

# Современные проблемы наук о материалах и процессах

**Основные представления физического материаловедения.**

Лекция 4

*Термодинамика, кинетика, механизмы кристаллизации. Модифицирование.*

КЛИМЕНОВ  
Василий Александрович  
профессор ИШНПТ ТПУ

## СОДЕРЖАНИЕ

- Введение
- Термодинамический метод
- Геометрическая термодинамика
- Кристаллизация, кинетика и механизмы
- Модифицирование



# ВВЕДЕНИЕ

*Законы термодинамики описывают поведение систем, состоящих из большого числа частиц. Дж.У. Гиббс*

**Термодинамика** — это феноменологическая наука, опирающаяся на обобщения опытных фактов.

Процессы, происходящие в термодинамических системах, описываются макроскопическими величинами (температура, давление, концентрации компонентов), которые вводятся для описания систем, состоящих из большого числа частиц, и не применимы к отдельным молекулам и атомам, в отличие, например, от величин, вводимых в механике или электродинамике. Особый интерес представляет научная область, называемая **геометрической термодинамикой**, которая берёт своё начало с работ Дж. Гиббса и Н. С. Курнакова. Предметом её изучения являются связи между физико-химическими свойствами тел и их превращениями с геометрическими образами, анализ и интерпретация которых позволяют установить частные физические законы без привлечения аналитических методов. Неоценимое преимущество методов термодинамики для решения многих задач технического характера состоит в их простоте и ведёт к решению целого ряда конкретных задач, не требуя сведений о свойствах атомов и молекул.

При термодинамическом подходе исследователь абстрагируется от дискретной сущности вещества и конкретных путей перехода, все основные законы (начала) поведения макросистем устанавливаются экспериментально. Такая концепция сплошной среды, в которой отказываются от излишней детализации явлений (т.е. от строгого описания поведения всех частиц, составляющих макросистему), открывает реальный путь для практических вычислений.

# Основное ограничение термодинамики

Сравнение двух состояний (начального и конечного) дает в термодинамике ответ на вопрос: какие изменения под влиянием внешнего воздействия произойдут в системе при переходе ее из одного состояния в другое? Но термодинамика **не дает** ответа на вопрос, каким образом, каким путем и с какой скоростью система перейдет из одного состояния в другое. Это – принципиальное ограничение термодинамики как науки, возникающее из сущности термодинамического метода, из-за отказа рассмотрения индивидуального поведения отдельных частиц.

# ЭНТРОПИЯ

В классической термодинамике **энтропия** - это свойство термодинамической системы, которое выражает направление или результат спонтанных изменений в системе. Этот термин был введен Рудольфом Клаузиусом в середине девятнадцатого века от греческого слова τροπή (трансформация), чтобы объяснить взаимосвязь внутренней энергии, которая доступна или недоступна для преобразований в виде тепла и работы:

$$dQ = TdS ,$$

# Джозайя Уиллард Гиббс

(англ. *Josiah Willard Gibbs*)

Дата рождения: 11 февраля 1839

Место рождения: Нью-Хейвен, Коннектикут, США

Дата смерти: 28 апреля 1903 (64 года)

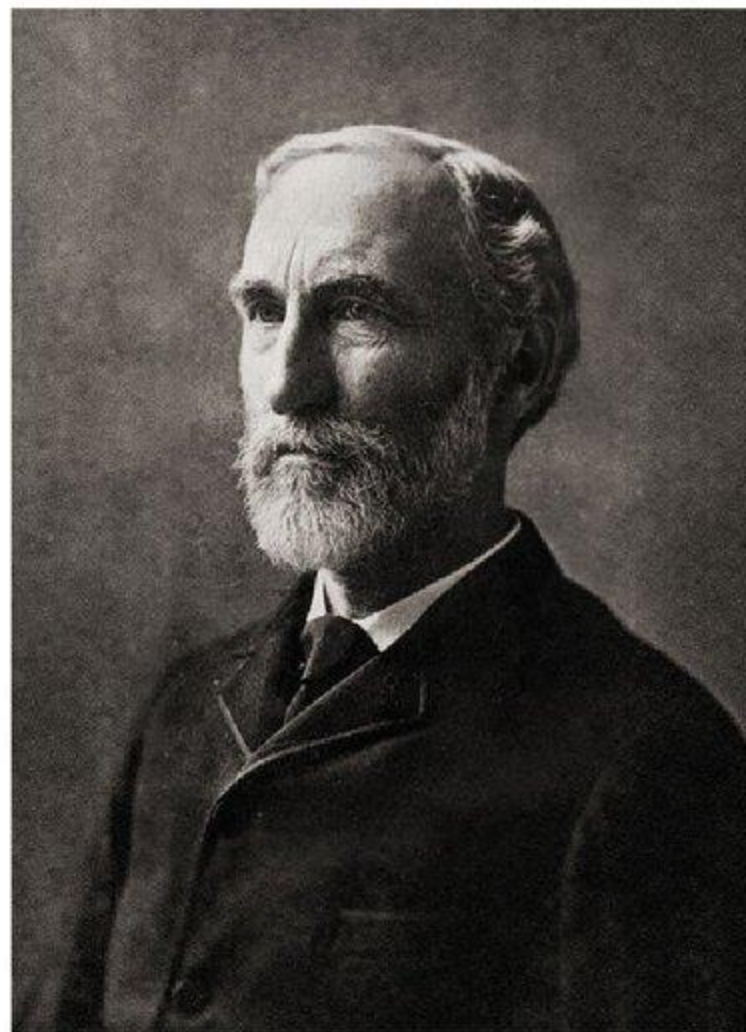
Место, смерти: США

Страна: США

Научная сфера: математика, физика

Один из создателей векторного анализа, статистической физики, математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие всех современных точных наук и естествознания в целом.

Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, парадокс Гиббса, правило фаз Гиббса — Гельмгольца, треугольник Гиббса — Розебома, уравнения Гиббса — Дюгема и др.

