

УДК 669

## КРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІВ, ЕНЕРГЕТИЧНІ УМОВИ ТА ЕТАПИ

*Полянський П.М., канд. екон. наук, доцент*

*Іванов Г.О., канд. техн. наук, доцент*

*Степанов С.М., старший викладач*

*Миколаївський національний аграрний університет*

*Проаналізовано енергетичні умови та фактори кристалізації, розглянуто гомогенне та гетерогенне утворення зародків кристалізації.*

*Energy conditions and crystallization factors are analyzed, homogeneous and heterogeneous formation of crystallization nuclei is considered.*

Будь-яка речовина, як відомо, може перебувати в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому. В чистих металах при певних температурах відбувається зміна агрегатного стану: твердий стан змінюється рідким при температурі плавлення, рідкий стан переходить в газоподібний при температурі кипіння. Температури переходу залежать від тиску але при постійному тиску вони цілком певні.



При переході з рідкого стану в тверде утворюється кристалічна решітка, виникають кристали. Такий процес називається кристалізацією.

Мал. 1. Енергетичний стан кульки.

Пояснимо прикладом. Важкий кульку з положення 1 (рис. 1) прагне потрапити в більш стійке положення 2, так як потенціальна енергія в положенні 2 менше, ніж в положенні 1.

Енергетичне стан системи, яка має величезне число охоплених тепловим рухом частинок (атомів, молекул), характеризується особливою термодинамічної функцією  $F$ , званої вільної енергією (вільна енергія  $F = U - TS$ , де  $U$  - внутрішня енергія системи;  $T$  - абсолютна температура;  $S$  - ентропія).

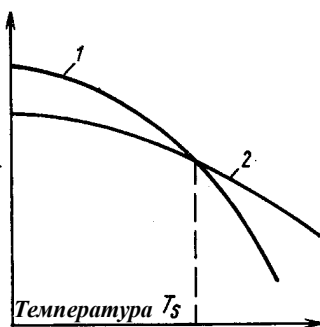
Можна сказати, що чим більше вільна енергія системи, тим система менш стійка, і якщо є можливість, то система переходить в стан, де вільна енергія менше («подібно» кульці, який скочується з положення 1 в положення 2, якщо на шляху немає перешкоди). [3].

Зі зміною зовнішніх умов, наприклад температури, вільна енергія системи змінюється по складному закону, але по-різному для рідкого і кристалічного станів. Схематично характер зміни вільної енергії рідкого і твердого станів з температурою показаний на рис. 2

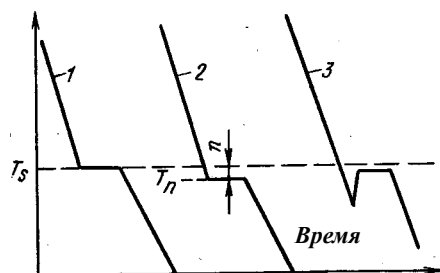
Вище температури  $T_s$ , меншою вільної енергією володіє речовина в рідкому стані, нижче  $T_s$  - речовина в твердому стані. Отже, вище  $T_s$ , речовина повинна знаходитися в рідкому стані, а нижче  $T_s$ , - в твердому, кристалічному.

Очевидно, що при температурі, яка дорівнює  $T_s$ , вільні енергії рідкого і твердого станів рівні, метал в обох станах знаходиться в рівновазі. Ця температура  $T_s$  і є рівноважна або теоретична температура кристалізації.

Однак при  $T_s$  не може відбуватися процес кристалізації (плавлення), тому що при даній температурі  $F_{ж} = F_{кр}$  і процес кристалізації (плавлення) не може йти, так як при рівності обох фаз це не буде супроводжуватися зменшенням вільної енергії.



Мал. 2. Зміна вільної енергії рідкого (1) і кристалічного (2) стану в залежності від температури



Мал. 3. Криві охолодження при кристалізації

Для початку кристалізації необхідно, щоб процес був термодинамічно вигідний системі і супроводжувався зменшенням вільної енергії системи. З кривих, наведених на рис. 2 видно, що це можливо тільки тоді, коли рідина буде охолоджена нижче точки  $T_s$ . Температура, при якій практично починається кристалізація, може бути названа фактичною температурою кристалізації.

Охолодження рідини нижче рівноважної температури кристалізації називається переохолодженням.

Зазначені чинники обумовлюють і те, що зворотне перетворення з кристалічного стану в рідкий може відбутися тільки вище температури  $T_s$ ; це явище називається перегрів.

Величиною або ступенем переохолодження називають різницю між теоретичною і фактичною температурами кристалізації.

Процес переходу металу з рідкого стану в кристалічне можна зобразити кривими в координатах час - температура (рис. 3).

Охолодження металу в рідкому стані супроводжується плавним зниженням температури і може бути названо простим охолодженням, так як при цьому немає якісної зміни стану.

