонами дорівнює r_0 . Збільшення енергії системи двох атомів (наприклад, за рахунок зростання теплової енергії) приводить до появи можливості взаємного зміщення атомів один щодо одного, причому зі зростанням енергії системи амплітуда коливань зростає.

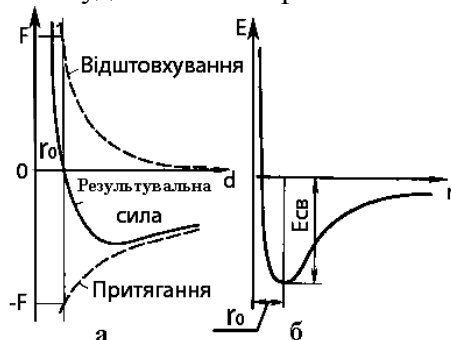


Рисунок 2.6 – Залежність сил взаємодії між атомами (а) і енергії потенціальної взаємодії (б) від відстані між атомами

Іншою цікавою особливістю впливу температури на властивості матеріалів є термічне розширення. Як бачимо з рис. 2.6 б, крива потенціальної взаємодії асиметрична, тому при зростанні температури середня відстань між атомами збільшується, і лінійні розміри тіл збільшуються.

2.4.2. Типи хімічних зв'язків

Кристали класифікують за типами хімічного зв'язку між частинками. Тип зв'язку, що виникає між елементарними частинками в кристалі, визначається електронною будовою атомів, які вступають у взаємодію. Електронна будова атомів при зближенні в кристалі зазнає істотних змін. Енергетичні підрівні перетворюються на зони, які, перекриваючись, роблять можливими обмін і узагальнення валентних електронів.

Для полегшення розуміння міжатомної взаємодії в кристалах розглянемо типи хімічного зв'язку в дещо спрощеному вигляді, а саме розглянемо: ковалентний зв'язок, іонний зв'язок, металевий зв'язок, поляризаційний зв'язок або зв'язок Ван-дер-Ваальса. Проте таке розділення умовне, оскільки в деяких випадках може діяти не один тип зв'язку, а декілька.

2.4.3. Ковалентний зв'язок і ковалентні кристали

Ковалентний зв'язок (гомеополярний) утворюється між атомами одного або декількох хімічних елементів із близькими іонізаційними потенціалами. У чистому вигляді ковалентний зв'язок реалізується при взаємодії елементів із наполовину заповненими електронними оболонками. При цьому утворюються пари електронів із протилежно спрямованими магнітними моментами спінів, причому ці пари належать обом сусіднім атомам. Поява між позитивно зарядженими іонами пари негативно заряджених електронів призводить до того, що обидва іони притягуються до узагальнених електронів і тим самим притягуються один до одного. Кожен атом взаємодіє з обмеженим числом сусідів, причому число сусідів дорівнює числу валентних електронів атома. Отже, ковалентний зв'язок насичений. Крім того, атом взаємодіє лише з тими сусідами, з якими

він обмінявся електронами, тобто ковалентний зв'язок спрямований.

Кристали з переважаючим ковалентним типом зв'язку – це елементи IV, V, VI підгрупи В. Ковалентні кристали утворюють атоми вуглецю, кремнію, германію, сурми, вісмуту та ін. Число атомів, з якими відбувається узагальнення електронів, залежить від валентності елемента і може бути визначене згідно з правилом $(8 - N)$, де N – валентність елемента. Наприклад, для вуглецю це число дорівнює 4.

Наочним прикладом може бути молекула водню (рис. 2.7). Найбільш імовірне розташування електронів між протонами, що відповідає принципу заборони Паулі.

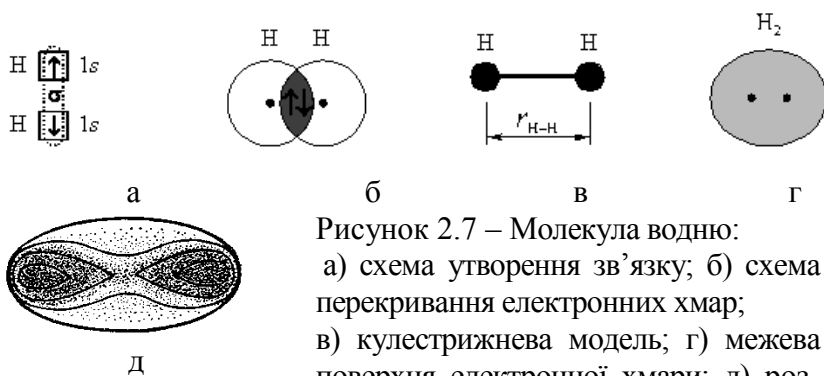


Рисунок 2.7 – Молекула водню:
 а) схема утворення зв'язку; б) схема перекривання електронних хмар;
 в) кулестрижнева модель; г) межева поверхня електронної хмари; д) розподіл імовірності електронів

Атом вуглецю має чотири валентні електрони, за допомогою яких він утворює чотири спрямовані зв'язки і вступає в обмінну взаємодію з чотирма сусідніми атомами. Між кожною парою атомів відбувається обмін валентними електронами подібно атомам у молекулі водню. У природі вуглець зустрічається у двох кристалічних формах (рис. 2.8). Обидві кристалічні ґратки характеризують наявність у кожного атома чотирьох сусідів. До ковалентних кристалів належать багато складних кристалічних речовин, що скла-

даються з різнорідних атомів, наприклад, карбід кремнію, нітрид алюмінію та ін. Цей тип кристалічних ґраток прийнято називати ґратками алмазу.

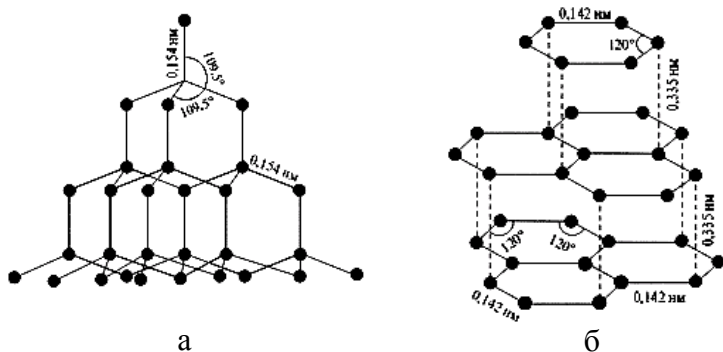


Рисунок 2.8 – Кристалічні ґратки алмазу (а) і графіту (б)

2.4.4. Іонний зв'язок та іонні кристали

Іонний зв'язок (гетерополярний) утворюється при взаємодії атомів із малою кількістю валентних електронів та атомів з великою кількістю електронів на валентних оболонках. При цьому зовнішні електрони атомів із низькими потенціалами іонізації переходять на валентні оболонки атомів із високими іонізаційними потенціалами. У результаті утворюються позитивно і негативно заряджені іони, що взаємно притягуються електростатичними силами. Іонний зв'язок ненасичений, оскільки кожний із негативно заряджених іонів притягує до себе позитивно заряджені, а кожний із позитивно заряджених іонів притягує до себе всі негативно заряджені. Однак іонний зв'язок направлений, оскільки іон притягує до себе різнойменно заряджені іони і відштовхує однойменно заряджені. При утворенні іонного зв'язку кристалічні ґратки виходять компактнішими, координаційне число досягає 6.

Типовим представником речовин із таким видом зв'язку є сполука NaCl; кристалічні ґратки такої сполуки

можна зобразити у вигляді примітивного куба, біля вершин якого розташовані іони хлору та натрію (рис. 2.9).

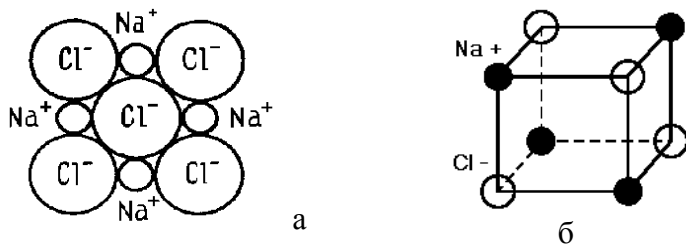


Рисунок 2.9 – Схема утворення іонного зв'язку (а) та елементарна комірчка ґраток типу NaCl

Представник цієї групи – кристал оксиду FeO, ґратки якого складаються з негативно заряджених іонів кисню і позитивно заряджених іонів заліза. На рисунку 2.10 наведені кристалічні ґратки FeO. Іони кисню утворюють ГЦК-ґратки, іони заліза займають у ній пори. Кожен іон заліза оточений шістьма іонами кисню, і навпаки, кожен іон кисню оточений шістьма іонами заліза.

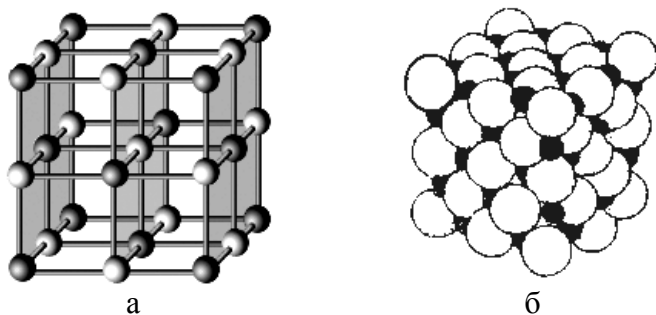


Рисунок 2.10 – Кристалічна ґратка FeO: а – схема; ○ – Fe²⁺; ● – O²⁻; б – просторове зображення

У зв'язку з цим в іонних кристалах не можна виділити пару іонів, які можна було б вважати молекулою. Під час випаровування такий кристал розпадається на молекули. Під час нагрівання співвідношення іонних радіусів може змінюватися, оскільки іонний радіус неметалу зростає ін-

тенсивніше, ніж радіус металевго іона. Це призводить до зміни типу кристалічної структури, тобто до поліморфізму. Енергія зв'язку іонного кристала за своєю величиною близька до енергії зв'язку ковалентних кристалів і перевищує енергію зв'язку металевих і тим більше молекулярних кристалів. У зв'язку із цим іонні кристали мають високу температуру плавлення і випаровування, високий модуль пружності й низькі коефіцієнти стисливості й лінійного розширення. Заповнення енергетичних зон унаслідок перерозподілу електронів робить іонні кристали напівпровідниками або діелектриками.

2.4.6. Металевий зв'язок і металеві кристали

Атоми металів відрізняються від атомів інших елементів тим, що порівняно слабо утримують свої зовнішні електрони. Тому у кристалічних ґратках металу ці електрони залишають свої атоми, перетворюючи їх на позитивно заряджені іони. "Узагальнені" електрони пересуваються в просторі між катіонами й утримують їх разом (рис. 2.11). Міжатомні відстані в металах більші, ніж у їх сполуках із ковалентним зв'язком. Такий зв'язок існує не тільки в твердих кристалах металів, а й у розплавах, і в аморфному стані. Він називається **металевим**.

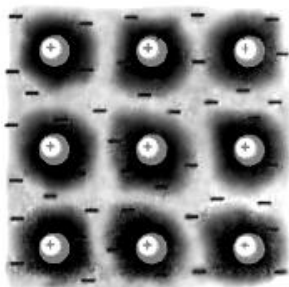


Рисунок 2.11 – Утворення металевго зв'язку

Металевий зв'язок має ознаки, характерні як для ковалентного, так і для іонного зв'язку. Металевий зв'язок утворюється між атомами одного або декількох хімічних

елементів, у яких валентні електронні оболонки забудовані менше ніж наполовину. Він неспрямований і ненасичений, а число найближчих сусідів у іона визначається в основному геометричними й енергетичними факторами. Наслідком цього є високе координаційне число і велика компактність кристалічних структур металів. Отже, кристалічні ґратки металів упаковані щільно. Під дією електричного поля не пов'язані з іонами електрони переміщуються, тобто метали мають високу електропровідність.

Металевий тип зв'язку утворюють елементи всіх підгруп А і I-III підгруп В. Вони електропозитивні, оскільки мають малий потенціал іонізації. У металевому кристалі при взаємодії з елементами інших груп атоми легко віддають свої валентні електрони і перетворюються на позитивний іон. Гранецентровані кубічні ґратки ГЦК мають метали Ni, Ag, Cu, Au, Fe, Pt, Al і Pb. Гексагональну щільноупаковану ґратку ГЦУ мають багато металів, але співвідношення $c/a = 1,633$ відповідно сферичної симетрії атомів мають лише Mg і Co. Відхилення c/a від значення 1,633 пояснюють наявністю частки ковалентного зв'язку і виниклої в результаті цього несферичної симетрії атомів. Виникненням частки ковалентних зв'язків і несферичної симетрії атомів пояснюють також утворення кристалічних структур ОЦК. Така структура не має великої щільності упаковки. Кристалічну структуру ОЦК мають метали Fe_α, Cr, Mo, W, V, Ta, Ti_β, Nb, Zr_β та ін.

Енергія металевого зв'язку декілька менша, ніж енергія ковалентного зв'язку, тому метали в більшості випадків, порівняно із ковалентними кристалами, мають нижчі температури плавлення, випаровування, модуль пружності, але вищий температурний коефіцієнт лінійного розширення.

Унаслідок неспрямованості металевого зв'язку й утворення щільноупакованих структур металеві кристали

більш пластичні й менш тверді, ніж ковалентні кристали. Хороша електрична провідність забезпечується наявністю вільних підрівнів у валентній енергетичній зоні. Температурний коефіцієнт електричного опору у металевих кристалах має позитивне значення, тобто електричний опір під час нагрівання зростає.

2.4.7. Поляризаційний зв'язок і молекулярні кристали

Поляризаційний зв'язок, або зв'язок Ван-дер-Ваальса, утворюється при зближенні молекул або атомів інертних газів.

У поодинокого атома електронна оболонка симетрична. При зближенні двох атомів їх електронні оболонки електрично взаємодіють і деформуються (рис. 2.12). У результаті атоми перетворюються на диполі, які взаємно притягуються. Чим більший порядковий номер атома, тим більше у нього електронних оболонок, а отже, зв'язок валентних електронів із ядром слабшає і деформувати її стає легше.

Чим вища молекулярна маса, тим більший дипольний момент молекул і вища енергія зв'язку. Тому речовини з низькою молекулярною масою при кімнатній температурі є газами, речовини з великою молекулярною масою – рідинами, а речовини із ще більшою молекулярною масою – твердими тілами.

Кристали, в яких переважає зв'язок Ван-дер-Ваальса – **молекулярні кристали**. Такий зв'язок виникає між будь-якими елементарними частинками (іонами, атомами, молекулами), але для багатьох кристалів він малий порівняно з іншими значнішими силами. У кристалах інертних газів зв'язок Ван-дер-Ваальса єдиний, а отже, визначає їх структуру і властивості.

Відомо, що аргон так само, як й інші інертні гази, може переходити в рідкий і навіть твердий стан при дуже низьких температурах і великому тиску.

Аналогічні сили діють між молекулами з насиченими зв'язками в кристалах двохатомних газів H_2 , N_2 , Cl_2 , J_2 , молекул H_2O , CO_2 , а також CH_4 та інших органічних речовинах.

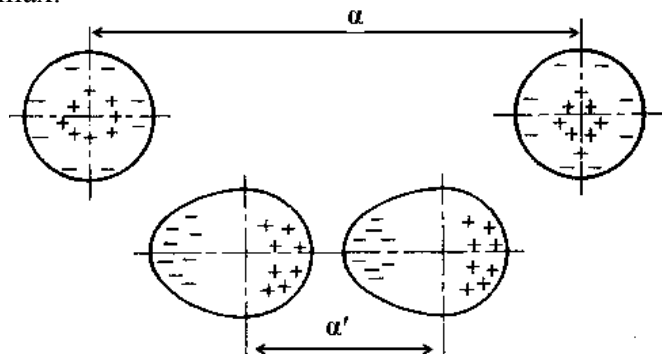


Рисунок 2.12 – Утворення диполів при зближенні атомів аргону

Сили Ван-дер-Ваальса не мають спрямованого характеру, оскільки миттєвий диполь утворюється з кожним із сусідніх атомів. Типовими ґратками для інертних газів є ГЦК–ґратки, у вузлах яких розміщуються атоми. Кристал йоду має ромбічну гранецентровану ґратку (рис. 2.13), у вузлах якої розміщуються молекули.

Енергія зв'язку сил Ван-дер-Ваальса невелика, тому молекулярні кристали мають низькі температури плавлення і випаровування. Багато з них за нормальних умов – гази. Молекулярні кристали – діелектрики, оскільки кристал побудований з електрично нейтральних атомів (молекул), в яких енергетичні зони повністю добудовані.

У табл. 2.1 наведено деякі дані про властивості кристалів.

Таблиця 2.1 – Енергія зв'язку і деякі властивості кристалів

Тип зв'язку	Приклади кристалів	Енергія зв'язку, кДж/моль	Деякі властивості кристалів
Іонний	NaCl LiF MgO	~ 1000	Мала електропровідність при низьких і хороша іонна провідність при високих температурах. Високі міцність, твердість і температура плавлення, крихке руйнування
Ковалентний	C (алмаз), Si, Ge, TiN, WC, SiC	~ 700	Висока твердість, низька електропровідність при малих температурах, крихкість. Деякі матеріали є напівпровідниками
Металевий	Fe, Cu, Al, Ag, Na	~ 400	Високі електропровідність і пластичність
Молекулярний	Молекули в полімерах Ar, CH ₄	~ 10	Низька температура плавлення, сильна стисливість, пластичність, повзучість, зв'язка пружність

2.4.8. Потенціал Ленарда-Джонса

Загальна енергія взаємодії атомів (енергія ван-дер-ваальсівської взаємодії) приблизно описується **формулою Ленарда-Джонса**:

$$U_{LD}(r) = E_0[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6], \quad (2.2)$$

де r_0 – відстань, на якій енергія U_{LD} проходить через мінімум, а E_0 – глибина цього мінімуму. Останній член формули (2.2), що зменшується з відстанню, як $(r_0/r)^6$ в шостому ступені, відповідає тяжінню (знак «мінус» перед ним свідчить про те, що відповідна енергія знижується при зближенні); а той, де значиться дванадцятий ступінь, відповідає відштовхуванню (цей член додатний, тобто відповідна йому енергія зростає при зближенні).

Формула (2.2) точно описує тільки тяжіння на великих (коли $r \ll r_0$) відстанях. Відштовхування на малих відстанях вона описує тільки якісно, як «дуже сильне» відштовхування, що перевищує будь-яке тяжіння, коли $r \rightarrow 0$.

2.4.9. Енергія зв'язку. Атомні радіуси. Стала Маделунга

Залежно від типу зв'язку і будови кристала сили взаємодії між його атомами можуть бути різними. Міцність зв'язків характеризується їх енергією, яку потрібно затратити для роз'єднання кристала на складові атоми. Цю енергію називають енергією зв'язку. З даних, наведених у табл. 2.2, випливає, що найбільшу енергію зв'язку мають ковалентні й іонні кристали. Енергія зв'язку визначає основні фізичні властивості кристалів – температуру плавлення, механічну міцність, твердість тощо.

Таблиця 2.2 – Значення енергії зв'язку для різних видів хімічного зв'язку

Вид зв'язку	Речовина	Енергія зв'язку, еВ/моль	Температура плавлення, °C
Ковалентний	Алмаз	7,2	2500
	SiC	12,0	2200
Іонний	NaCl	7,65	800
Металевий	Na	1,1	98
	Fe	4,0	1538
Молекулярний	Ar	0,07	-189
	CH ₄	0,1	-184

Під енергією зв'язку кристала (E_3) у рівнянні (2.3) розуміють різницю між повною енергією кристала (E) й

енергією його ізольованих нейтральних атомів (E_a), віднесена до 1 моля при $T = 0$ К:

$$E_3 = E - E_a. \quad (2.3)$$

Така енергія виділяється у вигляді теплової при утворенні зв'язаного стану, наприклад, при хімічній реакції; таку енергію потрібно витратити, щоб розділити складові частини зв'язаної системи, наприклад, розплавити кристал.

Атомний радіус для вільного атома визначається розмірами його електронної оболонки і дорівнює середній відстані між ядром атома і найвіддаленішою орбітальною електронною оболонкою атома. Атомний радіус вимірюється в пікометрах, або ангстремах.

Стала Маделунга – це характерний для певного типу кристалічної ґратки параметр, який визначає внесок електростатичної взаємодії в енергію кристала згідно із формулою (2.4):

$$M = \sum_n \frac{q_n}{r_n}, \quad (2.4)$$

де q_n – заряд n -го вузла у відносних одиницях; r_n – радіус-вектор n -го вузла, виражений в одиницях відстані між найближчими іонами.

Електростатична енергія іона в кристалі знаходиться із формули (2.5)

$$E = \frac{z^2 e^2}{r_0} M, \quad (2.5)$$

де z і e – координаційне число і заряд вузла; r_0 – відстань між найближчими іонами.

Наприклад, для кристала із ґраткою типу NaCl стала Маделунга: $M = \sum_{i,j,k=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{i+j+k}}{i^2 + j^2 + k^2} \approx -1,74756$.

Стала Маделунга може бути визначена для кожного типу кристалічних ґраток.

РОЗДІЛ 3

ДИFUЗІЯ ГАЗІВ І ЕЛЕМЕНТІВ У МЕТАЛАХ І СПЛАВАХ

Явища перенесення – це виникнення потоків властивостей унаслідок наявності у твердому тілі градієнтів цих властивостей (температури, потенціалу, концентрації і т. д.).

Дифузія – це перенесення маси речовини, яке виникає внаслідок наявності градієнта концентрації. Вивчення дифузії в металах і сплавах необхідне, по-перше, для розуміння змін, що відбуваються у твердих тілах при високих температурах, оскільки процеси дифузії багато в чому визначають кінетику процесів виділення фаз, окиснення, повзучості й т. п., по-друге, для отримання відомостей про поведінку точкових дефектів у кристалах.

При побудові **теорії дифузії можливі два підходи**: феноменологічний (макроскопічний), коли не береться до уваги атомна мікроскопічна структура тіла, і мікроскопічний, що базується на розгляді конкретної атомної моделі твердого тіла.

Значення дифузії визначається принаймні трьома обставинами. По-перше, дифузія є елементарним процесом, оскільки здійснюється завдяки переміщенню окремих частинок (атомів, іонів, молекул), тобто на атомному рівні. Тому вивчення дифузії є корисним і у багатьох відношеннях унікальним інструментом для дослідження структури кристалів, дефектів кристалічних ґраток і т. п. По-друге, дифузія є одним із найзагальніших процесів у твердих тілах. Дифузія відбувається в чистих металах, сплавах, оксидах та інтерметалідах, діелектриках та напівпровідниках у широкому діапазоні температур і зовнішніх умов. По-третє, дифузія виконує провідну роль у багатьох процесах, що визначають структуру і властивості твердого

тіла. Серед них можна назвати кристалізацію, фазові перетворення, розпад пересичених твердих розчинів, хіміко-термічну обробку та ін. Дифузія у твердих тілах відбувається значно повільніше, ніж у рідинах або тим більше в газах.

Феноменологічна теорія розглядає процеси на макрорівні. Кінетику дифузійних процесів вивчають, розглядаючи метал як континуум, тобто нехтуючи його атомною структурою. Проблема при цьому зводиться до складання і розв'язання відповідних диференціальних рівнянь.

3.1. Закони дифузії Фіка

Рівняння дифузії були написані ще в 1855 році А. Фіком за відсутності експериментальних даних. Основна ідея А. Фіка полягала у тому, що "рух дифузії", що розглядається як проникнення розчиненої речовини в розчинник, відбувається аналогічно проникненню теплоти в провідник тепла. З математичної точки зору для нього можуть бути використані ті самі рівняння, що Фур'є застосовував до проблем теплопровідності, а Ом – до енергопровідності.

Рівняннями дифузії є перший і другий закони Фіка.

Перший закон Фіка має вигляд

$$\vec{J} = -D\nabla C, \quad (3.1)$$

де \vec{J} – густина потоку речовини – кількість речовини, яка переноситься через одиничний майданчик, перпендикулярний до градієнта концентрації за одиницю часу; C – концентрація речовини; D – коефіцієнт дифузії – константа, що характеризує швидкість дифузії і залежить від природи дифундуючої речовини і розчинника, а також від ряду зовнішніх факторів (температури, градієнта концентрації і тому подібне). Знак "мінус" означає, що потік напрямлений з області з більшою концентрацією в область із меншою концентрацією.

А. Фік вивів рівняння (3.1), виходячи з найпростіших припущень. Якщо припустити, що дифузія відбувається тільки у напрямі осі x і концентрація розчиненої речовини не залежить від y і z , то з рівняння (3.1) можна записати рівняння (3.2), де кількість розчиненої речовини dq , що проходить за час dt через поверхню S , маючи концентрацію $C(x)$, дорівнює

$$dq = -DS \frac{\partial C}{\partial x} dt. \quad (3.2)$$

Запроваджуючи густину потоку речовини $J = dq/Sdt$, одержимо перше рівняння Фіка для одновимірної дифузії у напрямку осі x :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3.3)$$

Одиниця вимірювання коефіцієнта дифузії $[D] = \text{см}^2/\text{с}$ характеризує швидкість і означає, що 1 моль речовини проходить крізь площину розміром у 1 см^2 за 1 с при градієнті концентрації $\partial C/\partial x$, що дорівнює 1 сантиметру. Порядок коефіцієнтів дифузії: для рідкого стану – $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$; при температурах, близьких до температури плавлення ($T_{\text{пл}}$), – $10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; для металів при $T_{\text{кімн.}}$ – $10^{-18} - 10^{-28} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коефіцієнти зерномежової дифузії на 5 порядків більші від коефіцієнтів об'ємної дифузії. Швидка дифузія по межах зерен обумовлена відмінністю енергії атомів у межі й у тілі зерна. Для ОЦК–металів дифузія однакова на всіх напрямках. Для ГЦК–металів коефіцієнти дифузії в напрямках, перпендикулярних і паралельних базису, різні. Анізотропія дифузії зменшується зі зростанням температури. У ОЦК–металах коефіцієнти об'ємної дифузії більші, ніж у ГЦК, внесок дифузії уздовж меж зерен у ГЦК–металах істотніший, ніж в ОЦК. При температурі, близькій до $T_{\text{пл}}$, коефіцієнти дифузії стали для всіх металів

$$D(\text{ОЦК}) = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}, D(\text{ГЦК}) = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Залежно від умов проведення дифузійного досліду розрізняють декілька типів коефіцієнтів дифузії (рис. 3.1).

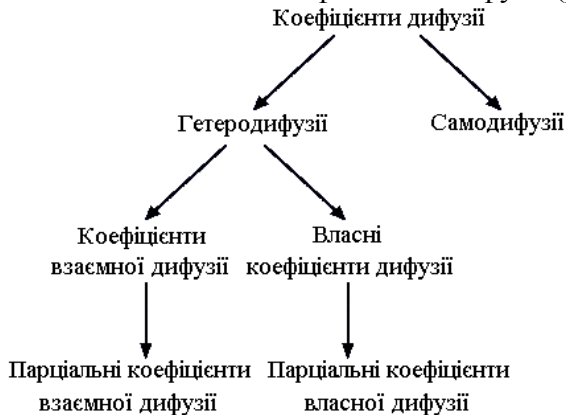


Рисунок 3.1 – Схема різновидів коефіцієнтів дифузії

Якщо розглянути найпростішу дифузійну систему, яка складається з двох компонентів А і В, то в процесі відпалу відбувається перерозподіл компонентів по товщині за рахунок вирівнювання концентрацій (рис. 3.2).

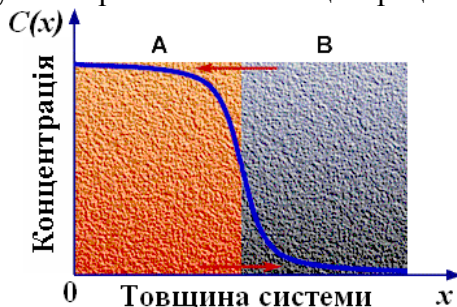


Рисунок 3.2 – Розподіл концентрації у двокомпонентній системі А – В після дифузійного відпалу

Коефіцієнт **гетеродифузії** – це коефіцієнт для як мінімум двокомпонентної системи. Гетеродифузія – це дифузія під впливом градієнта концентрації.

Самодифузія, окремий випадок дифузії у чистій речовині або розчині сталого складу, при якому дифундують власні частинки речовини. При самодифузії атоми, що беруть участь у дифузійному русі, мають однакові хімічні властивості, але можуть розрізнятися за своїми фізичними характеристиками (складом атомного ядра, наприклад, ізотопи). Самодифузія – це вирівнювання ізотопного складу, тому можна застосовувати термін «коефіцієнт самодифузії» при вирівнюванні ізотопного складу сплаву, проте потрібно відрізнити самодифузію у сплаві від самодифузії у чистій речовині.

Розглянемо, що таке коефіцієнт **взаємної дифузії**. При контакті двох зразків А і В, необмежено розчинних у твердому стані, відбувається взаємне проникнення атомів А і В унаслідок взаємної дифузії обох компонентів. Тобто коефіцієнт взаємної дифузії характеризує швидкість взаємного проникнення атомів А і В.

Рухомість кожного компонента можна охарактеризувати **власним коефіцієнтом дифузії**. Він характеризує швидкість руху атомів одного з компонентів, наприклад А, незалежно від швидкості руху В.

Крім власних коефіцієнтів, рухомість i -го компонента можна охарактеризувати також **парціальними коефіцієнтами дифузії** D_{ik} , що вводяться згідно з формулою (3.4):

$$J_i = -\sum D_{ik} \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right), \quad (3.4)$$

D_{ik} – парціальний коефіцієнт дифузії, що характеризує швидкість руху атомів i -го компонента під впливом градієнта концентрації k -го компонента. Ці коефіцієнти дифузії вводять для багатоконпонентної системи.

Якщо швидкість дифузії в напрямках x , y , z різна, то коефіцієнт дифузії має вигляд тензора другого роду:

$$D = \begin{vmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{vmatrix}. \quad (3.5)$$

Рівняння (3.3) – перший закон Фіка – незручне для практичного використання. Зручнішим виявляється інше диференціальне рівняння, яке можна одержати з рівняння (3.3) і з умови, що концентрація в даному об'ємі змінюється в часі (умова балансу речовини). В остаточному вигляді це рівняння – **другий закон Фіка** – має вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial C^2}{\partial x^2}. \quad (3.6)$$

Для тривимірного простору рівняння (3.6) записується у вигляді рівняння (3.7):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D\nabla C). \quad (3.7)$$

Коефіцієнт дифузії – це параметр, що характеризує швидкість дифузії. Із збільшенням температури для металів коефіцієнт дифузії різко зростає, змінюючись за експоненціальним законом:

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (3.8)$$

де D_0 – передекспоненціальний множник; Q – енергія активації; Q і D_0 – зв'язані з фізико-хімічними властивостями металу, а також дифундуючими частинками; R – газова стала; T – абсолютна температура.

Друге рівняння Фіка (3.6) характеризує зміну концентрації дифузанта в просторі із часом.

У практиці фізичних досліджень, як правило, зустрічаються дві групи дифузійних задач. У першій із них невідомі коефіцієнт дифузії D , а також передекспоненціальний множник D_0 та енергія активації Q . Потрібно їх визначити з відомих дифузійних характеристик. У другій групі задач за наперед відомим коефіцієнтом дифузії не-

обхідно визначити ті або інші дифузійні характеристики: розподіл концентрації дифундууючої речовини, потік речовини через яку-небудь поверхню, кількість речовини, що проникла в матеріал за відомий час або, навпаки, вийшла з нього.

3.2. Ефект Кіркендала

Відкриття в 30-х роках ХХ сторіччя Я. Френкелем вакансійного механізму дифузії в металах зробило справжню революцію в теоретичній металургії. Лише через два десятиліття Е. Кіркендал експериментально підтвердив цей механізм.

У разі ідеального кристала легко теоретично встановити, що якщо певне число атомів дифундує в одному напрямі, то таке саме число атомів рухається і в протилежному напрямку, оскільки лише за цієї умови зберігаються ідеальність і безперервність кристала. Проте Е. Кіркендал, вивчаючи дифузію в латуні, що являє собою сплав міді й цинку, встановив, що атоми цинку дифундують швидше, ніж атоми міді (вакансійний механізм дифузії). Під мікроскопом були помічені досить великі пори, що утворились у результаті злиття атомних вакансій, залишених у латуні швидкодифундуючими атомами цинку. Це явище отримало назву «ефект Кіркендала».

Сутність його полягає в такому: тоненький молібденовий дріт було намотано на брусок з латуні 70–30, а потім покрито товстим шаром міді (рис. 3.3). Такий зразок послідовно відпалювали. Після кожного відпалу від бруска відрізали шматок, в якому визначали відстань між молібденовим дротом. Виявилось, що відстань між ними *w* зменшується з часом. Спостережуване зменшення відстані свідчить про те, що з області, що займає латунь, матеріалу йде більше, ніж надходить із області, багатой на мідь. При концентрації цинку 27 % він дифундує приблизно в 7 разів швидше, ніж мідь. Оскільки D_{Zn} і D_{Cu} змі-

нюються зі зміною складу і температури, то, очевидно, і їх відношення буде змінюватися залежно від цих факторів; при цьому, проте, завжди $D_{Zn} > D_{Cu}$.

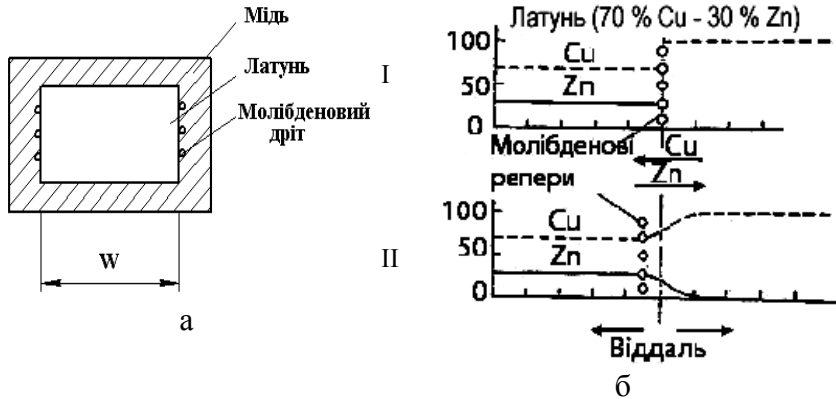


Рисунок 3.3 – Схема поперечного перерізу дифузійної пари (а) (w – відстань між двома рядами молибденового дроту) і переміщення поверхні розподілу (б) у досліді Кіркендала: I – вихідне положення; II – переміщення поверхні розподілу внаслідок дифузії

Якщо б дифузія відбувалася шляхом прямого взаємобміну місцями пар сусідніх атомів, частота перескоків атомів 1 (Zn) і 2 (Cu) була б однаковою і $D_1 = D_2$. Таким чином, відмінність коефіцієнтів D_1 і D_2 є дуже сильним аргументом на користь того, що дифузія здійснюється за допомогою вакансійного механізму. Результувальний потік речовини, що проходить через площину, позначену відмітками, можна знайти із формули (3.9):

$$J_1 - J_2 = (D_1 - D_2) \frac{\partial C_2}{\partial x}. \quad (3.9)$$

Аналогічний ефект згодом був знайдений для різних металів. Таким чином, ефект Кіркендала має абсолютно загальний характер.

Переміщення атомів у кристалічних ґратках може відбуватися як у чистих металах, так і в сплавах. У чистих металах цей процес, як було зазначено раніше, називається самодифузією. Він забезпечує переміщення однотипних атомів і приводить тільки до їх перемішування. У сплавах кристалічні ґратки складаються з атомів різних елементів, і процес дифузії зводиться до переміщення і перемішування всіх видів атомів, що входять до складу цього сплаву. Процес дифузії у такому випадку можна уявити як потік атомів певних елементів, який рухається з місць із високою концентрацією цих елементів у місця, де вміст їх знижений.

3.3. Дифузія елементів у твердих і рідких металах

Процеси дифузії у рідких і твердих металах виконують важливу роль для отримання готового матеріалу з певними властивостями. Ще в 1837 р. П. Аносов опублікував повідомлення про газову цементацію сталі, що ґрунтується на використанні процесу дифузії. Д. Чернов у 1868 р. розглядав процес дифузії у твердому тілі під час обговорення явища зварювання двох розжарених шматків металу.

У практиці значного поширення набули процеси, що базуються на дифузії. Наприклад, дифузійна металізація – процес дифузійного насичення поверхневих шарів металу різними елементами. При насиченні хромом цей процес називається хромуванням, алюмінієм – алітуванням, кремнієм – силіціюванням і т. д. Дифузійна металізація може проводитись у твердих, рідких і газоподібних середовищах. У зв'язку із цим необхідно докладніше розглянути особливості процесу дифузії легуючих елементів у твердих і рідких металах.

Коефіцієнти дифузії сильно залежать від температури, також простежується значна різниця (до 10 разів) між коефіцієнтами дифузії для різних дифузійних пар

(табл. 3.1). Проте можна сформулювати деякі загальні закономірності:

1) енергія активації дифузії менша для невеликих атомів упродовження, ніж для великих атомів заміщення;

2) енергія активації менша для дифузії в металі-розчиннику із нижчою температурою;

3) енергія активації менша для дифузії у ґратках із меншим атомним коефіцієнтом упаковки.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти дифузії для різних металів

Дифун- дуючий елемент	Кристалічна ґратка	D , см ² /с	Q , кал/моль	$D_{300^\circ\text{C}}$, см ² /с	$D_{1000^\circ\text{C}}$, см ² /с
C	ГЦК-Fe	0,25	34500	$(10^{-10,4})$	$10^{-6,5}$
C	ОЦК-Fe	0,2	20100	$10^{-6,4}$	$(10^{-4,1})$
N	ОЦК-Fe	0,14	17700	$10^{-5,8}$	$(10^{-3,9})$
Fe	ГЦК-Fe	0,58	67900	$(10^{-20,6})$	$10^{-12,2}$
Fe	ОЦК-Fe	118,00	67200	$10^{-16,9}$	$(10^{-9,5})$
Ni	ГЦК-Fe	0,50	66000	$(10^{-18,9})$	$10^{-11,7}$
Mn	ГЦК-Fe	0,35	67500	$(10^{-19,6})$	$10^{-12,1}$
C	ГЦУ-Ti	5,06	43500	$10^{-11,6}$	$(10^{-6,8})$
Cu	Al	0,08	32600	$10^{-10,3}$	$10^{-6,7}(\text{P})$
Al	Cu	0,38	43000	$10^{-12,6}$	$10^{-7,8}$
Cu	Cu	0,20	47100	$10^{-14,0}$	$10^{-8,8}$
Zn	Cu	0,34	45600	$10^{-13,4}$	$10^{-8,3}$
Ag	Cu	0,012	35600	$10^{-12,1}$	$10^{-8,0}$
Au	Cu	0,01	44900	$10^{-13,4}$	$10^{-9,7}$
Ag	Au	0,024	37000	$10^{-13,0}$	$10^{-8,0}$
Au	Ag	0,26	45500	$10^{-12,1}$	$10^{-8,4}(\text{P})$
Cu	Ag	1,23	46100	$10^{-13,0}$	$10^{-7,8}(\text{P})$
Zn	Ag	0,54	41700	$10^{-33,9}$	$10^{-7,4}(\text{P})$
Ag	Ag	0,89	45900		$10^{-7,9}(\text{P})$
Th	W	1,00	120000		$10^{-20,6}$

Дифузійна рухомість атомів у металах значно впливає на процеси, що відбуваються у них: кристалізацію, фазові перетворення, деформацію. Перші роботи за визначенням коефіцієнта дифузії в металах відносять до початку ХХ століття. Ці коефіцієнти знаходили за швидкістю пе-

ребігу дифузійних процесів у металах. Коефіцієнт дифузії вуглецю в γ -залізі визначали за кривими розподілу вуглецю в сталі в процесі цементації.

Завдання з вивчення дифузії можна поділити на дві категорії. Перша категорія задач пов'язана з вивченням швидкості переміщення атомів, тоді як механізм самого переміщення не виконує ролі, наприклад, вивчення швидкості гомогенізації виливків, швидкості окиснення металів, швидкості виділення однієї фази з іншої і т. п. Усі ці й багато інших питань виникають у зв'язку з вирішенням теоретичних і практичних проблем металургії. Друга категорія задач із дифузії пов'язана з вивченням атомного механізму дифузії, тобто взаємозв'язки між безладним переміщенням атомів у сусідні місця, що знаходяться один від одного на відстані декількох ангстрем, і макроскопічним потоком речовини, вимірюваним експериментально. При цьому розв'язання дифузійних задач безпосередньо пов'язане з вивченням простої недосконалості кристалічних ґраток твердого тіла. Ці дефекти впливають на багато властивостей твердих тіл і, у свою чергу, утворення самих дефектів, їх концентрація і властивості краще за все можуть бути вивчені шляхом дослідження дифузії.

3.3.1. Дифузія у твердих металах

На швидкість дифузії елементів у твердих металах впливають:

- кристалічна структура твердого розчину. Експериментально встановлено, що коефіцієнти дифузії різних елементів у фериті завжди більші за коефіцієнти дифузії тих самих елементів в аустеніті. Це пояснюється меншою компактністю ОЦК–ґраток порівняно з ГЦК, що і обумовлює велику рухомість атомів у ґратках першого типу;

- атомні радіуси дифундуючих елементів. Найбільші значення коефіцієнта дифузії в залізі мають елементи з малими атомними радіусами, які створюють із залізом розчини упровадження. Елементи, що створюють із залі-

зом розчини заміщення (кремній, хром, нікель, молібден, титан), дифундують значно повільніше, причому їх коефіцієнти дифузії тим менші, чим більші атомний радіус і густина і чим вища температура плавлення;

- коефіцієнти самодифузії основного металу й дифундуючого елемента залежать від концентрації останнього. Експериментально встановлене збільшення коефіцієнта самодифузії заліза в аустеніті зі зростанням концентрації вуглецю;

- метали з ОЦК–структурою мають вищі коефіцієнти самодифузії, ніж метали з ГЦК– або ГЦУ–структурою.