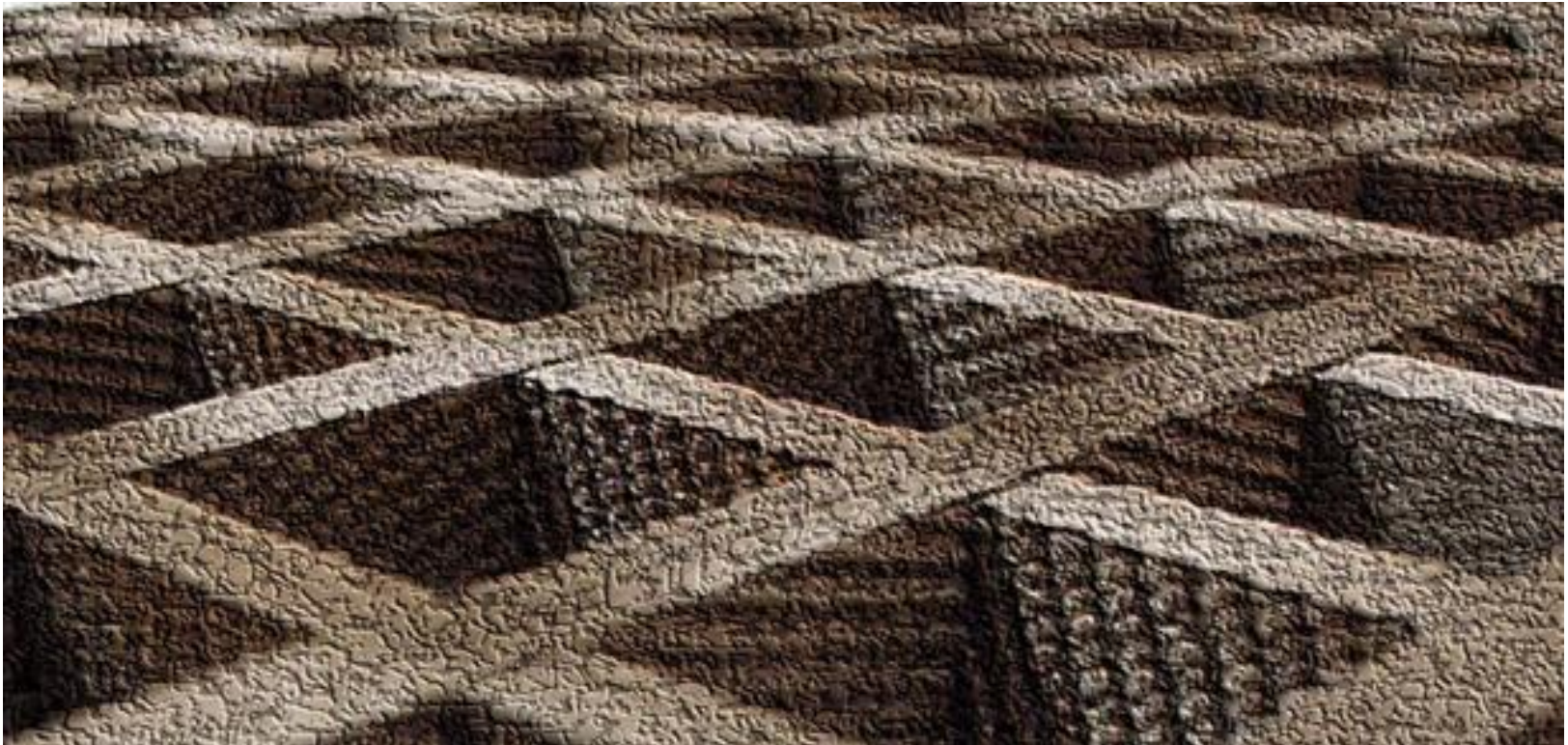


# Курнаков Николай Семёнович



- Курнаков Николай Семёнович — выдающийся русский химик, основатель физико-химического анализа, крупный организатор науки, заслуженный профессор, доктор химических наук.
- Родился 24 ноября (6 декабря) 1860 года в городе Нолинске Кировской области. В 1877 году окончил Нижегородскую военную гимназию, а в 1882 — Петербургский горный институт. По окончании учебы был направлен в научную командировку в Германию, Пруссию и Австрию.
- В 1885 году по представлении диссертации «Испарительные системы солевых варниц», получил звание адъюнкта по кафедре металлургии и пробирного искусства Петербургского горного института.
- В 1934-1941 гг. был директором Института общей и неорганической химии АН СССР.
- В 1937-1941 гг. — заведующий кафедрой неорганической химии МГУ.
- Скончался Николай Семёнович Курнаков 19 марта 1941 года на 80-м году жизни. Похоронен на Литераторских мостках в Ленинграде.





Термодинамический метод

# Сущность термодинамического метода как теоретической основы материаловедения

Среди многих наук, составляющих базис теоретических основ металловедения и материаловедения, главенствующее место занимает физическая химия многокомпонентных систем и, прежде всего, термодинамика.

При термодинамическом подходе исследователь абстрагируется от дискретной сущности вещества и конкретных путей перехода, все основные законы (начала) поведения макросистем устанавливаются экспериментально. Такая концепция сплошной среды, в которой отказываются от излишней детализации явлений (т.е. от строгого описания поведения всех частиц, составляющих макросистему), открывает реальный путь для практических вычислений. Связано это с тем, что здесь требуется значительно меньшее число исходных феноменологических констант, но можно получить ответы на весьма важные для технолога вопросы, а именно:

- 1. При каких условиях — температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ — следует получать (синтезировать) требуемое вещество?
- 2. Каковы будут энергетические затраты на получение необходимого материала?
- 3. Какая часть исходных компонентов превратится в требуемый материал? Каков будет термодинамический выход процесса получения требуемого материала?
- 4. Будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды? Можно ли его использовать как стойкий конструкционный материал?
- 5. Если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции будут получаться в результате такого воздействия?

# Химическая термодинамика.

## Фазовые равновесия

- **Система** - группа тел, выделяемых для наблюдения и изучения.
- **Компоненты** - вещества, образующие систему. В химической термодинамике в качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур.
- **Чистый металл** является простой однокомпонентной системой, **сплав** — сложной системой, состоящей из двух и более компонентов.

В зависимости от характера взаимодействия компонентов **сплавы** принято подразделять на:

- **механические смеси;**
- **химические соединения;**
- **твердые растворы.**

Многие промышленные сплавы являются твердыми растворами (сталь).

# КЛАССИФИКАЦИЯ

- **Сплав** — это материал, состоящий из двух или более элементов (металлов с металлами или неметаллами). Строение металлических сплавов более сложное по сравнению с чистыми металлами. Компоненты сплава могут взаимодействовать, образуя различные по составу, типу связи и строению кристаллические фазы.
- **Фаза** — это однородная обособленная часть системы (сплава), имеющая одинаковый состав, строение и свойства.
- В жидком состоянии почти все металлы растворяются друг в друге и образуют жидкий раствор.
- При затвердевании сплава возможно образование следующих фаз:
  - 1 *Твердый раствор*
  - 2 *Химическое соединение*
  - 3 *Механическая смесь различных фаз.*
- **Твердый раствор** — это однофазная система, в которой один из компонентов образует собственную кристаллическую решетку, а второй присутствует в виде отдельных атомов, то есть собственной кристаллической решетки не имеет. Первый компонент называют растворителем, а второй — растворенным компонентом. Обозначают а, В, / и т.д. Иногда А(В) — означает компонент В растворен в решетке компонента А. Микроструктура таких сплавов состоит из однородных зерен, имеющих кристаллическую решетку элемента растворителя.
- Различают твердые растворы внедрения и твердые растворы замещения.

# Структура и структурно-фазовое состояние материалов

Твердое тело всегда имеет определенное внутреннее строение — структуру. В общем (геометрическом) представлении структура — это совокупность точек, отрезков, линий, поверхностей и объемов, определенным образом расположенных в пространстве. Внутреннее строение твердого тела можно описать этими структурными элементами: положение атомов — точками; границы раздела зерен и фаз — поверхностями, сами зерна — определенными объемными фигурами. Представления о структуре твердого тела развивались по мере развития экспериментальной техники для ее изучения. С появлением оптики стало возможным исследовать внутреннее строение материалов с небольшим разрешением, и были обнаружены структурные элементы в слитках чугуна, стали и других сплавов — крупные зерна, которые позже стали использовать для описания макроструктуры. Дальнейшее развитие оптики и методики препарирования (полировки, травления) образцов металлов и сплавов позволило обнаружить достаточно малые элементы структуры — кристаллиты, характеризующие микроструктуру (зерно, субзерно, дислокации). Появление растровой и особенно просвечивающей электронной микроскопии позволяет исследовать субструктуру (кластеры атомов, фазы, дислокации и другие дефекты). Развитие рентгеновских и других дифракционных методов (нейтронов, электронов) позволило расшифровать атомно-кристаллическую структуру, т.е. пространственное расположение атомов (упаковку атомов) в конденсированном состоянии. Появление автоионных микроскопов дал возможность получить на экране пространственное расположение атомов в поверхностном слое изучаемого материала.

