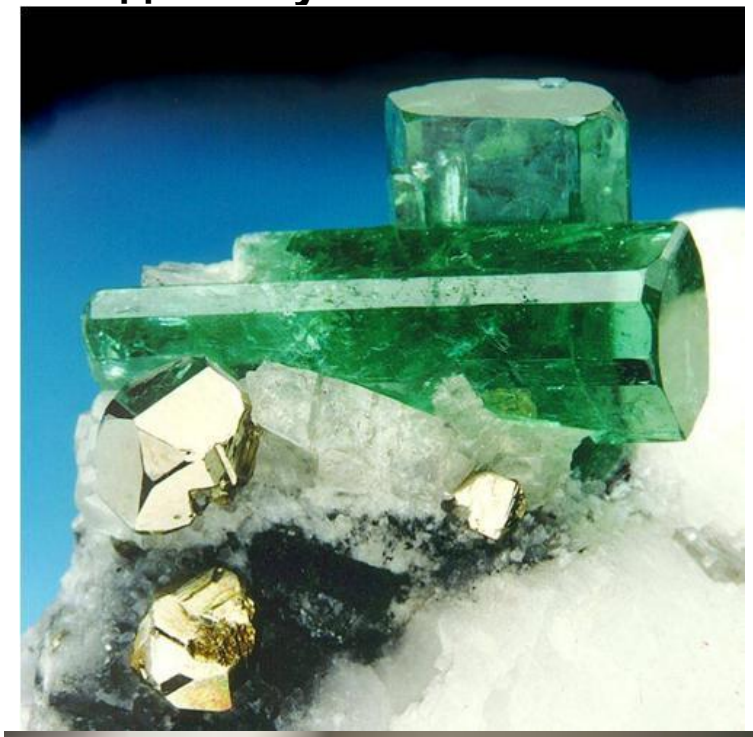
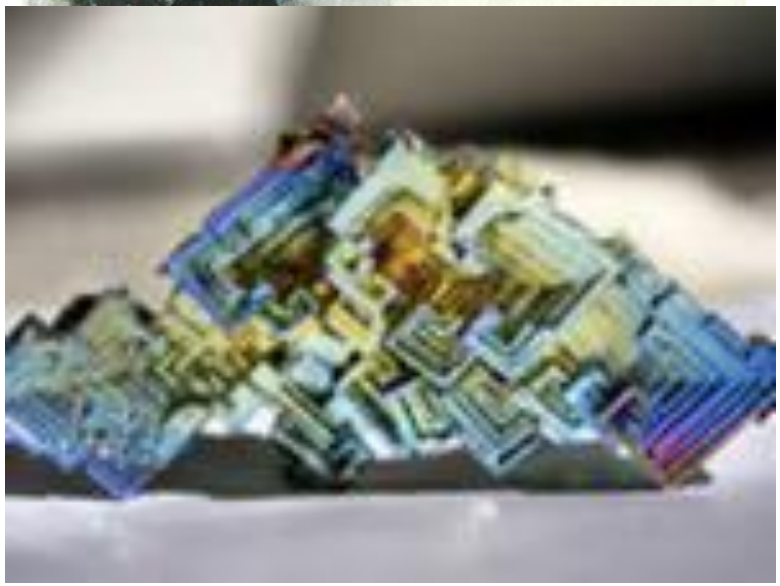
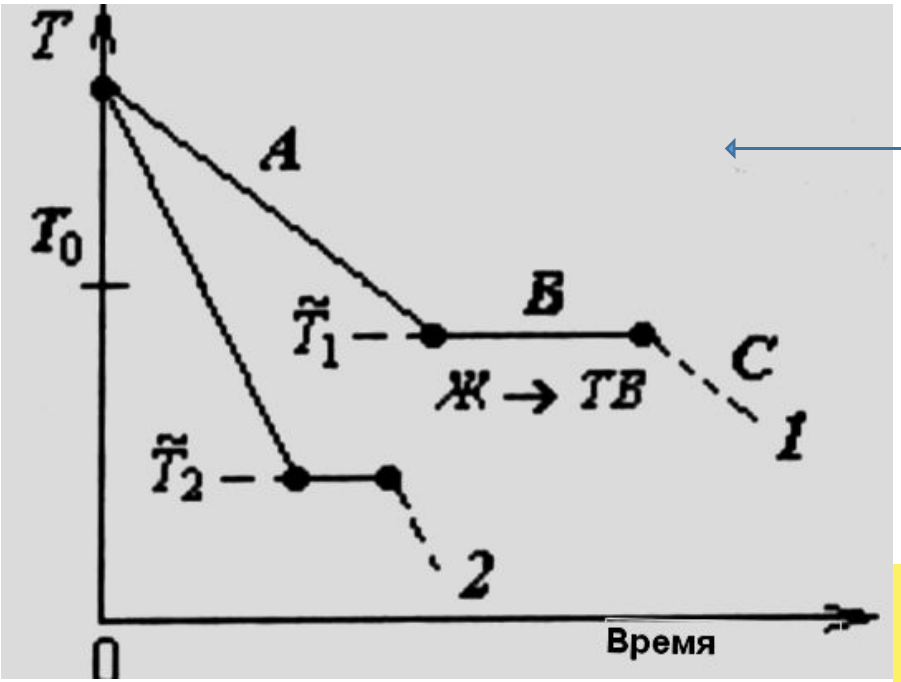
# *Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