Іноді на коефіцієнт дифузії елемента у твердих металах істотно впливає величина зерна твердого розчину, в якому відбувається дифузія, а також внутрішні напруження і дефекти кристалічних ґраток.

У твердих металах розрізняють два види дифузії: атомну і реактивну. При атомній дифузії не утворюються нові фази в процесі дифузії. Переміщення атомів дифундуючого елемента в даному випадку здійснюється в одній і тій самій фазі, яка є твердим розчином упроваджуваного елемента в ґратках металу-розчинника.

Якщо в процесі дифузії відбувається утворення однієї або декількох фаз, відмінних за своєю кристалічною будовою від твердого розчину, утвореного на базі металу-розчинника, то дифузія розвивається всередині різних фаз і називається реактивною. Розподіл концентрації упроваджуваного елемента по перетину дифузійної зони при реактивній дифузії характеризується наявністю стрибків концентрацій, які спостерігаються в місцях переходу від однієї фази до іншої.

На рис. 3.4 показаний зв'язок між кривими розподілу концентрації і діаграмами стану. При утворенні в дифузійному шарі інтерметалічної сполуки (рис. 3.4 в) на концентраційній кривій з'являється сходинка, висота якої відповідає ширині області гомогенності цієї сполуки.

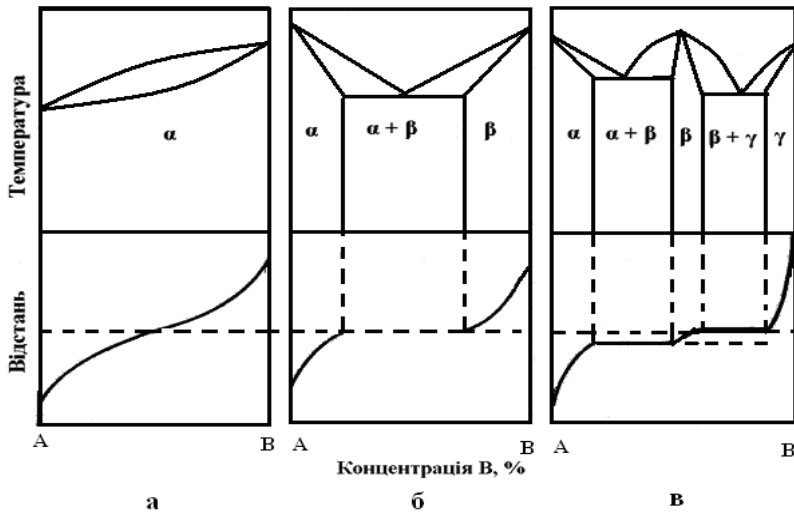


Рисунок 3.4 – Зв'язок між діаграмами стану і концентраційними кривими при дифузії: а – безперервний ряд твердих розчинів; б – розрив суцільності твердих розчинів; в – інтерметалічні сполуки

3.3.2. Фактори, що впливають на коефіцієнт дифузії в металах

Вплив температури на швидкість дифузії атомів у твердих металах можна з'ясувати, прологарифмувавши вираз (3.8). Отримуємо $\ln D = \ln D_0 - Q/RT$, тобто $\ln D$ лінійно залежить від $1/T$, що називається напівлогарифмічною залежністю (рис. 3.5). Експоненціальний характер зміни коефіцієнта дифузії залежно від температури був установлений емпірично (закон Арреніуса), а потім обґрунтований теоретично.

Дифузія в полікристалічних металах значно інтенсивніша, ніж у монокристалічних. Так, наприклад, при 1600 °С коефіцієнт дифузії Мо в полікристалічному W із середнім розміром зерна 20 мкм у 10 разів вищий, ніж у монокристалі W.

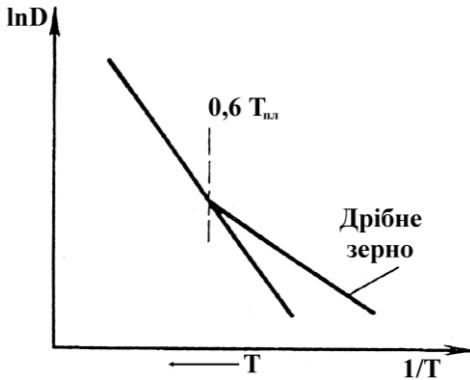


Рисунок 3.5 – Залежність коефіцієнта дифузії ($\ln D$) від температури і розміру зерна [$\ln D = \ln D_0 - (Q/RT)$]

Відмінність у швидкостях дифузії для монокристалів і полікристалічних речовин обумовлена тим, що дифузія по межах зерен відбувається швидше, ніж за об'ємом кристала. Межова дифузія характеризується меншими значеннями енергії активації, ніж об'ємна. Причиною такої відмінності є скупчення дефектів на межах зерен. Атоми дифундуючого елемента, переміщуючись уздовж меж зерен, швидко насичують поверхневі шари кристалів, далеко розміщених від джерела дифузії. Дифузія вуглецю у γ -Fe за звичайних умов цементації відбувається з однаковою швидкістю за товщиною об'єму і за межами зерен. Дифузія по межах зерен відбувається переважно при низьких температурах і особливо тоді, коли енергія активації об'ємної дифузії велика. При утворенні твердих розчинів упродовження об'ємна дифузія відбувається досить легко, і тому непомітна відмінність в інтенсивності об'ємної й межової дифузій. Чим сильніше розвинена поверхня меж між кристалітами, тобто чим дрібніші зерна, чим більше вони дефектні, тим ближчий ефективний коефіцієнт дифузії до коефіцієнта межової дифузії (див. рис. 3.5). Особливо сильно розмір зерна впливає на дифузію при низькій температурі. Зі зростанням температури швидкість дифузійного руху збі-

льшується за експоненціальним законом. Таким чином, при підвищеній температурі значно зростає швидкість росту зерен і збільшується розмір зерен, що утворюються. Проте необхідно відмітити, що зростання зерна є незворотним процесом, тобто при переході до низької температури зерна зберігають свої розміри.

Значний інтерес становить зіставлення коефіцієнтів дифузії різних елементів в α - і γ -залізі, тобто при різній кристалічній структурі розчинника. В усіх вивчених випадках дифузія в α -залізі відбувається швидше, ніж у γ -залізі. Перш за все це стосується самодифузії. За даними М. Лахтіна, при температурі 600 °С коефіцієнт дифузії в α -фазі в 2000 разів вищий за коефіцієнт дифузії в γ -фазі ($D_\alpha = 1400 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_\gamma = 0,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$). Коефіцієнти дифузії Мо, що створюють з Fe тверді розчини заміщення, в α -фазі також значно вищі, ніж у γ -фазі.

При з'ясуванні впливу різних факторів на швидкість дифузії необхідно звертати увагу на характер зміни не тільки D , але й D_0 і Q . Очевидно, збільшення коефіцієнтів дифузії при одночасному збільшенні енергії активації можливе лише в результаті значного збільшення перед-експоненціального множника.

3.4. Дифузія по поверхні й по межах кристалів

Для дифузії в найпростішому механізмі – дифузії по вакансіях – необхідне поєднання двох випадкових подій: по-перше, наявність вакансії поряд із атомом, який буде дифундувати, а по-друге – щоб енергія саме цього атома зросла до рівня, достатнього для подолання потенціального бар'єра. Такі умови виникають на поверхні твердого тіла поблизу меж розділення між різноорієнтованими (кут φ) ділянками кристалічних ґраток (зерна), або в межах одного зерна уздовж меж між ідеальними мікроблоками (рис. 3.6).

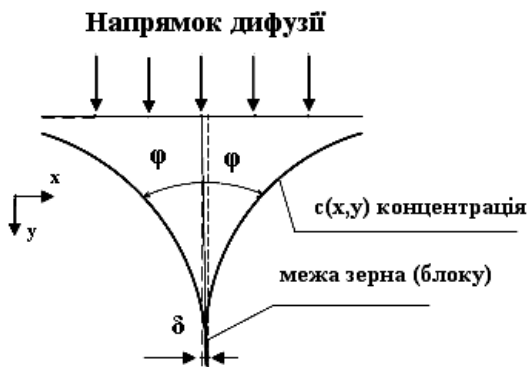


Рисунок 3.6 – Поля концентрації дифундуючих компонентів на стику меж зерен

Дифузія по межах зерен у сплавах відбувається у середовищі, відмінному не лише за структурою, але й за хімічним складом від тіла зерна. Наявність горофільних домішок на міжзеренній межі впливає на швидкість дифузії внаслідок зміни її складу або через зміну структури. Необхідно враховувати, що самі межі зерен неоднорідні за структурою і складом, тому їх дифузійна проникність на різних ділянках суттєво відрізняється.

3.5. Дифузія газів у металах

Характер зв'язку між атомами металів і розчиненими в них атомами газів має велике значення для металургії.

Водень у кристалічних ґратках металу знаходиться в різних формах залежно від умов його розчинення: він може утворювати твердий розчин упровадження, може знаходитися в молекулярному стані, а також у вигляді заряджених частинок (протонів), що виникають унаслідок передачі атомами водню своїх електронів у колективізований електронний газ кристала. Усі ці форми існування водню в металах підтверджуються експериментально. На користь атомарної форми існування водню в металах свідчить збільшення параметра ґраток при наводненні. Молекулярна форма існування водню в сталі підтверджується тим, що максимальна кількість адсорбованого вод-

ню збільшується зі зростанням числа пор у деформованому або литому металі.

Розчини азоту в твердих металах належать до розчинів упровадження. При утворенні розчину упровадження атом розчиненого елемента може займати тільки певні місця в ґратках розчинника, тому азот у металі може неоднорідно розподілятися, концентруючись біля дислокацій та інших дефектів кристалічної структури. Виділяється він також і у вигляді самостійної фази (нітридів). При утворенні розчину упровадження атоми азоту можуть викликати локальну деформацію кристалічних ґраток металу, а потім переміщатися в дефектні місця з підвищеним рівнем вільної енергії. Зі збільшенням щільності дислокацій зростає і кількість сконцентрованого навколо них азоту, тому в деформованому металі, що знаходиться в рівновазі з газовою фазою, за однакових умов розчиняється більше азоту, ніж у недеформованому.

3.5.1. Дифузія водню в металах

Велика швидкість дифузії водню у твердих металах пов'язана з малою величиною атомів водню. При розгляді процесів дифузії упроваджених атомів необхідно враховувати динаміку кристалічних ґраток і непружну взаємодію атомів один з одним. Про це свідчать факти стрибкоподібної зміни коефіцієнтів дифузії водню при поліморфних перетвореннях заліза, а також різка зміна рухомості атомів водню під час утворення твердих розчинів, що не супроводжується помітною зміною параметрів ґраток. При температурі нижче 100 °С помічено зміну характеру температурної залежності дифузії водню: зростає величина енергії активації процесу дифузії і різко спадає значення коефіцієнта дифузії водню в залізі.

3.5.2. Дифузія кисню в залізі

Вивчення перенесення кисню в металевих розплавах становить значний теоретичний і прикладний інтерес. Ди-

фузія кисню в залізі відбувається за вакансійним механізмом. З одного боку, такий механізм, здійснюваний в елементарному процесі дифузії шляхом обміну місцями дифундуючої частинки з вакансією, є переважаючим і в твердому стані для більшості перехідних металів, що мають великі міжатомні зв'язки незалежно від типу упаковки їх атомів. З іншого боку, кисень як сильно поверхнево активний елемент зосереджується переважно в розупорядкованій зоні рідкого заліза, тому дифузія його здійснюється з більшою швидкістю, ніж, наприклад, таких легуючих елементів, як хром, марганець або атомів самого заліза, що входять до складу кластерів.

3.5.3. Дифузія азоту в рідкому залізі та його сплавах

На дифузію азоту в залізі впливають легуючі елементи, що вводяться до його складу. Так, із зростанням концентрації титану і хрому в рідкому залізі величина коефіцієнта дифузії азоту збільшується.

Кисень, будучи поверхнево активним елементом, зосереджується переважно в розупорядкованій зоні, вносячи суттєві зміни в енергію міжчасткової взаємодії в ній унаслідок переважання сил зв'язків між атомами Fe-O над силами міжчасткової взаємодії Fe-Fe. Хром і титан зосереджені переважно в зонах з упорядкованим розташуванням атомів, як у кристалах, у так званих кластерах. А оскільки елементарні акти в'язкої течії і дифузії локалізуються в основному в розупорядкованій області, то природно, що кисень, зосереджуючись у ній і збільшуючи її в'язкість, сприяє зменшенню швидкості дифузії в рідкому залізі розчинених елементів, у тому числі й азоту.

Домішки кремнію, алюмінію, вольфраму, нікелю і кобальту збільшують коефіцієнт дифузії азоту в рідкому залізі, а ванадій і ніобій діють у протилежному напрямі.

Хром і молібден особливо впливають на швидкість дифузії азоту в рідкому залізі.

3.6. Методи визначення коефіцієнтів дифузії в рідких металах

На сьогодні для визначення коефіцієнтів дифузії елементів у рідких металах застосовують найрізноманітніші експериментальні методики: капілярні методи, методи електроперенесення, твердо-рідкого контакту, регульованої конвекції, хронопотенціометрії.

Капілярні методи. Метод капіляр-резервуар. Сутність методу полягає у тому, що капіляр із закритим кінцем заповнюється металом або сплавом відомого складу. Потім цей капіляр занурюється у ванну рідкого металу – резервуар, де витримується певний час, потім витягується із ванни, і його склад зіставляється із вихідною концентрацією контрольованих елементів. Виниклий градієнт концентрації елементів за довжиною капіляра оцінюється внаслідок хімічного, спектрального та інших способів аналізу. Природно, що при затвердінні дещо спотворюється концентраційний градієнт. Точність цього методу можна підвищити в результаті використання ізотопів і рентгенівського аналізу. Похибка у вимірюваннях коефіцієнтів дифузії елементів у рідких металах цим методом становить до 5–30 %, незважаючи на це, значна частина всіх вимірювань коефіцієнтів дифузії в рідких металах виконана цим методом.

Іншим капілярним методом є два напівнескінченні капіляри, при цьому передбачається заповнення капіляра наполовину розчинником або його сплавом, тоді як друга частина капіляра заповнюється металом, що розчиняється. Після розплавлення, витримки при певній температурі і швидкого охолодження оцінюється зміна концентрації металу, що розчиняється, в різних ділянках за висотою стрижня, і за отриманими результатами визначається кое-

фіцієнт дифузії. Недоліком цього методу є необхідність підбору близьких температур плавлення металу, що розчиняється, і розчинника. Для розрахунку коефіцієнта дифузії за результатами капілярних методів використовують другий закон Фіка.

Метод електроперенесення. При пропусканні постійного електричного струму через металевий розплав створюється переважно спрямований перехід частинок без спотворення елементарного акту дифузії. Названим методом можна визначити не тільки коефіцієнти дифузії, але й параметри електроперенесення.

Метод твердо-рідкого контакту. Ґрунтується на тому, що дифундуєчий елемент вводиться в рідкий метал при безпосередньому контакті твердого металу з рідким. При цьому відбуваються розчинення твердого металу і його дифузія в об'ємі рідкої фази. Коефіцієнт дифузії визначається за загальною кількістю дифундуєчого елемента, що перейшов у рідкий метал упродовж досліду. Роль конвекції в цьому методі дещо більша, ніж у капілярному, коефіцієнти дифузії знаходяться за другим законом Фіка.

Метод регульованої конвекції застосовується найчастіше з використанням диска, що обертається, причому досліджується при цьому дифузія елементів, з яких складається диск, або дифузія одного з елементів розплаву, що визначає швидкість розчинення диска. На точність методу впливає точність визначення рівноважної концентрації елемента в металевому розплаві. Краще виходять результати при визначенні значень коефіцієнтів дифузії елементів у малов'язких рідинах.

Хронопотенціометричний метод базується на пропусканні постійного струму (вище граничного) через межу поділу фаз; струм спричиняє її поляризацію, пов'язану зі зміною концентрації потенціаловизначального елемента в дифузійному шарі. Можливість проведення експериментів

упродовж невеликого часу дозволяє застосовувати метод при високих температурах і у дуже агресивних середовищах. Недоліком методу є обмеження, що накладаються на максимальний вміст домішки. Метод застосовний лише для невеликого числа реалізовуваних за даних умов електродних реакцій. Сумарна похибка у визначенні коефіцієнтів дифузії зазначеним способом не перевищує 40 %.

3.7. Дифузія у твердих розчинах

Такі розчини є кристалічними фазами змінного складу. Атоми розчиненого елемента В розміщуються в кристалічних ґратках розчинника – елемента А, або заміщаючи атоми у вузлах ґраток, або упроваджуючись у міжвузловини-пори. У першому випадку кристали називають твердими розчинами заміщення (рис. 3.7 а), у другому – твердими розчинами упровадження (рис. 3.7 б). Тверді розчини позначаються літерами грецького алфавіту: α , β , γ , δ , і т. д. або А(В), де А – розчинник; В – розчинений елемент.

Кількість заміщених атомів так само, як і кількість упроваджених, може змінюватися в широких межах, що і призводить до змінної розчинності твердих розчинів. За ступенями розчинності компонентів розрізняють тверді розчини: з необмеженою розчинністю компонентів і з обмеженою розчинністю компонентів.

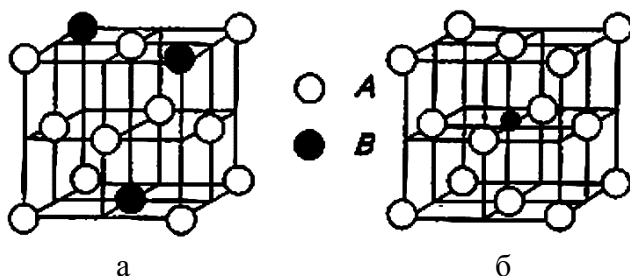


Рисунок 3.7 – Елементарна кристалічна комірка твердих розчинів заміщення (а) та упровадження (б): А – атом компонента-розчинника; В – атом розчиненого компонента

При **необмеженій розчинності компонентів** кристалічні ґратки компонента розчинника у міру збільшення концентрації розчиненого компонента плавно переходять у кристалічні ґратки розчиненого компонента. Для утворення розчинів з необмеженою розчинністю необхідні: ізоморфність (однотипність) кристалічних ґраток компонентів; близькість атомних радіусів компонентів, які не повинні відрізнятися більш ніж на 8–15 %; близькість фізико-хімічних властивостей подібних за будовою валентних оболонок атомів.

При **обмеженій розчинності компонентів** можлива концентрація розчиненої речовини до певної межі. При подальшому збільшенні концентрації однорідний твердий розчин розпадається з утворенням двофазної суміші.

У розчинах заміщення в кристалічних ґратках розчинника частина його атомів заміщена атомами розчиненого елемента. Заміщення здійснюється у випадкових місцях, тому такі розчини називають неупорядкованими твердими розчинами. Навколо атома розчиненої речовини виникають місцеві спотворення просторових ґраток. Ці спотворення приводять до зміни властивостей і до зміни середнього періоду ґраток. Розчинення елементів із меншим атомним радіусом, ніж атомний радіус розчинника, викликає зменшення середнього періоду ґраток, а з великим радіусом – збільшення. Утворення твердих розчинів завжди супроводжується збільшенням електричного опору і зменшенням температурного коефіцієнта електричного опору. Тверді розчини, як правило, менш пластичні й завжди твердіші й міцніші, ніж чисті метали.

Тверді розчини упровадження утворюються упровадженням атомів розчиненого компонента в пори кристалічних ґраток розчинника. Утворення таких розчинів можливе, якщо атоми розчиненого елемента мають малі розміри. Такими є елементи, що знаходяться на початку періодичної системи хімічних елементів, наприклад, вуглець,

водень, азот, бор. Розміри атомів перевищують розміри міжатомних проміжків у кристалічних ґратках металу, це викликає спотворення ґраток, і в них виникають напруження. Концентрація таких розчинів не перевищує 2–2,5 %. У твердому розчині проникнення вуглецю в залізі з ГЦК–коміркою – аустеніті – максимальна розчинність становить 2,14 % С.

Умовою для утворення твердого розчину упровадження є розмірний фактор у вигляді співвідношення (3.8):

$$r_x/r_M < 0,59, \quad (3.8)$$

де r_x – радіус упровадженого атома неметалу; r_M – радіус атома металу.

У металах з ГЦК– і ГЦУ–комірками розмір найбільшої міжатомної порожнини становить $0,41 r_M$ і в металах із ОЦК–коміркою – $0,29 r_M$.

Тверді розчини вилучення або розчини з дефектними ґратками утворюються на базі хімічних сполук, при цьому можлива не лише заміна одних атомів у вузлах кристалічних ґраток на інші, а й утворення порожніх, не зайнятих атомами вузлів у ґратках.

Для дифузії в металах при високій температурі основне значення мають атомні дефекти, а серед них – точкові та їх асоціації: бівакансії та тривакансії, спарені міжвузловини, комплекси вакансія-атом домішки і т. п. При відносно низькій температурі збільшується роль дифузії щодо дислокацій і двовимірних дефектів. Найбільша роль належить вакансіям. На рис. 3.8 зображені схеми елементарних актів при дифузійному переміщенні атомів у розчинах заміщення.

Атомні переміщення можуть відбуватися внаслідок простого і циклічного обміну місцями, обміну місцями з вакансією і руху по міжвузловинах, переміщення, пов'язаного з виникненням кроудіонів.

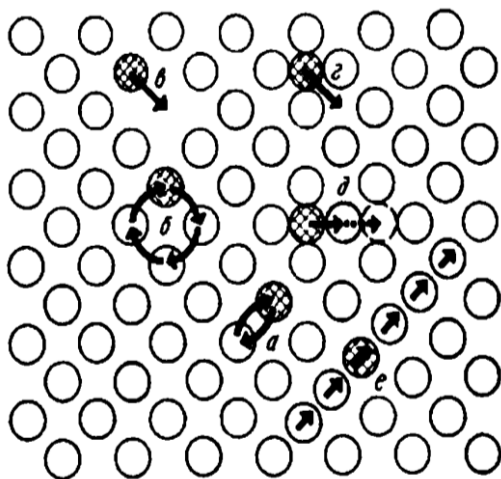


Рисунок 3.8 – Схеми елементарних процесів при дифузії у твердих розчинах заміщення: а – простий обмін; б – циклічний обмін; в – переміщення у вакансію; г – переміщення по міжвузловинах; д – переміщення по міжвузловинах із витісненням; е – переміщення кроудіонне

Кроудіони – група атомів, стиснена (як правило, уздовж напрямку щільної упаковки) за рахунок наявності в ряді одного або декількох зайвих атомів.

3.8. Вплив дифузійних процесів на властивості матеріалів, опромінених у реакторах

Під дією швидких частинок і випромінювань у кристалічних тілах відбуваються складні структурно-фазові перетворення, що призводять до істотної зміни і, на жаль, як правило, до погіршення (деградації) їх вихідних фізико-механічних властивостей. Радіаційні ушкодження ініціюються на атомному рівні, але макроскопічні ефекти деградації (розпухання, повзучість, окрихчування та інші) виникають через такі мікроструктурні зміни, як ріст пор, дислокаційних петель і виділень вторинних фаз.

Поводження точкових дефектів, що утворюються в процесі опромінення, і їхніх комплексів із високою концентрацією та великою дифузійною рухливістю ініціює перебіг **цілого ряду процесів**, які не спостерігаються або слабо проявляються в безрадіаційних умовах: взаємодія потоків точкових дефектів і атомів твердого розчину; сегрегація на стоках (пори, дислокації, межі зерен, зовнішні поверхні) точкових дефектів; взаємодія із продуктами ядерних реакцій; зміна хімічного складу через явища радіаційно-індукованої сегрегації і ядерної трансмутації.

До основних мікроструктурних змін в опромінених металах належать – розвиток порової структури, дислокаційної сітки, розпад твердого розчину, формування радіаційно-індукованих виділень. Ці ефекти з'являються при високих температурах, коли рухливість точкових дефектів досить висока, і вся еволюція мікроструктури повністю визначається дифузією вільно мігруючих дефектів і відповідних їхніх реакцій між собою та з наявними в ґратці дефектами. Класичним прикладом реакцій між дефектами є реакція між рухомими й нерухомими дефектами – стоками.

Опромінення модифікує структурно-фазовий стан сталей і сплавів як за рахунок прискорення дифузійних процесів, так і у зв'язку з реалізацією таких структурно-фазових перетворень, які принципово неможливі в термічно рівноважних умовах.

Опромінення матеріалів ядерних реакторів приводить до таких змін матеріалів: знеміцнення; низько- і високо-температурного радіаційного окрихчування; радіаційної повзучості; радіаційного зростання та радіаційного розпушення. Зміну властивостей сталей за низьких температур при опроміненні називають **низькотемпературним радіаційним окрихчуванням** (НТРО). ДО НТРО здатні феритні й феритно-мартенситні сталі, у меншому ступені

аустенітні корозійностійкі сталі, що пов'язано з особливостями дислокаційної структури і фазових перетворень у фериті. В області, де температура становить більше 0,55 від температури плавлення сталей, спостерігається **високотемпературне радіаційне окрихчування (ВТРО)**. ВТРО проявляється в незворотному зменшенні відносного подовження (до 3–5 %) і перевазі міжзеренного руйнування.

Вивчаючи результати радіаційного ушкодження в металах, варто розрізняти первинні й вторинні ефекти, що спостерігаються експериментально. **Первинним ефектом** ушкодження кристалічної ґратки металів радіацією варто вважати передачу одному з атомів ґратки досить великої кінетичної енергії та одночасну передачу додаткової енергії системі вільних і зв'язаних електронів. Збуджений атом (що одержав додаткову кінетичну енергію) рухається крізь ґратку, розштовхуючи атоми, і залишає за собою слід – область ушкодження, що складається зі зміщених атомів, оточених хмарою збуджених електронів. Таким чином, одним із результатів первинного ефекту взаємодії іонізуючого випромінювання з речовиною є утворення вакантних місць у ґратці та міжвузлових атомів. До **вторинних ефектів** опромінення відносять рух і утворення асоціацій точкових дефектів. Цей процес залежить від реальної структури кристалів (наявності порушень кристалічної ґратки, системи дислокацій, домішок і т. п.) і енергії, переданій системі вільних і зв'язаних електронів.

Усі ці порушення дуже сильно впливають на властивості матеріалів. Матеріали під дією опромінення ініціюють структурні перетворення, що впливають у першу чергу на механічні властивості й корозійну стійкість. Із усіх видів опромінення (нейтронами, α - і β -частинками, γ -випромінюванням) найбільш сильний вплив має нейтронне опромінення. На рис. 3.9 наведена модель радіацій-

них ушкоджень, що виникають при зіткненні високоенергетичних нейтронів з атомами кристалічної ґратки.

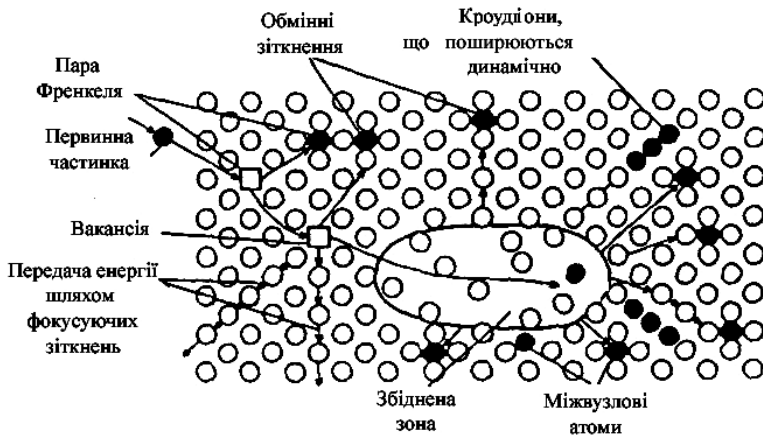


Рисунок 3.9 – Модель радіаційних ушкоджень, що виникають при зіткненні нейтронів з атомами кристалічної ґратки

При температурі, нижчій за температуру рекристалізації – низькотемпературне опромінення, – метал зміцнюється, але втрачає в'язкість і пластичність, тобто окрихчується. Найбільш різко окрихчення аустенітних сталей проявляється після опромінення в температурному інтервалі 250–350 °С. Пластичність титанових сплавів після опромінення також спадає. Дія низькотемпературного опромінення на властивості нагадує наклеп – холодну пластичну деформацію. Однак, незважаючи на таку аналогію, механізми впливу радіаційного ушкодження та наклепу на структуру матеріалу принципово різні, оскільки радіаційне ушкодження пов'язане переважно з утворенням точкових дефектів, тоді як деформаційне зміцнення пов'язане в основному з появою лінійних дефектів.

В умовах опромінення при температурах, вищих за температуру рекристалізації (високотемпературне опромінення), роль точкових радіаційних дефектів знижується.

Вакансії та міжвузлові атоми частково анігілюють один з одним, частково взаємодіють із домішками, дислокаціями, межами поділу. Міжвузлові атоми і вакансії, що залишилися, поєднуються в кластери, які, у свою чергу, можуть перетворюватися відповідно в дислокаційні петлі міжвузлового або вакансійного типів. Високотемпературне опромінення активізує дифузійні процеси й сприяє розпаду пересичених твердих розчинів (старінню). Цим пояснюється високотемпературна крихкість аустенітних хромонікелевих сталей. Активізацією дифузійних процесів також можна пояснити зниження тривалої міцності при опроміненні. Зменшення жароміцності відбувається зі збільшенням температури і інтенсивності нейтронного потоку. При високотемпературному опроміненні більшими нейтронними потоками в аустенітних сталях і сплавах на основі Ni, Ti, Mo, Zr, Вe зароджуються та ростуть вакансійні пори, а більш рухливі міжвузлові атоми переходять на далекі стоски (крайові дислокації, межі зерен та ін.), що призводить до помітного збільшення об'єму металу – радіаційного розпухання. Легування хромонікелевих сталей Ti, Mo, Nb знижує їхнє розпухання.

Вплив опромінення на полімерні матеріали призводить до розриву полімерних ланцюжків. Зсув обривків ланцюгів і вільних радикалів змінює властивості полімерів і сприяє їхньому руйнуванню. Нейтронне опромінення і його дози збільшують здатність до корозійного розтріскування й міжкристалітної корозії кольорових металів, наприклад, алюмінієвих сплавів САВ-1, що є основним конструкційним матеріалом реакторів типу ВВР-К.

При опроміненні різко знижується корозійна стійкість металів і сплавів. Конструкційні реакторні матеріали, що піддаються опроміненню, працюють у контакт з водою та парою. Кисень, що утворюється, окиснює метал, а водень його наводнює і тим самим додатково окрихчує.

РОЗДІЛ 4 КРИСТАЛІЗАЦІЯ РІДИН

Процес переходу рідкого стану у твердий за схемою $L \rightarrow S$ з утворенням кристалічної структури називається **кристалізацією**, де L – рідина (розплав); S – тверда фаза (кристал). Вивчення закономірностей процесу кристалізації дає змогу набути необхідних знань і досвіду, які використовують для оптимізації структури і властивостей металів та їх сплавів.

4.1. Енергетичні умови процесу кристалізації

У природі всі процеси, що відбуваються мимоволі, обумовлені тим, що новий стан у нових умовах має менший запас вільної енергії (термодинамічний потенціал) G . **Вільна енергія** – це та частина внутрішньої енергії, яка може бути перетворена на роботу. При підвищенні температури вільна енергія рідкого і твердого станів зменшується. Схематично зміна вільної енергії від температури подана на рис. 4.1 а. Зі зміною зовнішніх умов, наприклад температури, вільна енергія системи змінюється за складним законом, різним для твердого і рідкого станів. Вище за температуру T_{II} меншу вільну енергію має рідкий стан, нижче за T_{II} – твердий стан. При температурі T_{II} вільні енергії твердого і рідкого станів однакові – метал знаходиться у рівновазі. Ця рівноважна температура називається теоретичною температурою кристалізації. Для кристалізації необхідно, щоб перехід з одного стану в інший був енергетично вигідним, а це можливо тоді, коли є переохолодження, тобто різниця між рівноважною і фактичною температурами кристалізації $\Delta T = T_{II} - T_K$, що називається ступенем переохолодження. При цьому виникає різниця вільних енергій у формулі (4.1) між рідкою і твердою фазами, що є рушійною силою процесу кристалізації:

$$\Delta G = G_P - G_T. \quad (4.1)$$

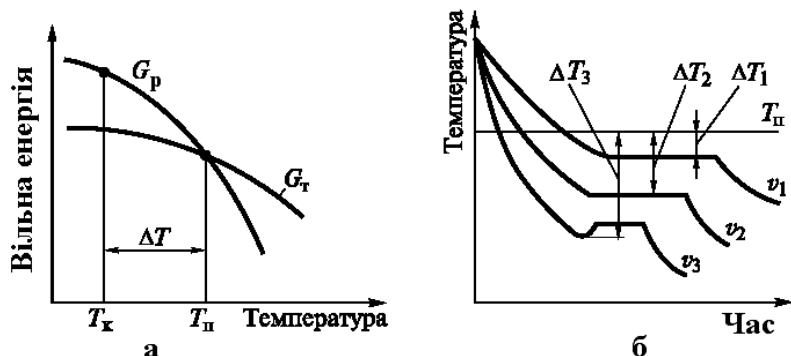


Рисунок 4.1 – Термодинамічні потенціали при охолодженні розплаву і характеристика початку кристалізації: а – температурна зміна вільної енергії у рідкому (G_p) і твердому (G_t) станах; T_K – температура початку кристалізації; T_{II} – температура, при якій рідка і тверда фази існують одночасно; ΔT – ступінь переохолодження; б – криві охолодження металів при кристалізації: ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 – ступінь переохолодження при швидкості охолодження v_1 , v_2 , v_3 відповідно

Наявність зупинки на кривій охолодження можна пояснити виділенням прихованої теплоти кристалізації, що компенсує зовнішнє тепловідведення. На рис. 4.1 б показані три криві при різних швидкостях охолодження: v_1 , v_2 , v_3 . При цьому утворюються різні ступені переохолодження ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 . Чим менша швидкість охолодження v_1 , тим ближча температура кристалізації до рівноважної (T_{II} на рис.4.1 а) і тим менше переохолодження ΔT_1 .

4.2. Основи фазових перетворень

В основу класифікації фазових перетворень можна покласти порівняння атомно-кристалічної структури і хімічного складу фаз у початковому стані системи і фаз – продуктів перетворення. У цьому відношенні перетворення полягає в утворенні нової фази (або декількох нових фаз), яка відрізняється:

кристалічною структурою, тобто координацією атомів у ґратках (алотропічне перетворення в металах і сплавах, упорядкування);

хімічним складом при збереженні координації атомів у ґратках (розшарування твердого розчину);

структурою і складом (алотропічне перетворення у твердих розчинах, виділення надмірних фаз із твердих розчинів, евтектоїдний розпад).

Залежність стану термодинамічної системи від зовнішніх параметрів рівноваги особливо цікава точками, в яких відбувається якісна зміна – стрибкоподібна зміна тих або інших властивостей, що й означає фазовий перехід.

При всіх перетвореннях повинен дотримуватися закон термодинаміки (див. рівняння 1.4), який відображає енергетичний баланс системи: тепло, підведене до системи, витрачається на зміну внутрішньої енергії ΔU і виконання системою роботи A . Енергія складається із суми (4.2):

$$U = U_0 + \gamma + \varepsilon, \quad (4.2)$$

де U_0 – потенціальна енергія кристалічної ґратки при $T_0 = 0$; γ – енергія всіх видів рухів атомів та інших частинок, що створюють систему; ε – енергія пружних спотворень ґраток.

Загальна робота A , що виконується системою при переході із положення 1 в положення 2, знаходиться за формулою (4.3)

$$A = A_1 + \int_1^2 PdV, \quad (4.3)$$

де A_1 – робота, що витрачається на подолання сил, що діють на систему (наприклад, поверхневого натягу, сил електричного і магнітного полів), окрім зовнішнього тиску P ; V – об'єм системи.

Коли $A_1 = 0 \Rightarrow A = \int_1^2 PdV$ – це робота системи на подо-

лання зовнішнього тиску P .

Для ізобарного процесу, тобто при $P = \text{const}$,
 $A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$.

Принцип Ле-Шательє: якщо на систему в рівновазі діють якою-небудь з умов, що визначають цю рівновагу, вона зміщується у напрямку перетворення, проходження якого ослаблює ефект вироблюваної дії.

4.2.1. Переходи першого і другого родів

Якщо мати на увазі вимогу термодинамічної стійкості, то нескінченно близько до точки переходу зміна термодинамічного потенціалу системи повинна бути нескінченно малою. Це можливо у двох випадках: при появі нескінченно малої кількості нової фази з певною кінцевою відмінністю її властивостей від властивостей вихідної фази або при нескінченно малій зміні якої-небудь властивості у всьому об'ємі.

Виникнення областей нової фази з істотно іншими властивостями повинне приводити до появи поверхневої енергії. Тому дуже малі області нової фази не вигідні, й фазовий перехід може затримуватись, отже, кожна з фаз може існувати (як метастабільна або стабільна) по обидва боки від точки переходу. Сама точка переходу при цьому є перетином ліній залежності термодинамічного потенціалу двох фазових станів, при цьому ніяких особливостей у залежності потенціалу кожної з фаз (наприклад, температурної залежності) під час переходу через критичну точку немає (рис. 4.2). Такий перехід називається фазовим переходом першого роду.

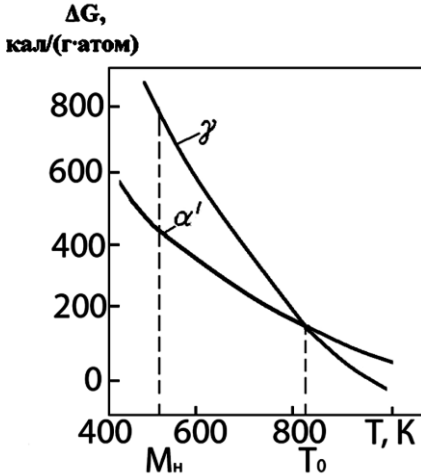


Рисунок 4.2 – Залежність гіббсової вільної енергії ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) від температури для аустеніту (γ) і мартенситу (α') у сплаві заліза з 1 % С. M_n – температура початку утворення мартенситу [3]

Цей перехід супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей, які визначаються як перші похідні від термодинамічного потенціалу (наприклад, об'єм).

Якщо фазовий перехід полягає у поступовій зміні внутрішніх параметрів (наприклад, розподіл концентрацій, зміщення атомів або інші характеристики атомної структури) так, що в точці переходу відмінністю параметрів обох фаз є нескінченно мала величина, то перехід належить до фазових переходів другого роду. При цьому стрибка зазнають властивості, які є другими похідними термодинамічного потенціалу (наприклад, температурний коефіцієнт розширення). При фазовому переході другого роду принципово неможливі метастабільні стани. Енергетично вигідним є перехід системи з одного структурного стану в інший по всьому об'єму, при цьому кожна проміжна структура відповідає меншій вільній енергії.

Область метастабільних станів фаз, що переохолоджують, або перегрітих при фазовому переході першого роду обмежена температурами абсолютної втрати стійкості відповідно при прямому і зворотному переходах.

У разі фазових переходів другого роду температура абсолютної втрати стійкості збігається з температурою фазового переходу.

4.2.2. Механізм процесу кристалізації

Між кристалічним і рідким станами при температурах, близьких до кристалізації, є багато спільного: природа сил зв'язків між атомами однакова; теплоємність мало відрізняється, що характеризується близькими величинами теплових коливань; рентгенограми для рідкого і твердого станів мають ідентичні дифракційні лінії, більш розмиті для рідкого стану. На рис. 4.3 наведена схема розташування атомів у шарі одноатомної товщини для кристалічного і рідкого тіл.

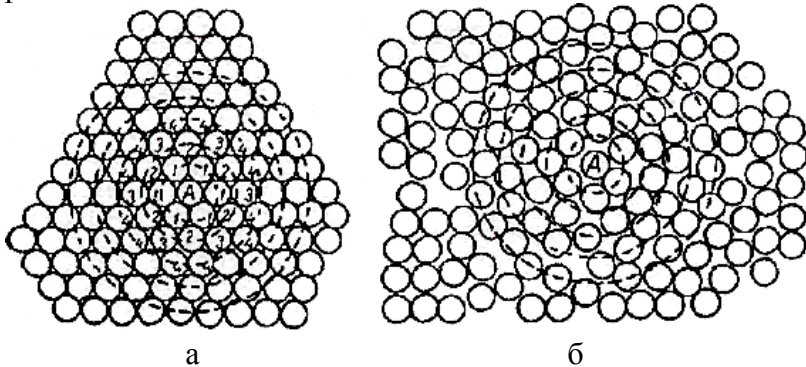


Рисунок 4.3 – Схема розташування атомів у шарі одноатомної товщини: а – кристалічного тіла (дальній порядок); б – рідкого тіла (ближній порядок)

Імовірність утворення зародка нової фази може бути обумовлена рядом факторів:

1. Для кристала строга закономірність розташування атомів щодо точки А на великій відстані, для рідкого стану дотримується на меншій відстані (рис. 4.3).

2. Імовірність утворення зародка фази при зміні тиску MN – зміна температури початку кристалізації при зміні тиску (рис. 4.4).

3. Зародок нової фази може утворитися при переохолодженні ΔT або зміні тиску ΔP (рис. 4.4).

4. Під час вивчення процесу кристалізації досліджують залежність між кількістю кристалічної речовини від часу при даному ступені переохолодження і на результатах будують кінетичні криві кристалізації.