# Продолжение

Таким образом, наши представления о структуре развиваются (углубляются) по мере развития экспериментальной техники, и в настоящее время для описания уровня анализа внутреннего строения материалов используются понятия макроструктуры, микроструктуры, субструктуры, наноструктуры и кристаллографической (рентгенографической) структуры. В повседневной практике понятие «структура» часто используется как синоним понятия «строение» без конкретизации вида структуры. Это допустимо при обсуждении уточненного ранее уровня структуры, но материаловедам следует использовать конкретные определения уровня структуры. ***Часто обобщенным понятием «структура» пользуются для описания структурно-фазового состояния материала, что не допустимо.***

**Структурно-фазовое состояние формируется не только конкретной структурой (микроструктурой), но и зависит от элементного (химического) состава сплава и присутствующих фаз, т.е. является более сложным признаком описания состояния материала.**

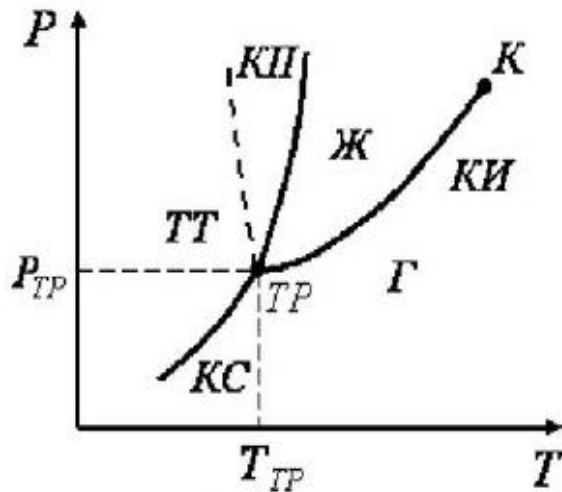
Структура и структурно-фазовое состояние ( $\ll C$ ) любых материалов и особенно сложнолегированных важны, так как определяют их свойства. Поэтому при выборе и разработке новых сплавов (материалов) важно учитывать зависимости типа свойства структура, свойства— $s < 2C$ . При этом важна количественная оценка структуры и  $C < s$ , например: оценка формы, размера, взаимного расположения элементов микроструктуры и субструктуры, вида и плотности дефектов, размера, формы и плотности выделений фаз и др. Для этого используются все современные методы изучения СФС. Так, металлографический анализ широко используется в промышленности для контроля микроструктуры, включая величины действительного и природного зерна, загрязненность материала посторонними включениями, распределение фаз и дефектов. Начальная структура материалов формируется в процессе их производства и поэтому зависит от технологии получения.

# Геометрическая термодинамика

- **ДИАГРАММА СОСТАВ-СВОЙСТВО** - графическое изображение зависимости между **составом** физико-химической системы и величиной какого-либо ее физического свойства – электрической проводимости, плотности, вязкости, показателя преломления и т. п. Температуру и давление при построении Диаграммы состав-свойство обычно принимают постоянными.

# Термодинамика фазовых превращений

- Диаграмма состояния однокомпонентной системы



- Н.С. Курнаков: в основе анализа диаграмм состояния лежат два общих положения: принцип непрерывности и принцип соответствия.
- **Принцип непрерывности** — при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства всей системы в целом изменяются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или природа фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются скачкообразно.

**Принцип соответствия** утверждает, что каждому комплексу фаз соответствует определенный геометрический образ на диаграмме состав-свойство.



# ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Правило фаз Гиббса – основной закон фазового равновесия- дает количественную связь между числом фаз в системе  $\Phi$ , числом компонентов  $K$  и числом степеней свободы  $C$ . Отражающим число возможных вариантов изменений внешних условий (давление, температура, состав фаз) без изменения числа фаз в системе:

$$C=K-\Phi+n$$

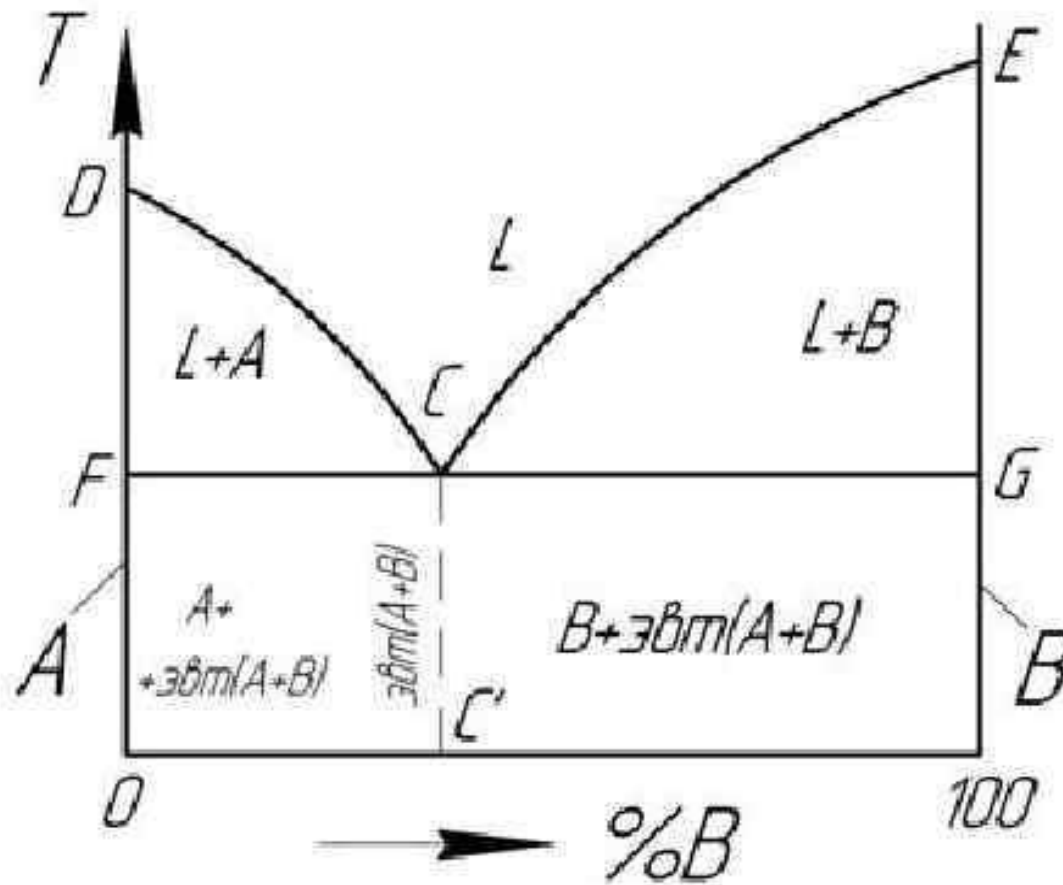
где  $n$  – число внешних факторов влияющих на равновесие в системе. При рассмотрении сплавов, находящихся в атмосферных условиях, такой фактор, как правило, только один – температура.