При досягненні температури кристалізації на кривій температура - час з'являється горизонтальна площадка (крива 1, рис.3), оскільки відвід тепла компенсується що виділяється при кристалізації прихованою теплотою кристалізації. Після закінчення кристалізації, т. Е. Після повного переходу в твердий стан, температура знову починає знижуватися, і тверде кристалічна речовина охолоджується. Теоретично процес кристалізації зображується кривою 1. Крива 2 показує реальний процес кристалізації. Рідина безперервно охолоджується до температури переохолодження  $T_p$ , що лежить нижче теоретичної температури кристалізації  $T_s$ . При охолодженні нижче температури  $T_s$  створюються енергетичні умови, необхідні для протікання процесу кристалізації.

У деяких металів через велику переохолодження прихована теплота плавлення виділяється в перший момент кристалізації настільки бурхливо, що температура стрибкоподібно підвищується, наближається до теоретичної (крива 3, рис.3).

Чим більше швидкість охолодження, тим більше величина переохолодження. Для того, щоб повністю переохолодити метал в рідкому стані потрібні великі швидкості охолодження (мільйони і навіть мільярди градусів в секунду), охолодження рідкого металу до кімнатної температури слід проводити так, щоб отримати переохолоджений рідкий метал (т. т. метал, не має кристалічною будови) за мізерну частку секунди. Такий, метал називається аморфним або металевим склом, який починає застосовуватися на практиці.

Факторами, що впливають на розмір зерна є швидкість охолодження ( $V_{охол}$ ), ступінь переохолодження, хімічний склад, температура розливки металу і теплопровідність форми.

Процес кристалізації проходить в два етапи: утворення центрів та ріст кристалів.

Буває гомогенне або гетерогенне утворення зародків кристалізації. Гомогенна система – термодинамічна система, всередині якої немає поверхонь поділу, що відділяють частини системи одна від одної. Гетерогенна система – це неоднорідна термодинамічна система, яка складається з однорідних фаз, розділених поверхнею поділу.

Центри чи зародки нової фази утворюються на макроскопічній поверхні основи, і їх утворення багато в чому залежить від поля сил цієї поверхні, і їх

зародження являється гетерогенним. Зародкоутворення починається з того, що на поверхні виникає скупчення атомів, котрі затримуються в потенціальних ямах, розташовуючись на відстанях, кратних міжатомним відстаням основи. Між атомами в скупченні виникають сили хімічного зв'язку, які намагаються зблизити ці атоми. Однак взаємодія адсорбованих атомів поверхні основи призведе до появи сил, направлених в протилежних напрямках і які намагаються розтягнути скупчення. Джерелом цих сил є те, що мінімум вільної енергії поверхні поділу «скупчення – основа» спостерігається тоді, коли адсорбовані атоми точно розташуються в потенціальних ямах і взаємодія між ними мінімальна. Тому поява скупчень атомів призводить до збільшення вільної енергії системи. Сили, поверхневого натягу, що виникли на межі «скупчення - пара» і «скупчення - основа» намагаються стягнути скупчення в компактне утворення – зародок. Їм протидіють сили поверхневого натягу основи [2].

Гомогенне утворення зародка може відбуватися лише в разі, коли раптово встановлюється настільки висока ступінь пересичення, що виділення на поверхні починає визначатися вже не утворенням зародків, а підведенням частинок [12].

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Барре П., Кинетика гетерогенных процессов. М., Мир, 2004, ст. 192. 20. Мейер К.Н. Физико-химическая кристаллография. 2008. ст. 303
2. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов.- 2010. - ст. 496
3. Гуляев А.П. Металловедение. - М.: «Металлургия», 1982.
4. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. Монография. - М.: Metallurgia, 2012. - 128 с.
5. Кнорозов В.В. и др. Технология металлов - М.:, "Машиностроение", 1979.
6. Л.С.Палатник, И.И.Папиров. Ориентированная кристаллизация, – М. : «Металлургия». 2008 – 408 с.
7. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. - М: - "Металлургия", 1986.
8. Минкевич А.Н. - Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М: – "Машиностроение", 1965.
9. Некрасов С.С. и др. Практикум по технологии конструкционных материалов и материаловедению. - М., "Колос", 1992.
10. Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюнин В.М. и др. Материаловедение и технология металлов – М.: Высшая школа, 2009. – 640 с.
11. Фізико-хімічні процеси плазмового напилення та управління параметрами, що відповідальні за підвищення експлуатаційних характеристик композиційних систем матриця-покриття [Текст] : автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.02.01 / Копилов Вячеслав Іванович ; Нац. акад. наук України, Ін-т надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля. - К., 2007. - 32 с.

12. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука. Гл. ред. Физ.&мат. лит.,2006. – 208 с.
13. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1. Перевод с английского канд. хим. наук А. Р. Кауля и канд. хим. наук И. Б. Куценка под редакцией академика Ю. Д. Третьякова.- 2009. - (SOLID STATE CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS ANTHONY R. WEST, Department of Chemistry University of Aberdeen John Wiley & Sons Chichester-New York Brisbane-Toronto-Singapore.)