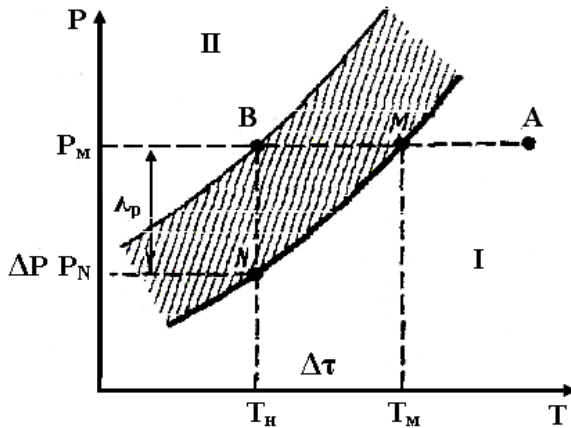


Рисунок 4.4 – До пояснення ймовірності утворення зародків нової фази

Умовою для виникнення зародка, здатного до подальшого зростання, є наявність переохолодження або пересичення. Розглянемо P - T -діаграму (рис. 4.4), тобто зв'язок між тиском P і температурою T при сталому об'ємі для випадку існування неупорядкованої фази I, наприклад пари, і кристалічної фази II. Лінія MN – крива випаровування – розмежовує ці області. Для всіх точок, що лежать на ній, обидві фази співіснують у рівновазі. Нехай температура пари знижується від A до M, у точці M обидві фази знаходяться в рівновазі. При подальшому зниженні температури (від M до B) перетинається лінія рівноваги. Якби існу-

вав готовий кристал, він тут почав би рости. Але нові кристали тут ще не виникають, хоча фаза I в цій області стає метастабільною, або недосиченою. Ступінь пересичення в точці В вимірюється різницею тиску $p_M - p_N = \Delta p$. Якщо немає кристала, який міг би служити зародком, спонтанне (мимовільне) виникнення зародків у газовій фазі починається тільки при достатньому пересиченні, тобто не в точці М, а у В, не при температурі T_M , а при переохолодженні до температури T_N , якій відповідає рівноважний тиск p_N .

Ріст кристалів залежить від стану поверхні, на якій утворюється зародок (рис. 4.5).

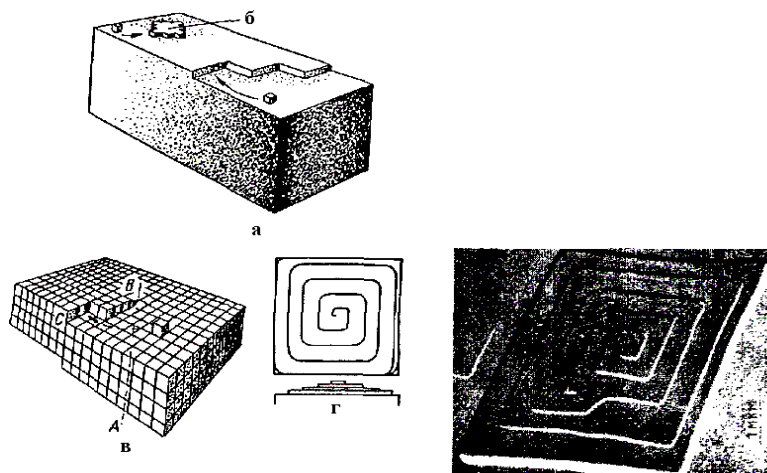


Рисунок 4.5 – Схема процесу росту кристала: а – модель росту досконалого кристала; б – двовимірний зародок на межі кристала; в – модель росту кристала зі сходинкою; г – спірально-подібний ріст кристала

Для того щоб грань росла, потрібно, щоб на ній утворився двовимірний зародок росту (рис. 4.6), до якого потім шляхом повторюваних кроків приєднуються нові частинки. Двовимірний зародок складається з ділянки нової пло-

скої сітки, що досяг критичної величини; якщо величина його менша за критичну, зародок не росте, а розчиняється; якщо більше від критичної – приєднання нових частинок до нього енергетично вигідне, і він розростається завширшки, утворюючи нову плоску сітку на межі кристала (рис. 4.6 а).

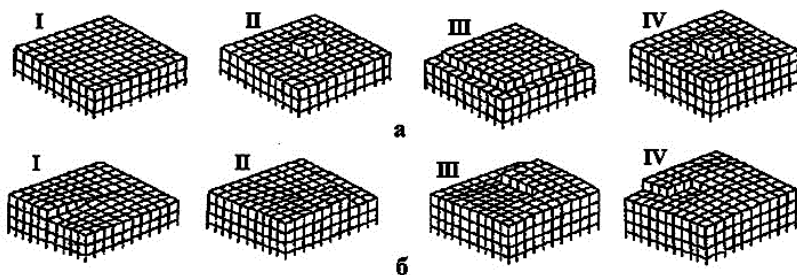


Рисунок 4.6 – Ріст досконалої грані кристала шляхом розростання двовимірного зародка (а) і шарувато-спірального ріст кристала, здійснюваний шляхом приєднання частинки до переростаючої сходинок на виході гвинтової дислокації (б): I – IV – послідовні стадії росту

Молекулярно-кінетична теорія доходить висновку, що кристал може почати рости лише при пересиченні (переохолодженні), не меншому ніж десятки відсотків. На поверхні реального кристала завжди є порушення, дефекти, недосконалість, грань ніколи не буває ідеально плоскою. Приєднання частинки до місця локального порушення структури енергетично найбільш вигідне. Ймовірнішим виявляється приєднання частинки до виходу гвинтової дислокації. Вихід гвинтової дислокації на поверхню кристала є сходиною, до якої легко може приєднатися нова частинка. Приєднання частинки не заповнює і не «заліковує» сходинок. Ріст відбувається шляхом спірально-шаруватого наростання грані так, що кожен новий «повторюваний крок» продовжує спірально-гвинтові сходинок,

збільшуючи число обертів спіралі. Ріст кристала здійснюється шляхом приєднання окремих частинок до виходу спіралі (рис. 4.6 б), що поступово просувається, тому для росту не вимагається утворення двовимірного зародка. Розрахунок показує, що шарувато-спіральний ріст, здійснюваний за допомогою гвинтових дислокацій, може походити з пари або розчинів при скільки завгодно малих пересиченнях.

Початку кристалізації передують інкубаційний період, що залежить від ступеня переохолодження. Після інкубаційного періоду кристалізація відбувається із зростаючою інтенсивністю, при максимумі зменшується.

4.3. Кінетика кристалізації

Результати кристалізації залежать від швидкості зародження центрів кристалізації (v_{KC}) і швидкості їх росту (v_P). Швидкість зародження v_{KC} – це число центрів кристалізації, яке виникає в одиниці об'єму рідини за одиницю часу. Швидкість росту кристалу v_P – це швидкість збільшення його лінійних розмірів, мм, за одиницю часу, мм/с.

Німецький учений Г. Тамман довів, що величини v_{KC} і v_P залежать від ступеня переохолодження ΔT (рис. 4.7). При теоретичній температурі кристалізації ΔT_{II} , коли $\Delta T = 0$, $v_{KC} = 0$ і $v_P = 0$, процес не відбувається. При збільшенні ΔT значення v_{KC} і v_P збільшуються до максимуму, а потім зменшуються до нуля. Максимуми v_{KC} і v_P відповідають різним числовим значенням ΔT .

Розміри зерен залежать від ступеня переохолодження. Після переохолодження металу до значення ΔT , що відповідає точці *a* (рис. 4.7), утворюються зерна великих розмірів, оскільки швидкість зародження центрів кристалізації мала, а лінійна швидкість росту кристалів велика. При ще більшому переохолодженні (точка *б*), коли значення v_{KC} велике, а v_P мале, одержуємо дрібні зерна. При значному

переохолодженні (точка c) кристали взагалі не утворюються, і твердий метал має аморфну структуру із невпорядкованим розташуванням атомів.

У виробничих умовах кристалізація ускладнюється різними факторами, серед яких: температура розливання рідкого металу у форми, його хімічний склад, напрям потоку відведення тепла, наявність твердих частинок. Перелічені фактори можуть мати суттєвий вплив на форму і розміри зерен.

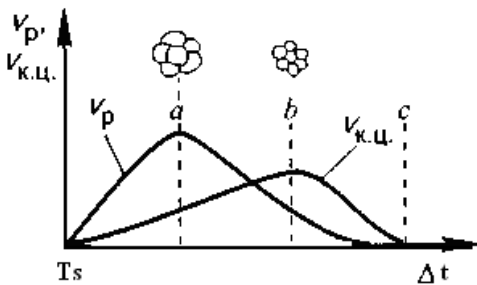


Рисунок 4.7 – Залежність швидкості зародження центрів кристалізації $v_{к.ц.}$, (к.ц./мм³с), і швидкості росту кристалів v_p , мм/с, від ступеня переохолодження

Дрібнокристалічний метал твердіший і міцніший, ніж великокристалічний. Отже, підбором температури переохолодження можна регулювати механічні характеристики металу. Багато що залежить від кількості нерозчинних домішок, які є центрами кристалізації. Чим більші ці частинки, тим менше зерно металу.

4.3.1. Різні випадки розташування кривих Таммана

Переохолодження не завжди буває чітко виражене і не завжди його можна помітити, але згідно з теорією Таммана воно більшою чи меншою мірою має місце завжди і визначає весь процес кристалізації. Щоб уявити наочно цей вплив, Тамман охарактеризував криві, що визначають залежність від ступеня переохолодження числа зародків кристалів, що з'являються, і швидкості їх росту. Цю залежність він установив експериментально на органічних ре-

човинах. Характер цих кривих поданий на рис. 4.8. По осі ординат відкладаються температури, що знижуються, від нормальної до температури перетворення, що дорівнює температурі плавлення $T_{пл}$ і згідно із зазначеним дає масштаб ступеня переохолодження. По осі абсцис відкладається для однієї кривої (суцільної) у відомому масштабі число зародків (ЧЗ) або центрів кристалізації, що утворюються за одиницю часу (хвилину) в одиниці об'єму рідини (1 см^3).

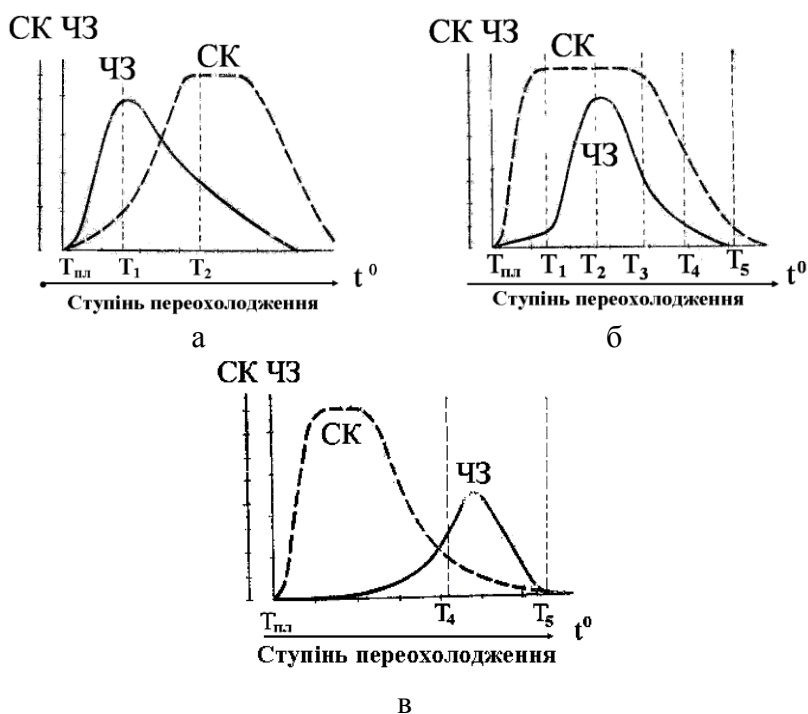


Рисунок 4.8 – Різні випадки розгашування кривих Таммана

Для другої кривої (пунктирної) у своєму масштабі, але для тих самих температур, відкладається лінійна швидкість кристалізації (СК), яка характеризує швидкість росту кри-

сталів. Розглянемо різні випадки співвідношення між кривими числа зародків (ЧЗ) і швидкості кристалізації (СК).

1-й випадок. Нехай крива ЧЗ досягає максимуму раніше, ніж крива СК (рис. 4.8 а), отже, найбільше число зародків буде в той час, коли швидкість розростання їх невелика, і навпаки, коли температура, при якій кристали ростуть найшвидше, є занадто низькою, несприятливою для утворення великого числа зародків. Виходячи з того, що підвищення швидкості охолодження спричиняє посилення швидкості ступеня переохолодження, можна сказати таке: якщо швидкість охолодження речовини мала, переохолодження не буде значним, і ми потрапимо в область температур, близьких до T_1 (коли утворюється багато зародків). Одержуємо дрібнозернистий матеріал. При великих же швидкостях охолодження ми можемо потрапити в область температур, близьких до T_2 , коли число зародків мале, і вони відразу швидко розвиваються – отримаємо крупнозернистий матеріал. Таким чином, велика швидкість охолодження спричиняє велику крупнозернистість.

2-й випадок. Візьмемо співвідношення кривих Таммана, яке відповідає другому випадку (рис. 4.8 б), коли максимум числа зародків (при T_2) буде нижчим за температуру досягнення найвищих швидкостей кристалізації (T_1). Тоді при повільному охолодженні (і відповідно меншому переохолодженні рідини) ми потрапляємо в область температур, близьких до T_1 , з малою кількістю зародків, але великою швидкістю їх росту – матеріал вийде крупнозернистим; при великих же швидкостях і переохолодженні, близькому до T_2 , число зародків буде велике, і при швидкому їх розвитку ми отримаємо дрібнозернистий матеріал (тобто швидше охолодження спричиняє дрібніше зерно). Хід кривих у цьому випадку показує, що при ще швидшому охолодженні й, отже, при сильніших переохоло-

дженнях, нижчих за T_2 , наприклад, при температурі T_3 , ми потрапили б знову в область малого числа зародків і при великій швидкості кристалізації повинні б отримати знову крупне зерно. Але якщо при цьому крива швидкості кристалізації також знизиться, як, наприклад, при T_4 , то кристали ростимуть повільно, і ми можемо отримати тіло, що вже не суцільно закристалізовується, а окремі кристалічні утворення в рідкій, не закристалізованій масі.

3-й випадок. Подібним чином відбуватиметься кристалізація у випадку із співвідношенням кривих Таммана (рис. 4.8 в), коли максимум ЧЗ розташовується далеко, нижче за максимальну СК в області дуже сповільненого росту кристалів. У цьому разі, опускаючись при сильному переохолодженні до температури T_4 , ми також отримаємо повільну кристалізацію з порівняно невеликої кількості центрів і, припинивши кристалізацію, що почалася на деякій стадії (шляхом гартування), отримаємо аморфну масу разом із ділянками, що закристалізовуються.

Формула для числа кристалів у зливку N на основі теорії Таммана має такий вигляд (4.4):

$$N = f(\text{ЧЗ/СК}), \quad (4.4)$$

тобто число зерен у затверділому зливку пропорційне числу зародків (центрів кристалізації) і обернено пропорційне швидкості кристалізації (f – деякий сталий коефіцієнт).

4.4. Теорія процесів затвердіння (Тіллера)

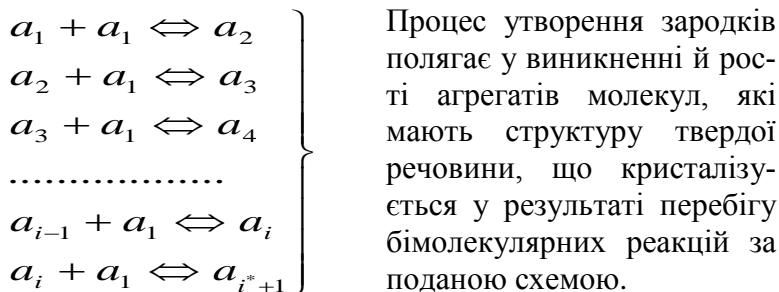
Затвердіння – процес утворення твердої фази з розплаву, коли фазовий перехід визначається відведенням тепла з розплаву. При перетвореннях у твердому стані розрізняють два типи зародкоутворення: гомогенне і гетерогенне зародження.

Гомогенне утворення зародків – мимовільна кристалізація, обумовлена прагненням речовини мати стійкіший стан, характеризується зменшенням термодинамічного потенціалу. Під гомогенним зародженням розуміють утворення зародків унаслідок флуктуації – випадкових і локальних (місцевих) відхилень концентрації надмірного компонента або концентрації точкових дефектів (вакансій, міжвузлових атомів), утворення комплексів із цих дефектів або малих угруповань атомів у координаціях, що збігаються із координацією атомів у ґратках стабільної фази.

Гетерогенне утворення зародків – немимовільна кристалізація, супроводжується зародженням кристалів на наявних готових центрах кристалізації (тугоплавкі матеріали, неметалічні включення, стінки ємностей), які знаходяться у твердому стані в розплаві. Під гетерогенним зародженням розуміють переважне утворення зародків у місцях із дефектною структурою, які через ті або інші особливості нової фази знижують роботу утворення зародка і тому можуть розглядатися як потенційні місця зародження: поверхня кристала, межі зерен, некогерентні межі двійників, межі антифазних доменів, когерентні межі двійників, дефекти упакування і дислокації. Ріст зародків здійснюється шляхом приєднання молекул з розплаву.

4.4.1. Особливості гомогенного механізму утворення зародків

Щоб відбулося затвердіння, потрібно реалізувати два процеси: 1) повинні зародитися кристали; 2) кристали повинні рости.



Для такого зародка, що містить i^* молекул, значення термодинамічного потенціалу визначається із рівняння (4.5)

$$\Delta G^* = \frac{4(\Sigma a\sigma)^2}{27(V\Delta G_v)^2}, \quad (4.5)$$

$$i^* = \left(\frac{-2\Sigma a\sigma}{3V\Delta G_v} \right)^2,$$

де a – коефіцієнт, пов'язаний із геометрією зародка; σ – поверхнева енергія; V – об'єм, що припадає на одну молекулу в розплаві; ΔG_v – різниця вільних енергій твердої і рідкої фаз із розрахунку на одну молекулу.

Як впливає з рис. 4.9, спонтанний ріст кристала, який повинен супроводжуватися зменшенням його вільної енергії, відбувається тільки при температурах, нижчих за температуру плавлення, і лише для тих зародків, у яких число молекул перевищує i^* .

Якщо припустити, що всі зародки, число молекул у яких менше за i^* , тобто зародки докритичного розміру, зливаються з молекулами розплаву, рівноважна концентрація таких зародків виражається рівнянням (4.6):

$$N_i = N \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{KT}\right), \quad (4.6)$$

де N – загальне число окремих молекул в одиниці об'єму; ΔG_i – стандартна вільна енергія зародкоутворення.

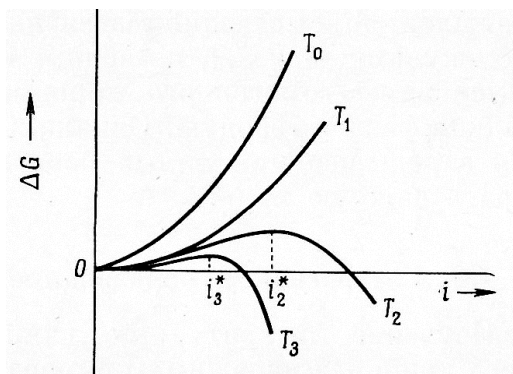


Рисунок 4.9 – Залежність вільної енергії ізотермічного утворення кристалічного зародка (ΔG) від розміру зародка (i) для різних температур; i – число атомів у зародку; $T_0 > T_1 > T_2 > T_3$; T_1 – температура плавлення

Швидкість зародження кристалів I в одиниці об'єму визначається за формулою (4.7):

$$I = \nu \cdot N_i^*, \quad (4.7)$$

де ν – частота, з якою відбувається приєднання окремих молекул розплаву до зародків критичного розміру з утворенням стабільного кристала; N_i^* – загальне число зародків, здатних до подальшого росту.

Швидкість росту з урахуванням побічних факторів за (4.8):

$$I = n_s^* \cdot \varepsilon \cdot \nu_L \cdot N \exp \left[\frac{-\left(\Delta G_D^* + \Delta G^*\right)}{kT} \right], \quad (4.8)$$

де n_s^* – число атомів розплаву, що знаходяться у контакті з поверхнею критичного зародка (~ 100); ε – ймовірність перескакування атома у заданому напрямі ($\sim 1/6$); ν_L – частота атомних коливань ($\sim 10^{13}$); ΔG_D – вільна енергія активації дифузійних процесів у розплаві ($\sim kT$).

4.4.2. Особливості гетерогенного механізму утворення зародків

У теорії утворення зародків за гетерогенним механізмом вважається, що зародок, що утворюється на чужорідній підкладці, має куполоподібну форму зі сферичною симетрією і рівноважним контактним кутом (θ) (рис. 4.10). Швидкість росту зародка характеризується в початковий період похилою кривою, зі збільшенням ступеня переходу швидкість росту інтенсивно зростає.

Значення термодинамічного потенціалу для утворення зародка за гетерогенним механізмом знаходиться за рівнянням (4.9):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{mc})^3 f(\theta)}{3(\Delta G_v + E)^2}, \quad (4.9)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2,$$

де E – енергія пружної деформації, що виникає при утворенні зародків (як правило, вона є сталою величиною і в більшості випадків береться за нуль).

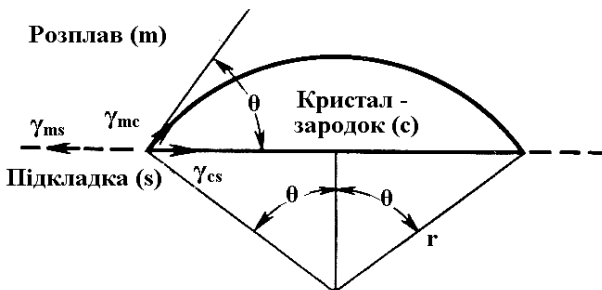


Рисунок 4.10 – Рівновага сил поверхневого натягу на межі кристал-підкладка: c – зародок; m – розплав; s – підкладка
 $\gamma_{ms} = \gamma_{cs} + \gamma_{mc} \cos \theta$; γ – поверхнева енергія

Між теорією та експериментом існує задовільна згода, в той самий час вимагають додаткових досліджень питань

ня: чим визначається величина кута θ і як вона змінюється залежно від топографії поверхні підкладки, хімічної природи підкладки, наявності абсорбованих шарів на поверхні підкладки, невідповідності параметрів кристалічних ґраток підкладки і стабільної фази, що утворюється.

4.5. Механічні аспекти, що супроводжують процес затвердіння

Ці явища спостерігаються експериментально і не мають на сьогодні єдиної теорії їх пояснення. Відомо, що:

1. Коливання тверднучої рідини (звукові, ультразвукові) збільшують частоту виникнення зародків.

2. Під час твердіння в рідкій фазі формуються макропотоки, що призводить до збільшення швидкості зародження кристалів.

3. При великих переохолодженнях зародження одного єдиного зерна викликає лавиноподібне наростання числа зародків і відповідно дуже різке зростання швидкості зародження кристалів.

4. Швидкість зародження кристалів можна збільшити також за рахунок деяких інших фізичних ефектів, наприклад, застосуванням сильних електричних або магнітних полів.

Причини, пояснення механічних аспектів полягають у такому:

1. Ці явища пояснюються можливим утворенням порожнин поблизу стінок кристалізатора (контейнера). При зникненні цієї порожнини в рідині виникає великий тиск, тобто спостерігається ефект кавітації. Збільшення тиску в рідині рівнозначне збільшенню переохолодження.

2. Унаслідок різної твердості твердих і рідких фаз під час росту зародка в розплаві повинен відбуватися рух рідини. Тиск на межі зародок-розплав стає від'ємним.

4.6. Кінетика руху міжфазових меж

Р. Кан у своїй теорії припустив, що зміна щільності на межі поділу фаз відбувається не різко, а в межах області товщиною в декілька міжатомних відстаней. У цій області значення вільної енергії мінімальне. Цю область він назвав дифузною (рис. 4.11).

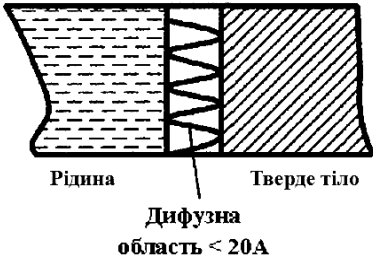


Рисунок 4.11 – До пояснення існування дифузної області

Для розрахунку швидкості рівномірного переміщення поверхні поділу потрібно розглянути криву зміни вільної енергії поблизу різкої межі поділу кристал-розплав (рис. 4.12).

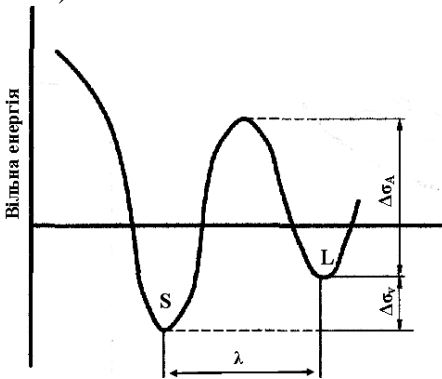


Рисунок 4.12 – Зміна вільної енергії атома поблизу поверхні поділу розплав-кристал

Швидкість затвердіння $V = \lambda \cdot \nu = \lambda(\nu_{LS} - \nu_{SL})$.

Щоб перетнути межу в напрямку від L до S, молекула повинна набути якусь енергію активації ΔG_A , при цьому частота переходів визначається за формулами (4.10):

$$\begin{aligned}
 v_{LS} &= v_0 \exp(-\Delta G_A / kT); \\
 v_{SL} &= v_0 \exp[-(\Delta G_A + \nu \Delta G_v) / kT]; \\
 v &= v_{LS} - v_{SL} (*).
 \end{aligned}
 \tag{4.10}$$

Частота переходу в протилежному напрямку пов'язана з величиною ΔG_v . Результируюча частота переходу, що стимулює швидкість твердіння (*), а λ - ширина дифузної області, відстань, уподовж якої атом змінює свій стан.

Зі збільшенням рушійної сили (переохолодження) швидкість твердіння V спочатку збільшується лінійно, потім проходить через максимум і після цього зменшується (рис. 4.12).

4.7. Способи проведення контрольованого процесу кристалізації

4.7.1. Перерозподіл домішок під час твердіння

Можливість керування розподілом домішок під час кристалізації ґрунтується на тому, що концентрація домішок у твердій і рідкій фазах, що знаходяться в рівновазі, різна. Мірою різної концентрації служить ефективний коефіцієнт розподілу k , що визначається за формулою (4.11) як відношення концентрацій домішок у твердій фазі (C_s) до концентрації (C_0) в масі рідини:

$$k = \frac{C_s}{C_0}. \tag{4.11}$$

Коефіцієнт може мати три значення: рівноважне k_0 ; $k = 1$; ефективне значення, що лежить між k_0 і $k = 1$.

Домішки, що мають $k_0 > 1$, підвищують температуру плавлення розчинника, а домішки, що мають $k_0 < 1$, знижують температуру плавлення розчинника (рис. 4.13). В обох випадках кристалізація розплаву з концентрацією домішки починатиметься, коли температура рідини знизиться до значення T (рис. 4.13), причому концентрація

домішок у твердій фазі, що утворюється при цій температурі, становитиме $k_0 C_0$.

У реальних умовах коефіцієнт розподілу рідко досягає рівноважного значення, тому розглядається положення, коли $k_0 < 1$, швидкість кристалізації не дуже мала і домішка, що відштовхується твердою фазою, утворюється і накопичується перед поверхнею поділу кристал-розплав, що просувається (рис. 4.14). При цьому концентрація домішок у твердій фазі дорівнює добутку k на концентрацію домішок в основній масі рідини, розташованого на зовні межі граничного дифузійного шару товщиною δ_c , прилеглого до поверхні кристал-розплав.

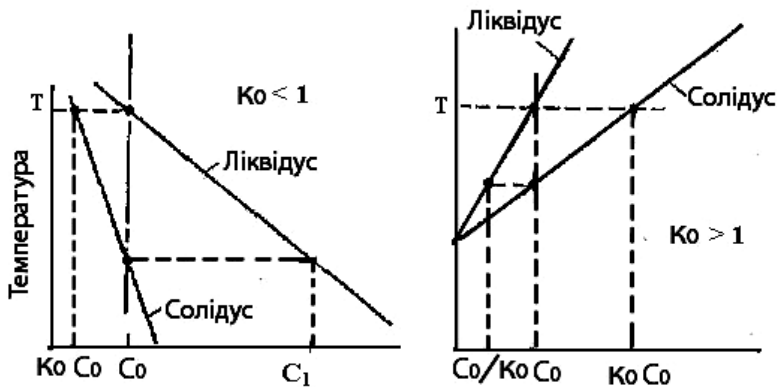


Рисунок 4.13 – Частини фазових діаграм для випадків, коли домішка знижує ($k_0 < 1$) і підвищує ($k_0 > 1$) температуру плавлення сплаву порівняно з чистим розчинником

Установлено загальну залежність, що пов'язує k , k_0 , й умови кристалізації знаходять за (4.12):

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1}{k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{\left(\delta_c \cdot \frac{V}{D_L} \right) \left(\frac{\rho_S}{\rho_L} \right)}}, \quad (4.12)$$

де V – швидкість росту; δ_C – товщина межового дифузійного шару; D_L – коефіцієнт дифузії домішок у розплаві; ρ_S/ρ_L – відношення щільності твердої і рідкої фаз.

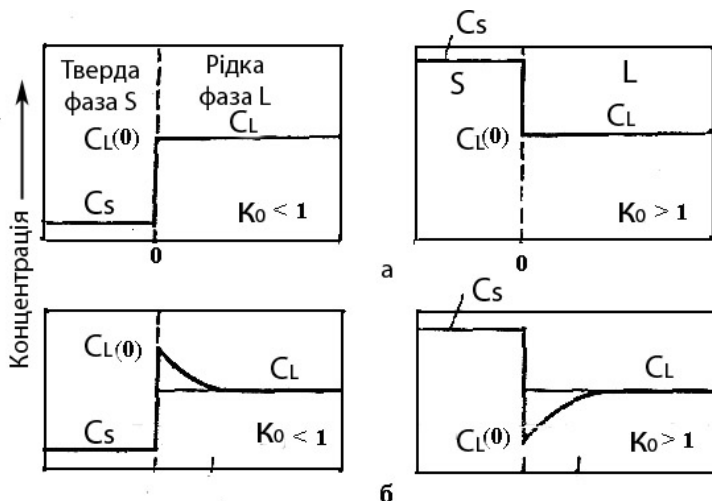


Рисунок 4.14 – Концентрація домішки у рідкій фазі C_L , перед поверхнею поділу фаз для випадків $k_0 < 1$ і $k_0 > 1$: а – повне перемішування, $k = k_0$; б – часткове перемішування, $k \neq k_0$

Оскільки із цього рівняння видно, що $\rho_S/\rho_L \approx 1$, то при великих значеннях $(\delta_C \cdot V/D_L) - k = 1$, а при малих – $k = k_0$. Регулюючи параметр $(\delta_C \cdot V/D_L)$ шляхом зміни δ_C або V , можна отримати значення k у межах $k_0 \leq k \leq 1$.

Існують два основні способи проведення контрольованого процесу кристалізації розчинів: **нормальна кристалізація** – зливоч розплавляється цілком, а потім поступово закристалізовується з одного кінця; **зонне плавлення** – розплавляється тільки невелика частина зливка (зона), яка потім переміщується через решту частини зливка

так, щоб одночасно відбувалося і плавлення на одному кінці, і затвердіння на іншому.

В обох випадках розподіл домішок у зливку можна змінити або порушити шляхом зміни процесу кристалізації двома способами:

1. Змінюючи концентрацію домішок у розплаві в період кристалізації (зміною об'єму розплаву, додаванням або видаленням якого-небудь компонента в розплаві або використанням початкового завантаження з нерівномірною концентрацією домішок по частинах зливка).

2. Зміною природи дифузійного шару домішок на межі поділу фаз шляхом зміни швидкості зростання або товщини дифузійного шару.

4.7.2. Нормальна кристалізація

Нормальна кристалізація дуже часто використовується для вирощування монокристалів. У загальному випадку цей процес можна уявити собі як поступове затвердіння циліндра, що починається з одного з його кінців. Основними параметрами процесу є об'єм частини розплаву (частка загального об'єму розплаву), що закристалізувалась, а також концентрація домішки в частині розплаву, що залишилася. При $k_0 < 1$ відштовхувана твердою фазою домішка накопичується у міру проходження кристалізації в розплаві.

Залежно від конкретних умов проведення процесу, що залишаються незмінними, можливе існування чотирьох типів сегрегаційних кривих (рис. 4.15). Сегрегація – зміна фізичного стану неоднорідного середовища.

Для кривої **1** – затвердіння відбувається настільки повільно, що дифузія у твердій і рідкій фазах не допускає виникнення градієнтів концентрації в системі, тобто підтримується рівновага. Цей випадок, що має назву **рівноважної кристалізації**, характеризується відсутністю сегрегації, але оскільки дифузійні процеси у твердій фазі спові-

льнені, то рівноважна кристалізація практично не реалізується.

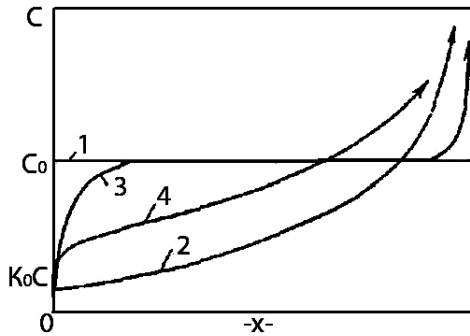


Рисунок 4.15 – Розподіл домішок по довжині зливка, отриманого в результаті затвердіння розплаву з початковою концентрацією домішки C_0 в різних умовах: 1 – рівноважна кристалізація; 2 – повне перемішування; 3 – відсутність перемішування; 4 – часткове перемішування; x – відстань уподовж зливка

Для кривої 2 – кристалізація відбувається зі швидкістю, яка мала порівняно із швидкостями вирівнювання концентрацій домішок у рідкій фазі і велика порівняно зі швидкостями дифузії у твердій фазі, тому концентраційні градієнти в розплаві відсутні, а дифузиею у твердому зливку можна нехтувати. Це так званий **випадок повного перемішування**, який призводить до максимальної сегрегації.

Для кривої 3 – кристалізація відбувається настільки швидко, що на розподіл домішок на межі поділу фаз ($L - S$) впливає тільки дифузія в рідкій фазі, при цьому спостерігається слабка сегрегація.

Коли з розплавів в умовах відсутності перемішування утворюється однофазний сплав, концентрація домішок у твердій фазі, що утворюється, пов'язана з концентрацією в рідкій фазі через множник k_0 за рівнянням (4.13):

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 + \left(\frac{q}{k_0} \right) \exp\left(\frac{-Vx}{D} \right), \quad (4.13)$$

де $q = 1 - k_0$, x – відстань від точки до поверхні поділу;

V – швидкість процесу кристалізації.

Збільшення або зменшення швидкості кристалізації за (4.13) призводить до нерівномірного розподілу домішок у твердій фазі. Кінцевий розподіл домішок у зливку завжди характеризуватиметься підвищеним розподілом домішок, оскільки в процесі кристалізації бере участь кінцева зона розплаву. Це **випадок відсутності перемішування**, який часто реалізується на практиці.

Для кривої 4 – швидкість кристалізації і перемішування рідкої фази такі, що на розподіл домішок впливають і дифузія, і конвекція. Цей випадок, який називається **випадком часткового перемішування**, призводить до сегрегації, проміжної між випадками (2) і (3), і на практиці спостерігається найчастіше.

У ньому можна виділити три окремих випадки:

- k не змінюється в процесі кристалізації і система консервативна;

- k змінюється в процесі кристалізації і система консервативна;

- k не змінюється в процесі кристалізації і система неконсервативна.

Розглянемо лише перший випадок. Якщо $k_0 < 1$, тверда фаза буде чистішою за розплав, з якого вона утворюється, тобто на межі розплав – кристал відбувається відштовхування домішки в розплав. Унаслідок обмеженості швидкості дифузії домішки в розплаві перед поверхнею поділу, що просувається в розплаві, виникає шар з підвищеною концентрацією домішки. Проте наявність перемішування в об'ємі розплаву перешкоджає розвитку цього процесу, і шар, що збагатиться домішкою, тягнеться в розплав лише

на деяку відстань δ_c від поверхні поділу. Якщо δ_c і швидкість кристалізації V залишаються сталими, то через деякий час після початку кристалізації коефіцієнт поділу дорівнюватиме k внаслідок накопичення домішки перед межею, причому концентрація домішки в розплаві, що безпосередньо примикає до поверхні поділу, дорівнюватиме $C_i = (k/k_0)C_0$. Якщо k залишається сталим упродовж усього процесу кристалізації, розподіл домішки в зливку C_S , що утворюється, залежно від частки розплаву g , що закристалізувався, описується виразом (4.14):

$$C_S = kC_0(1-g)^{k-1}, \quad (4.14)$$

де C_0 є початковою концентрацією домішки в рідкій фазі.

4.7.3. Регулювання домішок у зливку (зонне плавлення)

У цьому методі кристалізації, схема якого наведена на рис. 4.16, у кожний момент часу в розплавленому стані знаходиться тільки частина завантаження, причому розплавлення і затвердіння послідовних частин завантаження відбуваються одночасно і безперервно.

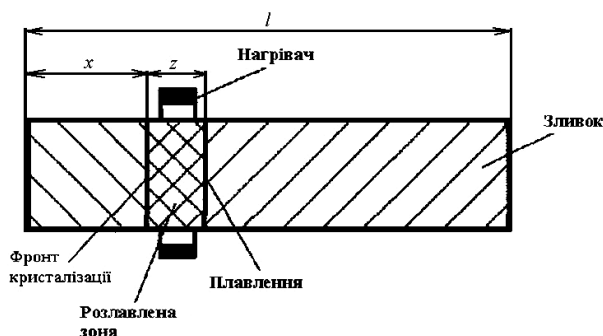


Рисунок 4.16 – Схема горизонтального методу зонного плавлення: x – довжина твердої фази; z – довжина розплавленої зони

Ця невелика зміна методики нормальної кристалізації робить процес кристалізації гнучкішим і забезпечує цілий

ряд практичних переваг при управлінні складом зливка порівняно з методами нормальної кристалізації.

Параметри процесу зонного плавлення такі: довжина (ширина) розплавленої зони; вихідна довжина оброблюваного зливка (довжина завантаження); розподіл домішок у вихідному зливку (C_0); тиск пари компонентів над розплавом; умови перемішування розплаву; швидкість переміщення розплавленої зони. Підтримуючи ці параметри сталими або змінюючи їх, можна одержати різні способи розподілу домішок у зливку.

У випадку часткового перемішування розплавленої зони й однопрохідного її переміщення результируючий розподіл домішок у зливку визначається за формулою (4.15)

$$\frac{C_s(x)}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp \left[\left(\frac{-k\rho_s}{\rho_L} \right) \left(\frac{x}{l} \right) \right], \quad (4.15)$$

де ρ_s/ρ_L – відношення щільності твердої і рідкої фаз;
 l – довжина завантаження.

Особливості зонного плавлення: зонне плавлення однорідного стрижня призводить до виникнення у стрижні початкової і кінцевої перехідних областей, де концентрація домішок нерівномірна; багаторазове зонне плавлення за сталих умов дозволяє зменшувати концентрацію домішок на початковій перехідній ділянці й збільшувати її на кінцевій ділянці. Чим більша кількість проходів, тим більший стаціонарний стан реалізується між кінцевою і початковою перехідними зонами.

4.8. Морфологія поверхні поділу кристал – розплав

4.8.1 Загальні закономірності

Морфологія поверхні поділу між твердою і рідкою фазами за конкретних умов зростання залежатиме від трьох основних груп факторів.

Перша група – параметри, що впливають на вільну енергію дотичних фаз (розподіл температури, розподіл домішок, кривизна поверхонь).

Друга група – механічна рівновага з різними поверхнями (межі зерен, зовнішні й внутрішні міжфазні межі).

Третя група – атомна кінетика процесу кристалізації та її анізотропія.

Від особливостей морфології поверхні поділу залежать властивості вирощуваного кристала, оскільки вони сильно впливають на розподіл хімічних і фізичних дефектів у кристалі. Схематично ріст частинки твердої фази S довільної форми з розплаву L наведений на рис. 4.17 а.

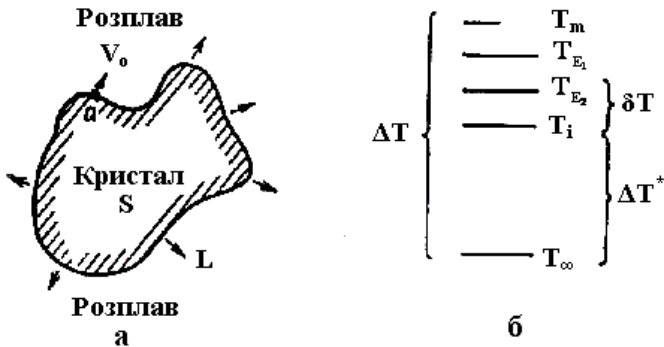


Рисунок 4.17 – Тверда частинка довільної форми S , що росте у власному розплаві (а); співвідношення між деякими температурами, важливими для утворення твердої фази в будь-якій точці поверхні a (б): T_m – температура плавлення чистого матеріалу; $T_m - T_{E_1}$ – зміна рівноважної температури плавлення, обумовлена впровадженням домішки в точку a ; $T_{E_1} - T_{E_2}$ – додаткова зміна температури плавлення, пов'язана з кривизною поверхні поділу або тиском у точці a ; T_i – температура поверхні поділу; T_∞ – температура на відстані від точки a ; δT – визначає швидкість осадження атомів: числове значення якої залежить від конкретного атомного механізму зростання у точці a ; ΔT^* – визначає швидкість розсіювання теплоти

кристалізації в розплав, визначаючи цим макроскопічну швидкість кристалізації (V_a) у точці a .