Тогда уравнение принимает вид:  $C=K-\Phi+1$

*По своей сути  $C$ - это число независимых переменных, необходимых для описания состояния системы.*

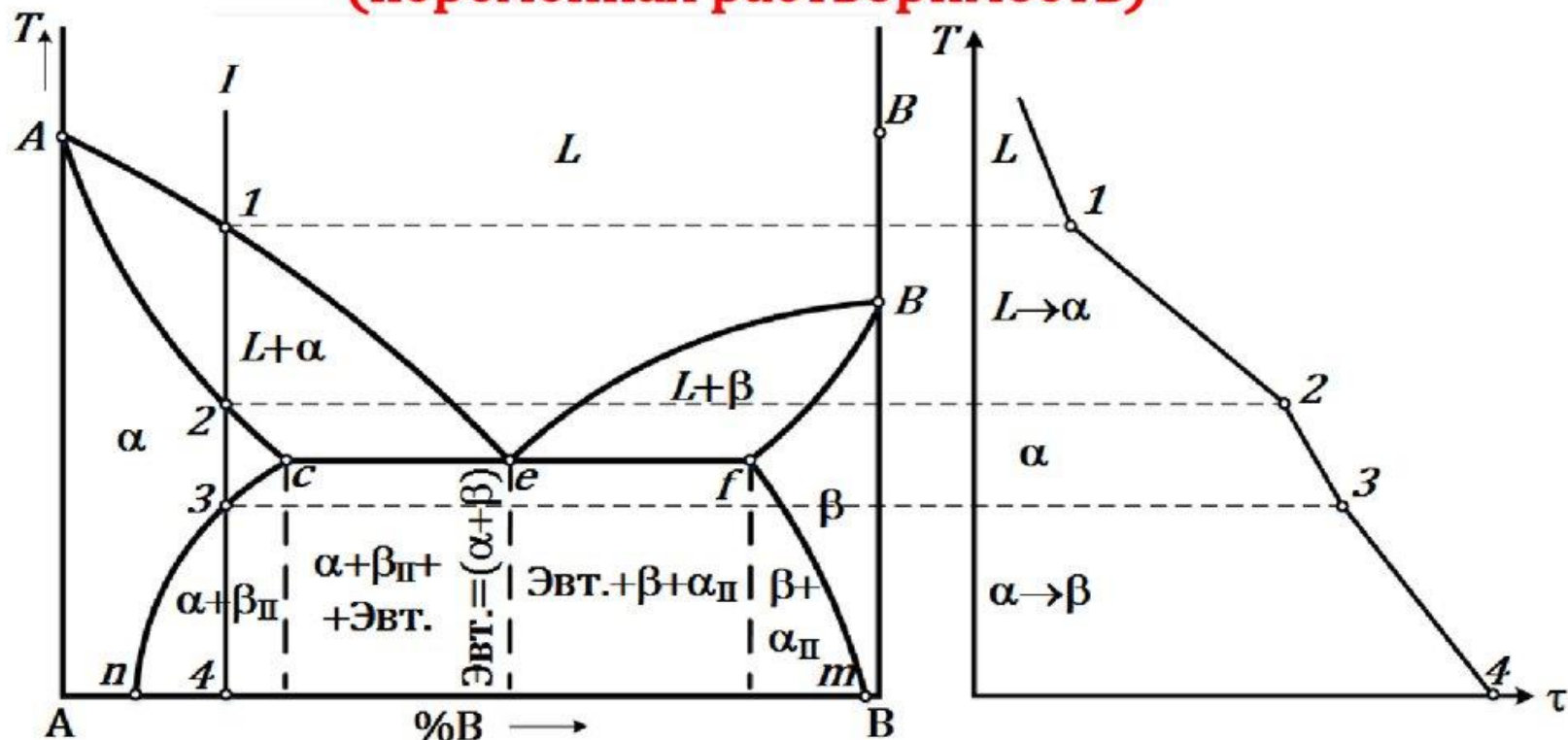
Например, чистый металл в момент плавления: число фаз равно 2 (расплав и кристаллы металла), число компонентов равно 1, следовательно, число степеней свободы  $C=0$ . Т.е. в этот момент нельзя изменить внешние факторы (в данном случае один - температуру) без изменения числа фаз в системе: если температуру повысить, останется одна фаза (расплав), если понизить - тоже одна (кристаллы). ***Из правила фаз Гиббса вытекает, что в однокомпонентной системе в равновесии может находиться не более двух фаз. а в двухкомпонентной - не более трех.*** Диаграммы состояния соответствуют равновесному (стабильному) состоянию, которое достигается при очень медленном изменении температуры. Одним из способов построения диаграмм состояния является снятие кривых охлаждения - зависимостей температуры системы от времени при медленном охлаждении. Точки перегиба на кривых охлаждения соответствуют точкам изменения фазового состава на диаграмме. Строятся диаграммы состояния в координатах состав (в процентах А и В) - температура ( $^{\circ}\text{C}$ ). Каждая точка на диаграмме показывает состояние сплава данного состава при данной температуре. При рассмотрении ниже основных типов диаграмм подразумевается, что компоненты всегда неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии. Правило фаз Гиббса применяется при построении [кривых охлаждения и нагревания](#) сплавов.

Диаграмма состояния первого рода  
(механическая смесь)