Тому T_i повинна бути такою, щоб швидкість осадження атомів у точці a дорівнювала макроскопічній швидкості кристалізації, що визначається перенесенням теплоти.

4.8.2. Затвердіння з утворенням структури різного виду

Залежно від умов процесу твердіння розрізняють шарувату (рис. 4.18 а) і комірчасту (рис. 4.18 б) структури.

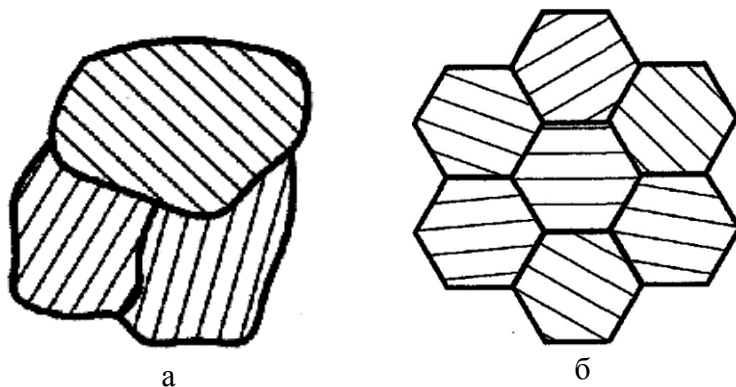


Рисунок 4.18 – Схема шаруватої структури (а); схема комірчастої структури (б)

Характер структури поверхні поділу в перехідній області при різному ступені переохолодження в розплаві перед гладкою поверхнею поділу показано на рисунку 4.19.

Комірчаста структура формується під час вирощування кристалів з розплаву, забрудненого домішками. Комірчасту поверхню поділу можна сформувати накладенням синусоїдальних збурень на розплав. Чим більша амплітуда збурення, тим більший розмір комірки на поверхні поділу.

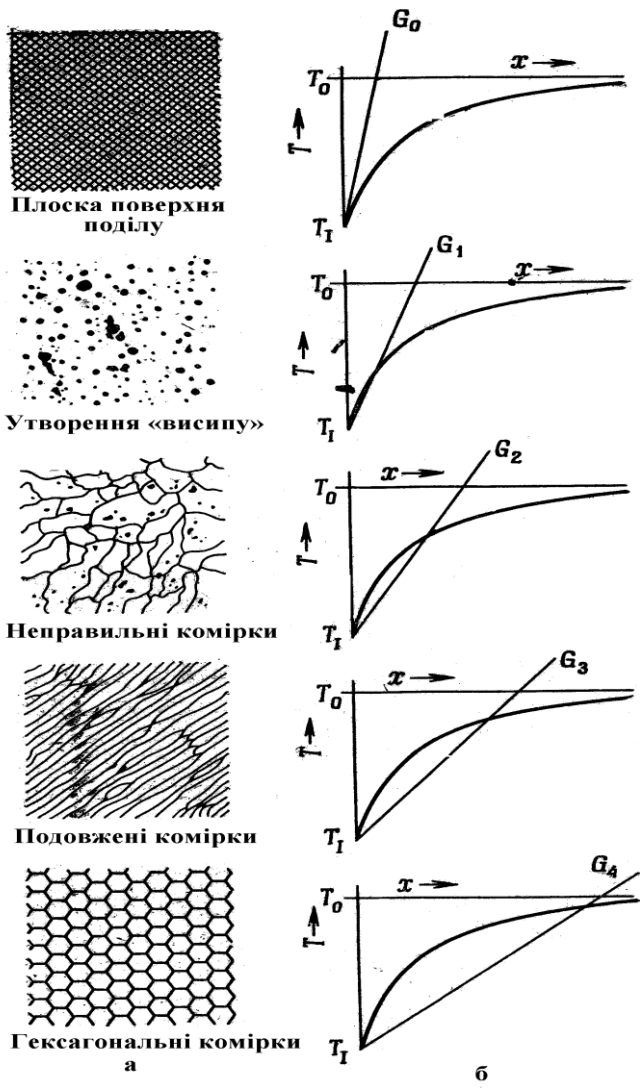


Рисунок 4.19 – Схема, що ілюструє характер зміни морфології поверхні поділу при затвердінні свинцю й олова залежно від ступеня концентраційного переохолодження, яке існувало б перед плоскою поверхнею поділу: а – морфологія поверхні поділу; б – відповідний розподіл температур у розплаві перед плоскою поверхнею поділу. «Висип» – невисокі горбики різного розміру

4.8.3. Дендритний та евтектичний ріст

Реально процес, який відбувається, відрізняється від ідеального: швидкістю напрямку і тепловідведення, наявністю нерозчинних частинок, конвективними струмами рідкої фази та ін. На бічній поверхні кристала, що росте, зароджується горбик, унаслідок чого кристал набирає деревоподібної форми, яка називається **дендритом** (рис. 4.20). Порядок осей залежить від швидкості росту кристала. У першому порядку вона найвища, у третьому – найнижча. Вісь першого порядку називається стовбуром. Дендритна будова типова для будови литого металу.

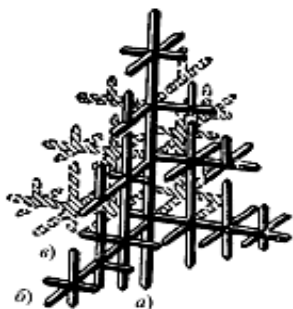


Рисунок 4.20 – Схема дендриту: а, б, в – осі першого, другого, третього порядків відповідно

Тенденція до дендритного росту існує в тих випадках, коли між рідкою і твердою фазами існує позитивна різниця гіббсівських енергій ΔG , і ця різниця збільшується у міру віддалення від поверхні поділу вглиб рідкої фази. У загальному випадку при розгляді дендритного росту необхідно враховувати кристалічні грані двох типів: 1) грані, перпендикулярні до напрямку осі дендриту; 2) грані, що мають найменшу швидкість росту у цій системі. Вони розміщуються симетрично щодо осі дендриту, утворюючи кути φ . Ці напрямки є найщільнішими.

Двофазні суміші, що утворюються при евтектичній кристалізації (рис. 4.21), можуть мати різну мікро- і макроструктуру.

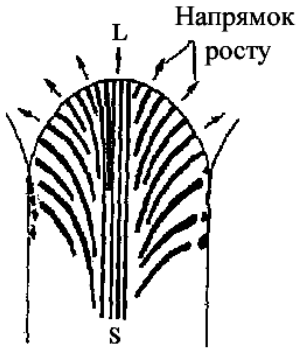


Рисунок 4.22 – Схема мікроструктури евтектичних колоній: L – рідка фаза; S – тверда фаза

Мікроструктура характеризує форму і взаємне розташування окремих частинок двофазної суміші. При цьому одна з фаз є безперервною, а друга утворює в першій ізольовані включення у вигляді паралельно розміщених пластинок або частинок правильної і неправильної форм. Макроструктура характеризує форму і взаємне розташування конгломератів таких частинок обох фаз. Ці конгломерати називаються колоніями і є комірками, що виникають за тими самими принципами, що й комірчаста структура однофазних сплавів.

4.9. Дефекти під час кристалізації металів

Локальна недосконалість (дефекти) у будові кристалів властива всім металам. Ці порушення ідеальної структури твердих тіл істотно впливають на їх фізичні, хімічні, технологічні й експлуатаційні властивості. Без використання уявлень про дефекти реальних кристалів неможливо вивчити явища пластичної деформації, зміцнення і руйнування сплавів та ін.

Дефекти кристалічної будови зручно класифікувати за їх геометричною формою і розмірами:

1) точкові (нульвимірні) малі у всіх трьох вимірюваннях, їх розміри не більше декількох атомних діаметрів – це вакансії, міжвузлові атоми, домішкові атоми;

2) лінійні (одновимірні) малі у двох напрямках, а в третьому напрямі вони співвимірні із довжиною кристала – це дислокації, ланцюжки вакансій і міжвузлових атомів;

3) поверхневі (двовимірні) малі тільки в одному напрямі й мають плоску форму – це межі зерен, блоків і двійників, межі доменів;

4) об'ємні (тривимірні) мають у всіх трьох вимірюваннях відносно великі розміри – це пори, тріщини.

Точкові дефекти – це вакансії, тобто вузли ґраток, в яких атоми відсутні внаслідок їх переходу на поверхню кристала (рис. 4.22 а), або атоми, що проникли в міжвузловину (рис. 4.22 б) ґратки чи атоми домішки (рис. 4.22 в). Атом, що вийшов із рівноважного положення, називають дислокованим, а порожнє місце у вузлі ґраток, що залишилося, – вакансією. Вакансії і дислоковані атоми викликають спотворення ґраток.

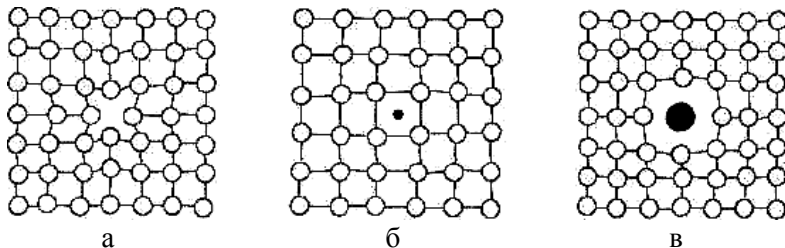


Рисунок 4.22 – Точкові дефекти: а – вакансія ; б – міжвузловий атом (•); в – атом домішки (●)

Найважливішим видом недосконалості, що виникає при кристалізації і визначає механічні властивості, є **дислокації**. Найбільш поширені дислокації двох типів: лінійні, або крайові, та гвинтові, або спіральні. Дислокації можна легко уявити шляхом зміщення однієї частини кристала по відношенню до іншої, але не по всій площині, а тільки по її частині. При цьому частина сусідніх атомів у площині зміщується щодо своїх сусідів, а частина площини залишається без порушення взаємного розташування атомів. У

разі лінійної дислокації (рис. 4.23 а) зсув відбувається по плоскій поверхні, а у разі гвинтової (рис. 4.23 б) – зсув іде по гвинтовій поверхні. Величина одиничного зсуву площин характеризується вектором Бюргера b (рис. 4.23). Для його визначення потрібно порівняти між собою кристалічну ґратку без дислокації і з нею. Якщо уявити собі замкнутий контур (контур Бюргера) у ідеальній ґратці, то наявність дислокації розімкне його. Вектором Бюргера називається вектор, що з'єднає точки розриву.

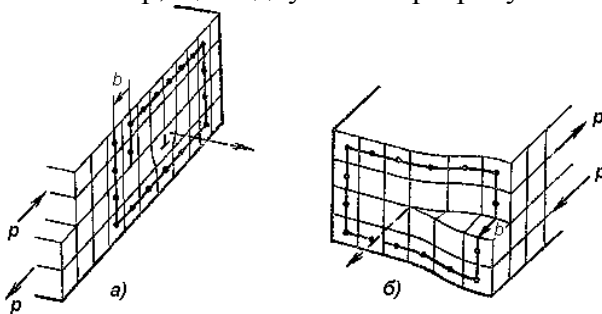


Рисунок 4.23 – Схема утворення дислокацій у кристалі при докладанні зовнішньої сили P : а – лінійної (крайової); б – гвинтової (спіральної). b – вектор Бюргера, що відображає як абсолютну величину зсуву, так і його напрям (права чи ліва гвинтова дислокація, позитивна чи негативна крайова дислокація)

Прийнято вважати, що дислокації в кристалах, вирощуваних із розплаву, можуть виникати за рахунок декількох різних механізмів: 1) під дією термічних напружень; 2) під дією напружень, обумовлених флуктуаціями складу твердої фази; 3) через пересичення ґратки вакансіями; 4) під дією механічних напружень.

Термічні напруження. При вирощуванні кристалів за допомогою будь-якого зі звичайних методів і під час подальшого їх охолодження до кімнатної температури в кристалі, як правило, існують радіальні градієнти температури. Утворення дислокацій під дією термічних напружень відбувається після закінчення росту в процесі охоло-

джування кристала, і механізм охолодження виконує при цьому важливу роль.

Напруження, обумовлені градієнтом концентрацій.

Якщо в кристалі в процесі росту утворюються мікроскопічні області сегрегації домішки, тоді внаслідок відмінності періодів ґраток матеріалу в областях сегрегації і в решті об'єму кристала уздовж примежових поверхонь цих областей виникатимуть дислокації. Їх розташування внаслідок сегрегації домішок показано на рис. 4.24.

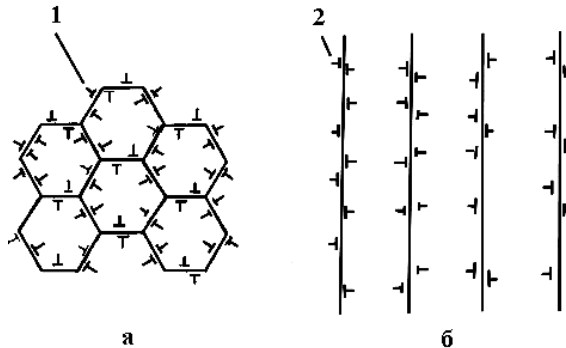


Рисунок 4.24 – Передбачувана картина розподілу в кристалі дислокації, що утворюється внаслідок сегрегації домішки при комірчастій структурі поверхні поділу кристал – розплав під час росту: а – розподіл дислокації у поперечному перерізі комірок; б – розподіл дислокацій у поздовжньому перерізі комірок. 1 – лінії дислокацій, паралельні осі стовпців; 2 – кінцеві точки кілець дислокацій, паралельних площині поперечного перерізу комірок

Пересичення вакансіями. Якщо концентрація вакансій у кристалі перевищує термодинамічно рівноважну величину, вакансії проявляють тенденцію до відпаду шляхом конденсації у більшості скупчень (комплексів). У тих випадках, коли надмірна вільна енергія, обумовлена наявністю дислокації, менша за надмірну вільну енергію скупчення вакансій, то ці скупчення перетворюватимуться на петлі дислокацій. Петля дислокації, що утворилася, під

дією свого лінійного натягнення може зростати або скорочуватися за допомогою переповзання. Вакансія, що конденсується на такій кільцевій дислокації, збільшує її радіус.

4.10. Дефекти у відливках і заходи боротьби з ними

Дефектами, що найчастіше зустрічаються у відцентрових виливках, отримуваних у металевих формах, є: 1) розшарування, або незлитини; 2) утворення газової пористості («віспин») по зовнішній поверхні; 3) газові й усадкові раковини в тілі вилівка; 4) тріщини; 5) невідповідність внутрішнього діаметра вилівка заданим розмірам.

Розшарування, або незлитини, є результатом високої швидкості кристалізації зовнішньої поверхні вилівка порівняно зі швидкістю нарощування шару рідкого металу або перериванням струменя рідкого металу під час заливання. Цей вид браку є характерним для всіх видів сплавів, причому чим вища температура кристалізації сплаву, тим більша можливість для його утворення. При виливанні бронзових втулок із стінками завтовшки 30 мм розшарування сягає глибини 10–12 мм. При обробці деталей цей дефект виявляється у вигляді роздільних шарів. Для попередження утворення розшарування необхідно, щоб швидкість кристалізації була меншою від швидкості нарощування шару рідкого металу по поверхні форми. Швидкість нарощування шару рідкого металу залежить від швидкості заливання, що залежить від металостатичного напору в заливальній лійці і температури заливання сплаву. Для усунення шаруватості необхідно застосовувати всі чинники, що впливають на уповільнення швидкості кристалізації поверхневого шару. До таких факторів відносять: підвищення температури металу, що заливається; підвищення температури форми; підвищення швидкості заливання; застосування фарбування або присипання форми.

Утворення «віспин» по зовнішній поверхні. Газова пористість по зовнішній поверхні так само, як і шаруватість, пов'язана зі специфікою відцентрового лиття. Поява її по зовнішній поверхні відбувається при заливанні рідкого металу в холодні форми. Засоби боротьби з газовою пористістю по зовнішній поверхні ті самі, що і при усуненні шаруватості. При виливанні деталей зі сплавів на алюмінієвій основі типу силуміну для отримання якісної зовнішньої поверхні температура форми повинна бути 200–250°, швидкість лиття – не нижче 1,1 кг/с, температура сплаву на 60–70° вища за температуру ліквідусу.

Газові й усадкові раковини в тілі виливка. Поява усадкових і газових раковин у тілі виливка викликана двосторонньою кристалізацією виливка. Ці дефекти з'являються в деталях, які відливаються зі сплавів, у яких питома вага первинно виділеної фази менша від рідини, що залишається; до таких сплавів відносять заевтектичний силумін і бабіт (марки Б16), а також сплави, що кристалізуються з розширенням, до яких належить чавун. Єдиним засобом боротьби з такими дефектами є створення умов кристалізації, спрямованої від зовнішньої поверхні до внутрішньої, що може бути досягнуто шляхом інтенсивного охолодження виливниці, застосуванням низьких температур заливки і малої швидкості лиття, особливо до кінця заливання.

Тріщини у виливках. Поява тріщин у відцентрових виливках пояснюється двома причинами: утрудненою усадкою деталі внаслідок складності зовнішнього профілю виливка через наявність різного роду припливів або двосторонніх фланців; наявністю великих гравітаційних сил, викликаних застосуванням великих швидкостей обертання форми. У першому випадку виникають поперечні тріщини у виливку, і щоб уникнути їх появи, необхідно змінювати профіль виливка, який забезпечував би полегшену усадку, або застосовувати піщані стержні в окремих місцях форми.

У другому випадку виникають поздовжні тріщини, що належать до категорії «гарячих» тріщин і з'являються у момент затвердіння виливка, коли міцність затверділого шару мала, а напруження у твердій частині виливка перевершують її міцність. Щоб уникнути утворення тріщин, необхідно регулювати швидкість обертання форми в процесі заливки: у початковий період лиття застосовувати малі швидкості і збільшувати їх у міру утворення твердої кірки.

Невідповідність виливка заданим розмірам по внутрішній поверхні. Цей вид браку викликаний двома причинами: недостатнім об'ємом рідкого металу і недостатньою швидкістю обертання форми, що викликає явище розбризкування («дощування») металу в виливниці. Явище «дощування» виникає у результаті малої швидкості обертання форми. Для запобігання «дощуванню» необхідно збільшити швидкість обертання форми, зменшити швидкість заливки і збільшити швидкість охолодження форми.

4.11. Ліквация і розмір зерна під час затвердіння зливоків

Ліквация (від латинського *liquatio* – розрідження, плавлення) – неоднорідність сплаву за хімічним складом, структурою і неметалічними включеннями, що утворюються при кристалізації зливка, безперервно-ливої заготовки і виливка. Ліквация виникає в результаті того, що сплави, на відміну від чистих металів, кристалізуються не при одній температурі, а в інтервалі температур. При цьому склад кристалів, що утворилися, на початку затвердіння може істотно відрізнятись від складу останніх порцій розчину, що кристалізується. Чим ширший температурний інтервал кристалізації сплаву, тим більшого розвитку набуває ліквация, причому найбільшу здатність до неї проявляють ті компоненти сплаву, які найсильніше впливають на ширину інтервалу. Залежно від місця роз-

ташування, протяжності й об'єму у виливку розрізняють мікро-, макро- і місцеву ліквацію. До першої відносять дендритну (або внутрішньокристалічну), до другої – зональну (пряму і зворотну) та карбідну, до третьої – позаосьову, осьову, V-подібну і плямисту ліквації.

4.11.1. Позаосьова ліквація

Позаосьова (шнурова) ліквація – місцева ліквація в зливках, що утворюється у вертикальних або близьких до вертикальних ділянках перехідної області. Виникнення позаосьової ліквації найчастіше пов'язане зі сповзанням частини об'єму перехідної (двофазної) області під дією гравітаційних сил. При цьому утворюються надриви і гарячі тріщини, що заповнюються розплавом. Після затвердіння ці ділянки проявляються у вигляді шнурів на макрошліфах травлення. Рух рідкого металу уздовж фронту кристалізації посилює ефект руйнування твердого дендритного каркаса двофазної зони і сприяє розвитку позаосьової ліквації.

4.11.2. Дендритна ліквація

Найвідоміший тип внутрішньокристалічної ліквації – ліквація між дендритами – полягає у тому, що вісь дендриту має склад, відмінний від складу його зовнішніх областей. **Дендритна (внутрішньокристалічна) ліквація** – ліквація усередині одного дендриту (кристаліту, зерна), визначається інтервалом і швидкістю кристалізації і є наслідком нерівномірності кристалізації в умовах обмеженої дифузії. Важлива закономірність впливу швидкості кристалізації на дендритну ліквацію – зменшення об'ємів неоднорідності складу. Дендритна ліквація може бути усунена і суттєво ослаблена відпалом із гомогенізацією або високотемпературним тривалим нагріванням злиwkів під гаряче плющення або кування.

Внутрішньозеренна ліквіація. Існування поблизу меж зерна областей, збагачених домішкою так само, як і існування дендритної ліквіації, відоме досить давно. Також добре відомо, що ступінь ліквіації залежить від характеру утворення меж. Для аналізу цього положення розглянемо два випадки: коли зображена межа розташована паралельно напрямку теплового потоку і коли межа утворюється при рівновісному рості зерен (рис. 4.25).

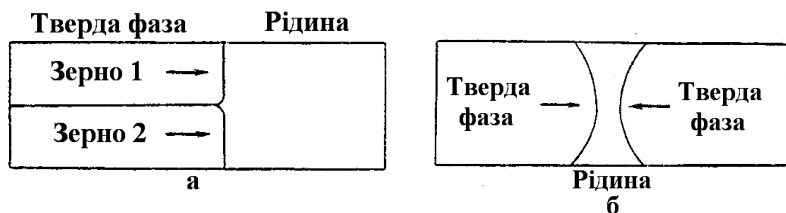


Рисунок 4.25 – Утворення межі зерен: а – паралельно напрямку росту; б – при рості рівновісних зерен

У випадку (рис. 4.25 а) скупчення домішки на межі залежить від орієнтування двох зерен щодо межі. Якщо обидва зерна орієнтовані так, що домішка, яка накопичується у фронті кристалізації, відводиться у напрямку до межі між зернами, то концентрація домішки на цій межі може бути дуже високою. Проте, як правило, при кристалізації виливків, або зливків, внутрішньозеренна ліквіація спостерігається у разі утворення рівновісних зерен (рис. 4.25 б), де область, прилегла до меж зерен, кристалізується останньою. Перед рухомою межею поділу між твердою і рідкою фазами є область рідини, збагаченої домішкою. Ця збагачена домішкою рідина врешті-решт кристалізується, утворюючи тверду фазу, збагачену домішкою. Матеріал, що знаходиться поблизу меж зерен, має евтектичний або перитектичний склад.

4.11.3. Зональна ліквация

Зональна ліквация – ліквация в окремих частинах (зонах), переважно в горизонтальній площині зливка або вилівка. Розрізняють пряму (нормальну) зональну ліквацию, коли зовнішні шари збагачені компонентами сплаву, що первинно кристалізуються, і зворотну ліквацию з протилежним напрямом зміни складу. Типовий приклад прямої ліквации – підвищений вміст S, P і C у центральній зоні сталевих зливок. Зворотна ліквация виявляється, наприклад, у виливках з олов'яної бронзи, у безперервно-литих заготовках з алюмінієвих сплавів, у яких «ліквують» легуючі компоненти Cu, Zn, Mg.

Нормальна (пряма) ліквация. У разі розвитку нормальної ліквации центр зливка має вищий вміст домішки, ніж його зовнішня частина. Утворення вищої концентрації домішки в центрі зливка відбувається в результаті того, що домішка виштовхується рухомим фронтом кристалізації і накопичується в зоні, що твердне останньою. Спостережуваний у затверділому зливку розподіл домішки залежить від багатьох факторів і, зокрема, від кристалічної структури зливка.

Зворотна ліквация. Зміна об'єму при кристалізації може мати важливі практичні наслідки. Одним із цих наслідків є розвиток ліквацийних явищ, відомих як зворотна ліквация; при цьому концентрація домішки у поверхневих зонах зливка опиняється вище, ніж у центральній. Цей тип ліквации може виявлятися в одній або відразу двох формах: у першому випадку розподіл домішки є протилежним спостережуваному при нормальній ліквации; у другому випадку цей зворотний розподіл домішки супроводжується появою виділень на поверхні вилівка. Зворотна ліквация спостерігається лише в сплавах, здатних до усадки, і при збільшенні швидкості кристалізації ліквацийні явища виявляються більшою мірою. Частіше за все ліквация цього типу спо-

стерігається при стовпчастому рості кристалів у сплавах із широким температурним інтервалом кристалізації, тобто великою відстанню між лініями ліквідус і солідус і за наявності в рідині розчиненого газу. При усадці під час кристалізації рідина, збагачена домішкою, спрямовується у напрямку до основ дендритів А на фронті кристалізації (області А показані на рис. 4.26) і заповнює будь-які наявні порожнини.

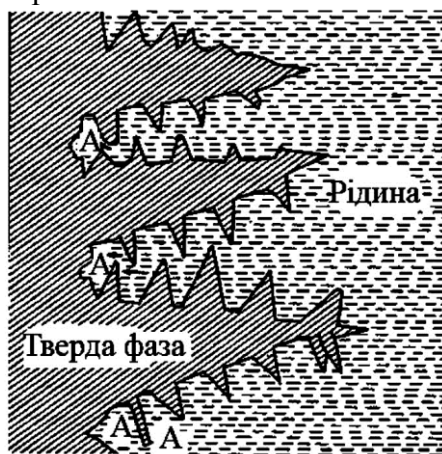


Рисунок 4.26 – Схема, що ілюструє утворення зворотної ліквідації

Стовпчастий ріст кристалів забезпечує найсильніший розвиток ліквідації цього типу, оскільки довгі міждендритні канали, що утворюються в процесі росту, сприяють проникненню рідини, збагаченої домішками, до зовнішніх шарів виливка. Особливості сплавів, здатних до зворотної ліквідації: по-перше, сплави повинні мати усадку при кристалізації (у металах, що розширюються при затвердінні, зворотна ліквідація не спостерігається); по-друге, коефіцієнт поділу домішки у сплаві повинен бути малий, що означає, що цей сплав здатний до утворення нормальної ліквідації. Зворотною ліквідацією можна керувати, викликаючи утворення дрібної рівновісної структури, що перешкоджає потоку рідини у зворотному напрямі, але ліквідувати її повністю неможливо.

Ліквация за питомою вагою. Якщо рідка або тверда фаза розділяються унаслідок відмінності в густині, то це називається ліквациєю за питомою вагою. Сплави системи сурма-свинець із великим вмістом сурми є хорошим прикладом сплавів, здатних до ліквации цього типу. Первинні кристали сурми, що утворюються, підіймаються на поверхню розплаву, оскільки вони значно легші, ніж рідина, що залишилась. Оскільки змінити густину фаз не можна, то призупинити розвиток ліквации можна лише збільшенням швидкості кристалізації всього виливка для того, щоб складові не встигли спливати або опуститися в нижню частину виливка.

Шарувата ліквация. Однією з форм ліквации, що найчастіше трапляється при кристалізації, є зміна складу сплаву в шарах, паралельних фронту кристалізації. Зміни в складі при виникненні шаруватої ліквации можуть бути пов'язані зі зміною умов росту, механічними порушеннями або структурними змінами на фронті кристалізації.

Карбідна ліквация – неоднорідний розподіл частинок карбідів за об'ємом сталевого зливка, виливка або напівфабрикату, які утворилися при кристалізації заевтектоїдних вуглецевих і легованих сталей (наприклад, швидкорізальної), а також сталей і чавунів евтектичного класу. Ліквация є дуже небажаним явищем, що несприятливо впливає на механічні й фізичні властивості металів. Змінюючи умови кристалізації, можна звести ліквацию до мінімуму.

РОЗДІЛ 5 ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МЕТАЛАХ

5.1. Стійкість вихідного стану

Рушійна сила перетворення визначається термодинамічними параметрами відповідних фаз, що сильно залежать від впливу малих відхилень стану системи (флуктуацій) від вихідного стану. **Флуктуації** (від лат. *fluctuatio* – коливання) – випадкові відхилення від середнього значення фізичних величин, що характеризують систему з великого числа частинок. Спричиняються вони тепловим рухом частинок. Вихідний стан є нестійким, якщо будь-які нескінченно малі флуктуації знижують вільну енергію системи. Такі системи називаються нестабільними, і перетворення в них відбуваються з кінцевою малою швидкістю.

Дж. Гіббсом було введено два типи флуктуацій:

- **флуктуації I типу**, що становлять досить великі перегрупування атомів у дуже невеликих об'ємах;
- **флуктуації II типу**, що становлять дуже невеликі перегрупування, що охоплюють дуже великі об'єми.

Велика частина фазових перетворень починається з утворення фізично помітних центрів (процес зародження), після чого області, що зазнали перетворення, ростуть в оточуюче їх середовище. Відповідні реакції будуть гетерогенними в тому значенні, якщо в системі існують макроскопічні поверхні.

Класичною теорією зародкоутворення, як правило, розглядаються флуктуації I типу. Будь-яка система в достатньо малих об'ємах вважається стійкою щодо таких флуктуацій. Утворення зародків нової фази може відбуватися в областях кристалів, що не містять дефектів, у результаті виникнення сприятливих флуктуацій – гомогенне зародження.

Деякі системи можуть бути нестійкими у твердому стані. Ця нестійкість пов'язана із флуктуаціями II типу, які можливі лише в тому разі, якщо в системі може існувати безперервний ряд станів, проміжних між вихідним і кінцевим станами. Коли система нестійка до флуктуацій II типу, відбувається перетворення одночасно по всьому об'єму. Отже, така реакція є гомогенною. Необхідні для такого переходу умови можуть виконуватись у разі деяких переходів порядок – безлад у сплавах або у разі процесів виділення, коли пересичений твердий розчин розпадається на дві фази, що мають однакову структуру, але різні склади і періоди ґраток. При переходах між твердими фазами з різною структурою, як правило, неможливо уникнути утворення зародків, оскільки ці структури, через їх відмінність, не можуть безперервно переходити одна в іншу, й, отже, межа не може бути дифузною. У системі, що не перебуває у рівноважному стані, може одночасно відбуватися безліч конкуруючих фазових перетворень, що є мимовільними процесами. Спостережувані зміни залежатимуть від відмінностей у швидкостях цих процесів.

5.2. Процеси зародження

5.2.1. Міжфазні межі

Міжфазні межі, що утворюються у твердому тілі, можна розділити на три основні типи: когерентні, напівкогерентні й некогерентні (рис. 5.1) (з латинського *coheretia* – зв'язок).

У **когерентних меж** стикаються площини поверхні розподілу, які є загальною для ґраток обох кристалів (наприклад, двійникові межі). **Напівкогерентні межі** – ґратки дотичних кристалів, пружно деформовані таким чином, що на деяких межах спостерігається когерентність, а на інших ділянках накопичується невідповідність, яка періодично усувається за рахунок виникнення розривів (на-

приклад, малокутова межа). **Некогерентні межі** утворюються між двома кристалами, якщо перехідна зона має малу товщину і дуже розупорядкована (наприклад, великокутова межа).

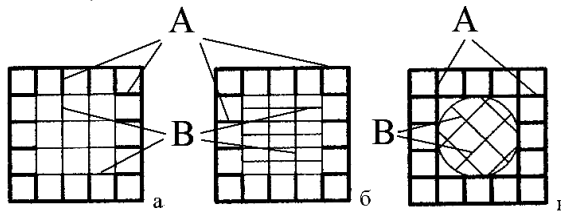


Рисунок 5.1 – Типи міжфазних меж: а – когерентні; б – напівкогерентні; в – некогерентні (жирні лінії – фаза А; тонкі – фаза В)

Точки кристалічних ґраток, які збігаються для різних фаз, називаються **еквівалентними точками ґраток**. При перетвореннях, для проходження яких потрібне перенесення атома на відстані, що набагато перевищують міжатомні і в яких атоми всіх компонентів мають порівнянні за величиною рухливості, не повинна спостерігатися зміна форми або кристалографічних особливостей, оскільки зв'язаність ґраток і пов'язана з нею пружна енергія можуть бути виключені шляхом міграції атомів.

5.2.2 Класична теорія зародження і гомогенне зародження нової фази

Теорія зародкоутворення була розвинена головним чином М. Фольмером, а також Р. Бекером і В. Дерінгом щодо перетворень пар \rightarrow рідина і пара \rightarrow тверде тіло. До реакцій у твердому стані її вперше застосував Р. Бекер. Розглянемо утворення невеликої області нової фази (β) усередині материнської фази (α) і припустимо, що ці дві фази мають однаковий склад. Коли обидві фази тверді, утворення β -області може призводити до виникнення у системі внутрішніх напружень. Ця енергія буде набагато більшою у разі

зародка, який пов'язаний із матрицею когерентно (когерентний зародок – зародок, відокремлений від матричної фази когерентною межею). Вона залежатиме також від форми β -області. Р. Бекер уперше розглянув реакції, що відбуваються у твердому стані. Зміна вільної енергії у цьому випадку записується у вигляді рівняння (5.1):

$$G = n(q_\beta - q_\alpha) + \eta \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot \sigma + n\Delta q_s, \quad (5.1)$$

де σ – середня поверхнева енергія на одиницю площі; $n\Delta q_s$ – сума пружних енергій; n – число атомів у зародку; $\eta \cdot n^{\frac{2}{3}}$ – площа поверхні зародка; η – геометричний фактор; q_α, q_β – вільна енергія на атом в об'ємі α - і β -фаз.

Перетворення (5.1) буде реалізоване, якщо $\Delta q' = q_\alpha - q_\beta - \Delta q_s > 0$, тобто позитивне. У цьому випадку крива залежності вільної енергії ΔG від числа атомів n при будь-якому механізмі зародження матиме форму, показану на рис. 5.2, тобто буде характеризуватися наявністю максимуму ΔG_c при деякому критичному розмірі зародка n_c .

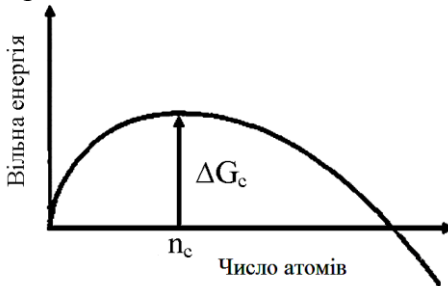


Рисунок 5.2 – Залежність вільної енергії від розміру зародка

У загальному випадку найсприятливіший шлях розвитку зародка повинен проходити через сідлоподібну точку гіперповерхні, що описує залежність ΔG від параметрів, що характеризують розмір, форму і тип зародка.

Когерентні зародки набувають пластинчастої форми. Некогерентні зародки мають набагато більшу поверхневу енергію (обумовлену поганим сполученням), але меншу пружну енергію. Ці зародки також матимуть пластинчасту або голчасту форму, якщо велика залишкова пружна енергія або якщо поверхнева енергія дуже анізотропна, але можуть набирати і форми рівновісних багатогранників, якщо при цьому досягається зменшення загальної поверхневої енергії. При досить малому розмірі зародка домінує вклад поверхневої енергії, проте у міру зростання значення цього вкладу зменшується. Таким чином, для всіх β -областей має місце характерна тенденція: найменші зародки когерентні з матрицею; зростаючи, вони стають некогерентними. Проміжним випадком є напівкогерентні зародки. У цьому випадку висока пружна енергія, характерна для когерентної структури, знижується завдяки вбудовуванню в поверхню поділу відповідного ряду дислокацій. Поверхнева ж вільна енергія, яка є головним чином енергією ряду дислокацій, відповідно підвищується. Напівкогерентна поверхня поділу може утворюватися тоді, коли зародки пластинчастої форми досягають такого розміру, що природна довжина якого-небудь вектора ґраток β -фази, що лежить у площині поверхні поділу, відрізнятиметься від довжини паралельного вектора в α -фазі приблизно на одну міжатомну відстань.

Сідлоподібну точку на поверхні вільної енергії можна знайти, прирівнявши до нуля коефіцієнти при всіх перших приватних похідних ΔG за змінними, що визначають тип, розмір і форму зародка. Якщо змінними, що характеризують тип і форму, які мінімізують ΔG_C , будуть η , σ , і Δg_3 , отримаємо

$$n_c = (2\eta\sigma / 3\Delta g')^3, \quad (5.2)$$

$$\Delta G_C = (1/3)\eta\sigma n_c^{2/3} = 4\eta^3\sigma^3 / 27(\Delta g')^2. \quad (5.3)$$

У класичній теорії припускається, що зародки ростуть або зменшуються за рахунок додавання або втрати окремих атомів, тому стабільний зародок утворюється лише в результаті серії сприятливих флуктуацій для швидкості зародкоутворення.

Швидкість утворення зародків можна записати в такому вигляді:

$$I_V = N_V \cdot \nu \exp\left(\frac{\Delta q m}{KT}\right) \exp\left(\frac{-G_C}{KT}\right), \quad (5.4)$$

де N_V – число атомів в одиниці об'єму; ν – характеристична частота; Δq – енергія активації міграції атомів.

Підстановка реальних значень параметрів у рівняння (5.4) для випадку твердих тіл дещо його спрощує й отримуємо рівняння (5.5):

$$I_V \approx 10^{30} \exp\left(\frac{-G_C}{KT}\right). \quad (5.5)$$

При безперервному охолодженні швидкість утворення зародків нової фази швидко зростає до максимального значення, а потім швидко зменшується. Такий характер зміни швидкості росту формує С-подібні криві (рис. 5.3).

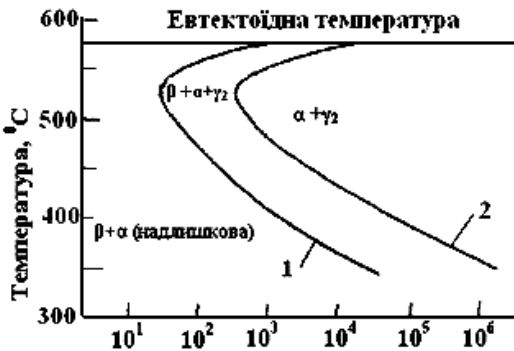
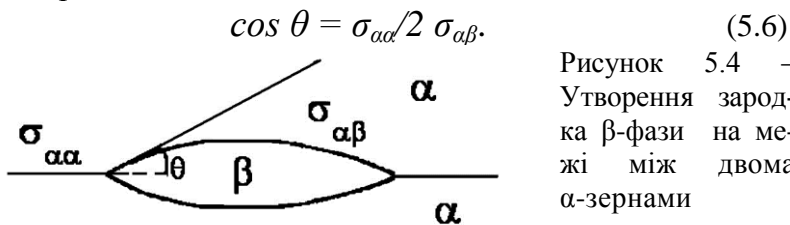


Рисунок 5.3 – Проста діаграма ізотермічного перетворення для евтектоїдного розпаду $\beta+\alpha+\gamma_2$ у сплаві Cu + 10,6 % Al + 1,0 % Ni: 1 – початок евтектоїдного перетворення; 2 – кінець евтектоїдного перетворення

5.2.3. Гетерогенне зародження

Утворення зародків у рідкій і газоподібній фазах часто каталізується твердими включеннями, які знижують поверхневу енергію, необхідну для створення зародка критичного розміру. Це явище називається гетерогенним зародженням і легко враховується в класичній теорії зародження введенням припущення про те, що вільна енергія частини існуючої поверхні, яка знищується при перетворенні, передається зародку. Аналогічне формальне розширення рамок класичної теорії може бути зроблене і для гетерогенного зародження у твердому стані, де зародки утворюються переважно на міжзеренних межах або дислокаціях. У цьому випадку можна припустити, що енергія утворення зародка знижується за рахунок поверхневої енергії міжзеренної межі або дефекту упаковки, або пружної енергії лінії дислокації.

При утворенні зародків на міжзеренних межах ефективність різних місць із погляду зниження енергії утворення зародка залежить в основному від відношення вільних поверхневих енергій міжзеренної межі й зародка $x = \sigma_{\alpha\alpha} / \sigma_{\alpha\beta}$. У цьому випадку зародок, що утворився на поверхні міжзеренної межі, матиме форму двоопуклої лінзи, обмеженої сферичними поверхнями (рис. 5.4), причому кут θ визначатиметься умовою статичної рівноваги сил поверхневого натягу уздовж лінії, на якій зустрічаються всі три поверхні:



Аналогічні міркування можуть бути застосовані до зародження на ребрі і вершині зерна. У першому з цих випадків

дків зародок буде фігурою, обмеженою трьома сферичними поверхнями (якщо $\sigma_{\alpha\beta}$ ізотропна), а в другому випадку його можна розглядати як сферичний тетраедр.

5.3. Процеси росту

Перебіг багатьох перетворень у твердому стані, які починаються з утворення зародків, залежить від переміщення атомів, необхідного для подальшого росту цих зародків. У перетвореннях цього роду нова фаза зростає за рахунок старої шляхом відносно повільної міграції міжфазної межі, швидкість якої сильно залежить від температури. Перетворення такого роду називається **кристалізацією** і завжди супроводжується зародженням і подальшим ростом на відміну від мартенситних перетворень, що спостерігаються лише у твердому стані.

У разі мартенситного перетворення межа повинна бути здатна переміщатися під дією відповідних напружень, навіть при дуже низьких температурах. Це переміщення не вимагає термічної активації, і така межа називається **ковзною**. Для **ковзних меж** швидкість росту визначається атомними процесами, що проходять у безпосередній близькості від поверхні поділу. Таке перетворення є процесом, контрольованим поверхнею поділу.