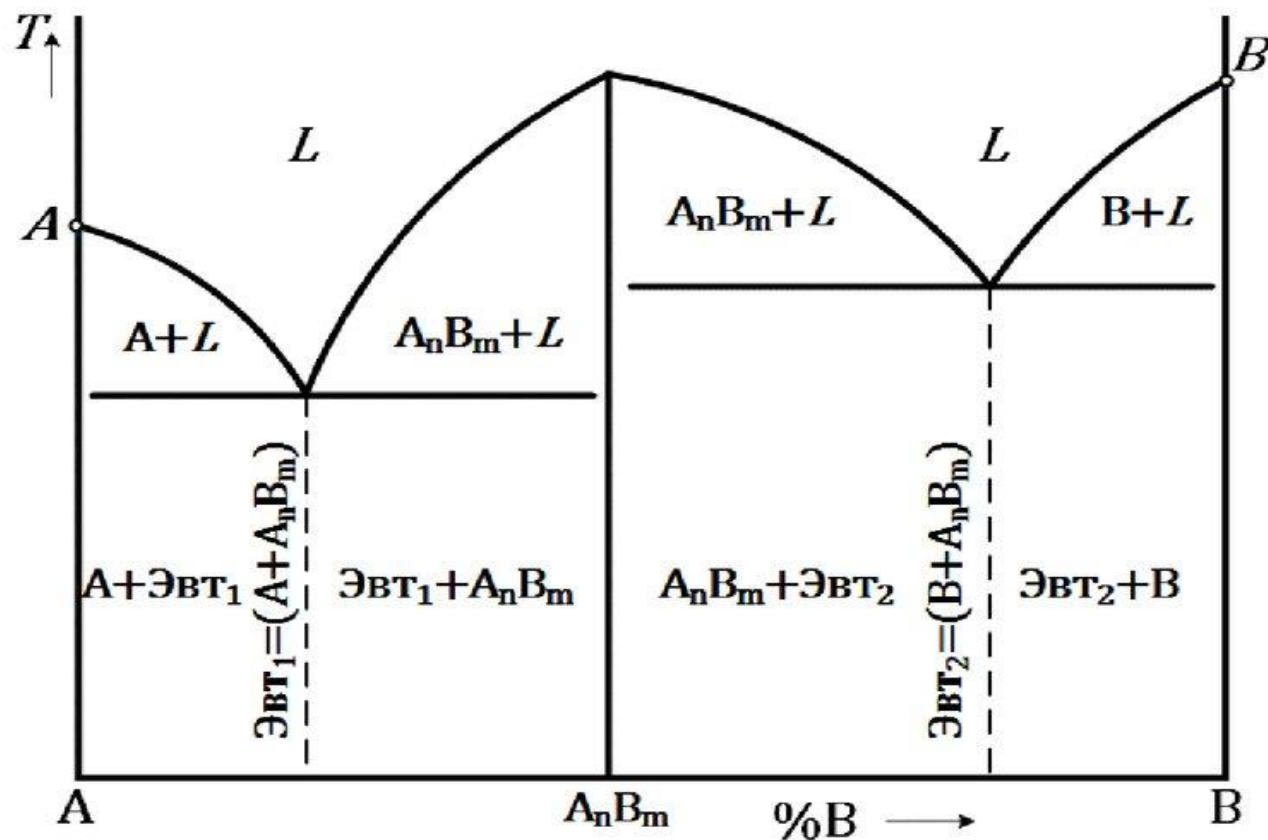


## Диаграмма состояния сплавов, испытывающих фазовые превращения в твердом состоянии (переменная растворимость)

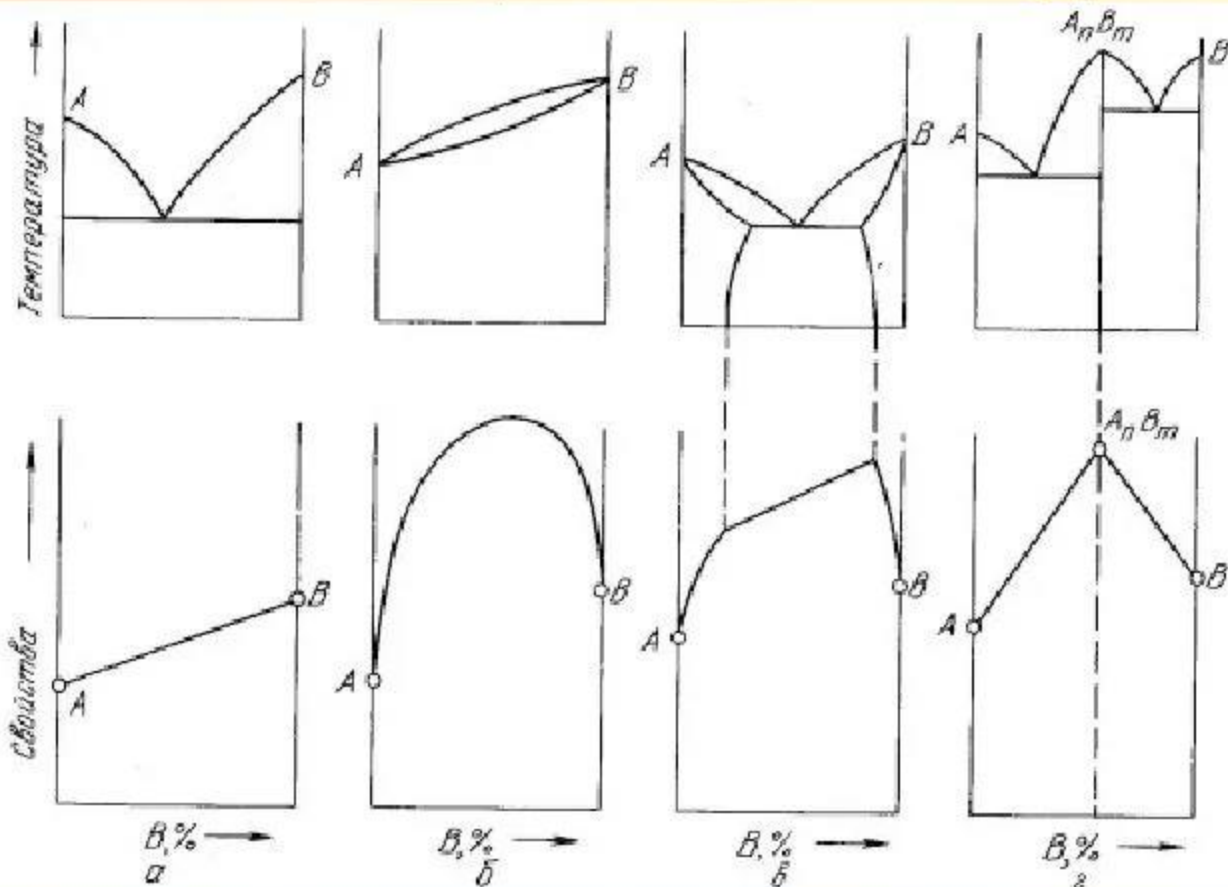


- $sp$  – линия переменной предельной растворимости компонента В в А;
- $fm$  – линия переменной предельной растворимости компонента А в В.

## Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых образуют химические соединения



# Правила Н.С. Курнакова



Курнаков показал определенную зависимость между типом диаграммы состояния и свойствами сплава (твердостью, электропроводностью и т.д.).

При образовании непрерывного ряда твердых растворов свойства (твердость, электропроводность и др.) изменяются по криволинейной зависимости.

Твердость компонентов А и В ниже, чем твердость сплавов.

При образовании смесей свойства сплава изменяются по линейному закону (аддитивно).

Значение свойств сплавов находятся в интервале между свойствами чистых компонентов

В сплавах с ограниченной растворимостью (диаграммы с эвтектическим или перитектическим превращениями) свойства при концентрациях, отвечающих однофазовому твердому раствору изменяются по криволинейной зависимости, а в двухфазовой области – по прямой.

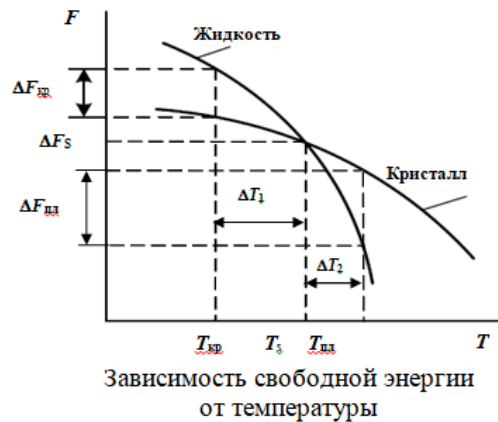
Крайние точки на прямой являются свойствами предельно насыщенных твердых растворов.

При образовании химического соединения на кривой концентрация – свойства, будет иметься максимум (или минимум) – а на прямой перелом.

# Кристаллизация металлов

Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном. Возможен переход из одного состояния в другое, если новое состояние в новых условиях **является более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.** С изменением внешних условий свободная энергия изменяется по сложному закону различно для жидкого и кристаллического состояний.

Характер изменения свободной энергии жидкого и твердого состояний с изменением температуры показан на рисунке.



Вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном агрегатных состояниях.

Переход в новое состояние возможен, если оно обладает меньшим запасом свободной энергии.

## 1. Гомогенная и гетерогенная кристаллизация

- *Первичная кристаллизация* – переход из жидкого (газообразного) состояния в твердое.
- *Вторичная кристаллизация* – образование новых кристаллов в *твердом* теле.
- Процесс кристаллизации по Д.К. Чернову осуществляется в два этапа:
- возникновение центров кристаллизации (зародышей);
- рост кристаллов из образовавшихся центров.

**Гомогенная кристаллизация.** Состояние системы характеризуется *внутренней энергией*, которая складывается из энергии движения атомов (ионов), электронов, энергии упругих искажений кристаллической решетки и т. д.

- *Свободная энергия* – энергия, которая при изотермических условиях превращается в работу:
- $F = U - T \cdot S$ ,
- $F$  – свободная энергия,  $U$  – полная внутренняя энергия,  $T$  – температура;  $S$  – энтропия.

При *равновесной температуре кристаллизации*  $T_s$  изменение энергии не происходит:

$$\Delta F_s = F_{\text{ж}} - F_{\text{т}} = 0.$$

При *практической температуре кристаллизации*  $T_{\text{кр}}$  переход из жидкого состояния в твердое состояние сопровождается выделением энергии:

$$\Delta F_{\text{кр}} = F_{\text{ж}} - F_{\text{т}} > 0.$$

*Переохлаждение* – охлаждение расплава ниже  $T_s$ .

*Степень переохлаждения:*

$$\Delta T_1 = T_s - T_{\text{кр}}.$$

Переход из твердого состояния в жидкое состояние сопровождается поглощением энергии:

$$\Delta F_{\text{пл}} = F_{\text{ж}} - F_{\text{т}} < 0.$$



В соответствии со схемой выше температуры  $T_S$  вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже  $T_S$  – в твердом. При температуре равной  $T_S$  жидкая и твердая фаза обладают одинаковой энергией, металл в обоих состояниях находится в равновесии, поэтому две фазы могут существовать одновременно бесконечно долго. Температура  $T_S$  – равновесная или теоретическая температура кристаллизации. Для начала процесса кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Это возможно при охлаждении жидкости ниже  $T_S$ . Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется фактической температурой кристаллизации. Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется переохлаждением, которое характеризуется степенью переохлаждения ( $\Delta T$ ):  $\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{факт}}$ . *Степень переохлаждения* зависит от природы металла, от степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).

$$\Delta T_1 = T_s - T_{\text{кр}}$$

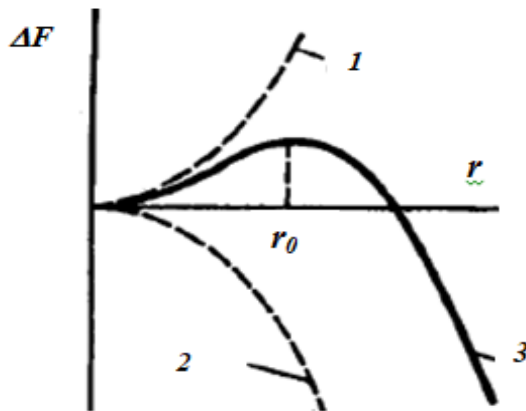
*Перегрев* – нагревание расплава выше  $T_s$ .

*Степень перегрева:*

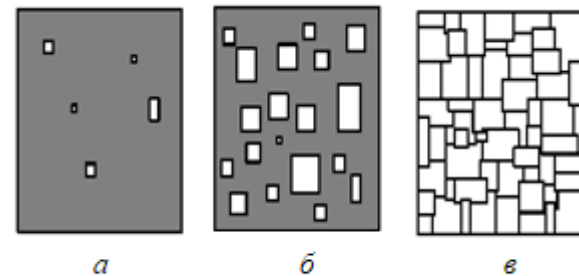
$$\Delta T_2 = T_{\text{пл}} - T_s$$

# Механизм и закономерности кристаллизации металлов.

- При соответствующем понижении температуры в жидком металле начинают образовываться кристаллы – центры кристаллизации или зародыши. Для начала их роста необходимо уменьшение свободной энергии металла, в противном случае зародыш растворяется. Минимальный размер способного к росту зародыша называется критическим размером, а зародыш – устойчивым.
- Зависимость энергии системы от размера зародыша твердой фазы представлена на рис.
- Зародыши с размерами равными и большими критического, растут с уменьшением энергии и поэтому способны к существованию. Центры кристаллизации образуются в исходной фазе независимо друг от друга в случайных местах. Сначала кристаллы имеют правильную форму, но по мере столкновения и срастания с другими кристаллами форма нарушается. Рост продолжается в направлениях, где есть свободный доступ питающей среды. После окончания кристаллизации имеем поликристаллическое тело



Зависимость свободной энергии от размера зародыша



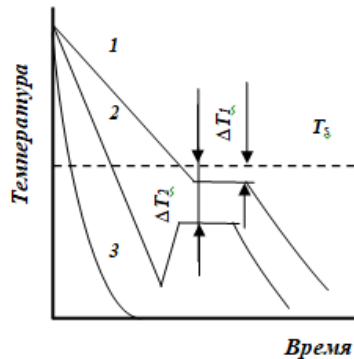
Модель процесса кристаллизации

# Комментарий

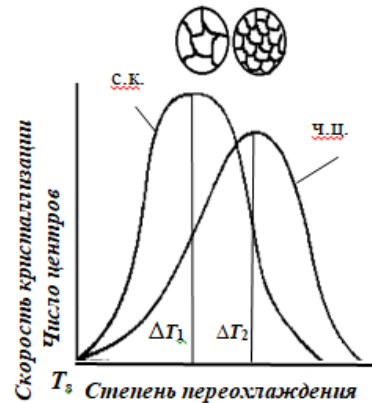
- *Выигрыш в свободной энергии при переходе из жидкого состояния в твердое состояние (кривая 1) должен быть больше затрат энергии на образование поверхности раздела жидкость-кристалл, т. е. поверхности зародыша (кривая 2).*
- *Изменение свободной энергии зародыша – алгебраическая сумма объемной и поверхностной энергий.*
- *Чем меньше зародыш, тем больше отношение его поверхности к объему, большая доля от общей энергии приходится на поверхностную энергию.*
- *Образование зародышей малого радиуса ( $r < r_0$ ) – невыгодно.*
  - *Увеличение размера зародыша сначала приводит к росту свободной энергии, при значении  $r_0$  – к уменьшению (кривая 3).*
  - *Минимальный размер способного к росту зародыша – критический, зародыш – устойчивый.*

# Кинетика процесса кристаллизации

- Качественная схема процесса кристаллизации может быть представлена количественно кинетической кривой.