Для нековзних меж, які можуть переміщатися послідовно, набираючи різних проміжних конфігурацій, вимагається термічна активація. Для **нековзних меж** швидкість росту визначається швидкістю необхідного перерозподілу компонентів. У цьому випадку ріст є процесом, контрольованим дифузією. Протяжність дифузійного поля навколо частинки, що росте, збільшується зі збільшенням її розмірів. Таким чином, на ранніх стадіях росту зародка збільшення частинки контролюється процесами на поверхні поділу і дифузією, коли частинка стає більшою. На рис. 5.5 наведена схема співвідношень між різними типами фазових перетворень.

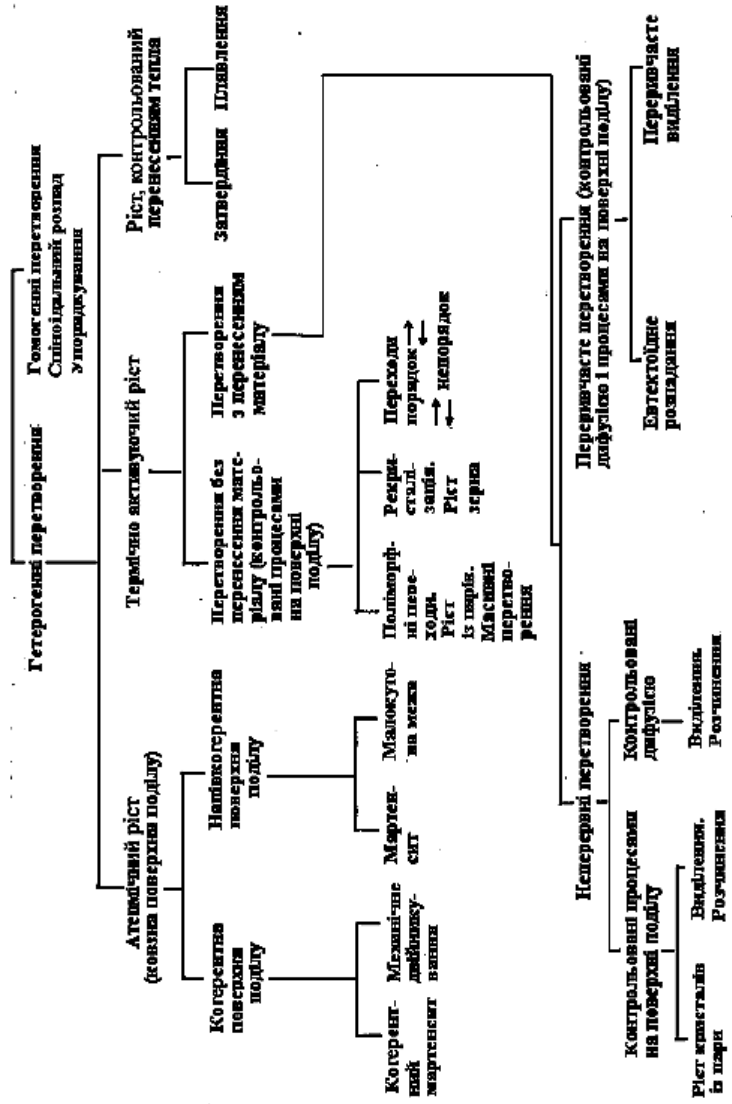


Рисунок 5.5 – Класифікація перетворення на підставі процесів росту [2]

5.4. Перетворення при сталому складі

Прості фазові перетворення, до яких належать поліморфні перетворення, впорядкування і мартенситні реакції, відбуваються без зміни складу.

5.4.1. Поліморфні перетворення

У деяких металів у твердому стані залежно від температури нагрівання, швидкості охолодження або зміни тиску в межах твердого стану змінюються форма і періоди кристалічних ґраток. Такі зміни називають **поліморфними перетвореннями**.

Вони відбуваються при сталій температурі і супроводжуються поглинанням або виділенням тепла. Будову кристалічних ґраток, що змінилася, при поліморфному перетворенні, яке відбулося при нижчій температурі, для більшості металів прийнято позначати літерою α , при вищій – літерою β , при подальшому підвищенні температури – γ і т. д.

Поліморфні перетворення супроводжуються зміною в твердому стані структури металів і сплавів, при цьому змінюються їх механічні, фізичні й хімічні властивості. Таке явище широко використовується в техніці, наприклад, при термічній обробці металів і сплавів. Так, при гартуванні сталевих або чавунних виробів у результаті швидкого охолодження відбувається поліморфне перетворення, при якому різко зростає твердість сплавів.

Поліморфні перетворення можна розділити на дві категорії зі зміною і без зміни координації атомів. Наприклад, поліморфне перетворення α -Ті з ГЦУ–структурою у β -Ті, що має ОЦК–структуру, супроводжується зміною координаційного числа з 12 до 8.

Поліморфні перетворення властиві й залізу. У рівноважному стані залізо має дві температури поліморфного перетворення: 911 і 1392 °С. Воно кристалізується при те-

мпературі 1539 °С (рис. 5.6) з утворенням кристалічної ко-
мірки об'ємно центрованого куба Fe_{α} . При температурі
1392 °С унаслідок вторинної кристалізації об'ємно центро-
вана гратка Fe_{α} переходить у гранецентровану Fe_{γ} , а при
911 °С – знову в об'ємно центровану гратку Fe_{α} . Критична
температура 768 °С пов'язана лише зі змінами в міжелект-
ронній взаємодії, внаслідок чого залізо під час охолоджен-
ня набуває магнітних властивостей. При температурах,
вищих за 768 °С, залізо немагнітне.

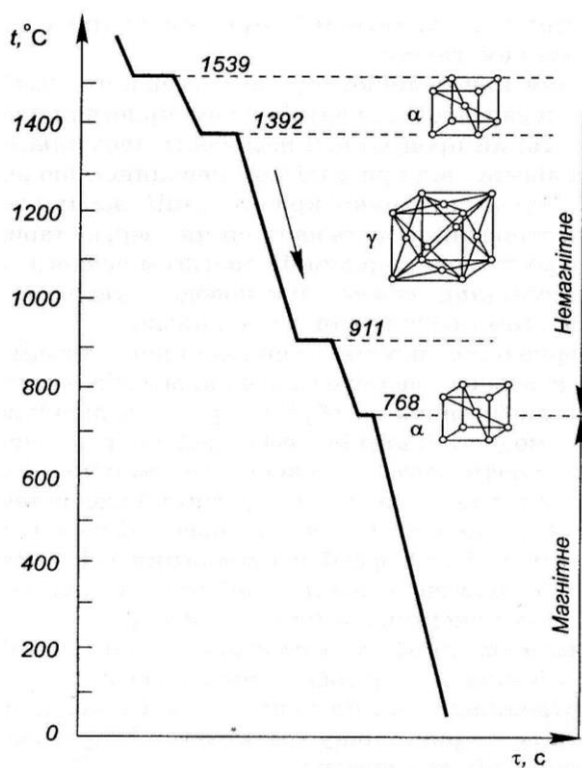


Рисунок 5.6 – Крива охолодження заліза: t – температура; τ – час охолодження

Завдяки тому, що залізо має поліморфні перетворення і має три алотропні модифікації, існуючі в різних температурних областях, типи кристалічних ґраток мають суттєво відмінні одна від одної здатності до розчинення вуглецю та інших компонентів сплавів, що виявилось можливим для одержання на його основі чавуну і різних сталей.

Поліморфні перетворення супроводжуються стрибкоподібною зміною властивостей металу і лежать в основі зміцнювальних і знеміцнювальних термообробок. Швидкість поліморфних перетворень значно менша, ніж швидкість кристалізації розплаву, і суттєво вища за швидкість тих перетворень у твердому стані, які супроводжуються змінами складу.

5.4.2. Масивні перетворення

У деяких твердих розчинах при охолодженні спостерігається дуже швидке перетворення з утворенням однофазної структури того самого складу, що й вихідна фаза. Перетворення цього типу мають ознаки, характерні швидше для перетворень, що відбуваються шляхом утворення зародків і їх росту, а не за мартенситним механізмом, як правило, називають **масивними перетвореннями**.

Масивні перетворення спостерігаються в певному інтервалі складів у сплавах міді з алюмінієм, цинком, галієм, германієм. Кристали нової фази зароджуються на межах зерен і принаймні в деяких випадках некогерентні з навколишньою матрицею.

Продуктом масивного перетворення, як правило, є пересичена низькотемпературна фаза на рівноважній діаграмі стану. Для проходження перетворення необхідне переміщення атомів на невелике число міжатомних відстаней, що термічно активується. З кінетичної точки зору масивне перетворення є якоюсь мірою проміжним між рівноважним розпадом і можливим мартенситним перетворенням. У чи-

стих металах воно є звичайним перетворенням, що відбувається за механізмом утворення зародків і їх росту.

5.4.3. Мартенситне перетворення

Мартенситом називають структурну складову, яка має високу твердість, що виникає у багатьох швидкоохолоджених сталях, а процес його утворення є прототипом цілого класу перетворень у твердому стані. Мартенситні перетворення виявлені як у чистих металах, так і в сплавах, але спостерігаються лише у твердому стані.

Можливість мартенситних перетворень визначається правильним розташуванням атомів у кристалах і можливістю переходу від одного розташування до іншого шляхом координованого переміщення атомів. Перетворення, як правило, захоплює окремі ділянки твердого тіла і відбувається з високою швидкістю, не залежною від температури. В той самий час ступінь перетворення в більшості випадків визначається тільки температурою і не збільшується з часом.

Розглянемо мартенситне перетворення в сталях. При перебудові ґраток атоми не обмінюються місцями, а лише зміщуються один щодо одного на відстані, що не перевищують міжатомних (рис. 5.7). Тому утворення α -заліза відбувається майже миттєво, але не у всьому обсязі аустеніту, а в невеликій частині кристала (пластині товщиною в декілька атомних шарів). Отже, мартенситне перетворення належить до бездифузійних процесів.

Утворюється так звана голка мартенситу (М), розміри якої визначаються величиною вихідного зерна аустеніту (А), оскільки перший кристал мартенситу (голка) має протяжність, що відповідає поперечнику зерна аустеніту. Кристали мартенситу в площині шліфа мають паралельний вигляд або це розташовані під кутом 60 і 120° пластини (рис. 5.8), що пояснюється утворенням мартенситу лише в певних кристалографічних площинах. У цих площинах крис-

тал мартенситу, що росте, й кристал вихідного аустеніту пов'язані (когерентні).

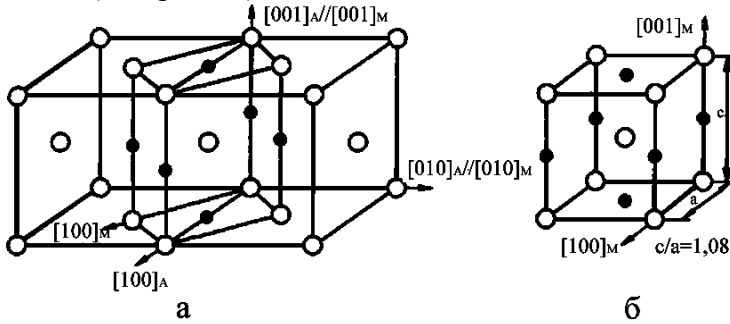


Рисунок 5.7 – Процес утворення (а) та елементарна кристалічна комірка (б) мартенситу: a , c – параметри комірки; \circ – атом заліза; \bullet – атом вуглецю

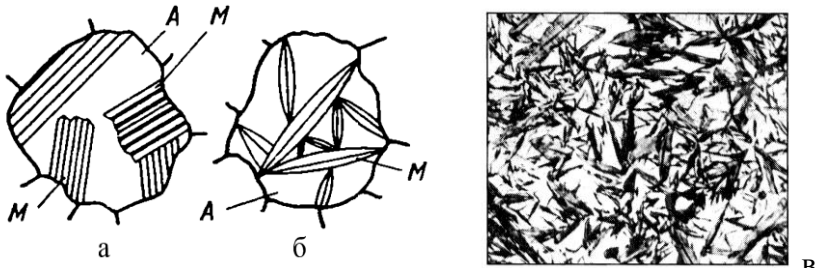


Рисунок 5.8 – Схема утворення пакетного (а) і пластинчастого (б) мартенситу; голчаста структура мартенситу (в), $\times 100$

Температура, при якій починається мартенситне перетворення, називається температурою початку мартенситного перетворення M_n , а температура, при якій закінчується мартенситне перетворення, – температурою кінця мартенситного перетворення M_k . Положення точок M_n і M_k визначається хімічним складом аустеніту і не залежить від швидкості охолодження. Чим більше в аустеніті вуглецю, тим нижче знаходяться точки M_n і M_k . Мартенситне перетворення має такі особливості: це бездифузійний процес; починається при певній температурі і не залежить від шви-

дкості охолодження; відбувається при безперервному охолодженні, супроводжується збільшенням об'єму і закінчується при певній температурі.

Мартенситоутворення має екзотермічний характер. Мартенсит має більший питомий об'єм, ніж аустеніт. Підлягаючи принципу Ле-Шательє, мартенситне перетворення випробовує гальмування в умовах всебічного стиснення (не супроводжується зрушенням), у той час як розтягання й пластична деформація прискорюють перетворення.

Особливостями мартенситного перетворення, що відрізняють його від звичайних фазових перетворень, які описуються законами кристалізації, є те, що кристал мартенситу, який утворився в сталі, у процесі подальшого перетворення не росте ні в довжину, ні по товщині (перетворення реалізується за рахунок утворення все нових і нових пластин (голок) мартенситу), і той факт, що воно завершується не при одній якійсь температурі, а в інтервалі температур (у процесі безперервного охолодження сталі).

Відповідно до теорії Курдюмова мартенситне перетворення розглядається як фазове перетворення в однокомпонентній системі, коли вихідна й мартенситна фази є кристалічними модифікаціями твердого розчину. Процес мартенситоутворення повинен складатися зі мимовільного утворення зародків нової фази й подальшого їх росту.

У теорії Гуляєва робиться спроба об'єднати «кристалізаційну» і «зсувну» теорії: ріст мартенситного кристала відбувається в товщину з обох боків від зародкової площини зрушення, а ізотермічне утворення мартенситу пояснюється релаксаційними процесами, що викликають малу пластичну деформацію, тому й невелике перетворення мартенситної фази в процесі ізотермічної витримки.

5.5. Виділення з пересиченого твердого розчину

Стан пересичення твердого розчину виникає після охолодження сплавів від високих температур, оскільки, як

правило, з підвищенням температури розчинність домішок (або легуючих елементів, що спеціально вводяться) збільшується. Є велике число сплавів, для яких старіння проводиться як спеціальна операція термічної обробки і забезпечує отримання комплексу важливих механічних або фізичних властивостей. Старіння, або «дисперсійне твердіння», – основний спосіб зміцнювальної термічної обробки сплавів на основі Fe, Al, Mg, Cu, Ni. Крім високої міцності, старіючі сплави можуть набувати й інших цінних властивостей, наприклад високу коерцитивну силу. При достатньо великому ступені пересичення твердий розчин виявляється повністю нестабільним, і його розшарування відбувається у всій масі матеріалу з утворенням спочатку неоднорідного твердого розчину з безперервно змінним складом, а потім періодично розташованих частинок із чіткими межами поділу.

Розрізняють два основні механізми розпаду пересиченого твердого розчину:

- безперервний, який відбувається шляхом утворення і росту окремих зародків – частинок фази, що містить надмірний компонент твердого розчину,

- переривчастий (або комірчастий), при якому виникають і ростуть комірочки або колонії, що складаються, як правило, з рівноважних фаз – нової фази, збагаченої надлишковим компонентом, і збідненого (рівноважного) твердого розчину.

У першому випадку частинки утворюються по всьому об'єму і їх ріст супроводжується поступовим і безперервним збідненням матричного твердого розчину. У другому випадку відбувається рух межі поділу колонія – не перетворена область твердого розчину. Колонії мають, як правило, пластинчасту будову, зароджуються на межі зерна, і їх рухомий фронт є рухомою висококутовою межею із зерном вихідного твердого розчину.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ДІЙ НА ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ВІДЛИВОК

Для підвищення ефективності ливарного виробництва велике значення має розроблення нових методів дії на рідкий і затверділий метал з метою підвищення їх якості, зниження трудомісткості робіт, тривалості процесу від початку формування до витягання відливки. Подальший розвиток спеціальних способів лиття базується на використанні теплосилових дій, тиску, електромагнітних полів, вібрації, ультразвуку та ін.

6.1. Основні процеси при формоутворенні відливок

При формуванні відливок відбуваються такі процеси:

1. Переміщення та перемішування металу в каналах ливникових систем.
2. Розвиток турбулентного і конвективного руху металу у формі.
3. Контактне і неконтактне тепловідведення.
4. Переохолодження розплаву.
5. Зародження і ріст кристалів.
6. Дифузія домішок.
7. Формування фаз і неметалічних включень під час охолодження.
8. Усадка.

Для досягнення мети – підвищення ефективності виробництва – необхідно враховувати таке:

- інтенсивність турбулентного перемішування металу у формі регулюють зміною схеми підведення металу;
- кавітаційні явища в перемішуваному металі в порожнині форми або литниковій системі не виникають при збільшенні зовнішнього тиску на розплав;

- підвищення інтенсивності теплообміну рідкого металу з формою, попередження зриву примежового шару сприяє накладенню позитивного тиску, зниження інтенсивності – негативне, посилення теплообміну і зменшення товщини примежового шару сприяє вакуумуванню форми;

- накладення вібрації на потік рідкого або тверднучого металу призводить до появи в примежового шарі вторинних течій, що інтенсифікують процес тепломасоперенесення;

- посиленню інтенсивності конвективного теплообміну й зміні параметрів конвекції сприяють накладення вібрації і організація диференційованого тепловідведення;

- швидкість кристалізації змінюється при зміні температурного градієнта на межі затвердіння завдяки вібрації і перемішуванню розплаву;

- інтенсивність процесу перерозподілу домішок при кристалізації сплавів можна регулювати, впливаючи на товщину дифузійного примежового шару;

- форми, розташування дендритів у структурі залежать від товщини дифузійного примежового шару, напрямку тепловідведення і конвективного потоку з урахуванням гравітації;

- зміна швидкості руху розплаву уздовж межі затвердіння впливає на швидкість кристалізації;

- підвищенню щільності виливка, рідкоплинності, тріщиностійкості, зниженню усадкової крихкості й зменшенню прибуткової частини сприяє накладення вібрації і ультразвуку;

- дисперсністю кристалічної структури можна управляти, змінюючи частоту й амплітуду коливань;

- отриманню великого кавітаційного тиску для подрібнення кристалів і створення центрів кристалізації

сприяють дегазація і рафінування сплавів, зменшення інтервалу кристалізації сплаву;

- накладення електромагнітних полів на рідкий і тверднучий метал приводить до збільшення швидкостей зародження і росту центрів, коефіцієнта дифузії домішок, зміни кристалічної структури, отримання концентрованої усадкової раковини;

- накладення тиску інтенсифікує теплообмін, підвищує швидкість кристалізації, покращує умови живлення виливків, знижує здатність до тріщиноутворення;

- якісні виливки великих габаритів можуть бути одержані організацією внутрішнього тепловідведення і застосування дифузійного затвердіння.

Усі методи зовнішніх дій можна розділити на групи:

- уведення в розплав тиску і пружних коливань (низькочастотні й високочастотні ультразвукові вібрації);

- механічне перемішування розплаву електромагнітними силами, продування інертними газами, газоімпульсною обробкою; продуванням інертними газами і спеціальними механічними мішалками;

- уведення концентрованих джерел енергії в розплав (вибухи, електроімпульси).

6.2. Вплив зовнішніх дій на гідродинамічні процеси лиття

6.2.1. Вибір раціонального підведення металу до форми з урахуванням турбулентності потоків

Під час розроблення схем підведення металу до виливка необхідно враховувати турбулентність потоку рідкого металу, утворення вихрів і примежового шару на поверхнях форми, кавітаційні явища. Переміщення металу по ливниковій системі і порожнині форми впливають на здатність до утворення усадкових порожнин і формування тріщин у виливку. Особливо необхідно враховувати зазначені

фактори під час розроблення схем підведення металу для великих виливків. Є декілька схем підведення металу в порожнину форми, де виявляється різний ступінь турбулентності потоку металу. При литті заготовок з великими габаритними розмірами, як правило, застосовують сифонне підведення металу через канали, розміщені в нижній частині форми (рис. 6.1).

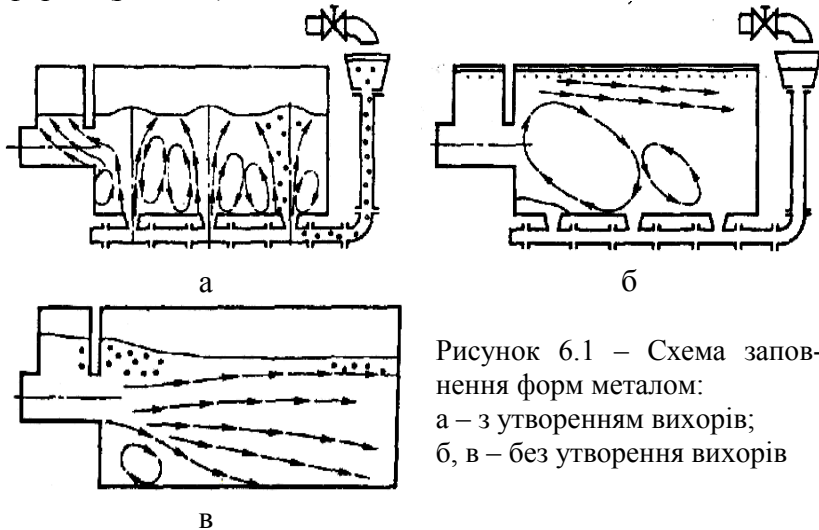


Рисунок 6.1 – Схема заповнення форм металом:
а – з утворенням вихорів;
б, в – без утворення вихорів

У середині вихорів виникають об'єми металу, куди переміщаються неметалічні включення, гази. У виливку спостерігаються усадкова крихкість, підвищена забрудненість. Для усунення цих дефектів ливникову систему потрібно проектувати з урахуванням можливості великомасштабних вихорів.

Вихорові потоки завжди виникають при різкій зміні перерізу каналів і відриві примежового шару (рис. 6.2).

Нова гідродинамічна теорія конструювання ливникових систем містить такі основні положення:

- для зниження турбулентності потоку застосовувати литникову систему, що забезпечує значне зниження вихідної лінійної швидкості металу з литникової системи у

форму (тобто використовувати литники і проведення великого перерізу);

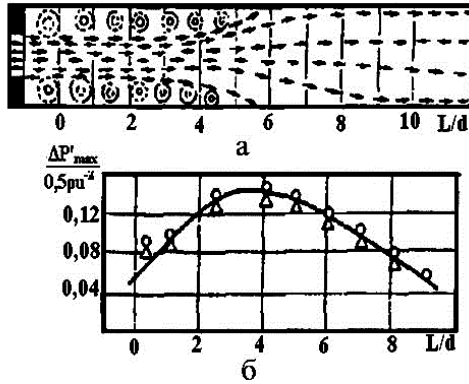


Рисунок 6.2 – Схема розподілу локальних вихорів:
 а – імпульс від’ємного тиску; б – при зміні розміру каналу;
 $\Delta p'_{\max}$ – максимальна різниця тиску на вході й виході каналу

- здатність до розвитку турбулентності залежить від закону розподілу швидкостей потоку рідкого металу на виході струменя із литникового каналу у форму;

- на закон розподілу впливає конфігурація вихідного перерізу литника; з гідродинамічної теорії поширення струменів і потоків випливає, що найменша вихідна швидкість і найменша турбулентність при однаковій масовій швидкості потоків у каналах однакового перерізу;

- оскільки розвиток великомасштабних вихорів спостерігається в місцях зриву примежового шару (виступи і заглиблення у виливках), то місця підведення металу у форму потрібно вибирати з умов попередження можливого зриву примежового шару або мінімального числа виступів і впадин по ходу поширення затопленого струменя;

- доцільність вибору сифонного, поверхневого, ступінчастого або верхнього підведення металу у форму визначається мінімальним розвитком турбулентності й великомасштабних вихорів.

Є установки, де спеціально створюються великомасштабні вихори для очищення металу від домішок і неметалічних включень, потрапляючи у вихор, включення дифундують до центра ядра, коагулюють і видаляються з розплаву.

6.2.2. Струмінний рух

Затоплений струмінь (струмінь металу, що витікає з ливника) поширюється в середовищі тієї самої щільності, але не контактує з поверхнею виливка. Його розвиток відбувається за законами вільної турбулентності. На виході з підвідного каналу межі струмені в металі розходяться під кутом $\varphi = 30\text{--}35^\circ$, залучаючи в рух навколишні об'єми металу (рис. 6.3).

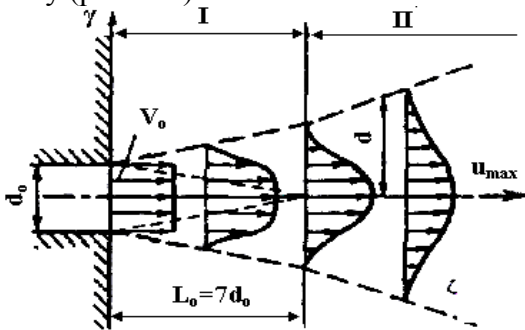


Рисунок 6.3 – Схема поширення затопленого струменя: I – основна ділянка затопленого струменя; II – зона турбулентного перемішування

Під час руху вихрового потоку маса металу Q , захопленого струменем:

$$Q = 8\pi\varepsilon x, \quad (6.1)$$

залежить від вихрової в'язкості у розплаві:

$$\varepsilon = 0,013d_0\nu_0, \quad (6.2)$$

де x – відстань від осі каналу; ν_0 – початкова осьова швидкість; d_0 – діаметр вхідного каналу (див. рис. 6.3).

За рівнянням (6.1) визначається відносна кількість розплаву, що приводиться в рух затопленим струменем.

Параметри струменя змінюються під впливом початкового профілю підвідного каналу. Вплив розподілу швидкостей при виході з каналів різної форми на середню швидкість витікання показаний на рис. 6.4.

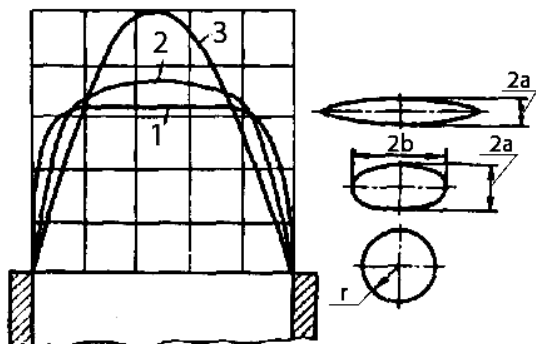


Рисунок 6.4 – Вплив форми перерізу каналу на швидкість витікання металу із стаканів

При отриманні більшості виливків затоплений струмінь поширюється в просторі, обмеженому стінками форми (рис. 6.5). У цьому випадку після зіткнення струменя, що розширяється, з поверхнею форми із зовнішнього боку струменя виникають замкнуті циркуляційні потоки металу.

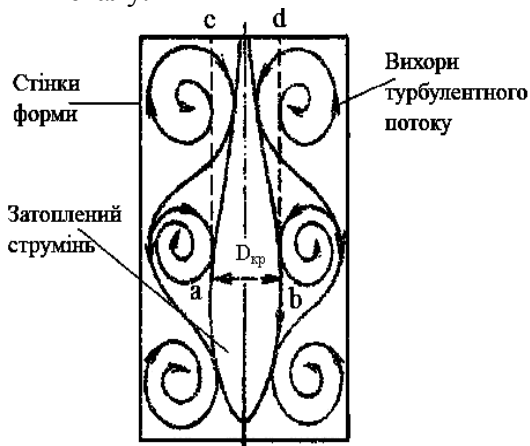


Рисунок 6.5 – Поширення затопленого струменя в обмеженому просторі: $D_{кр}$ – критичний переріз струменя; abcd – зона спливання газових пухирців

При витіканні металу з кільцевого литникового каналу по щілинних отворах (рис. 6.6) параметри витічного струменя u_{\max} , визначаються за формулою (6.3):

$$u_{\max} = \frac{0,152}{x} \sqrt{\frac{k}{0,0125} \left(\frac{1}{1-x_0} \right)}, \quad k = 4\pi x_c r_0 v_0^2, \quad x_0 = x/x_c, \quad (6.3)$$

де x – відстань від осі кільцевого каналу; r_0 – напівтовщина щілинного каналу; x_0 – відносна координата.

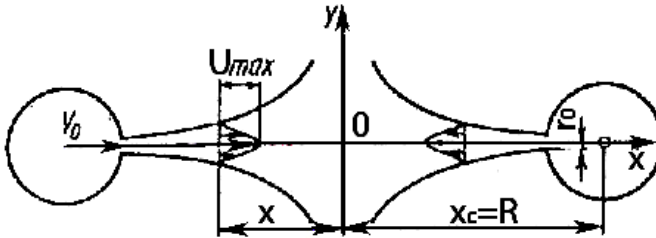


Рисунок 6.6 – Схема витікання струменів з кільцевого каналу з отворами

6.2.3. Кавітаційні потоки

При переміщенні сплавів із великою швидкістю і великим динамічним напором у потоці виникають порожнини, що призводять до появи в рідині пухирців газу або пари. **Кавітаційні явища** спостерігаються, як правило, у всіх пристроях, де потік зазнає місцевого звуження з подальшим розширенням. При переміщенні цього потоку з області зниженого в область підвищеного тиску відбувається закриття пухирців із підвищенням місцевого тиску з великим значенням в ударній хвилі. Ударна хвиля може руйнувати стінки каналу і первинні кристали (дендрити), що утворюються, на межі затвердіння виливків (рис. 6.7). Здатність до кавітації визначається безрозмірним критерієм – числом кавітації – згідно з рівнянням (6.4):

$$Q_k = \frac{P_o - P_n}{0,5 \rho v^2}, \quad (6.4)$$

де P_0 – статичний тиск у переміщуваному потоці; P_n – пружність насиченої пари відповідної рідини; v – швидкість потоку.

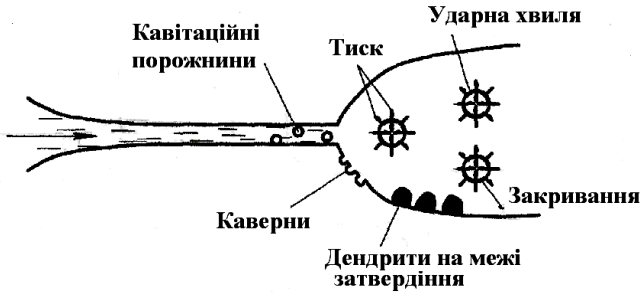


Рисунок 6.7 – Виникнення ударної хвилі

Кавітація виникає тоді, коли число кавітації $Q_k < 1$.

Визначення зміни радіуса кавітаційного пухирця і тривалості його закриття відбувається за залежністю (6.5):

$$r = \sqrt{\frac{2P_0}{3\rho\tau}} \quad \tau = 0,915r_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_0 - P_n}}. \quad (6.5)$$

На термодинамічні процеси кавітаційних явищ впливають фізичні властивості рідини, наявність у ній домішок твердих частинок і пухирців газу. Утворення кавітаційних порожнин може відбуватися за двома законами:

1) якщо рідина вільна від домішок, то виникнення каверн пов'язане з розвитком такого розширення, при якому каверна виникає внаслідок виділення пари самої рідини; як правило, це відбувається при негативному тиску, що вимірюється тисячами мегапаскалів; такий вид кавітації називають **паровою кавітацією**;

2) якщо в рідині міститься деяка кількість газу, найдрібніші пухирці якого мають радіус порядку 10^{-7} см, то процес утворення кавітаційних каверн полегшується, а розрідження, потрібне для цього, становить кілька сотих мегапаскалів. Дрібні пухирці утворюються в найдрібніших тріщинах на поверхнях посудини, що обмежує рідину, або

на поверхні зважених у рідині частинок. Такий вид кавітації називають **газовою кавітацією**.

Інтенсивність кавітації може регулюватися при зовнішньому накладенні ультразвукового або вібраційного параметра, які можуть руйнувати кавітаційні порожнини або збільшувати їх розміри. Тому оптимальними є порожнини розміром до 50 мкм.

6.2.4. Примежовий шар під час руху металу у формі

Інтенсивність передачі теплоти і масоперенесення до поверхні від рухомого розплаву залежить від товщини примежового шару. Під час руху рідини біля обтічної поверхні утворюються області розплаву, в яких температура, швидкість розплаву, концентрація домішок змінюються до їх значень у рухомому потоці (рис. 6.8).

Розрізняють три **види примежових шарів**: гідродинамічний із товщиною δ ; тепловий із товщиною δ_T ; дифузійний із товщиною δ_d .

Товщина шарів за однакових умов різна. У всіх випадках зниження товщини шарів призводить до інтенсифікації тепломасоперенесення, а їх збільшення – до зниження інтенсифікації цих процесів.

Таким чином, знаючи основні параметри, що впливають на розподіл примежового шару по периметру тверднучого вилівка, можна суттєво впливати на умови тепловідведення і кристалізацію сплавів.

Товщина ламінарних (δ_L) і турбулентних (δ_{TP}) примежових шарів визначається за формулами (6.6):

$$\delta_L = 5,83 \sqrt{\frac{\nu \cdot x}{v}}, \quad \delta_{TP} = 0,37 \left(\frac{\nu}{vx} \right)^{\frac{1}{5}} x, \quad (6.6)$$

де ν – частота; x – відстань від осі до вихідного перерізу каналу (стакана); v – швидкість потоку в даному місці поверхні.

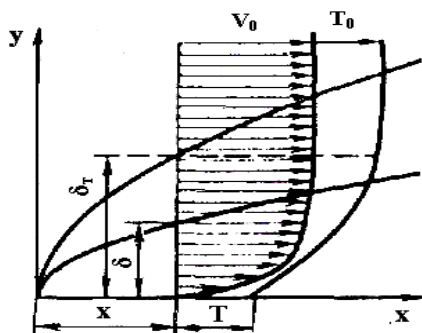


Рисунок 6.8 – Розвиток примежових шарів уздовж обтічної плоскої поверхні

Розподіл швидкостей у поперечному перерізі циліндрового металодроту на початковій ділянці показаний на рис. 6.9.

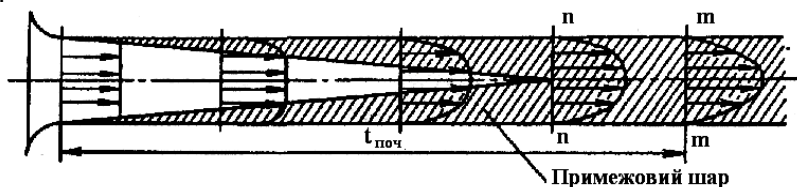


Рисунок 6.9 – Розподіл швидкостей на початковій ділянці металодроту

Дифузійний примежовий шар є дуже тонким шаром рідини, прилеглим до поверхні поділу, в якому відбувається різка зміна концентрації домішок у розплаві.

6.2.5. Відрив примежового шару і вплив зовнішніх дій на примежовий шар

Якщо потік рухається по осі з великою швидкістю, то динамічний натиск у ньому більший, ніж статичний. У пригальмованій стінкою частині потоку швидкість спадає, а статичний натиск збільшується. Тому розвиток примежового шару відбувається тільки в тому разі, якщо уздовж потоку статичний натиск значно менший за динамічний. Проте цей шар різко порушується при обтіканні зламу або

округленої поверхні, внаслідок чого поперечний переріз струменя збільшується. При цьому динамічний натиск (особливо в примежовому шарі) різко знижується, а статичний зростає. Якщо статичний натиск у цьому місці більший за динамічний, то відбувається відрив струменя (рис. 6.10).

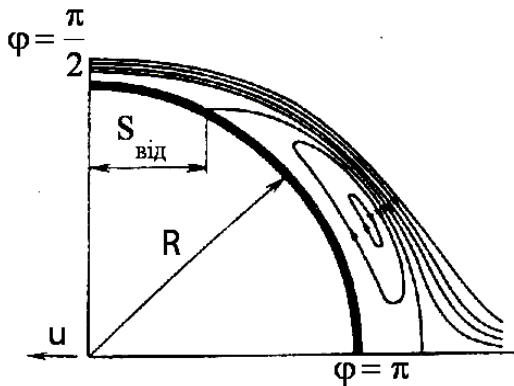


Рисунок 6.10 – Відрив примежового шару на заокругленій поверхні форми; $S_{\text{від}}$ – місце відриву примежового шару від криволінійної поверхні

Додатний статичний тиск у примежовому шарі викликає гальмування руху пристінних шарів рідини, їх зупинення і подальше переміщення цього потоку у зворотному напрямку. Тому в місцях переходу у виліт від тонкого перерізу до товстого відбувається відрив примежового шару, виникнення слабких зворотних циркуляційних потоків і різке зниження тепловідведення до стінки форми. Як правило, в цих місцях розвиваються дефекти усадкового походження.

Розподіл вихрових потоків у примежових шарах залежить від методу підведення металу до форми. Процес вихроутворення, як правило, починається в період заповнення форми металом і триває після її заповнення (рис. 6.11 а). Місця розташування їх визначаються геометричними параметрами виліт і місцем введення розплаву (рис. 6.11 б і в).

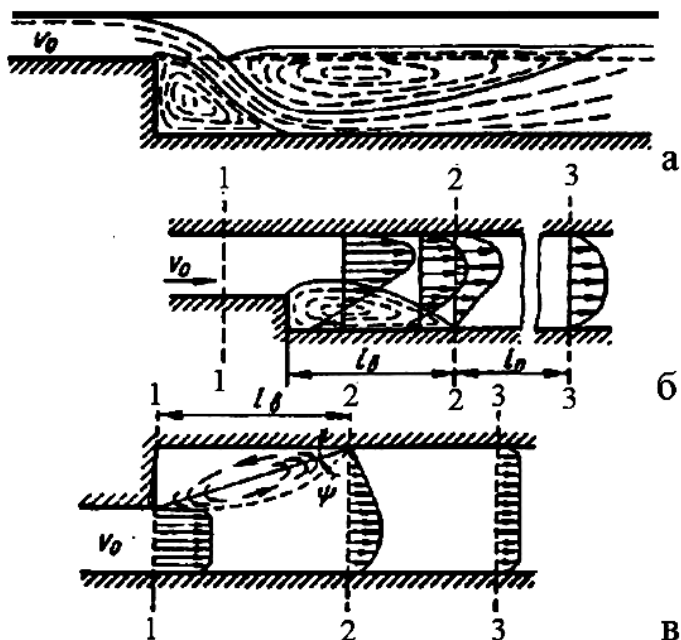


Рисунок 6.11 – Розподіл вихрових потоків. Области: 1-1 – рухи металу в підвідному каналі; 2-2 – закінчення поворотного руху металу; 3-3 – сталого руху металу у формі

При певних швидкостях обертання форми при відцентровому литті в місцях відриву утворюються вторинні потоки у вигляді ряду тороподібних вихорів (рис.6.12), що знижують інтенсивність тепловідведення від затверділого вилівка до форми.

6.3. Вплив зовнішніх дій під час кристалізації металів

6.3.1. Ріст кристалів

Механічні і спеціальні властивості виливків залежать від розвитку процесу ліквацийного розподілу ліквуючих домішок типу кристалічної структури, розміру дендриту і відстані між його гілками. Зменшенню розмірів первинних

кристалів сприяють зниження дендритної неоднорідності й підвищення швидкості кристалізації сплавів.

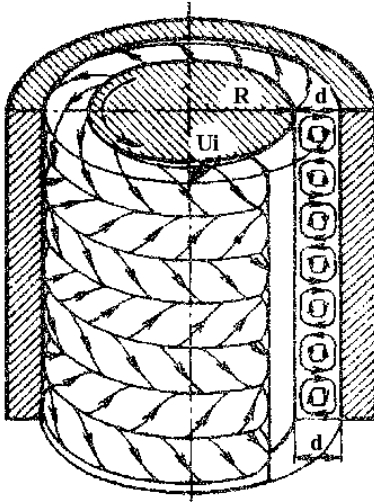


Рисунок 6.12 – Утворення тороподібних вихорів при від-центровому литті:

u_i – колова швидкість обертового металу;
 R – радіус поверхні обертового металу

Головними параметрами, що характеризують ріст кристалів, є величина переохолодження розплаву, температурний градієнт та інтенсивність дифузійного масоперенесення домішок на межі затвердіння сплавів.

Швидкість росту гілок кристала під час дендритної кристалізації визначається за формулою (6.7):

$$R = \frac{\lambda(\Delta T)^2}{4\rho\sigma T_{\text{лікв}}}, \quad (6.7)$$

де σ – міжфазна поверхнева енергія; ΔT – величина переохолодження: $\Delta T = \Delta T_T + \Delta T_C + \Delta T_r$ (рис. 6.13); ΔT_T – переохолодження термічне; ΔT_C – переохолодження концентраційне; ΔT_r – переохолодження, викликане кривизною вершини дендриту згідно із (6.8):

$$\Delta T_r = \frac{\sigma \cdot T_{\text{лікв}}}{r \cdot \rho \cdot q_{\text{кр}}}, \quad (6.8)$$

де r – радіус вершини дендриту; $q_{\text{кр}}$ – питома прихована теплота плавлення; $T_{\text{лікв}}$ – температура лінії ліквідуса.

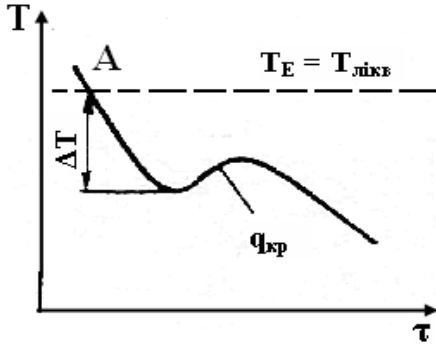


Рисунок 6.13 – Крива охолодження сплаву

Для аналізу впливу на процес кристалізації сплавів термічного переохолодження ΔT_T можна використовувати спрощену залежність (6.9):

$$\Delta T_T = \frac{dT}{dx} \delta_T, \quad (6.9)$$

у якій температурний градієнт перед межею затвердіння дорівнює $dT/dx = G$, а δ_T – товщина теплового примежового шару (рис. 6.14).