Кривые охлаждения металла при кристаллизации



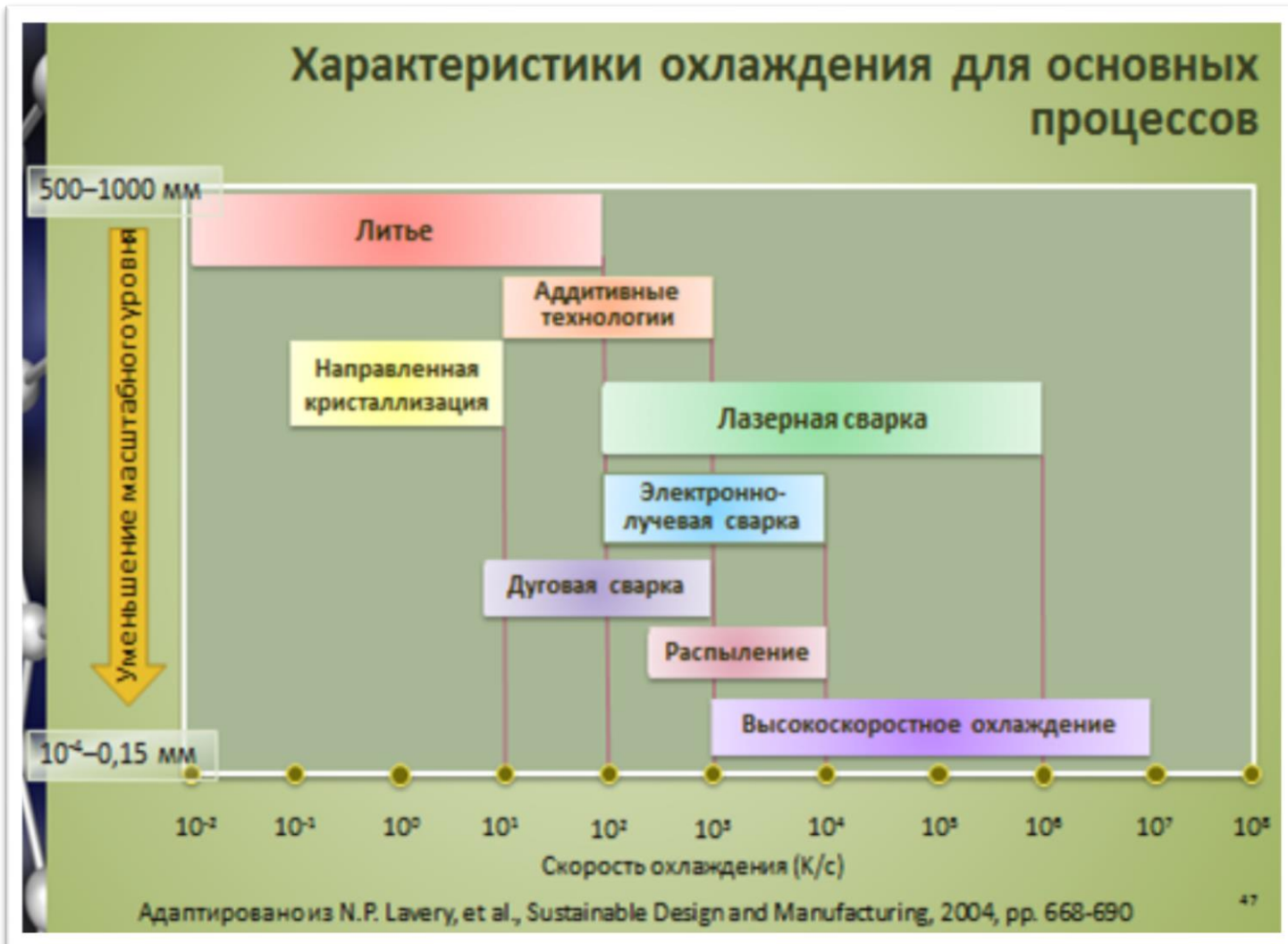
Зависимость числа центров и скорости кристаллизации от степени переохлаждения

- Процесс вначале ускоряется, пока столкновение кристаллов не начинает препятствовать их росту. Объем жидкой фазы, в которой образуются кристаллы, уменьшается. После кристаллизации 50% объема металла, скорость кристаллизации будет замедляться. Таким образом, процесс кристаллизации состоит из образования центров кристаллизации и роста. Размер зародыша. Свободная энергия. Уменьшение. Возрастание. время. степень превращения. 2.5 кристаллов из этих центров. В свою очередь, число центров кристаллизации (ч.ц.) и скорость роста кристаллов (с.р.) зависят от степени переохлаждения. Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения числа образовавшихся центров кристаллизации и скорости роста кристаллов при температуре кристаллизации.

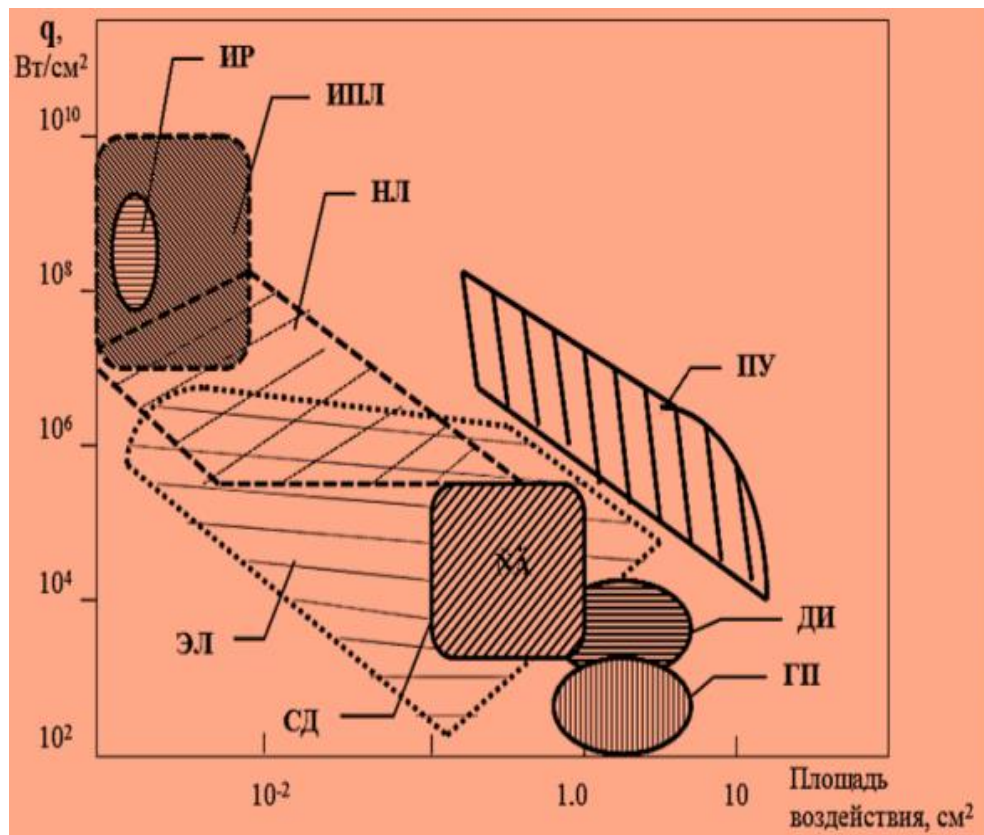
## Факторы, влияющие на процесс кристаллизации

- Рост кристалла происходит послойным присоединением атомов к зародышу. Обычно, с точки зрения энергетики процесса, кристаллизация на примесях более выгодна, чем спонтанная кристаллизация. В реальных процессах примеси являются основными центрами кристаллизации.
- Изменить число центров и размер зерна можно четырьмя методами: **1. Изменить скорость охлаждения; 2. Увеличить или уменьшить перегрев металла перед разливкой; 3. Ввести в жидкий металл мельчайшие нерастворимые примеси; 4. Уменьшить путем добавки активных растворимых примесей поверхностное натяжение.**
- Последние два метода осуществляются при модификации, когда в жидкие металлы добавляются посторонние вещества – модификаторы, соответственно гетерогенные и гомогенные.