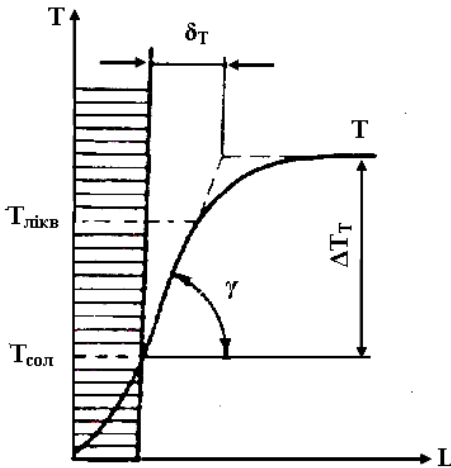


Рисунок 6.14 – Розподіл температурного примежового шару при затвердінні виливка

Температурний градієнт залежить від теплоти $q_{кр}$, швидкості R кристалізації сплаву і теплопровідності λ рідкого металу визначається за формулою (6.10):

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{(q_{кр} + q_{пер})\rho R}{\lambda}, \quad (6.10)$$

де $q_{пер}$ – теплота перегріву сталі.

Тепловміст перегрітих металів і теплота їх кристалізації подані в табл.6.1.

Таблиця 6.1 – Теплофізичні параметри металів і сплавів

Метал, сплав	Тепловміст при $T_{лікв}$, кДж/кг	Теплота, потрібна для перегріву матеріалу на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $q_{пер}$, кДж/(кг· $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Питома прихована теплота плавлення, $q_{кр}$, кДж/кг
Sn	544	23,0	60,5
Al	594	94,1	395,0
Cu	410	37,6	209,3
Сталь	753	50,1	272,0
СЧ 20	627	54,4	230,0
Zn	159	37,6	102,5

Якщо $q_{пер}$, $q_{кр}$ відводиться лише до поверхні форми через шар затверділого металу, то перед межею затвердіння встановлюється позитивний температурний градієнт (рис. 6.15 а), що забезпечує спрямоване тепловідведення і переважний ріст стовпчастих кристалів. Середній діаметр таких кристалів $d \approx \frac{1}{R(dT/dx)}$.

Тривалість затвердіння локального об'єму металу в міжкристалітному просторі $\tau = \frac{\Delta T}{GR}$.

Коли $q_{пер}$, $q_{кр}$ відводиться не лише стінкою, але й об'ємним охолодженням середовища, то в цьому випадку маємо негативний температурний градієнт на межі затвердіння (рис. 6.15 б), і створюються умови для глибокого переохолодження й прискореного різноспрямованого тепловідведення і росту рівновісних кристалів.

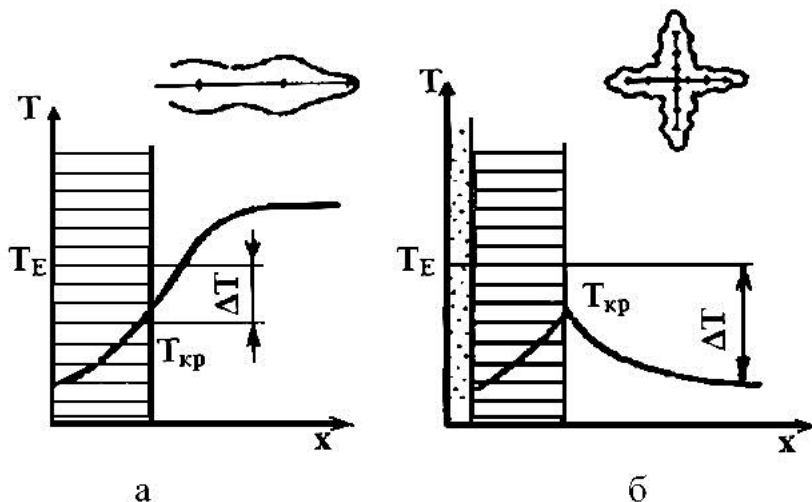


Рисунок 6.15 – Кристалічна структура сплаву при додатному і від'ємному температурних градієнтах

6.3.2. Вплив зовнішніх дій на процес кристалізації сплавів

Затвердіння сплавів у реальних нерівноважних умовах пов'язане зі складним впливом на перерозподіл домішок конвективного і вимушеного руху розплаву вздовж межі затвердіння з різною густиною лікватів і твердої фази, розвитком процесу усадки цієї фази і переміщенням лікватів у міждендритному просторі твердорідкої зони та інших явищ.

За механізмом дії ці процеси можна розділити на дві групи:

1-ша група – процеси, викликані гравітацією і зовнішніми діями, такими як природна і вимушена конвекції розплаву, осадження або спливання фаз, що виділяються, зміна температурного градієнта і швидкості кристалізації сплавів;

2-га група – процеси, не залежні від сили тяжіння: теплопровідність середовища, молекулярна дифузія домішок у затверділому розплаві до усадки сплаву.

Ці процеси суттєво впливають на тепло- і масообмін, а також морфологію кристалічної структури.

6.3.3. Морфологія кристалічної структури і різновиди дендритів

Під час формування дендритів спочатку ростуть первинні осі, а потім вторинні. Первинні осі утворюються на певній відстані одна від одної. При формуванні кристалічної структури можливі **три види стійкого росту дендритів**: повністю стовпчастий, стовпчастий і рівноважний, повністю рівноважний.

Стовпчастий ріст дендритів відбувається при низьких швидкостях R (низька теплопровідність тверднучого сплаву) і високих температурних градієнтах. При цьому частка рівноважних кристалів не перевищує 1 %.

Рівноважна та змішана кристалічні структури утворюються лише при високих температурних градієнтах.

Повністю рівноважний ріст дендритів відбувається за умови, що їх частка у затверділому розплаві більше 40 %.

Причина переходу від стовпчастої до рівноважної структури – глибоке переохолодження внутрішніх об'ємів затверділого розплаву, що призводить до гетерогенного утворення центрів кристалізації.

На форму і розташування дендритів впливають швидкість руху розплаву, товщина дифузійного примежового шару δ_c , швидкість кристалізації R .

Радіус дендриту (рис. 6.16) визначається за формулою (6.11):

$$r \cong \frac{2\lambda \Delta T}{\delta_D \mathcal{N} q_{kp}}, \quad (6.11)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності; γ – величина поверхневої енергії.

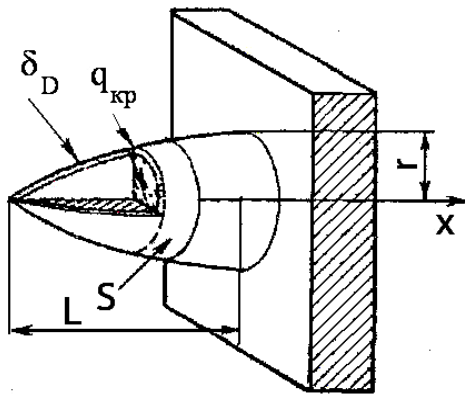


Рисунок 6.16 – Вершина дендриту при виділенні на його поверхні шару лікватів

Зі зменшенням швидкості конвекції, при якій змиваються ліквати, товщина δ_C збільшується, а швидкість зміни r зменшується. Наявність товстого лікваційного покриття кристала з усіх боків порушує спрямованість тепловідведення до форми і приводить до росту рівноважних дендритів. У процесі нерівномірного виділення лікватів на поверхні гілок дендриту особливо велике їх скупчення спостерігається біля його основи. Це приводить до стоншення нижки дендриту і до можливого її обламування.

Залежно від інтенсивності конвективних потоків розрізняють такі типи структур (рис. 6.17): стовпчасту при $R_{max} \perp v_{max}$ і рівноважну при R_{min}/v_{min} . Якщо напрям росту кристалів збігається з дією сили тяжіння R/g (наприклад, вертикальне затвердіння від верхнього холодильника), то структура металу (при певних переохолодженнях) завжди стовпчаста. Незвичайна кристалічна структура, що формується в умовах невагомості, тобто при $x = 0$ і $g = 0$. Мікροструктура складається з чистого ядра основного металу, оточеного шаром ліквуючих домішок. Припускається, що головними силами за відсутності гравітації є сили поверхневого натягу.

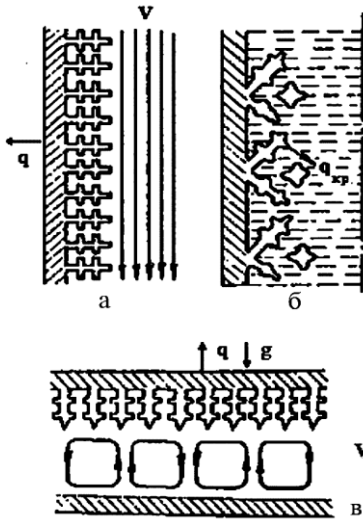


Рисунок 6.17 – Вплив швидкості v конвективних потоків, їх напрямку, напрямку тепловідведення q і прискорення сил тяжіння g на морфологію кристалічної структури:

- а – $q_{max} \perp v_{max}$;
- б – q паралельно v при $q > q_{кр}$;
- в – $q \parallel g$

Кут відхилення дендритів збільшується зі збільшенням швидкості руху розплаву і зменшенням швидкості кристалізації. Визначивши за макрошліфом виливка кут відхилення дендритів і знаючи швидкість кристалізації, можна визначити за наведеною залежністю реальну швидкість руху рідкого металу вздовж межі затвердіння.

Таким чином, керованими параметрами кристалізації є швидкість і напрямок конвективних або вимушених потоків рідких металів уздовж межі затвердіння.

6.3.4. Вплив вібрації на морфологію дендритів

Під час дослідження впливу вібрації на морфологію структур припускають, що рідина не стискається. Зміщення точки системи визначається за формулою (6.12):

$$X = A \cdot \sin(\omega\tau + \varphi), \tag{6.12}$$

де ω – циклічна частота; φ – фаза зміщення; A – амплітуда гармонічного коливання.

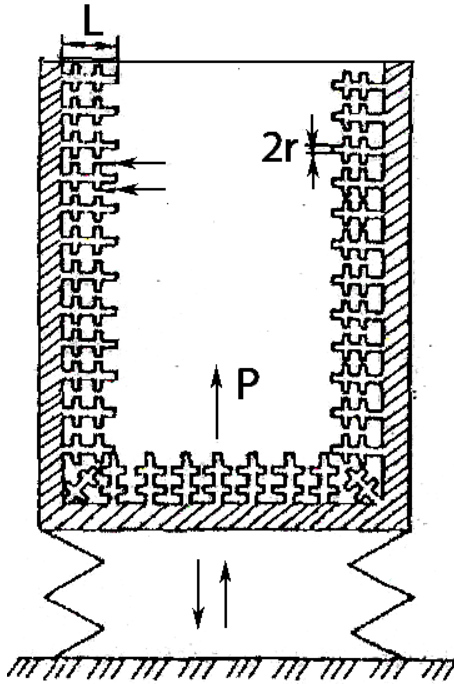


Рисунок 6.18 – Сили, що діють на дендрит

тиск, необхідно, щоб густина знаходилася за (6.13):

$$\rho = \frac{1}{4} \sigma_{KP} \frac{r^2}{l^2}. \quad (6.13)$$

Міцність кристала, що при цьому допускається, згідно з рівнянням (6.14):

$$\sigma_{KP} = \frac{\omega \rho A l^2}{r}. \quad (6.14)$$

При $\sigma_{kp} \leq \rho / \pi r^2$ відбуватиметься руйнування кристалів (дендритів), що ростуть, і перенесення їх від поверхні форми до внутрішніх об'ємів.

Вібрація та ультразвук суттєво впливають на процеси руйнування і диспергування гілок дендритів, що ростуть на межі кристалізації. Унаслідок виникнення в'язкого опору і дії вібрації та ультразвуку на дендрит, що росте, діє тиск (рис. 6.18)

$$P = \omega \rho A \frac{r}{2},$$

де ρ – густина рідини; r – радіус гілок дендриту; A – амплітуда коливань рідини. Для того щоб виступаючий на фронті кристалізації кристал завдовжки l і радіусом r міг витримати цей

6.3.5. Вплив вібрації на кристалічну структуру виливка

Вимушені коливання розплаву дуже ефективно подрібнюють кристали і суттєво впливають на макроструктуру виливка. Припускають, що головною причиною цього є накладення тиску, що періодично змінюється під час хвильового руху рідини, і розріджень. При цьому відбувається руйнування дендритних кристалів з утворенням додаткових центрів кристалізації.

Щоб знайти способи керування розміром і формою литого зерна, необхідно перш за все знати механізм дії вібрації на кристал, що росте, і місця виникнення кристалів у затверділому виливку. Дія вібрації на структуру полягає у тому, що коливання сприяють відділенню кристалів, що ростуть, від поверхні форми і перенесенню їх у внутрішні об'єми. Для полегшення процесу відділення кристалів домішки повинні розчинятися в розплаві, що сприяє стоншуванню дендритів біля їх основи. Тому для чистих металів, що тверднуть плоским фронтом, відділення кристалів від стінки форми неможливе. Кристали двофазних сплавів, що відділилися, в початковій стадії затвердіння осідають, формуючи рівноважну зону.

Головними умовами отримання рівноважної структури є: отримання вузьких шийкоподібних кристалів на стінці форми, попередження передчасного утворення стабільної шкурки затверділого металу, стимулювання роз'єднування кристалів із стінкою форми і запобігання переплавці кристалів, що вже відділилися, у внутрішніх об'ємах виливка. Найбільш імовірними місцями відділення кристалів є поверхні форми з малою інтенсивністю тепловідведення і відкриті поверхні рідкого металу, що піддаються вібрації або імпульсній дії електромагнітних полів чи тиску.

Теорія хвильової дії з метою отримання подрібненої кристалічної структури ґрунтується на силовій дії вібрації

на кристали, що ростуть, на межі затвердіння і обламування вторинних гілок дендритів. Причина утворення дрібних кристалів при високочастотній вібрації і застосуванні ультразвукової обробки розплавів пов'язана з розвитком високого тиску в об'ємі розплаву внаслідок закриття кавітаційних каверн і створення додаткових центрів кристалізації в об'ємі розплаву.

Ефективність подрібнення кристалів у процесі затвердіння розплавленого металу залежить від типу застосованої вібрації. При обробці розплавів в основному застосовують **три типи вібрації**: з орієнтацією амплітуди у вертикальній площині, з орієнтацією амплітуди в горизонтальному напрямку і переміщенні колової хвилі з коловою амплітудою в горизонтальній площині. Ступінь подрібнення кристалів залежить від типу вібрацій, розташованих у такій послідовності: відсутність вібрації, вібрацій з орієнтацією амплітуди у вертикальній площині, вібрація з орієнтацією амплітуди в горизонтальній площині, вібрація з коловою амплітудою в горизонтальній площині. Найефективнішою з погляду подрібнення структури є вібрація з коловою амплітудою в горизонтальній площині.

Накладення віброімпульсних дій сприяє значній активації неметалічних частинок як центрів кристалізації, оскільки пружні коливання, що поширюються в розплаві, сприяють очищенню поверхні твердого тіла від можливих забруднень, а інтенсивний рух біля частинки домішки зобов'язаний своїм виникненням конвективним мікропотокам, а відмінності в коливальних швидкостях рідкої фази і частинки домішки можуть привести до заповнення рідиною тріщин на поверхні частинки. Процеси очищення поверхні домішки від забруднень і швидкість руху рідини щодо частинки домішки пов'язані як із перебігом кавітаційних процесів, так і з виникненням сил в'язкого тертя між частинкою домішки і розплавом.

Не менш важливим джерелом центрів кристалізації в затверділому розплаві є «осколки» матричного сплаву, що відділилися з якихось причин від твердого каркаса, що росте. В умовах затвердіння злиwkів і вилиwkів без накладення примусової зовнішньої дії кількість таких частинок дуже мала. Проте при віброімпульсній дії створюються сприятливі умови для подрібнення частинок твердої фази в ході обробки. Додаткові частинки твердої фази в розплаві можуть утворюватися завдяки таким **процесам, що динамічно розвиваються** (рис.6.19):

- механічному руйнуванню твердої кірки на поверхні розплаву при розвитку хвильових процесів;

- руйнуванню вторинних і третинних гілок дендритів на фронті кристалізації під дією конвективних потоків і ударних навантажень;

- кавітаційному руйнуванню частинок твердої фази при лопанні пухирців.

Ймовірність розвитку того чи іншого з вищеперелічених процесів залежить від властивостей металу в твердому і рідкому станах, умов затвердіння, способу й інтенсивності віброімпульсної дії і т. д. Тому в кількісному відношенні за певних умов кожний із вищеперелічених механізмів може стати визначальним, а число твердих частинок у розплаві при цьому може збільшитися на декілька порядків. Так, руйнування вторинних і третинних гілок дендритів на фронті кристалізації під дією конвективних потоків і ударних навантажень виявляється можливим у тому разі, якщо матеріал, що формує дендритний каркас, виявляється досить крихким в області температур, що наближаються до температури затвердіння.

Для пульсуючого кавітаційного пухирця під час напівперіоду розтягування відбувається різке збільшення його об'єму і, як наслідок випаровування рідини всередину пухирця, що сприяє зниженню температури нижче за рівно-

важну (рис.6.19 г). Переохолодження розплаву на поверхні пухирця, у свою чергу, може привести до утворення в ній зародка твердої фази.

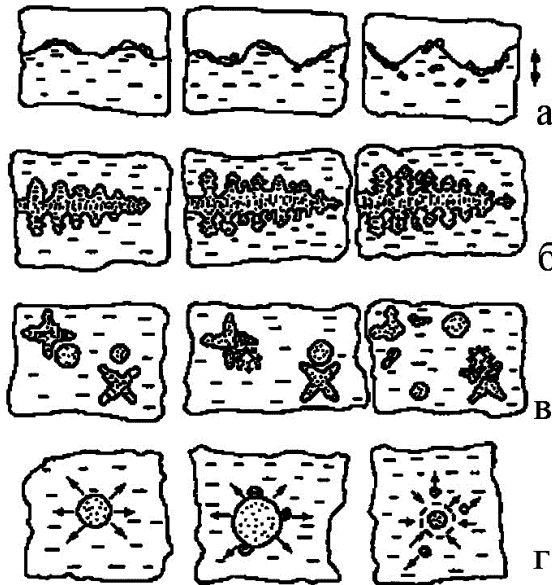


Рисунок 6.19 – Схематичне зображення основних механізмів утворення частинок твердої фази в розплаві при віброімпульсній дії: а – розвиток хвиль на поверхні розплаву; б – руйнування вторинних і третинних гілок дендритів; в, г – під час розвитку ефекту кавітації

6.4. Вплив зовнішнього магнітного поля на кристалізацію сплавів

Механічні властивості литого металу значною мірою залежать від розмірів дендритів і розвитку дендритної неоднорідності. Чим менші розмір дендриту і відстань між гілками другого порядку, тим менша міждендритна ліквідація і вищі механічні властивості кристалічної структури. Зменшенню розмірів первинних кристалів сприяє перш за все підвищення швидкості кристалізації сталі.

Під час дослідження впливу постійного магнітного поля на лінійну швидкість кристалізації сталі рідкий метал 2 (рис. 6.20) заливали в керамічну виливницю 1, поміщену між полюсами електромагніту 3, і піддавали електромагнітній обробці протягом 10–15 хвилин.

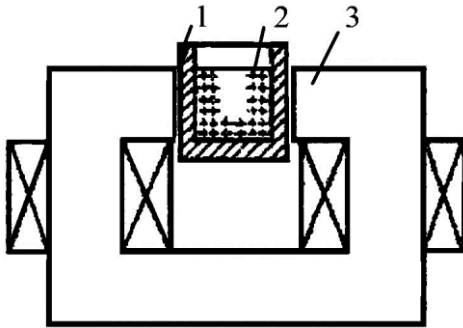


Рисунок 6.20 – Установка для вивчення впливу електромагнітного поля на кристалізацію сталі

При індукції постійного магнітного поля 0,3 Тл швидкість кристалізації сталі збільшилася в 1,5 раза. Сильні магнітні поля напруженістю H впливають на такі параметри кристалізації, як питома теплота $q_{кр}$ і температура T кристалізації; переохолодження ΔT , лінійна швидкість росту кристалів $R_{кр}$ і швидкість утворення зародків ν , критичний радіус $r_{кр}$ зародка, коефіцієнт дифузії D і кристалічний тиск p (рис. 6.21).

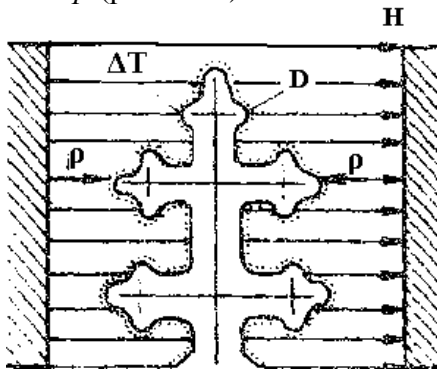


Рисунок 6.21 – Параметри кристалізації, що впливають на ріст дендритів

Цей вплив пояснюється сполученням додаткової енергії молекулам твердої і рідкої фаз на межі затвердіння. Під впливом магнітних полів змінюється енергія активації молекул і відбувається зрушення рівноваги в системі розплав – кристал. Розташування електромагнітного індуктора в зоні стовпчастих кристалів повинне забезпечити поліпшення якості безперервно-ливої заготовки у зоні стовпчастих (дендритних) кристалів за рахунок їх подрібнення й ущільнення. Крім того, наявність вихідних конвективних потоків забезпечує певне підвищення чистоти металу в цій зоні. Накладення електромагнітного перемішування в зоні формування стовпчастих кристалів може перешкоджати формуванню різного роду перемичок між протилежними фронтами затвердіння (рис.6.22), що забезпечує значне зменшення дефектів усадкового (пористість) і ліквідаційного характеру.

При електромагнітному перемішуванні (особливо в турбулентному режимі) умови формування дендритів (рис. 6.23 а) можуть суттєво змінюватися.

Це, в першу чергу, стосуватиметься тих дендритів, які виступають за фронт затвердіння рідкої фази. При такій обробці лінія фронту затвердіння вирівнюватиметься, а кристалічна структура, що формується, ущільнюватиметься.

Під впливом динамічних навантажень частина вершин дендритів просто механічно обломлюватиметься (рис. 6.23 б), і осколки твердої фази потраплять у рідку ванну, де поступово осідатимуть. Наявність частинок твердої фази перед фронтом затвердіння в зоні росту стовпчастих кристалів, у свою чергу, за певних умов сприяє прискоренню переходу від зони стовпчастих до зони рівноважних кристалів.

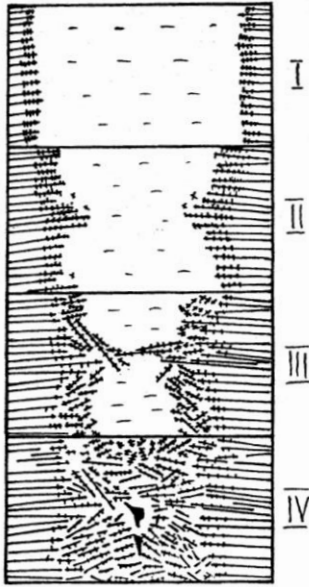
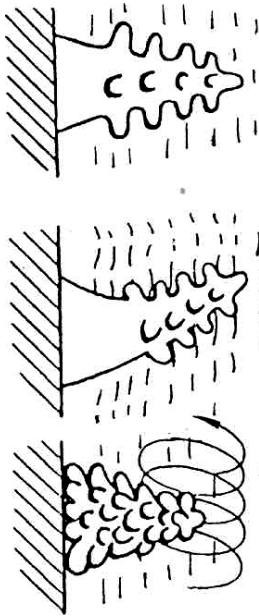
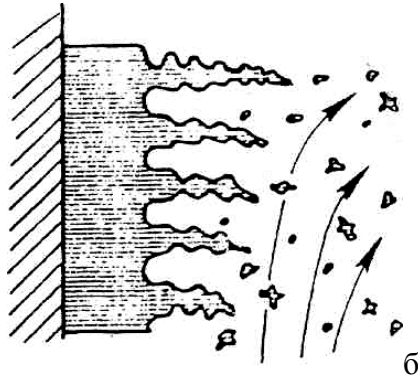


Рисунок 6.22 – Основні етапи формування кристалічної структури безперервно-литих заготовок (I – зона конкурентного росту стовпчастих кристалів; II – зона зародження ділянок випереджаючого росту стовпчастих кристалів; III – зона формування перемичок; IV – зона кінцевого затвердіння, що відповідає умовам формування міні-зливка



а



б

Рисунок 6.23 - Схематичне зображення основних механізмів формування стовпчастих дендритів в умовах накладення примусового перемішування: а – деформація форми дендритів при різному витіканні рідини; б – руйнування вторинних і третинних гілок дендритів під дією потоку рідини

РОЗДІЛ 7 МОДИФІКАЦІЯ МЕТАЛІВ

7.1. Загальні уявлення про модифікацію

Експериментально встановлено, що чим більше зародків в одиниці об'єму розплаву, тим більше кристалів утворюється, тим вони дрібніші і тим вищі механічні властивості металу. З цієї причини в деякі сплави навмисно вносять зародки кристалізації. Речовину, що сприяє утворенню зародків, називають **модифікатором**, а саму операцію – **модифікацією**.

Уводячи порошкоподібний графіт у чавун, одержують чавун із великою кількістю дрібних пластинок графіту, механічні властивості якого кращі, ніж у чавуну з малою кількістю великих пластинок графіту. Модифікатором чавуну необхідно вважати, наприклад, феросиліцій. У результаті реакції його компонентів із компонентами сплаву утворюються тверді сполуки, деякі з яких є зародками кристалізації графіту. Потім відбувається подальша кристалізація чавуну.

Як правило, прагнуть до отримання дрібнозернистої структури. Оптимальними умовами для цього є: максимальне число центрів кристалізації і мала швидкість росту кристалів. Розмір зерен при кристалізації залежить і від числа частинок нерозчинних домішок, які виконують роль готових центрів кристалізації, – це оксиди, нітриди, сульфіди. Чим більші ці частинки, тим дрібніше зерно металу, що закристалізувався.

За **механізмом дії** розрізняють такі **модифікатори**:

1) речовини, що не розчиняються в рідкому металі і є додатковими центрами кристалізації;

2) поверхнево-активні речовини (ПАР), які розчиняються в металі й, осідаючи на поверхні кристалів, що ростуть, перешкоджають їх росту.

7.2. Теоретичні основи модифікації

Кінцевим завданням модифікації є підвищення механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей виливків, зливків, а також отримуваних з них виробів і напівфабрикатів. Як було показано вище, розмір макрозерна залежить від співвідношення швидкостей зародження і росту кристалів, тож і модифікація, по суті, спрямована на зміну цих параметрів у потрібному напрямку. Розмір зерна тим менший, чим нижча швидкість росту і більша швидкість зародження центрів кристалізації.

Розглянемо умови, при яких частинки домішок (модифікаторів) можуть стати ядром подібного утворення, яке можна назвати полікластером. **Полікластер**, що складається з ядра (включення) і кластерної оболонки, буде стійким у тому разі, якщо його вільна енергія менша від суми вільних енергій за рівняннями (7.1) – (7.2) його частин, узятих окремо:

$$\Delta F_{\text{я}} = 4/3\pi r_{\text{я}}^3 \Delta F_{\text{в\text{я}}} - 4\pi r_{\text{я}}^2 \sigma_{\text{я}}, \quad (7.1)$$

$$\Delta F_{\text{л}} = 4/3\pi r_{\text{л}}^3 \Delta F_{\text{в\text{л}}} - 4\pi r_{\text{л}}^2 \sigma_{\text{л}}, \quad (7.2)$$

де $\Delta F_{\text{я}}$ – зміна вільної енергії при утворенні в розплаві твердого включення (ядра); $\Delta F_{\text{л}}$ – зміна вільної енергії при утворенні кластерної оболонки; $r_{\text{я}}$ – радіус включення (ядра); $r_{\text{л}}$ – радіус полікластера; $\Delta F_{\text{в\text{я}}}$ – зміна питомої об'ємної вільної енергії при утворенні ядра; $\Delta F_{\text{в\text{л}}}$ – зміна питомої об'ємної вільної енергії при утворенні кластерної оболонки; $\sigma_{\text{я}}$ – поверхнева питома енергія на межі поділу ядро – оболонка; $\sigma_{\text{л}}$ – поверхнева питома енергія на межі поділу оболонка – розупорядкована зона.

Наведена вище схема описує рівновагу трьох різних зон: твердого включення (ядра), кластерної оболонки і оточуючої розупорядкованої зони.

Для речовин із провідністю металевого типу можна взяти $r_{\text{я}} \approx r_{\text{д}} \approx r_0$ (r_0 - радіус окремого кластера). Формула (7.3) для визначення радіуса полікластера

$$r_1 = r_0/2 + r_0 \sqrt{1/4 - (2\Delta F_{\text{вж}})/\Delta F_{\text{в1}}} . \quad (7.3)$$

Рівняння (7.3) дуже зручно проаналізувати; з нього випливає, що: 1) ядро може бути тільки твердим, оскільки для отримання r_1 , що хоч скільки-небудь перевищує радіус кластера r_0 , під коренем повинна бути сума, а не різниця; 2) полікластер матиме тим більші розміри, чим більша абсолютна величина $\Delta F_{\text{вж}}$ (отже, речовина ядра повинна бути якомога більш тугоплавкою); 3) ядро повинне утворювати самостійну фазу, тобто бути нерозчинним у оточуючому металі; 4) розміри ядер не повинні значно перевищувати дебаївський радіус для даної речовини, оскільки із збільшенням розмірів включень їх модифікувальна здатність знижується внаслідок погіршення змочуваності навколишнім розчином; 5) речовина ядра повинна мати провідність металевого типу, оскільки для цього класу речовин радіус поглинання має найбільшу величину (10–100Å) і, отже, отримання ефективних ядер із речовин даного класу практично найбільш здійсненне.

7.3. Цілі та способи модифікації

Модифікація спрямована на **розв'язання** ряду задач: подрібнення макрозерна; подрібнення мікрозерна (дендритних комірок); подрібнення фазових складових евтектик, перитектик, у тому числі крихких і легкоплавких фаз (зі зміною їх складу шляхом введення присадок, що створюють із цими фазами хімічні сполуки); подрібнення первинних кристалів, що випали при кристалізації, в до- або заевтектичних сплавах; подрібнення неметалічних включень

(інтерметалідів, карбідів, графіту, оксидів, сульфідів, окси-сульфідів, нітридів, фосфідів).

Іноді до модифікації відносять процеси рафінування, зміцнення і рафінування зі зміцненням, оскільки часто разом з дією на структуру малі добавки знижують вміст газів, шкідливих домішок (десульфурація сталі й чавуну), виконують роль розкиснювачів, змінюють механічні, технологічні та ін. властивості литих виробів. Однак частіше під модифікацією розуміють тільки видозміну структури металу під впливом добавок певних елементів.

Модифікація відрізняється від легування:

- меншим вмістом добавок (соті або десяті частинки відсотка);

- не утворюються нові фази і не змінюються властивості звичайно наявних фаз;

- має меншу тривалість дії (як правило, 10–15 хвилин).

Існує така **класифікація способів модифікації:**

- уведення в розплав домішок-модифікаторів;

- застосування різних фізичних дій (регулювання температури розплаву, попереднє охолодження розплаву при переливанні, суспензійне розливання, лиття в температурному інтервалі кристалізації, вібрація, ультразвук, електромагнітне перемішування);

- комбіновані способи, що поєднують вищевикладені (введення модифікаторів + ультразвук і т. д.).

7.4. Типи домішок-модифікаторів та їх ефективність

Домішки-модифікатори поділяють на розчинні і нерозчинні. Крім того, за природою дії їх розділяють на два види: модифікатори I і II родів.

7.4.1. Модифікатори I роду (розчинні)

Названі модифікатори отримали найбільше застосування. До них належать домішки, необмежено розчинні в рідкій фазі і малорозчинні у твердій фазі (0,001–0,1 %). Ці домішки, у свою чергу, можна розділити на два типи: які

не змінюють поверхневі властивості фази (типу А), що кристалізується, і які змінюють поверхневий натяг на межі розплав-кристал (типу Б). Розчинні домішки типу А можуть гальмувати ріст твердої фази лише за рахунок концентраційного бар'єра на межі кристал-розплав. При цьому не відбувається зміни енергетичних характеристик процесу. Домішки типу Б знижують поверхневий натяг на межі розплав-кристал і вибірково концентруються з цієї причини на поверхні кристалів (дендритів).

Основним параметром, що характеризує цей процес, є поверхнева концентрація C_{np} із (7.4). Вона визначає різницю концентрацій поверхнево-активної речовини в адсорбованому шарі порівняно з шаром такої самої товщини усередині розплаву:

$$C_{np} = (n_1 - n_0)S, \quad (7.4)$$

де n_1 і n_0 – число молей розчиненої речовини у приміжовому шарі та всередині розплаву; S – площа поверхні поділу.

Зазначений процес посилюється за наявності в розплаві разом з розчинними поверхнево-активними домішками також і нерозчинних домішок, особливо ізоморфних до розплаву, що кристалізується. На названому положенні ґрунтується принцип комплексної модифікації. Таким чином, під дією модифікаторів I роду одночасно подрібнюється макрозерно й укрупнюється мікрозерно, тобто виявляється комплексна дія на макро- і мікроструктуру.

Вищевикладений механізм дії модифікаторів даного типу підтверджений в експериментальних дослідженнях під час вивчення модифікації високолегованих сталей магнієм, бором, церієм, барієм. При цьому було виявлене зниження поверхневого натягу металу і його здатності до переохолодження при введенні добавок. Мінімальному значенню поверхневого натягу модифікованого металу відповідав якнайменший розмір зерна. Приклади модифікаторів I роду наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Модифікатори I роду для різних металів і сплавів

Метал (сплав)	Модифікатор	Примітка
Сталь	Бор, РЗМ, перій, кальцій, магній, лантан, цирконій, літій, барій, уран	РЗМ – рідкісноземельні метали
Алюміній і сплави алюмінію з кремнієм (силуміні) (АЛ2, АЛ4, АЛ9, АК9 та ін.)	Натрій (0,006–0,012 %), калій, літій, вісмут, сурма 0,1–0,3 %, стронцій 0,01–0,05 % (сурма і стронцій – модифікатори тривалої дії), суміш солей (0,1% натрію і 2% суміші фтористого і хлористого натрію)	Переохолодження 6–15 °С. Подрібнення евтектики в системі Al-Si натрієм, стронцієм. Пластинчаста форма кристалів кременію переходить у компактну розміром 2–5 мкм
Мідь.	Олово, сурма.	-
Мідні сплави без заліза.	Ванадій, цирконій, молібден.	
Мідні сплави із залізом	Титан, бор, вольфрам	
Чавун	Скандій, лантан	-
Чавун високоміцний із кулястим графітом	Первинна модифікація сотими частками магнію або церію пліос вторинна (графітизуюча) модифікація феросиліцем ФС75 для запобігання появи в чавуні структурно-вільних карбідів	Переведення пластинчастих виділень графіту евтектики залізобіграфіту у кулясті частинки
Ковкий чавун, що підлягає термообробці	Тисячні частки відсотка вісмуту, сурми або олова	-
Магнієві сплави, що містять алюміній	Вуглецевімісні речовини (0,3–0,6 %), хлорне залізо, крейда, мармур, магнезит, гексахлоретан, вуглекислий газ, ацетилен	-
Магнієві сплави, що не містять алюмінію	Перегрівання розплаву – витримка – охолодження	-
	Цирконій 0,5–0,7 % або кальцій 0,1–0,2 %	-

Становлять інтерес дані про одночасне зменшення розмірів макро- і мікрозерна при модифікації сталі малими добавками, а також факти зникнення дендритної структури при введенні 0,3 % цирконію у сталь (виявляються лише дрібні мікрозерна аустеніту). Було встановлене одночасне зменшення розмірів макро- і мікрозерна в сталі X25H20 при модифікації цирконієм.

Відмічені блокування дендритної форми росту кристалів у сталі й утруднення росту макрозерен при досить великій концентрації поверхнево-активної добавки. Докладніші дані щодо раціональних модифікаторів і їх вмісту щодо різних марок сталі наведені в табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Модифікатори для сталі різних марок

Марка сталі	Модифікатори	Кількість добавки, %
20Л	Титан	0,75
У12	Церій	0,50
У12	Титан	0,25
40ХЛ	Титан	0,50
30ХН3М	Бор	0,50
1Х18Н9	Титан	0,50
1Х18Н9	Цирконій	0,25

Оскільки практично найбільший інтерес становить випадок модифікації сталей, проведемо вибір модифікаторів І роду для сталі. Такі умови, як твердість і тугоплавкість, суттєво обмежують коло можливих модифікаторів. Якщо взяти до уваги речовини із температурою плавлення вище 2227 °С, то серед них виявиться лише п'ять груп речовин, що задовольняють ці вимоги.

Сюди належать: 1) вуглець і тугоплавкі метали Мо, Nb, Os, Re, Ta, W; 2) оксиди BeO, CeO₂, HfO₂, MgO, ThO₂, UO₂, ZrO₂; 3) бориди HfB₂, LaB₆, NbB₂, ThB₄, TaB₂; 4) карбіди

HfC, NbC, SiC, TaC, ThC, TiC, UC, VC, Wc, ZrC; 5) нітриди BN, HfN, TaN, ThN, TiN, ZrN.

Умові нерозчинності в сталі безумовно відповідають лише 10 речовин (BN, TiN, ZrN, BeO, CeO₂, HfO₂, MgO, ThO₂, UO₂, ZrO₂). Відбір речовин, що мають провідність металевого типу, обмежує число можливих модифікаторів трьома сполуками: нітриди титану і цирконію, диборид цирконію.

Розглянемо модифікації силумінів і чавуну. Розвиток модифікації почався фактично з модифікації силумінів, що дозволило суттєво підвищити механічні властивості (міцність, твердість, подовження) виливків, у т. ч. межа міцності при розтягуванні в 1,14–1,55 раза і відносне подовження в 2,2–6,5 раза. Існують такі теорії модифікації силумінів:

- відбувається гальмування росту кристалів, що зароджуються, рідкою фазою (натрій), що адсорбується на їх поверхні (відмічена теорія є пріоритетною);

- кристалізація силуміну проходить колоїдну стадію з дуже малим розміром частинок твердої фази. Добавка модифікатора усуває процес коалесценції (укрупнення) частинок, тим самим забезпечується отримання дрібнозернистої структури.

Експериментально було встановлене зниження температури евтектичного перетворення при модифікації (ефект переохолодження). Модифікатори Na і K є для силуміну поверхнево-активними речовинами, що знижують поверхневий натяг на поверхні кристал-рідина і роботу утворення зародків, адсорбуються на поверхні поділу, утруднюють дифузію і гальмують ріст кристалів кремнію. Модифікація силумінів відбувається переважно за дифузійним механізмом. За рахунок переходу від лиття в піщану форму до лиття в кокіль підвищували межу міцності силуміну на розтягування в 1,55 раза, а відносне подовження – в 1,8 раза.

Разом із тим модифікація добавками забезпечує сильніший ефект подрібнення структури і підвищення пластичності.

Модифікація чавуну магнієм у виробництві чавуну з кулястим графітом поки не має однозначного теоретичного пояснення. Існують дві основні гіпотези.

1. Магній не бере безпосередньої участі у виникненні й рості графітних включень, але змінює умови їх формування, побічно збільшуючи переохолодження, змінюючи поверхневий натяг, швидкість дифузії вуглецю, викликаючи десульфуризацію і дегазацію металу тощо. Куляста форма кристалів графіту пояснюється поверхневими явищами, пов'язаними з концентрацією магнію по межах зерен (ця гіпотеза вважається переважною).

2. Магній бере безпосередню участь у виникненні й рості графітних включень шляхом утворення хімічних сполук або розчинів з вуглецем і кремнієм, хімічних сполук з оксидами вуглецю, утворення і подальшого розкладання карбідів.

Модифікований чавун із кулястим графітом має певну схожість з модифікованим силуміном. Зокрема, є схожість за такими показниками: прискорене охолодження призводить до отримання кулястого графіту; теплопровідність заліза вища, ніж теплопровідність графіту, а теплота плавлення нижча; за цими характеристиками залізо і вуглець подібно алюмінію і кремнію в силумінах; температура затвердіння модифікованого чавуну нижча, ніж звичайного чавуну того самого складу (помітна здатність до переохолодження).

Вибір того або іншого модифікатора першого роду найчастіше проводиться емпірично (експериментальним шляхом).

7.4.2. Модифікатори II роду (нерозчинні)

Модифікатори II роду найчастіше застосовуються на практиці, їх вибір також здійснюється на емпіричній осно-

ві. При науковому підході до вибору модифікаторів перш за все необхідно враховувати, що рідкі металеві розплави мають мікронеоднорідну будову, в якій можна виділити три структурні зони: 1) зону кластерів, генетично пов'язаних із структурою твердої речовини, відносно стійких утворень з розмірами 10–100 Å; 2) зону активованих атомів (частинок), що одночасно входять до складу кластерів і мають підвищену енергію і рухливість; 3) зону вільного об'єму або простору, що включає область міжкластерних розривів зв'язків, що постійно виникають і зникають у процесі теплових коливань кластерів.

Частинки нерозчинних домішок можуть надавати контактну дію на процес зародження центрів кристалізації. В цьому випадку зародки виникають не мимовільно в об'ємі розплаву, що переохолоджується, а на готовій поверхні поділу фаз (гетерогенне зародження).

У результаті при введенні в розплав нерозчинної домішки з властивостями, близькими до властивостей речовини, що кристалізується, можна суттєво знизити інтервал метастабільності розплаву. Гетерогенне зародження викликають нерозчинні домішки, що мають структурну схожість із речовиною, що кристалізується. Такі домішки називають ізоморфними з речовиною, що кристалізується, і **модифікаторами II роду**. Вони мають параметри кристалічних ґраток, близькі до параметрів цієї речовини, і забезпечують, аналогічно модифікаторам I роду, зменшення інтервалу метастабільності і подрібнення макрозерна. Ізоморфними є домішки, періоди ґраток яких відрізняються від періоду ґраток металу, що кристалізується, не більш ніж на 10–15 %. Звичайний вміст модифікаторів цього типу менше 0,1 %. Сформульовані такі умови для вибору нерозчинних добавок (частинок) з найбільшою модифікуючою здатністю:

- необхідно використовувати тугоплавкі нерозчинні речовини, що створюють у розплаві самостійну фазу;

- частинки твердої фази повинні максимально підлягати принципу структурної і розмірної відповідності;
- більш ефективні дисперсні частинки із великою сумарною поверхнею поділу фаз і подібними за розмірами із кластерами близько 1–10 нм;
- бажано, щоб частинки мали металеві властивості (за типом хімічного зв'язку);
- найбільш ефективні частинки стійких хімічних сполук, тобто які утворилися в розплаві в результаті взаємодії домішки з одним із компонентів або основою сплаву;
- у більшості випадків ефективні домішки утворюють з основою сплаву інтерметаліди і евтектику (або перитектику) з евтектичною точкою, сильно зміщеною до базового компонента.

Приклади модифікаторів II роду наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Модифікатори II роду

Метал (сплав)	Модифікатор	Примітка
Алюмінієві сплави	Хлористий натрій, титан – до 0,15 %, ванадій – до 0,15 %, скандій, цирконій, бор	Утворюються тугоплавкі сполуки, ізоморфні алюмінію: $TiAl_3$, $ScAl_3$, VAI_6 , $ZrAl_3$, TiB_2
Заевтектичні силуміни	Фосфор 0,05–0,1 % або сірка	Уведення центрів кристалізації (фосфід алюмінію AP), подрібнення первинного кремнію
Сталі	Алюміній, титан	Утворюються тугоплавкі сполуки Al_2O_3 , TiN
Сірий чавун із пластинчастим графітом	Графітізуючий модифікатор – кремній; стабілізуючі модифікатори – марганець, хром, олово, мідь, сурма та ін.	Уведення силікокальцію СК30 (0,3–0,6 %) або феросиліцію ФС75 (0,5–0,8 % від ваги чавуну). Мета: подрібнення графіту і зменшення здатності чавуну до вибілювання

Інколи модифікатори II роду можуть утворюватися з модифікаторів I роду. Так, характер дії модифікаторів I роду, наприклад бору в сталі, може змінюватися при утворенні хімічних сполук модифікатора з іншими елементами. При цьому нова хімічна сполука виконуватиме роль самостійного модифікатора. Ці сполуки за одних умов можуть бути поверхнево-активними, а за інших, навпаки, неактивними. Так, бор у сталі може утворити стійку хімічну сполуку із залізом FeB_2 , яке стане центром кристалізації, як модифікатор II роду (нерозчинна домішка). При введенні алюмінію в сталь можливе утворення нітридів алюмінію, які також створять центри кристалізації.

Модифікація добавками, сприяючими появі центрів кристалізації, супроводжується зменшенням переохолодження (на відміну від модифікації поверхнево-активними добавками, що адсорбуються на поверхні кристалів, що ростуть).

7.4.3. Активні нерозчинні домішки

Цей тип домішок відрізняється тим, що вони потрапляють у розплави із шихтою, яка піддавалася попередній кристалізації (наприклад, чушки). Ці домішки не мають структурної схожості з речовиною, що кристалізується, але при попередній кристалізації набувають властивість ставати твердою підкладкою для кристалів, що зароджуються. Це зумовлено тим, що при попередній кристалізації між частинками цієї домішки і твердою фазою речовини, що закристалізувалася, виникає унаслідок молекулярного контакту примежовий шар, що має структурну схожість із кристалами речовини. Якщо температура плавлення цього шару вища за температуру плавлення кристалів, то після їх розплавлення на поверхні частинок домішки збережеться відмічений примежовий (перехідний) шар. Це забезпечить перетворення зазначених частинок домішки в активні. В

результаті можлива їх подрібнювальна дія на макрозерно подібно до модифікаторів II роду.

Із проявом ролі активних домішок, як правило, зв'язують вплив перегрівання розплаву на макроструктуру. Відмічене пояснюють дезактивацією активних домішок, під якою розуміють зникнення при підвищеній температурі розплаву активованого шару на поверхні частинок домішки. Температура дезактивації залежить від виду (природи) домішок і складу розплаву. Зокрема, повна дезактивація домішок відбувається при перегріванні на: сталі X27 – на 100°C , сталі 12X18H9T – на $5-10^{\circ}\text{C}$, сталі X23H18 – на $2-3^{\circ}\text{C}$, алюмінію – на $50-60^{\circ}\text{C}$. При достатньо низьких перегріваннях розплаву спостерігали ефект спадковості структури, також пов'язаний із дією активних домішок. За цих умов шихтові заготовки, що мають дрібнозернисту будову, спадково передають відлитим із них виливкам або зливкам відповідну дрібну макроструктуру. Проте названий ефект спадковості зникав при вищому перегріванні розплаву, наприклад, для алюмінію, – вище $8-10^{\circ}\text{C}$, а для сталі 15X28 – вище $30-40^{\circ}\text{C}$.

В останні 10–15 років розвиваються роботи у галузі так званої генної інженерії, спрямовані на керування структурою і властивостями виливків і зливків за допомогою явища спадковості.

7.4.4. Комплексні модифікатори

Застосування комплексних модифікаторів продиктоване декількома причинами:

- спільна дія двох і більше модифікаторів посилює ефект, отримуваний при використанні поодинокого модифікатора. Це пов'язано з відміченим вище зародженням центрів кристалізації на нерозчинних домішках у шарі рідкої фази з дифузійним переохолодженням, обумовленим

введенням розчинної домішки (особливо поверхнево-активної);

- при використанні комплексного модифікатора створюється можливість мінімізувати вміст кожного з його компонентів, що полегшує виконання умов обмеження складу сплаву по домішках;

- поєднання модифікаторів із фізичними діями посилює ефект від дії модифікаторів і створює можливість отримання особливо дрібних і спеціальних структур.

Розрізняють **комплексні модифікатори** трьох типів:

1) рафінувальні, містять активні елементи Mn, Si, Ca, Mg, Al, PЗМ та ін.;

2) зміцнювальні, містять карбіди, бориди, нітриди, що утворюються в сплаві в результаті взаємодії відповідних елементів і сприяють дисперсійному зміцненню основи;

3) рафінувально-зміцнювальні, що містять активні елементи і сполуки.

Модифікатори, що містять такі активні елементи, як Ва, Са, є ефективним засобом зміни природи і форми неметалічних включень, отримання найбільш близького типу оксидних включень в оболонці сульфідів.

Набула застосування модифікація сталі нітридами ванадію, титану, цирконію, алюмінію шляхом введення в сталь спеціальних азотованих феросплавів. У результаті в сталі при гартуванні й подальшому відпуску виділяються нітридні й карбонітридні дисперсні частинки. При модифікації конструкційних сталей нітридами ванадію відбувається подрібнення аустенітного зерна на 3–4 бали, підвищення пластичності, ударної в'язкості й міцності. Особливістю модифікації сталі комплексними сплавами є те, що паралельно з подрібненням структури змінюються природа і форма неметалічних включень, знижується в 1,5–2 рази забрудненість меж аустенітних зерен оксидними, сульфідними і нітридними включеннями, підвищується рівномір-

ність розподілу структурних складових, забезпечується збільшення пластичності й ударної в'язкості сталі.

Під час виробництва чавуну з кулястим графітом разом із роздільними модифікаторами (магній або церій) застосовують комплексний модифікатор (магній + церій). Додаток церію до магнію нейтралізує дію шкідливих домішок (титан, алюміній, свинець, сурма, миш'як, вісмут, олово), що вкрай шкідливо впливають на якість чавуну, модифікованого магнієм. Приклади комплексних модифікаторів наведені в табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Комплексні модифікатори

Метал (сплав)	Модифікатор	Мета
Сірий чавун	Fe-Si-Ca+Al, Ti, Ce, La	
Сірий чавун зі знизеним вуглецевим еквівалентом – C + 0,3 Si (3,5–3,7)	Si-Mn-Zr	Отримання чавуну із пластинчастим графітом
Сталь	РЗМ із силікокальцієм, феромарганцем, феросиліцієм	Видалення сульфідів церію
Сталь	Ti-B-Ca, Ti-Ce-B, Mg-Zr-Ce, Ti-V-Ca	
Алюмінієві сплави	Ti+B суміші хлористих і фтористих солей (хлористий натрій, фтористий натрій, хлористий калій і кріоліт)	Отримання більш дисперсних і стабільних інтерметалідів
Ковкий чавун	Al + V + B	Скорочення тривалості відпалювання
Високоміцний чавун із вермикулярним графітом	Mg + Ti, Y, Ce, Ca	Отримання роз'єднаних, потовщених включень з округлими кінцями (компактніших за пластинчастий графіт)

7.4.5. Результати дії модифікаторів на структуру і розмір зерна та на властивості виливків і зливок

Було встановлено два типи дії модифікаторів на структуру:

- монотонне подрібнення зерна з підвищенням вмісту модифікатора. При дуже малих концентраціях вплив модифікатора несуттєвий, а при концентраціях більше 0,2–0,6 % зерно стабілізується, тому, як правило, вміст модифікаторів становить 0,1–0,3 %;

- немонотонне подрібнення зерна з областю оптимальної концентрації 0,01–0,1 %, перевищення якої призводить до збільшення розміру зерна.

Варіант монотонного зменшення розміру зерна з підвищенням концентрації модифікатора характерний для нерозчинних домішок-каталізаторів (наприклад, титан в алюміній, а варіант немонотонного подрібнення зерна – для поверхнево-активних розчинних домішок (наприклад, магній у цинку).

Модифікація підвищує механічні властивості виливків і зливків (табл. 7.5). Було встановлено, що в чавуні й силуміні позитивний ефект від дії модифікаторів особливо сильно відображається на пластичних характеристиках литого металу. Характер зміни структури розплаву відображається на його структурно-чутливих властивостях, а у разі кристалізації з різних станів – і на властивостях твердого металу.

Структура металевого розплаву більшою мірою впливає на субструктуру твердого металу, іншими словами, на характер недосконалості його кристалічної будови (точкові дефекти, дислокації, дезорієнтація блоків). Структура розплаву впливає і на механічні властивості отримуваних із нього виливків. Роль рідкого стану в процесах формування структури виливків і зливків підтверджується щоденною практикою металургійного виробництва, яка постійно стикається з явищем спадковості у властивостях шихтових матеріалів, розплавів і отримуваних із них виливків, підвищення якості готового металу шляхом мо-

дифікації останнього в рідкому стані, обробки його постійним електричним струмом і ультразвуком.

Таблиця 7.5 – Результати дії модифікаторів на механічні властивості

Метал (сплав)	Результат дії на властивості
Чавун із кулястим графітом порівняно із сірим чавуном із пластинчастим графітом	Збільшення межі міцності на розтягання в 2–4 рази, а подовження – в десятки разів
Сталь	Підвищення міцності на 25–30 %, зносостійкості на 15–50 %, жароміцності до 45 %, пластичності, ударної в'язкості
Силумін	Збільшення межі міцності на розтягання в 1,14–1,55 рази і відносного подовження в 2,2–6,5 рази

Розв'язання складної і важливої задачі отримання металів з наперед заданими властивостями здійснюється тільки за допомогою дії на металевий розплав комплексом фізичних методів, що змінюють структуру і властивості його в потрібному напрямку.

Разом із поняттям «модифікатори» існує зворотне поняття «демодифікатори» – домішки, що підвищують розмір зерна. Вони збільшують роботу утворення зародка, затримують його утворення і знижують імовірність виникнення центру кристалізації. До демодифікаторів відносять: вісмут, свинець, сурму – для чавуну; сірку й вуглець – для магнітних сплавів системи Fe-Ni-Co-Al-Cu-Ti (збільшують розміри стовпчастих кристалів).

РОЗДІЛ 8 ФІЗИКА ПРОСТИХ РІДИН

8.1 Структура рідин

Кожен вид агрегатного стану речовини має властивий йому порядок розташування частинок. Молекули газу рухаються хаотично і безперервно з різними швидкостями у різних напрямках – це приклад безструктурного утворення. У твердих тілах частинки розміщені у вузлах правильної кристалічної ґратки, тут маємо так званий дальній порядок. У рідинах є деякий геометричний порядок у розташуванні найближчих сусідів – ближній порядок. Розташування атомів у рідинах хоча й розупорядковане, проте вони мають деяку структуру, проміжну між газом і твердим тілом. Ця структура залежить від хімічної індивідуальності рідини та характеру міжмолекулярних сил. Характер руху частинок у рідині своєрідний – молекули нерегулярно коливаються біля положень рівноваги із перескакуванням між цими положеннями. Дослідження, виконані на основі розсіяння рентгенівських променів у рідинах, а також методом нейтронних пучків, засвідчили, що рідина ближча до розупорядкування твердого тіла, у якого частина комірок не заповнена молекулами. Кількісною характеристикою упорядкованості структурних елементів рідини є так звана радіальна функція розподілу. Її визначають шляхом дослідження залежності інтенсивності розсіяного рідиною рентгенівського проміння від кута розсіяння. На рис. 8.1 а показана крива густини радіального розподілу $U(r)$ для кристалічного тіла. Регулярні піки кривої розподілу відображають існування певного порядку в розташуванні атомів у твердому тілі, тобто ґратки кристала (приклад дальнього порядку). Крива на рис. 8.1 б показана для рідини. Максимуми на кривій гус-

тини радіального розподілу свідчать, що деякі міжатомні відстані виділяються серед інших.

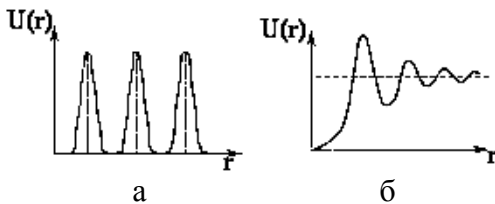


Рисунок 8.1 – Радіальна функція розподілу для кристала (а) і рідини (б)

Густина $U(r)$ коливається навколо середнього значення і на досить великих відстанях збігається з ним. Це означає, що молекули розміщені в рідині не так хаотично, як у газі, тобто тут є ближній порядок, який із віддаленням від центральної молекули щоразу більше розмивається і переходить у безлад. Різні відстані між молекулами в рідині не рівномірні, це доводить, що рідина має внутрішню структуру – ближній порядок.

Пряме дослідження структури рідин здійснюється за допомогою дифракції рентгенівського проміння, нейтронів та електронів. Під час вивчення структури рідких металів застосовують пружно розсіювані частинки – фотони, електрони або нейтрони, довжина хвилі яких має величину порядку міжатомних відстаней. Застосування слабкопроникаючих у метал електронів пов'язане із цілим рядом побічних ефектів, що важко усуваються (наявність окисної плівки на поверхні рідкого металу, відмінність складу поверхневих шарів від об'єму внаслідок адсорбції та ін.). Рентгенівські фотони мають час прольоту, що дорівнює 10^{-18} с, який значно менший за період коливань атома (10^{-13} с). Енергія нейтронів при однаковій довжині хвилі приблизно в 10^5 разів менша, ніж фотонів.

8.2. Дифракція рентгенівських променів

Дифракція рентгенівських променів – найчастіше застосовуваний спосіб для дослідження структури рідин.

Короткохвильовий, монохроматичний і строго паралельний пучок рентгенівських променів спрямовують на ретельно очищену поверхню рідкого сплаву, що знаходиться у спеціальному тиглі в нагрівальній печі. При цьому вимірюють інтенсивність розсіяного випромінювання (I) залежно від кута розсіяння (θ), а отримані результати, як правило, зображують у вигляді графіка залежності інтенсивності розсіяного випромінювання від $\sin \theta/\lambda$, де λ – довжина хвилі падаючого променя.

Рентгеноструктурні дослідження рідин проведені в широкому інтервалі температур до 1400 °С. Особливості дифракційних картин, спостережуваних у рідин, – це наявність дифузних максимумів інтенсивності в місцях, відповідних дискретним лініям у твердих тіл, а також відносно повільний спад інтенсивності зі зростанням величини кута розсіювання.

Наявність на рентгенограмах для рідини інтерференційних максимумів відображає елементи порядку в розміщенні атомів у рідині. Аналіз кривих розсіювання рентгенівського проміння рідинами привів до уявлення про те, що в рідині зберігається лише ближній порядок у розміщенні частинок, що пов'язане з уявленням про початкову ідеальну структуру, яка «розмивається» під час плавлення. Із підвищенням температури розплавленого металу інтерференційні максимуми на кривій розсіяння розмиваються, що свідчить про збільшення розміття структури.

Основними характеристиками ближнього порядку, визначуваними з аналізу функцій атомного розподілу, є найбільш імовірні відстані між найближчими сусідами, координаційні числа z , відношення радіусів другої і першої координаційних сфер r_2/r_1 , ширина першого максимуму кривої $4\pi r^2 c(r)$ та інші параметри.

Для металургів велике значення становлять експериментальні дані рентгеноструктурного дослідження рідко-

го і твердого заліза з різними ґратками (рис. 8.2). Крива інтенсивності заліза була знята поблизу температури плавлення. Ближній порядок після розплавлення заліза не змінюється, залишається об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) структура з $z_1 = 8,20$ і $r_1 = 2,52 \text{ \AA}$ (r_1 – радіус першої координаційної сфери). Плавлення заліза не супроводжується зміною електронного стану.

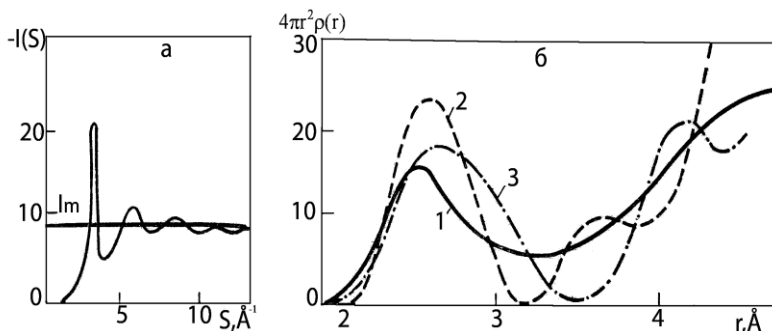


Рисунок 8.2 – Крива інтенсивності (а) і функції радіального розподілу (б): 1 – для рідкого заліза; 2 – для розмитих кристалічних ґраток γ -фази; 3 – для розмитих кристалічних ґраток α -фази (S – ентропія)

Із перехідних металів цим методом досліджені рідкі залізо, кобальт, нікель. Досліди показали, що величина найкоротшої міжатомної відстані в розплавах, як і в кристалічному стані, зменшується від заліза до кобальту і нікелю. Якщо в основу покласти екстрапольований на температуру плавлення параметр ґраток γ -фази, відстань між найближчими сусідами в цих металах під час плавлення зменшується. Експериментальні дані свідчать про те, що розподіл атомів у рідких залізі, кобальті й нікелі приблизно однаковий. Відмінності у формі кривих інтенсивності розсіяння рентгенівських променів і функцій радіального розподілу невеликі і не дозволяють робити висновки про відмінність атомних упаковок у цих рідких металах.

Методом рентгенографії були вивчені й метали з відносно високою температурою плавлення, такі як мідь, нікель, золото, срібло. Усі ці метали у кристалічному стані мають ГЦК-гратку; всі валентні електрони вільного атома відокремлені й утворюють чисто металевий зв'язок. У результаті під час плавлення вони, подібно металам із ОЦК-гратками, не змінюють структуру ближнього порядку. Для всіх цих металів характерно, що зв'язок атомів у кристалі обумовлений наявністю валентних електронів, що перейшли в електронний газ, і є чисто металевим не направленим зв'язком. Досить міцні зовнішні електронні оболонки іонів, що утворилися після відділення валентних електронів, обумовлюють незмінність характеру зв'язку під час плавлення, отже, ближній порядок у рідкому металі відповідає структурі кристалічного стану. При подальшому підвищенні температури розплаву не виключена можливість переходу електронів зовнішньої оболонки у збуджений стан (наприклад, у заліза), внаслідок чого можливе виникнення структур, відмінних від щільноупакованих типу гранецентрованої кубічної або гексагональної.

8.3. Дифракція електронів (електронографія)

Дифракція електронів, або електронна дифракція, – явище непрямолінійного поширення електронів і огинання ними перешкод, що виникає завдяки їхній хвильовій природі. Гіпотеза про те, що електрон і загалом усі частинки мають водночас хвильові властивості, була висловлена Л. де Бройлем. Довжина хвилі електрона за де Бройлем визначається за формулою (8.1):

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv}, \quad (8.1)$$

де λ – довжина хвилі; \hbar – зведена стала Планка; m – маса електрона; v – швидкість електрона.

Якщо швидкість електрона зумовлена прискоренням у електричному полі із потенціалом U , то довжина хвилі оцінюється за формулою (8.2):

$$\lambda = \frac{\hbar}{2meU}, \quad (8.2)$$

де e – заряд електрона.

При потенціалі 150 В довжина хвилі електрона становить 0,1 нм, тобто приблизно дорівнює типовому розміру атома. Електромагнітні хвилі такої самої довжини належать до рентгенівського діапазону. Таким чином, електрон проявляє свої хвильові властивості лише при огинанні перешкод атомних розмірів.

В інших аспектах дифракція електронів цілком аналогічна дифракції хвиль будь-якої природи. Кожен атом періодичної ґратки кристалу є розсіювачем електронів. Період кристалічної ґратки приблизно дорівнює довжині хвилі електрона, прискореного в електричному полі з напругою порядку 50–100 В. Електронна дифракція, як і у випадку дифракції рентгенівських променів, може проводитися на монокристалах або полікристалічних зразках.

При дифракції на монокристалах (рис. 8.3 а) утворена дифракційна картина складається із окремих світлих точок, розташування яких на площині дозволяє визначити період та індекси Міллера відповідних кристалічних площин, а, отже, відтворити ґратку кристала.

При дифракції на полікристалічних зразках (рис. 8.3 б) дифракційні картини утворюються у вигляді концентричних кілець, радіуси яких дозволяють вирахувати період кристалічної ґратки й індекси Міллера.

Розсіювання електронів визначається електростатичним потенціалом атомів, максимума якого відповідають положенням атомних ядер. В електроннографах та електронних мікроскопах формується вузький світлосильний пучок прискорених електронів.

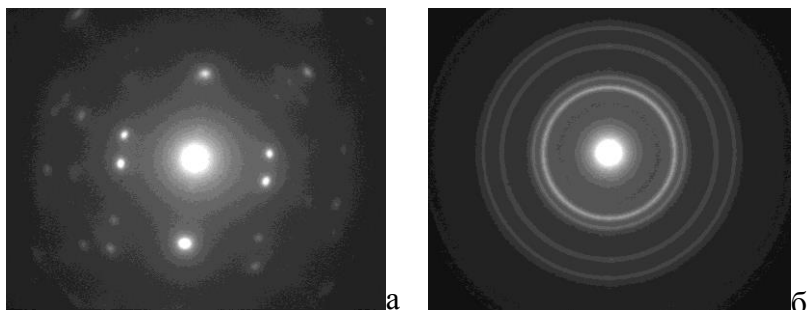


Рисунок 8.3 – Електронограма монокристалічного (а) та полікристалічного (б) зразків міді

Він спрямовується на об'єкт і розсіюється ним, дифракційна картина (електронограма) або фотографується, або реєструється електронним пристроєм. Основними варіантами методу є дифракція швидких електронів (прискорювальна напруга від 30–50 кВ і більше) і дифракція повільних електронів (від декількох В до небагатьох сотень В).

Електронографія належить до дифракційних структурних методів (разом із рентгенівським структурним аналізом і нейтронографією) і має ряд особливостей. Завдяки незрівнянно сильній взаємодії електронів із речовиною, а також можливості створення світлосильного пучка в електронографі експозиція для отримання електронограм, як правило, становить близько 1 секунди, що дозволяє досліджувати структурні перетворення, кристалізацію і т. д. Із іншого боку, сильна взаємодія електронів із речовиною обмежує допустиму товщину просвічуваних зразків десятими частками мкм (при напрузі 1000–2000 кеВ максимальна товщина декілька мкм). Електронографія має перевагу перед рентгенівським структурним аналізом у визначенні положення легких атомів за наявності важких (методам нейтронографії доступні такі дослідження, але лише для кристалів значно більших розмірів).

Методами електроннографії було визначено багато невідомих атомних структур, уточнені і доповнені рентгеноструктурні дані для великого числа речовин, зокрема безліч ланцюгових і циклічних вуглеводнів, у яких вперше були локалізовані атоми водню, молекули нітридів перехідних металів (Fe, Cr, Ni, W), широкий клас оксидів ніобію, ванадію і танталу з локалізацією атомів N і O відповідно, а також 2- і 3-компонентних напівпровідникових сполук, глинистих мінералів і шаруватих структур. За допомогою електроннографії можна також вивчати будову дефектних структур. У комплексі з електронною мікроскопією електроннографія дозволяє вивчати ступінь досконалості структури тонких кристалічних плівок, використовуваних у різних галузях сучасної техніки.

Електронна дифракція використовується поряд із дифракцією рентгенівських променів і дифракцією нейтронів для структурного аналізу.

8.4. Дифракція нейтронів (нейтронографія)

Дифракція нейтронів (нейтронографія) здійснюється на пучках нейтронів, що випускаються з ядерних реакторів. Нейтронографічна апаратура (дифрактометри, нейтронні спектрометри різних типів та ін.) розміщується в безпосередній близькості від реактора на шляху нейтронних пучків. Щільність потоку нейтронів у пучках наймогутніших реакторів на декілька порядків менша від щільності потоку квантів рентгенівської трубки, тому нейтронографічна апаратура і нейтронографічний експеримент складні. З цієї самої причини використовувані в нейтронографії зразки суттєво більші, ніж у рентгенографії. Експерименти можуть проводитися в широкому інтервалі температур (від 1 до 1500 К і вище), тиску, магнітних полів та ін. Сучасні джерела нейтронів – ядерні реактори – дають теплові ней-

трони широкого діапазону енергій із максимумом в області 0,06 еВ.

Відповідна цій енергії дебройлівська довжина хвилі нейтронів спільновимірна із величиною міжатомних відстаней у молекулах і кристалах, що робить можливим здійснення дифракції нейтронів у кристалах. На цьому базується метод структурної нейтронографії. Сумарність енергії теплових нейтронів з енергією теплових коливань атомів і молекулярних груп у кристалах і рідинах забезпечує оптимальне використання непружного розсіяння нейтронів у нейтронній спектроскопії. Наявність у нейтрона магнітного моменту, який може взаємодіяти з магнітними моментами атомів у кристалах, дозволяє здійснити магнітну дифракцію нейтронів на магнітоупорядкованих кристалах, що є основою магнітної нейтронографії.

8.4.1. Структурна нейтронографія

Структурна нейтронографія – один із основних сучасних методів структурного аналізу (разом із рентгенівським структурним і аналізом електроннографією). Геометрична теорія дифракції усіх трьох випромінювань – рентгенівських променів, електронів, нейтронів – однакова, але фізична природа взаємодії їх із речовиною різна, що визначає специфіку і сфери застосування кожного з методів. Рентгенівські промені розсіюються електронними оболонками атомів, нейтрони (надкороткодійучі ядерні сили) – атомними ядрами, електрони – електричним потенціалом атомів. Унаслідок цього структурна нейтронографія має ряд особливостей. Зокрема, розсіювальні здатності легких і важких елементів виявляються одного порядку. Тому вивчення атомної структури сполук легких елементів із важкими є специфічною областю структурної нейтронографії. Перш за все це стосується сполук, що містять найлегший елемент – водень. Рентгенографічно й електроннографічно в деяких

сприятливих випадках вдається визначити положення атомів водню в кристалах його сполук з іншими легкими атомами. За допомогою нейтронографії визначена структура великого числа органічних сполук, гідридів і кристалогідратів, уточнена структура різних модифікацій льоду, водневмісних сегнетоелектриків і т. д., що дало ряд нових даних для розвитку кристалохімії водню.

Інша область оптимального використання нейтронографії – дослідження сполук елементів з близькими порядковими номерами (для рентгенівського променя такі елементи практично невиразні, оскільки їх електронні оболонки містять майже однакові числа електронів), наприклад, сполук типу шпінелі $MnFe_2O_4$, сплавів Fe – Co – Ni.

8.4.2. Нейтронна спектроскопія

Близькі значення енергії теплових нейтронів та енергії теплових коливань атомів у кристалах дозволяють вимірювати останню в експериментах за непружним розсіянням нейтронів із високою точністю. У цьому випадку частина енергії нейтрона при взаємодії передається молекулі або кристалу, порушуючи коливання того чи іншого типу; можливий і зворотний процес передачі енергії від кристала нейтрону. Розрізняють непружне когерентне і некогерентне розсіяння нейтронів. Когерентне непружне розсіяння повільних нейтронів визначається динамікою всіх частинок кристала і може розглядатися як зіткнення нейтрона із колективними тепловими коливаннями ґраток – фононами, при якому енергія та імпульс (точніше квазіімпульс) частинок, що стикаються, зберігаються. При некогерентному непружному розсіянні нейтрони розсіюються окремими ядрами кристала, проте внаслідок сильного зв'язку ядер у ґратках решта ядер впливає на розсіяння повільних нейтронів, тому і в цьому випадку в розсіюванні беруть участь усі частинки. Тому таке розсіювання можна також розгля-

дати як нейтрон-фононне зіткнення, при якому, проте, зберігається лише енергія частинок, що стикаються, а їх імпульс не зберігається. Порівняно з іншими методами (в першу чергу оптичними) нейтронна спектроскопія дає можливість проводити дослідження в широкому діапазоні хвильових векторів і знизитися до дуже малих частот. Крім того, розсіювання не обмежене в цьому випадку правилами відбору – у нейтронному експерименті всі коливання активні. Великий переріз некогерентного розсіювання нейтронів протонами робить і в цьому випадку водневмісні сполуки добрим об'єктом таких досліджень. Деякі відомості можуть бути одержані і про динаміку рідин та аморфних тіл (часи релаксації, рухомість та ін.).

8.4.3. Магнітна нейтронографія

Магнітна нейтронографія – практично єдиний метод виявлення і дослідження магнітної структури металів. Наявність магнітного упорядкування виявляється, як правило, за появою на нейтронограмах на фоні ядерного розсіювання додаткових максимумів когерентного магнітного розсіювання, інтенсивність яких залежить від температури. За положенням цих максимумів та їх інтенсивністю можна визначити тип магнітної структури кристала і величину магнітного моменту атомів.

Метод нейтронографії дозволяє вирішувати широке коло питань, що належать до різних проблем структури речовини, наприклад, проводити дослідження будови біополімерів, рідин, аморфних тіл, мікроструктури спеціальних сплавів, вивчати фазові переходи та ін.

Дослідження будови рідин методом дифракції нейтронів базується на тих самих принципах, що і дифракція рентгенівського променя. Під час вивчення рідких структур перевага нейтронів полягає у тому, що деякі важкі елементи мають малі ефективні перерізи захоплення щодо нейт-

ронів, тоді як коефіцієнти поглинання рентгенівських променів для них великі. Крім того, для нейтронів некогерентне розсіювання мале і майже сферично симетричне. Основна експериментальна методика полягає у вирізанні вузького пучка нейтронів, що виходять із реактора, і монохроматизації їх за допомогою кристала, звичайно, фтористого кальцію. Потім пучок спрямовують на зразок і за допомогою лічильника нейтронів вимірюють розсіювання нейтронів при різних кутах падіння. Криві радіального розподілу для свинцю і вісмуту наведені відповідно на рис. 8.4.

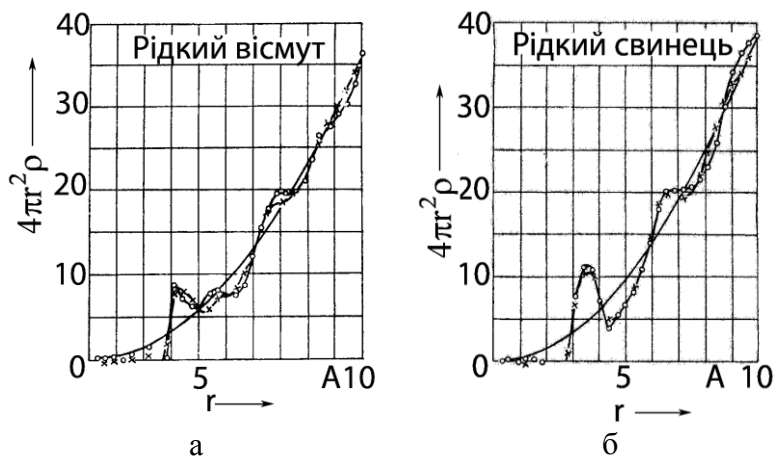


Рисунок 8.4 – Залежність числа атомів усередині шару одиничної товщини від відстані до даного атома (а); залежність числа атомів усередині шару одиничної товщини для функції відстані від даного атома (б). Наведені результати двох серій експериментів

Цікаво відзначити, що перші максимуми на кривих радіального розподілу для вісмуту і свинцю відповідають однаковим значенням r , але координаційні числа для цих максимумів різні. На кривій для вісмуту при 5Å спостерігається невелике підняття, відсутнє на кривій для свинцю.

8.5. Плавлення і моделі рідкого стану

Я. Френкель уперше описав рідкі метали, їх структуру і властивості із використанням структурних одиниць твердих тіл (кристалічних ґраток). Він запропонував дірчасту теорію рідини, згідно з якою ступінь порядку в розташуванні атомів у рідині менший, ніж у кристала, через наявність вакантних вузлів, число яких поблизу температури плавлення становить близько 10 % від загального числа вузлів. У щільноупакованій ґратці число найближчих сусідів дорівнює 12, а при температурі, близькій до температури плавлення, воно зменшується до 11.

Розглянемо деякі з моделей рідкого стану. Дані, одержані за допомогою рентгенівських променів, привели до розвитку досконаліших теорій, що базуються на поведінці твердих тіл.

Більшість авторів зосереджують свою увагу на двох фактах: 1) структура рідини більше схожа на структуру твердого тіла, ніж на структуру газу; 2) об'єм під час плавлення більшості металів збільшується. Вводиться параметр, що визначає ступінь порядку кристалічних ґраток (як у теорії надструктури), і досліджується вплив на нього температури.

Г. Стюарт запропонував модель рідкого стану, відповідно до якої впорядковане розташування частинок у рідині не обмежується лише безпосередніми сусідами, а може тягнутися на великі об'єми. Подібно дірчастій моделі Я. Френкеля згідно з моделлю Г. Стюарта по всьому об'єму рідкого металу містяться різні за величиною групи частинок, у межах яких зберігається порядок у розташуванні атомів, близький до того, що є у твердому тілі. Ці групи частинок змінюються в часі: вони безперервно зароджуються і руйнуються. Атоми з одного угруповання переходять в інше з іншим розташуванням осей симетрії. Таким чином, у групах частинок відбувається безперервне оновлення частинок і зміна їх числа, а також взаємного розта-

шування. У місцях зіткнення мікрогруповань один з одним відбувається деяке розупорядкування поверхневих шарів. У кожен даний момент центральна частина мікрогруповань близька до твердого тіла, тоді як зовнішні шари позбавлені строгої симетрії.

Експериментальне рентгенографічне дослідження рідких евтектичних сплавів Pb-Bi, Sn-Bi, Sn-Zn поблизу лінії ліквідуса виконано В. Даниловим. У системах з інтерметалічними сполуками енергія взаємодії різнойменних частинок більша, ніж однойменних. Утворюються нові атомні угруповання, будова яких у рідкому стані близька до такого у твердому.

Дж. Леннард-Джонс і Е. Девоншайр запропонували механізм, дещо відмінний від теорій, що ґрунтуються на уявленні про вакантні вузли. Безлад у гратках досягається міграцією атомів із положень у вузлах граток у міжвузловини. Ступінь порядку P можна визначити як відношення числа атомів N_A у вузлах А до повного числа атомів N . Робота, необхідна для переміщення атома з вузла А в міжвузловину В, завдяки силам відштовхування велика при низьких температурах. У міру розширення граток із підвищенням температури ця міграція полегшується. Швидкість зменшення порядку спочатку мала, але з підвищенням температури швидко досягає значення $P = 1/2$, коли зникає відмінність між позиціями А і В. Чим більше атомів у позиціях В, тим легше відбувається зміна, унаслідок чого виникає «лавина» або кооперативне явище (кооперативним явищем називається таке, в якому стан якої-небудь однієї частинки визначається розташуванням не тільки найближчих, але й інших частинок, що створюють це тіло. До кооперативних явищ належать феромагнетизм, а також упорядкування у твердих розчинах), коли швидкість міграції значно зростає до того часу, поки в точці плавлення не зникне будь-який порядок. На основі цієї теорії значення температури плавлення, зміни об'єму та ентропії під час

плавлення були обчислені для аргону й азоту. Кількісне узгодження з дослідними значеннями виявляється доброю, хоча Я. Френкель помітив, що подібного узгодження легко досягти відповідним підбором параметрів.

Уявлення про існування в рідині дірок, відмінне від уявлення про вакантні вузли, застосовувалося Р. Фюртом. Ідея дірок як вакантних вузлів ґраток позбавлена значення в неврегульованому рідкому стані. Вона замінюється поняттям дірок, що є зазорами невизначених розмірів між атомами в рідині. Ці дірки можуть вільно змінювати свої форму і положення. Випаровування уявляється як злиття дірок у макроскопічні поєднання пари, а плавлення – як перехід незайнятих вузлів ґраток у дірки. Зникнення дальнього порядку – це результат збудження ґраток цими дірками. При стисненні рідини при відносно низькій температурі дірки зникають.

Т. Кірквуд створює свою теорію будови рідини на понятті вільного об'єму, що становить різницю об'ємів «відкритої» структури рідини і щільноупакованого розміщення дотичних куль. Я. Френкель і М. Борн розглядають питання з погляду термодинаміки і доходять загального висновку, що плавлення є нестійкістю кристалічних ґраток, створене розширенням об'єму до значення, яке зв'язане з межею міцності матеріалу на розтягування. Дж. Бернал розглядає рідину як однорідне, зв'язане силами зчеплення нерегулярно побудоване скупчення молекул, в якому відсутні які-небудь кристалічні ділянки, а також дірки як молекулярних, так і великих розмірів. Бернал вважає, що між регулярними (кристал) і нерегулярними (рідина) щільними упаковками багатогранників немає проміжних структур, а перехід між ними, тобто плавлення, здійснюється у структурному відношенні стрибкоподібно.

І. Фішер відповідно до поглядів Я. Френкеля відзначає, що тепловий рух атомів у рідині складається з порівняно

різких стрибків з одного положення рівноваги в інше і з коливань у проміжку між стрибками.

Н. Мотт і Р. Герані запропонували використовувати модель Стюарта для підрахунку загальної ентропії рідини, щоб кількісно врахувати дію оточуючих атомів. У твердо-му стані це обмеження доведене до межі: при низьких температурах атом у кристалічних тілах можна розглядати як нерухомий. Відомо, що згідно з теоремою Нернста ентропія чистого кристалічного тіла при абсолютному нулі дорівнює нулю. У моделі Стюарта ентропія залежатиме від середнього числа молекул (n) у кристалі, тоді можна показати, що для N/n кристалів, де N – загальне число атомів у рідині, колективна ентропія дорівнює $S=N/n \lg(n^{1/2})$ за умови, що n досить велике. Така умова виконується поблизу точки плавлення.

Е. Філіпов розвиває модель сфер взаємодії щодо процесу плавлення і властивостей рідких металів. Побудова цієї моделі включає два основні положення: 1) дискретний характер зміни енергетичних характеристик у конденсуючій фазі; 2) наявність сфери певного розміру, в межах якої розподіляється надмірна енергія збудженого атома. У цій моделі не враховується спрямованість зв'язків і поляризації. Однак, виходячи з цих положень, одержані результати, що збігаються з експериментальними за температурою і теплою плавлення багатьох металів. На підставі моделі сфер взаємодії розраховані значення енергії зв'язку електрона з іоном у вільному атомі й кристалі, а також визначена концентрація вакансій перед плавленням металів.

Загалом запропоновано квазіполікристалічну модель металевих розплавів, згідно з якою вони є своєрідним поєднанням двох структурних складових: кластерів (мікро-угруповань із упорядкованим розташуванням атомів, близьким до такого в кристалічних тілах) і розупорядкованої зони (із хаотичним і, як правило, більш дірчастим розташуванням частинок, що створюють у розплавах безперер-

вну тривимірну комірчасту мережу, що обволікає кластери).

Під час плавлення кристалів окремих типів (молекулярних, іонних, металевих і ковалентних) утворюються рідини різного типу. У міру накопичення точних експериментальних даних стає все зрозуміліше, що перехід із однієї конденсуючої фази (твердої) в іншу (рідку) і навпаки характеризується рядом специфічних особливостей. Інтерпретація цих особливостей можлива лише на основі точного знання структури обох фаз. Дуже важливим є стан передплавлення у кристалах у зв'язку з існуванням різних видів дефектів кристалічної будови.