# Скорости охлаждения при развитии новых технологий



# Эффективная площадь и удельная мощность высококонцентрированного воздействия



**Соотношение эффективной площади воздействия и удельной мощности для газопламенного (ГП) и электродугового источников (ДИ), сварочной дуги (СД), электронного луча (ЭЛ), плазменного ускорителя (ПУ), непрерывного лазерного луча (НЛ), импульсно-периодического лазерного луча (ИПЛ) и электроискрового разряда (ИР)**

# Влияние структуры на свойства

- Соотношение между пределом текучести и размером зерна **d** для поликристаллического материала:

$$\sigma_T = \sigma_0 + K/d^2,$$

- где  **$\sigma_0$**  - некоторое напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций в монокристалле, а **K** - индивидуальная для каждого материала константа, также называемая «коэффициентом Холла-Петча»

Пример структурно-чувствительных характеристик:

***твёрдость***

Структурно-нечувствительная характеристика:

***модуль Юнга***



# Многоуровневый подход - микро

Таблица 1 Микротвердость ЭЛП Ti-6Al-4V и деформируемого сплава при различных термообработках\*

Microhardness of EBM Ti-6Al-4V, HV <sub>0.5</sub>					
I = 2.5 mA	I = 3.0 mA	I = 3.5 mA	Ti-6Al-4V tempered	Ti-6Al-4V quenched	Other works (Ref 1, 2)
485 ± 30 (long.) 474 ± 25 (trans.)	510 ± 27 (long.) 480 ± 9 (trans.)	520 ± 35 (long.) 490 ± 32 (trans.)	350	480	368 HV, 327 ± 35 HV

1. H. Galarraga, D.A. Lados, R.R. Dehoff, M.M. Kirka, and P.Nandwana, Effects of the Microstructure and Porosity on Properties of Ti-6Al-4VELI, Alloy Fabricated by Electron Beam Melting (EBM), *Addit. Manuf.*, 2016, 10, p 47–57
  2. X. Tan, Y.Kok, Y.J. Tan, M. Descoins, M. Dominique, S.B. Tor, K.F. Leong, and C.K. Chua, Graded Microstructure and Mechanical Properties of Additive Manufactured Ti-6Al-4V Via Electron Beam Melting, *Acta Mater.*, 2015, 97, p 1–16
- \* Pushilina, N.S., Klimenov, V.A., Cherepanov, R.O. et al. Beam Current Effect on Microstructure and Properties of Electron-Beam-Melted Ti-6Al-4V Alloy // *J. of Materi Eng and Perform.* – 2019. – Vol. 28. – P. 6165–6173.



# Гетерогенная кристаллизация

**Гетерогенная кристаллизация.** Образование зародышей происходит на инородных включениях (примесях), которые всегда присутствуют в расплаве.

**Модифицирование** – введение в расплав различных веществ (модификаторов) с целью повышения механических, технологических и эксплуатационных свойств отливок путем измельчения структуры.

**Применяют также физические воздействия на структуру кристаллизующегося металла:** регулирование температуры расплава и его охлаждение при переливе, вибрацию, ультразвук, электромагнитное перемешивание и др.

Комбинированные способы: ввод модификаторов и наложение колебаний с ультразвуковой частотой.

Два типа воздействия модификаторов на структуру.

Монотонное измельчение зерна с повышением содержания модификатора. При содержании более 0,2–0,6 % оно стабилизируется.

Немонотонное измельчение зерна с областью оптимальной концентрации 0,01–0,1 %. Превышение приводит к увеличению размера зерна.

Демодификаторы – добавки, повышающие размер зерна. Они увеличивают работу образования зародыша, задерживают его образование и понижают вероятность возникновения центра кристаллизации.



МОДИФИЦИРОВАНИЕ

# МОДИФИКАЦИЯ

- **Модификация** (позднелат. modificatio — установление меры, от лат. modus — мера, вид, образ, преходящее свойство и лат. facio — делать) ***преобразование, видоизменение*** чего-либо с приобретением новых свойств.
- **Модификации** — качественно различные состояния или разновидности чего-либо.

## Цель модифицирования в материаловедении

Модифицирование направлено на решение ряда задач:

- измельчение макрозерна;
- измельчение микрозерна (дендритных ячеек);
- измельчение фазовых составляющих эвтектик, перитектик, в т.ч. хрупких и легкоплавких фаз (с изменением их состава путем введения присадок, образующих с этими фазами химические соединения);
- измельчение первичных кристаллов, выпадающих при кристаллизации, в до- или заэвтектических сплавах;
- измельчение формы и изменение размера и распределения неметаллических включений (интерметаллидов, карбидов, графита, оксидов, сульфидов, оксисульфидов, нитридов, фосфидов).

## ПРОДОЛЖЕНИЕ

Одновременное решение всех этих задач зачастую оказывается невозможным. Так, измельчение макроструктуры часто сопровождается огрублением микрозерен. Вместе с тем, иногда удается одновременно добиваться достижения нескольких из перечисленных целей.

***Модифицирование отличается от легирования:***

- меньшим содержанием добавок (сотые или десятые доли процента);
- меньшей продолжительностью действия модификаторов (обычно 10...15 мин), однако некоторые модификаторы отличаются длительным действием.

# Типы модифицирования



# Коментарий

- Термодинамическое модифицирование – это классическое модифицирование типовыми модификаторами и лигатурами, при вводе которых в расплав чугуна начинают протекать химические реакции, описываемые в рамках классической термодинамики и физической химии.



# КЛАССИФИКАЦИЯ МОДИФИКАТОРОВ

- Модификаторы по их действию можно классифицировать на три группы:
  1. модификаторы, повышающие смачиваемость одной составляющей сплава другой, т.е. снижающие поверхностное натяжение на границе между ними и тем самым облегчающие образование твердой фазы, контактирующей с жидкой;
  2. модификаторы, являющиеся непосредственными зародышами кристаллизации;
  3. инокуляторы - модификаторы, изменяющие литую структуру за счет уменьшения перегрева кристаллизующегося металлического расплава.

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

- **МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ**, направленное изменение свойств **полимеров**. Различают структурное и химич. М. п. Структурное **модифицирование** заключается в преобразовании надмолекулярной структуры **полимера** при сохранении его химич. состава и молекулярной массы; при химич. **модифицировании** изменение химич. состава и/или молекулярной массы **полимера** часто также сопровождается очень существенным изменением структуры **полимера**.

# Способы модифицирования

- ввод в расплав добавок-модификаторов;
- применение различных физических воздействий (регулирование температуры расплава, предварительное охлаждение расплава при переливе, суспензионная разливка, литье в температурном интервале кристаллизации, вибрация, ультразвук, электромагнитное перемешивание);
- комбинированные способы, сочетающие вышеизложенные (ввод модификаторов + ультразвук и т.д.).

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**