Отже, в розплаві можуть утворюватися кластери найрізноманітнішого типу, з найрізноманітнішою структурою. До кластерів, що є зародками, нові атоми приєднуються у строгому порядку і без пропусків, таким чином заповнюється весь простір – це одна з основних властивостей кристалічних ґраток. У деяких розплавах можуть утворюватися невеликі, що містять всього декілька атомів, кластери, що не кристалізуються. У них відсутня правильна упаковка атомів у трьох вимірюваннях, тому вони не можуть необмежено продовжувати рости. Ці кластери, що не кристалізуються, можуть знаходитися частково в розупорядкованій зоні.

Межі між зернами в полікристалічних металах пов'язані з великою щільністю таких кооперативних дефектів, як дислокації. Тому перехід у рідкий стан розупорядкованого матеріалу, розміщеного між зернами, відбувається при нижчій температурі, ніж температура плавлення повністю впорядкованого кристалічного матеріалу всередині зерен.

РОЗДІЛ 9

ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

Домішки виконують важливу роль у дослідженнях, пов'язаних із фізикою металів. Вони утворюють точкові дефекти особливого вигляду і здатні взаємодіяти з іншими дефектами ґраток, які визначають багато з властивостей металів. Отже, отримання металів високої чистоти має дуже велике значення. З одного боку, це дозволяє проводити дослідження дефектів ґраток у простих умовах у результаті усунення взаємодії з домішками. З іншого боку, вплив домішок на властивості може вивчатися на сплавах, склад яких відомий абсолютно точно завдяки використанню металів високої чистоти. Високий ступінь чистоти металів приводить до появи у них чудових властивостей, яких не мають метали звичайної чистоти.

Класифікація домішок, що входять до складу сталі, за Н. Гудцовим передбачає розподіл їх на чотири групи.

1. Постійні, або звичайні, домішки – це ті супутники основного елемента – заліза, які знаходяться у рудах або в сирих матеріалах, що застосовуються під час промислового способу виробництва сталі. До них належать вуглець, кремній, марганець, сірка, фосфор; вміст цих домішок у звичайній вуглецевій сталі: від 0,1 до 0,8 % марганцю, до 0,4 % кремнію, до 0,08 % сірки, до 0,1 % фосфору.

2. Приховані домішки також є супутниками основного елемента – заліза, але вміст їх у сталі дуже малий (як правило, не перевищує сотих частинок відсотка). До цих домішок відносять гази – кисень, азот, водень та ін.

3. Випадкові, або місцеві, домішки переходять у сталь завдяки тому, що вони знаходяться в рудах або в сирих матеріалах даного географічного району або пов'язані з певним технологічним процесом виробництва сплавів.

4. Спеціальні домішки (легуючі елементи) вводять до складу сталі, щоб під їх впливом розвивалися якісь певні, особливо потрібні за умовами служби деталей властивості сталі: магнітні, жароміцні й ін. Сталь, до складу якої введені спеціальні домішки, називають легованою. Основними легуючими елементами є: кремній, марганець, нікель, хром, вольфрам, алюміній, молібден, ванадій, титан, кобальт, мідь та інші метали.

Відповідно до цієї класифікації той самий елемент може бути корисною або шкідливою домішкою. Наприклад, сірка, фосфор, свинець, як правило, є шкідливими домішками, але є легуючими в автоматних сталях. Аналіз різних способів виготовлення сталі показує, що за хімічним складом сталі розрізняються лише за вмістом шкідливих домішок.

9.1. Способи оцінювання ступеня чистоти речовин

Існує декілька підходів до оцінки чистоти речовин:

1. Хімічна чистота речовини. Сприймається як загальна хімічна чистота речовин, визначувана сумарним вмістом домішок, що містяться в речовині.

2. Вакуумна чистота – обмеження вмісту неметалів (10^{-6} – 10^{-8} % мас.) і легких металів (Zn, Hg) (10^{-4} – 10^{-6} % мас.).

3. Ядерна чистота – обмеження вмісту в основному металі речовин, що поглинають теплові нейтрони. Їх вміст не повинен перевищувати (10^{-5} – 10^{-6} % мас.).

4. Напівпровідникова (вміст домішок не більше 10^{-6} – 10^{-8} % мас.) і надпровідникова (вміст домішок не більше 10^{-10} – 10^{-12} % мас.) чистота.

5. Фізична чистота речовини. Фізична чистота визначається бездефектністю кристалічних ґраток матеріалу. Чим вища хімічна чистота, тим вища і фізична чистота речовини.

6. Загальна хімічна чистота часто включає поняття цільової чистоти – обмеження одного або декількох небажаних елементів з яких-небудь причин.

7. Металографічна чистота – це чистота сталі за вмістом неметалічних включень. Їхня кількість, форма, розподіл визначаються металографічним аналізом. Більш висока хімічна чистота в сталі приведе до підвищення й металографічної чистоти (хоча можливі й винятки).

Застосування мас-спектрометричних методів аналізу (особливо твердофазних) дозволяє аналізувати речовину з чутливістю за окремими елементами до 10 % (за масою). Крім того, змінюються раніше відомі методи. У зв'язку зі створенням нових приладів високої роздільної здатності (інфрачервоного світла й ультрафіолетової спектрометрії та квантометрії) зросли можливості спектрального аналізу, що дозволяють визначати домішки до 10^{-4} – 10^{-8} % (за масою). Аналіз радіоактивації має найвищу чутливість, однак тривалість аналізу досягає кількох днів, тижнів і навіть місяців залежно від тривалості існування деяких ізотопів.

Для підвищення якості сталі розроблено ряд нових та ефективних способів безпосередньо в металургійному виробництві. Ці способи базуються, по-перше, на більш повному видаленні зі сталей газів і шкідливих неметалічних включень і, по-друге, на зміні хімічного складу сталей за рахунок уведення в них спеціальних легуючих елементів, що поліпшують різні властивості сталей. У виплавленій сталі завжди знаходиться певна кількість газів і неметалічних включень. Вміст газів навіть у сотих і тисячних частках відсотка істотно знижує механічні й інші властивості сталі. Неметалічними включеннями, що знаходяться в сталі, є сполуки заліза, кремнію, марганцю й ін. Основними металургійними способами зниження вмісту газів і неметалічних включень у сталі є: електрошлаковий її переплав

(ЕШП), рафінування синтетичними шлаками (СШ), вакуумно-дуговий переплав (ВДП), переплав у електронно-променевих печах (ЕПП), безкремнієве розкиснення (БК), безперервне лиття заготовок (БЛЗ), вакуумно-індукційний переплав (ВІП), плазово-дуговий переплав (ПДП), вакуумно-дугова плавка (ВД), електронно-променевий переплав (ЕПП) та ін. Зниження в сталі неметалічних включень досягається також зміною сполучення й послідовності введення розкиснювачів.

У табл. 9.1 наведені дані про суттєву різницю ударної в'язкості (a_H) високочистої сталі порівняно з чистою та звичайною сталями і зсув порогів холодноламкості для сталей різної чистоти.

Таблиця 9.1 – Вплив чистоти на деякі властивості сталей

Сталь	Ступінь Чистоти	a_H , кгс·м/см ²	Поріг холодноламкості, T_{50} , °С		Зсув порогу холодноламкості ΔT_{50} , °С
			поліпшення	окрихчення	
40Х2Н1	Звичайна	9,5	- 40	110	150
	Чиста	11,0	- 80	30	110
	Високочиста	19,0	- 110	- 70	40
40Х2Н2	Звичайна	11,0	- 50	140 50	190
	Чиста	12,5	- 80	- 50	130
	Високочиста	19,5	- 120		70
40Х2Н1М1	Звичайна	11,5	- 105	- 45	60
	Чиста	11,5	- 110	- 65	45
	Високочиста	20,0	- 130	- 105	25

При переплавах зменшується вміст сірки і кисню, відповідно зменшується кількість сульфідів і оксидів, а також і нітридів. ЕШП найбільш активно зменшує вміст сульфідних включень, а ВДП і ЕПП – оксидних. Таким чином, сучасні металургійні процеси зменшують забруднення сталі шкідливими елементами, змінюють і покращують немета-

леву складову в структурі сталі. Підвищення чистоти приводить до зменшення чутливості до відпускнуї крихкості, більш чітко вираженої в сталі, що не містить молібден. Молібден знижує чутливість до відпускнуї крихкості здебільшого у сталі звичайної чистоти і менше – у високочистих сталях.

Найбільш поширені металургійні методи отримання металів високої чистоти – це рафінування і кристалізація.

9.2. Рафінування. Промислове очищення металів

Рафінування металів – очищення первинних (чорнових) металів від домішок. Чорнові метали, що отримуються із сировини, містять 96–99 % основного металу, решта припадає на домішки. Такі метали не можуть використовуватися промисловістю через низькі фізико-хімічні й механічні властивості. Домішки, що містяться в чорнових металах, можуть становити самостійну цінність. Так, вартість золота і срібла, що добувають із міді, повністю окупає всі витрати на рафінування. Розрізняють три основних методи рафінування: пірометалургійний, електролітичний і хімічний. В основі всіх методів лежить відмінність властивостей елементів, що розділяються: температур плавлення, щільності, електронегативності тощо. Для отримання чистих металів нерідко використовують послідовно декілька методів рафінування.

Рафінування сталі може проводитися як у печі, так і після заливання металу в ківш (позапічне рафінування). Рафінування досягається відповідним розкисненням, впливом на метал шлаків або використанням вакууму. Ці три основних варіанти застосовують для пічного й безпічного рафінування (і в поєднанні один з одним). У всіх варіантах рафінування видаляється (зменшується вміст) кисню, але найбільш повне видалення кисню відбувається при вакуумуванні. Під час обробки шлаками видаляється

сірка. Вміст кисню при цьому зменшується, але неістотно порівняно з іншими варіантами грубого й позапічного розкиснення.

Рафінувальні процеси можна грубо розділити на вакуумні (видаляються гази) і шлакові (видаляється сірка). Методи позапічної обробки сталі можуть бути умовно розділені на **прості** (обробка одним способом) і **комбіновані** (обробка металу декількома способами одночасно).

До **простих** методів належать: 1) обробка металу вакуумом; 2) продування інертним газом; 3) обробка металу синтетичними шлаками, рідкими й твердими жужільними сумішами; 4) уведення реагентів у глиб металу. Основними недоліками перелічених **простих** способів обробки металу є: необхідність перегріву рідкого металу в плавильному агрегаті для компенсації спаду температури металу при обробці в ковші; обмеженість впливу на метал.

Кращі результати впливу на якість металу досягаються при використанні **комбінованих**, або комплексних способів, коли в одному або декількох послідовно розміщених агрегатах здійснюється ряд операцій.

9.2.1 Пірометалургійне рафінування

Здійснюється при високій температурі в розплавах і має ряд різновидів.

9.2.1.1 Окиснювальне рафінування

Окиснювальне рафінування – найпоширеніший спосіб очищення металів від домішок. Він базується на здатності деяких домішок утворювати з O, S, Cl, F міцніші сполуки, ніж сполуки основного металу з тими самими елементами. Спосіб застосовується, наприклад, для очищення Cu, Pb, Zn, Sn. Так, при продуванні рідкої міді повітрям домішки Fe, Ni, Zn, Pb, Sb, As, Sn, що мають більшу спорідненість із киснем, ніж Cu, утворюють оксиди, які спливають на поверхню ванни і видаляються. Основна ідея ме-

тоду – окиснення шкідливих і зайвих домішок і переведення їх у вигляді оксидів в оксидну або газову фазу, що не розчиняється в металі. Під час виробництва сталі оксидною фазою є шлак, при рафінуванні міді – штейн (сульфідний розплав). Окиснювачами під час реалізації процесу окиснювального рафінування є: найчистіший газоподібний кисень, рідкий діоксид вуглецю, пари води, використовуються також конденсуючі окиснювачі.

9.2.1.2 Ліквацийне розділення

Ліквация – порушення однорідності розплаву, що відбувається у рідкому або тверднучому металі. Ліквацийне розділення базується на відмінності температур плавлення і густини компонентів, що становлять сплав, і на малій їх взаємній розчинності. Наприклад, при охолодженні рідкого чорного свинцю з нього при певних температурах виділяються кристали Cu (тобто шлікери), які внаслідок меншої густини спливають на поверхню і видаляються. Спосіб застосовується для очищення чорного свинцю від Cu, Ag, Au, Bi, очищення чорного цинку від Fe, Cu, Pb, P, Sn та інших металів.

Ліквацийні способи відрізняються один від одного температурними умовами їх здійснення. Вони проводяться:

а) при охолодженні розплаву і подальшій витримці при певній температурі; у цьому випадку з розплаву випадає фаза, збагачена домішкою;

б) при нагріванні твердого сплаву до температури, при якій відбувається виплавка легкоплавкої фази, багатою домішкою;

в) при сталій температурі, при якій у розплав вводяться добавки, що мають високу хімічну спорідненість із домішкою і такі, що створюють із нею самостійну фазу.

Можливість здійснення того або іншого способу рафінування визначається особливостями діаграм стану «метал, що рафінується, – домішка».

9.2.1.3. Фракційна перекристалізація

При фракційній перекристалізації використовується відмінність у розчинності домішок металу в твердій і рідкій фазах з урахуванням повільної дифузії домішок у твердій фазі. Спосіб застосовується у виробництві напівпровідникових матеріалів і для отримання металів високої чистоти (наприклад, зонне плавлення, плазмова металургія, витягання монокристалів з розплаву, спрямована кристалізація).

9.2.1.4. Ректифікація, рафінування, вакуумна фільтрація

В основі ректифікації, або дистиляції, лежить відмінність у температурах кипіння основного металу і домішки. Рафінування здійснюється у формі безперервного протічечийного процесу, в якому операції сублімації і конденсації фракцій, що видаляються, багато разів повторюються. Використовування вакууму дозволяє помітно прискорити рафінування. Спосіб застосовується при очищенні Zn від Cd, Pb від Zn, при розділенні Al і Mg, в металургії Ti та інших процесах.

Вакуумна фільтрація рідкого металу через керамічні фільтри (наприклад, у металургії Sn) дозволяє видалити зважені в ньому тверді домішки. При рафінуванні сталі в ковші рідкими синтетичними шлаками поверхня контакту між металом і шлаком у результаті їх перемішування значно більша, ніж під час проведення рафінувальних процесів у плавильному агрегаті; завдяки цьому різко підвищується інтенсивність перебігу десульфурації, дефосфорації, розкиснення металів, очищення його від неметалічних

включень. Рафінування сталі продуванням розплаву інертними газами використовується для видалення з металу зважених частинок шлаку або твердих оксидів, що прилипають до пухирців газу і піднімаються на поверхню розплаву.

9.2.2. Електролітичне рафінування

Електролітичне рафінування є електролізом водних розчинів або сольових розплавів, що дозволяє отримувати метали високої чистоти. Застосовується для глибокого очищення більшості кольорових металів.

Електролітичне рафінування з розчинами полягає в анодному розчиненні металів, що очищаються, й осадженні на катоді чистих металів у результаті набуття іонами основного металу електронів. Розділення металів під дією електролізу можливе внаслідок відмінності електродних потенціалів домішок і основного металу. Наприклад, при електролізі мідь осідає на катоді, благородні метали Au і Ag, не розчиняючись, осідають на дно електролітної ванни у вигляді шламу, а метали, що мають негативний електродний потенціал Ni, Fe, Zn, Mn, Pb, Sn, Co, накопичуються в електроліті, який періодично очищають.

9.2.3. Хімічне рафінування

Базується на різній розчинності металу і домішок у розчинах кислот або лугів. Домішки, що поступово накопичуються в розчині, виділяються з нього хімічним шляхом (гідроліз, цементация, утворення важкорозчинних сполук, очищення за допомогою екстракції або іонного обміну). Прикладом хімічного рафінування може бути отримання благородних металів. Рафінування Au проводять у киплячій сірчаній або азотній кислоті. Домішки Cu, Ag та інших металів розчиняються, а очищене золото залишається в нерозчинному осаді.

9.3. Методи кристалізації-рафінування

Останнім часом різко зросло споживання особливо чистих металів і напівпровідникових матеріалів для потреб атомної енергетики, ракетної і космічної техніки, радіоелектроніки та інших галузей народного господарства. Для отримання таких матеріалів широко використовуються так звані методи кристалізації-рафінування. Як правило, вони застосовуються на кінцевій стадії рафінування з метою видалення з розплаву дуже малих кількостей домішок (10^{-4} – 10^{-7} % мас.).

Одним із способів отримання нових матеріалів різного призначення: конструкційних, надпровідних і т. п. з підвищеним рівнем експлуатаційних властивостей є метод спрямованої кристалізації (СК). Ця технологія їх отримання порівняно проста і продуктивна, оскільки процес СК здійснюється при підвищених швидкостях кристалізації і температурних градієнтах, що реально досягаються в промислових умовах. Високий рівень експлуатаційних властивостей СК-матеріалів обумовлений значною мірою особливостями мікроструктури, що формується в процесі СК: однорідної, високодисперсної та орієнтованої уздовж напрямку тепловідведення.

9.3.1. Застосування зонного плавлення для очищення металів

Значний успіх в отриманні чистих металів пов'язаний із застосуванням методу, що одержав назву зонного плавлення. Цей метод базується на різній розчинності домішок у твердій і рідкій фазах. Оскільки результати очищення залежать від багатьох факторів, для кожного конкретного випадку необхідно визначити оптимальні умови процесу. Для цього важливо вивчити ступінь очищення, що досяга-

ється на різних стадіях процесу, використовуючи відповідні аналітичні методи.

Швидкість переміщення зони є одним із найважливіших параметрів процесу. Ступінь очищення тим вищий, чим більш повно відбувається гомогенізація в рідкій фазі і, отже, чим повільніша швидкість переміщення. Але це призводить до дуже тривалого процесу очищення. Крім того, використання дуже низьких швидкостей не має сенсу, оскільки флуктуації потужності нагрівання викликають флуктуації миттєвої швидкості кристалізації, зводячи тим самим нанівець переваги, очікувані від повільного переміщення зони. Визначення оптимальної швидкості проводиться в основному за допомогою методу радіоактивних ізотопів. При виборі ізотопу враховуються його фізичні й хімічні властивості.

У більшості випадків метал, що піддається зонному плавленню, поміщають у човник із тугоплавкого матеріалу, термічно стійкого і такого, що не взаємодіє з розплавом цього металу. Зручний спосіб контролю можливого забруднення металу матеріалом човника полягає в опроміненні човника потоком нейтронів. За радіоактивністю металу після проведення зонного плавлення роблять висновки про ступінь його забруднення. Необхідно зазначити, що далеко не завжди можна знайти необхідної якості матеріали для човників. У такому разі потрібно застосовувати метод «плаваючої зони» (безтигельне зонне плавлення): металевий пруток встановлюється вертикально, а рідкий метал у розплавленій зоні утримується завдяки поверхневому натягу або, можливо, силам електромагнітного поля.

Розплавлену зону можна одержати різними способами нагрівання. Пряме нагрівання за допомогою кільцеподібної печі навколо металевого прутка є найлегшим шляхом, однак у цьому випадку нагрівання металу відбувається частково за рахунок теплопровідності човника, який також на-

гривається до високої температури. Це обмежує застосування прямого нагрівання тільки для достатньо легкоплавких металів, таких як алюміній, олово, свинець. Можна використовувати індукційне нагрівання струмами високої частоти і пропускати металевий пруток через кільце індуктора (рис. 9.1).

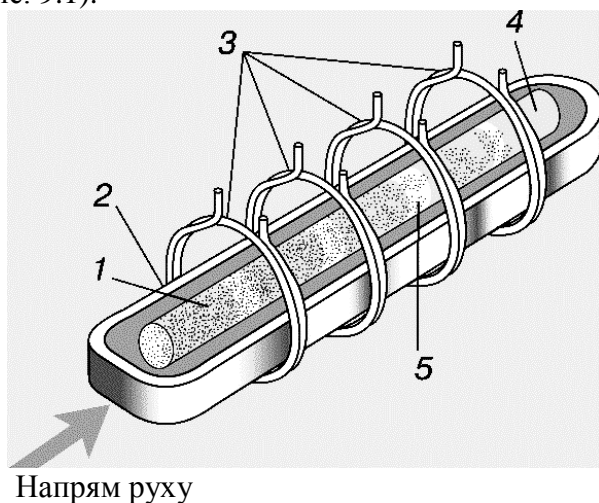


Рисунок 9.1 – Схема горизонтального зонного плавлення для очищення матеріалу: 1 – домішки; 2 – човник-контейнер; 3 – індукційні нагрівачі; 4 – чистий метал; 5 – розплавлена зона

Злиток металу 4 поміщують у контейнер-човник 2 і переміщують усередині ряду кільцевих індукційних нагрівачів. Слідом за розплавленою зоною 5, що рухається, відбувається кристалізація металу 4. Кожен нагрівач розплавляє вузьку ділянку злитка. При переміщенні злитка через нагрівач розплавлена зона переміщується по злитку, і розчинені домішки, переходячи через передню межу поділу твердої й рідкої фаз, накопичуються в розплаві й переносяться до кінця злитка.

Для виключення можливого забруднення матеріалу злитка з навколишнього середовища зонну плавку проводять у вакуумі або атмосфері інертного газу. Очищення матеріалу відбувається внаслідок різного розподілу домішок між твердою й рідкою фазами. Залишковий вміст домішок в очищеному таким способом матеріалі становить не більше 10^{-4} % масової частки (1 атом домішки на 1000000 атомів основної речовини).

Таким чином, досягається не лише ефективне нагрівання, але й електромагнітне перемішування рідини, що робить можливими великі швидкості проходження зони. Високочастотне індукційне нагрівання викликає, крім того, стиснення розплавленої зони – ефект, який може бути використаний при безтигельному зонному плавленні. Плавлення можна здійснити також бомбардуванням електронним пучком. Цей вид нагрівання особливо широко застосовується для тугоплавких металів. Достатньо низька пружність пари цих металів при температурі плавлення робить можливим здійснення електронно-променевого нагрівання, що вимагає високого вакууму. Електронне бомбардування призводить до локального виділення енергії і відповідно до високої температури.

Атмосфера зонного плавлення залежить від природи металу і від бажаного ступеня очищення. Для металів, що легко окиснюються, вона може бути нейтральною (наприклад, аргон). В інших випадках вигідно застосувати відновну або окиснювальну атмосферу. Так, зонне плавлення заліза в атмосфері водню дозволяє довести до дуже низької межі концентрацію елементів-металоїдів, особливо кисню. Алюміній, з іншого боку, краще піддавати зонному плавленню на повітрі, оскільки метал при цьому покривається окисною плівкою, що ізолює його від контейнера, від можливих при цьому контакті забруднень. Зонне плавлення у вакуумі включає, крім звичайного перерозподілу домішок,

додаткове очищення від легких домішок за рахунок дистиляції.

Останнім часом у техніку очищення зонним плавленням внесені деякі удосконалення. В експериментах із плаваючою зоною при використанні індукційного нагрівання максимальний діаметр розплавленої зони залежить від поверхневого натягу. Більше значення діаметра може бути досягнуто за рахунок ефекту «підтримки» металу в зоні, створюваного при використанні індуктора певної форми або шляхом накладення низькочастотного поля (близько 10 кГц замість звичних декількох сотень кГц), а також за рахунок спеціальної форми перерізу металу, що очищається. Ефективність очищення може бути збільшена за допомогою автоматичного регулювання потужності печей, що забезпечує сталість довжини зони і рівномірність швидкості переміщення фронту.

9.3.2. Приклади застосування зонного плавлення для очищення металів

Алюміній. Вихідним матеріалом є найчистіший промисловий алюміній, отриманий подвійним електролізом. Як матеріали для човників використовуються плавлений алунд або реакторний графіт. Розплавлену зону отримують за рахунок кільцеподібних електричних печей опору або за допомогою високочастотного індукційного нагрівання. У найчистішій частині зливків за допомогою зонного плавлення був отриманий алюміній чистотою 99,9008 %. На порівняно великій довжині зливка після зонного плавлення можна легко отримати метал чистотою 99,0997 %.

Залізо. Попереднє електролітичне осадження заліза з водних розчинів дає порівняно чистий вихідний матеріал. Зонне плавлення його здійснюється або в човниках з окислу кальцію, або у зваженому стані при індукційному нагріванні.

Мідь. Експериментальні спроби плавити мідь у графітних човниках виявилися невдалими, можливо, через сильне забруднення графітом. Однак очищення успішно виконується за допомогою техніки «плаваючої» зони.

У більшості випадків ці очищені зонним плавленням метали виявляють позитивні властивості, відмінні від властивостей найчистіших із металів, що проводилися раніше.

9.4. Додаткові методи очищення

Ефективність зонного плавлення значною мірою залежить від кількості й природи домішок, що містяться у вихідному матеріалі. Тому доцільно поєднувати зонне плавлення з додатковими способами очищення. Метою такого попереднього очищення є зниження загальної кількості домішок для отримання досить чистого вихідного матеріалу або зменшення вмісту специфічних домішок, видалення яких зонним плавленням малоефективне.

Так, у разі заліза матеріал, придатний для очищення зонним плавленням, був отриманий після попереднього рафінування електролізом. Однак аналіз показав, що при зонному плавленні не видалявся нікель, що є основною домішкою в електролітичному залізі. Нікель повинен бути заздалегідь видалений або шляхом екстракції ефіром трихлористого заліза, або за допомогою іонного обміну.

При зонному плавленні алюмінію найкращі результати отримують тоді, коли як вихідний матеріал використовується алюміній найбільшої промислової чистоти. Найчистіші чушки вихідного алюмінію (99,998 % Al) отримуються після другого електролізу електролітичного алюмінію.

Для зонного плавлення міді також використовується матеріал, заздалегідь очищений електролізом. Чистота цього матеріалу становить ~ 99,999 % Cu.

9.5 Вплив легуючих елементів на механічні властивості сталі

При легуванні особливо сильно підвищуються межа текучості, відносне звуження, ударна в'язкість. Легуючі елементи зменшують критичну швидкість загартування, підвищуючи прогартовуваність. Після термічної обробки леговані сталі мають більш дрібне зерно й більш дрібні дисперсні структури. Однак високе легування може погіршувати оброблюваність різанням, зварюваність, підвищити поріг холодноламкості. Вплив легуючих елементів на властивості сталей та сплавів такий:

- V, Ti, Nb, Zr (до 0,05–0,15 %) – утворюють важкорозчинні карбіди, подрібнюють зерно, знижують поріг холодноламкості, знижують крихкість, зменшують чутливість до концентратів напруг;

- Mo, W – підвищують прожарюваність, подрібнюють зерно, підвищують стійкість перед відпуском;

- Si – забезпечує високу в'язкість, сповільнює процес відпуску мартенситу;

- Mn – приводить до зміцнення наклепом;

- W, Mo, Cr, V – підвищують червоностійкість;

- B – підвищує зносостійкість;

- Mn, Cr, B, Ni, Mo – забезпечують високу прожарюваність;

- Cr, Mo, S – сильно зміцнюють сталь, зберігаючи високу щільність дефектів; збільшують дисперсність карбідних частинок;

- Cu, Ni або одночасно Cu і P – підвищують корозійну стійкість в атмосфері;

- V (0,05–0,12 %) і N (0,015–0,025 %) – подрібнюють зерно до бала зерна 10–12;

- Ni – підвищує опір великому руйнуванню, збільшує пластичність і в'язкість, знижує температуру порога холодноламкості (1 % Ni – на 60–80 °C).

Питання для самостійної роботи студентів

Питання 1. *Зв'язок властивостей рідких і твердих матеріалів.*

Властивості металів пояснюються особливостями їх будови: характером руху електронів у атомах; розташуванням атомів, іонів і молекул у просторі; розмірами, формою і характером кристалічних утворень. При розгляді цього питання основну увагу необхідно приділити зміні властивостей металів під час плавлення (кристалізації).

Питання 2. *Основні закони термодинаміки.*

До основних законів термодинаміки належать декілька емпіричних законів. Перший закон, як правило, формулюється як закон збереження енергії. Другий закон термодинаміки встановлює можливі межі перетворення теплоти в роботу при колових процесах, дозволяє дати строге визначення таких понять, як ентропія, температура й енергія і т. п. За третій закон термодинаміки беруть принцип неможливості досягнення абсолютного нуля.

Питання 3. *Утворення зародків за гомогенним і гетерогенним механізмами.*

Перехід сплаву з рідкого до твердого стану супроводжується двома процесами: кристалізацією і затвердінням. Утворення з розплаву окремих кристалів і кристалічних зон зливка називається кристалізацією, а процес, пов'язаний із динамікою збільшення кількості твердої фази і зменшення об'єму рідкої фази в різних частинах зливка, — затвердінням. Утворення зародків відбувається шляхом гомогенного і гетерогенного зародження.

Питання 4. *Процес зонної плавки і його особливості.*

Зонне плавлення – метод очищення матеріалів, при якому в матеріалі створюється зона розплаву, що повільно пересувається від одного кінця зразка до іншого, залишаючи за собою шар очищеної речовини.

Питання 5. *Вплив ліквації на розмір зерна при формоутворенні зливоків.*

Одним із недоліків у ливарних властивостях металевих сплавів є лікваційні явища, що мають місце в литих виробках. Ліквація – це неоднорідність хімічного складу сплаву в різних частинах злитка через різну розчинність окремих компонентів сплаву в його твердій або рідкій фазах. Ліквація будь-якого вигляду є небажаним процесом, оскільки погіршує багато властивостей сплаву.

Питання 6. *Фізичні процеси при мартенситному перетворенні.*

Мартенситні перетворення відбуваються в чистих металах і сплавах. Вивчаючи це питання, необхідно розглянути деформацію ґратки і зміну форми об'єму під час мартенситного перетворення, формальні теорії кристалографії та експериментальні дані про мартенситні перетворення, структуру мартенситу і проблеми утворення зародків при мартенситному перетворенні.

Питання 7. *Основні положення законів дифузії Фіка.*

Основні закономірності процесу дифузії описуються двома законами Фіка. Перший закон Фіка визначає концентрацію домішок, яка вводиться в речовину, в деякий момент часу, на деякій відстані від поверхні, при заданій температурі дифузії. Другий закон Фіка характеризує зміну концентрації дифузанта в просторі з часом.

Питання 8. *Дифузійні процеси у твердих розчинах.*

Будова твердих розчинів на основі одного з компонентів сплаву така, що до ґраток основного металу-розчинника входять атоми розчиненої речовини. Тут можливі два принципово різних випадки: тверді розчини заміщення (обмежені й необмежені), тверді розчини проникнення. Необхідно розглянути, як відбуваються дифузійні процеси у твердих розчинах.

Питання 9. *Вплив вібрації на морфологію дендритів.*

Вібрація та ультразвук мають суттєвий вплив на процеси руйнування і диспергування гілок дендритів, що ростуть на межі кристалізації. Причинами утворення дрібних кристалів при високочастотній вібрації вважаються розвиток високого тиску в об'ємі розплаву внаслідок закриття кавітаційних каверн і створення додаткових центрів кристалізації в об'ємі розплаву.

Питання 10. *Вплив магнітного поля на кристалізацію матеріалу.*

Вплив магнітного поля пояснюється поєднанням додаткової енергії молекулами твердої і рідкої фаз на межі затвердіння. Під впливом магнітних полів змінюється енергія активації молекул, і відбувається зрушення рівноваги в системі розплав – кристал. Розташування електромагнітного індуктора в зоні стовпчастих кристалів має на меті забезпечення поліпшення якості безперервно-ливої заготовки у зоні стовпчастих (дендритних) кристалів за рахунок їх подрібнення й ущільнення.

Питання 11. *Види модифікаторів I роду.*

До модифікаторів I роду належать такі модифікатори, які утворюють у розплаві високодисперсну суспензію. Частинки цієї суспензії є зародками, навколо яких утворюються і ростуть кристали. Для металевих розплавів такими модифікаторами можуть бути тугоплавкі метали або їх сполуки, частинки яких знаходяться у зваженому стані в період передкристалізації.

Питання 12. *Визначення оптимальної кількості модифікаторів II роду.*

До модифікаторів II роду належать елементи або їх сполуки, що адсорбуються на межах кристалів, що зароджуються, і гальмують їх росту. При науковому підході до вибору модифікаторів перш за все необхідно враховувати, що рідкі металеві розплави мають мікронеоднорідну будову.

Питання 13. *Вивчення структури рідин за допомогою дифракції рентгенівських променів, нейтронів та електронів.*

Дифракція рентгенівських променів – метод вивчення атомної і молекулярної структури кристалічних речовин із використанням рентгенівських променів. Дифракція електронів (нейтронів), або електронна (нейтронна) дифракція, – явище непрямолінійного поширення електронів (нейтронів) і огинання ними перешкод, що виникають завдяки їхній хвильовій природі.

Питання 14. *Види дефектів при кристалізації металів.*

Дефекти металів погіршують їх фізико-механічні властивості (наприклад, електропровідність, магнітну проникність, міцність, щільність, пластичність). Розрізняють дефекти металів тонкої структури (атомарного масштабу), наприклад, вакансії, грубіші – субмікроскопічні тріщини, що утворюються по межах блоків кристала і на його поверхні. Ще грубіші дефекти металів – мікро- і макроскопічні дефекти, що є порушеннями суцільності або однорідності, утворюються в металі внаслідок недосконалості технології і низької технологічності багатокомпонентних сплавів, що вимагають особливо точного дотримання режимів на кожному етапі їх виготовлення та обробки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ершов Г. С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г. С. Ершов, А. В. Черняков. – М. : Metallurgiya, 1978. – 248 с.
2. Физическое металловедение / под. ред. Р. Кана. – М. : Мир, 1967–1968 (1987). – Вып. 1, Т. 1. – 334 (640) с. ; Вып. 2, Т. 2. – 490 (624) с. ; Вып. 3, Т. 3. – 484 (663) с.
3. Уманский Я. С. Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. – М. : Атомиздат, 1978. – 352 с.
4. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение : пер. с англ. – М. : Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Теория и практика непрерывного литья заготовок / А. Н. Смирнов, А. Я. Глазков, В. Л. Пилюшенко и др. – Донецк : ДонГТУ, ООО «Лебедь», 2000. – 371 с.
6. Кузнецов В. Д. Секториальное строение кристаллов / В. Д. Кузнецов. – М. ; Л. : Высшая школа, 1988. – 316 с.
7. Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство : підручник / В. В. Попович, В. В. Попович. – Львів : Світ, 2006. – 624 с.
8. Палатник Л. И. Кристаллизация в химической промышленности / Л. И. Палатник. – М. : Мир, 1998. – 356 с.
9. Специальные способы литья / В. А. Ефимов, Г. А. Анисович, В. Н. Бабич и др. ; под общ. ред. В. А. Ефимова. – М. : Машиностроение, 1991. – 436 с.
10. Мальцева Л. А. Ликвация в сплавах / Л. А. Мальцева, С. В. Гриб, А. В. Столбовский. – Екатеринбург : УПИ, 2006. – 21 с.
11. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов : пер. с англ. – М. : Мир, 1968. – 432 с.
12. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. – М. : Химия, 1968. – 304 с.

13. Марфунин А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А. С. Марфунин. – М. : Недра, 1975. – 241 с.

14. Алексеев В. А. Электрические свойства жидких металлов и полупроводников / В. А. Алексеев, А. А. Андреев, В. Я. Прохоренко // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 106, Вып. 3. – С. 12–24.

15. Поршаков Б. П. Основы термодинамики и теплотехники / Б. П. Поршаков, Б. А. Романов. – М. : Недра, 1988. – 254 с.

16. Техническая термодинамика : учебник для вузов / В. А. Кириллин и др. – 4-е изд., перераб. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 416 с.

17. Скаков Ю. А. Старение металлических сплавов / Ю. А. Скаков // Металловедение (материалы симпозиума). – М. : Металловедение, 1971. – 368 с.

18. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М. : Металлургия, 1974. – 840 с.

19. Бондаренко Ю. А. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом / Ю. А. Бондаренко, Е. Н. Каблов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 7. – С. 20–23.

20. Толораия В. Н. Усовершенствованный метод монокристаллического литья турбинных лопаток ГТД и ГТУ / В. Н. Толораия, Н. Г. Орехов, Е. Н. Каблов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – № 7. – С. 11–16.

21. Гранкин С. С. Применение метода направленной кристаллизации для получения новых материалов / С. С. Гранкин // ВАНТ. – 2007. – № 4. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (16). – С. 192–197.

22. Шаскольская М. П. Кристаллография: учебное пособие для вузов / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 376 с.

23. Смирнов А. Н. О влиянии виброимпульсных воздействий на процессы, сопровождающие затвердевание слитков и отливок / А. Н. Смирнов // Процессы литья. – 1999. – № 3. – С. 28–35.

24. Гуляев А. П. Чистая сталь / А. П. Гуляев. – М. : Металлургия, 1975. – 184 с.

25. Белоус М. В. Физика металлов / М. В. Белоус, М. П. Браун. – К. : Вища школа, 1986. – 343 с.

26. Конструкційні та функціональні матеріали: навч. посібник / В. П. Бабак, Д. Ф. Байса, В. М. Різак та ін. – К. : Техніка, 2003. – 344 с.

27. Солнцев Ю. П. Специальные материалы в машиностроении : учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, В. Ю. Пирайнен. – СПб. : Химиздат, 2004. – 640 с.

28. Воеводин В. Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В. Н. Воеводин, И. М. Неклюдов. – К. : Наукова думка, 2006. – 378 с.

29. Влияние нейтронного облучения на межкристаллитную коррозию и коррозионное растрескивание низколегированного алюминиевого сплава САВ-1 / О. П. Максимкин, А. В. Яровчук, Л. Г. Турубарова и др. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – № 2 (97). – С. 108–115.

30. Воеводин В. Н. Проблемы радиационной стойкости конструкционных материалов ядерной энергетики / В. Н. Воеводин, И. М. Неклюдов // Вісник Харківського університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». – 2006. – Вип. 4 (3), № 746. – С. 3–22.

ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	3
Розділ 1. Термодинаміка в металургії.....	7
1.1. Зв'язок властивостей рідких і твердих матеріалів.....	7
1.2. Характеристики рідкого металу.....	10
1.3. Ентропія і другий закон термодинаміки.....	14
1.4. Правило фаз (Гіббса).....	20
1.5. Зміна об'єму металів під час плавлення.....	26
1.6. Зміна питомого електроопору металів під час плавлення.....	28
1.7. В'язкість рідких металів.....	29
Розділ 2. Класифікація твердих тіл.....	38
2.1. Атомна будова матеріалів.....	38
2.2. Хвильове рівняння електрона. Квантові числа.....	39
2.3. Елементи зонної теорії твердих тіл.....	42
2.4. Іонні, ковалентні й металеві кристали.....	47
Розділ 3. Дифузія газів і елементів у металах і сплавах.....	60
3.1. Закони дифузії Фіка.....	61
3.2. Ефект Кіркендала.....	66
3.3. Дифузія елементів у твердих і рідких металах.....	68
3.4. Дифузія по поверхні й по межах кристалів.....	74
3.5. Дифузія газів у металах.....	75
3.6. Методи визначення коефіцієнтів дифузії в рідких металах.....	78
3.7. Дифузія у твердих розчинах.....	80
3.8. Вплив дифузійних процесів на властивості матеріалів, опромінених у реакторах.....	83
Розділ 4. Кристалізація рідин.....	88
4.1. Енергетичні умови процесу кристалізації.....	88
4.2. Основи фазових перетворень.....	89
4.3. Кінетика кристалізації.....	97
4.4. Теорія процесів затвердіння (Тіллера).....	101

4.5. Механічні аспекти, що супроводжують процес затвердіння.....	106
4.6. Кінетика руху міжфазових меж.....	107
4.7. Способи проведення контрольованого процесу кристалізації.....	108
4.8. Морфологія поверхні поділу кристал – розплав....	115
4.9. Дефекти під час кристалізації металів.....	120
4.10. Дефекти у відливках і заходи боротьби з ними.....	124
4.11. Ліквіація і розмір зерна під час твердіння зливоків.....	126
Розділ 5. Фазові перетворення в металах.....	132
5.1. Стійкість вихідного стану.....	132
5.2. Процеси зародження.....	133
5.3. Процеси росту.....	139
5.4. Перетворення при сталому складі.....	141
5.5. Виділення з пересиченого твердого розчину.....	146
Розділ 6. Вплив зовнішніх дій на процеси формування відливок.....	148
6.1. Основні процеси під час формування відливок.....	148
6.2. Вплив зовнішніх дій на гідродинамічні процеси лиття.....	150
6.3. Вплив зовнішніх дій під час кристалізації металів.....	160
6.4. Вплив зовнішнього магнітного поля на кристалізацію сплавів.....	172
Розділ 7. Модифікація металів.....	176
7.1. Загальні уявлення про модифікацію.....	176
7.2. Теоретичні основи модифікації.....	177
7.3. Цілі та способи модифікації.....	178
7.4. Типи домішок-модифікаторів і їх ефективність.....	179
Розділ 8. Фізика простих рідин.....	193
8.1. Структура рідин.....	193
8.2. Дифракція рентгенівських променів.....	194
8.3. Дифракція електронів (електронографія).....	197

8.4. Дифракція нейтронів (нейтронографія).....	200
8.5. Плавлення і моделі рідкого стану.....	205
Розділ 9. Властивості металів високої частоти.....	210
9.1. Способи оцінювання вираження ступеня чистоти речовин.....	211
9.2. Рафінування. Промислове очищення металів.....	214
9.3. Методи кристалізації- рафінування.....	219
9.4. Додаткові методи очищення.....	224
9.5. Вплив легуючих елементів на механічні властивості сталі.....	225
Питання для самостійної роботи студентів.....	226
Список літератури.....	230

Навчальне видання

Говорун Тетяна Павлівна,
Пчелінцев Віктор Олександрович,
Радзієвський Вячеслав Миколайович,
Носонова Любов В'ячеславівна

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНОГО СТАНУ МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки Т. П. Говорун, Л. В. Носонової
Редактор Н. В. Лисогуб
Комп'ютерне верстання Т. П. Говорун, Л. В. Носонової,
В. Д. Вінницької

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 13,72. Обл.-вид. арк. 12,32. Тираж 300 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.