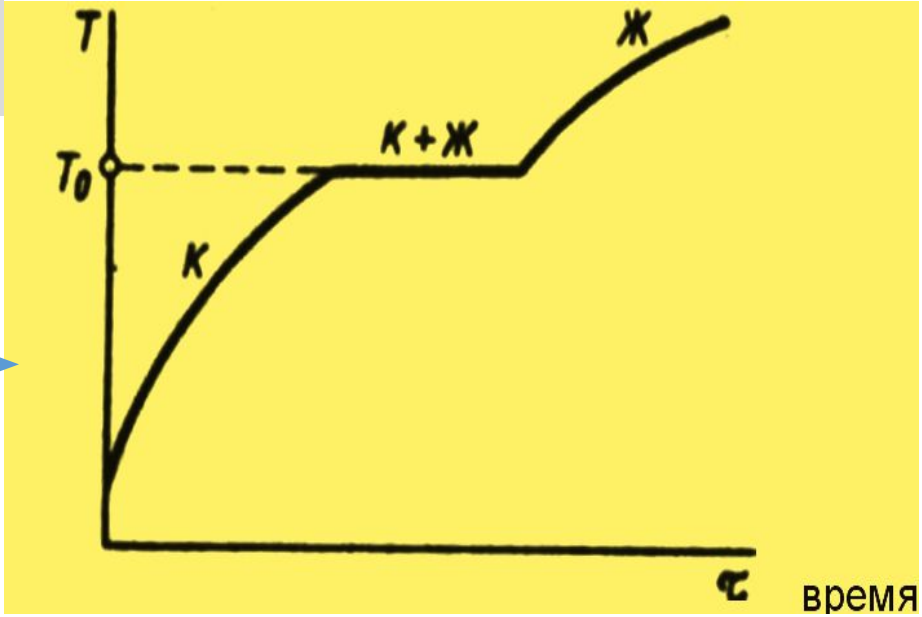


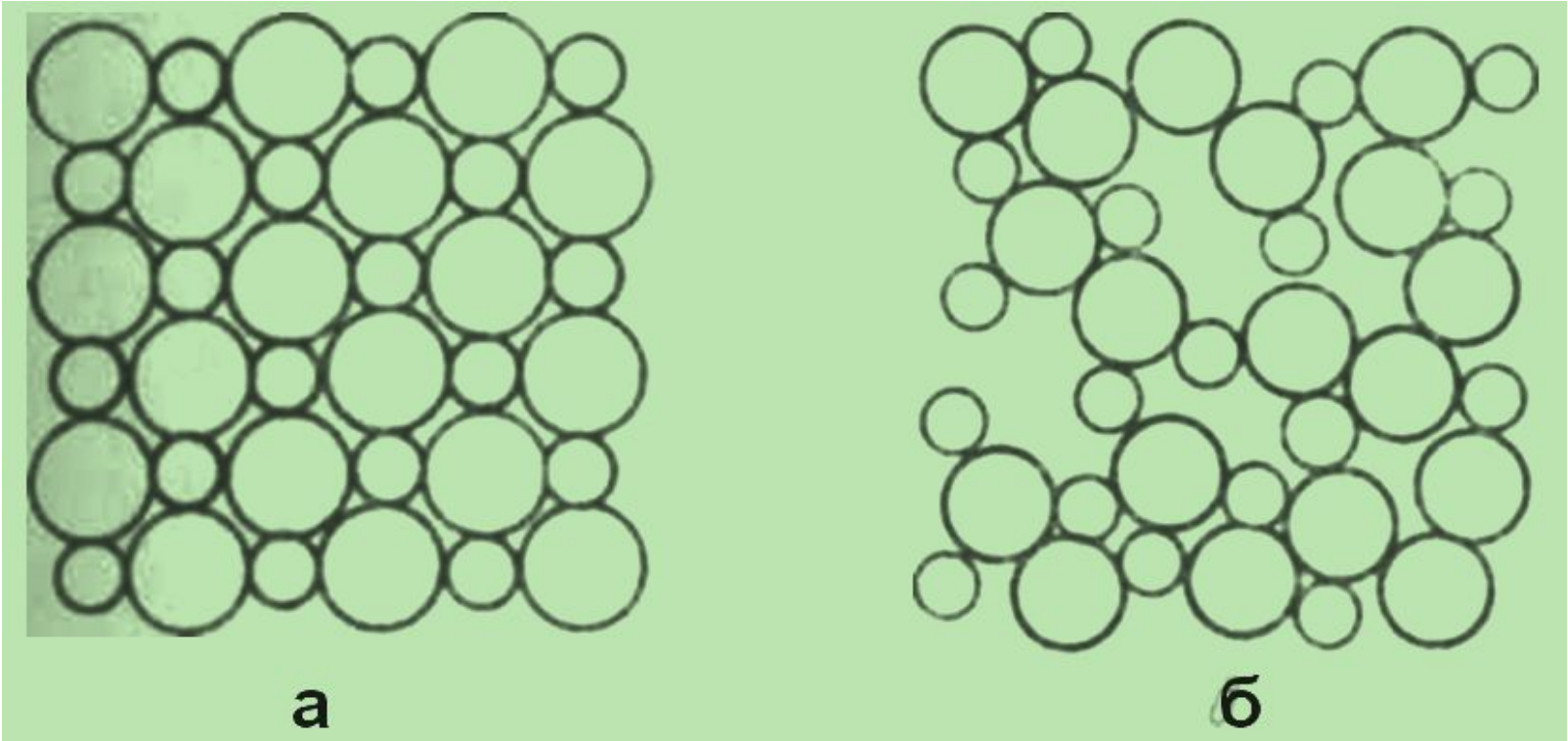





**Кривые охлаждения металла:**
***1*** **- медленное охлаждение;** ***2*** **- быстрое охлаждение**

**Кривая нагрева металла**

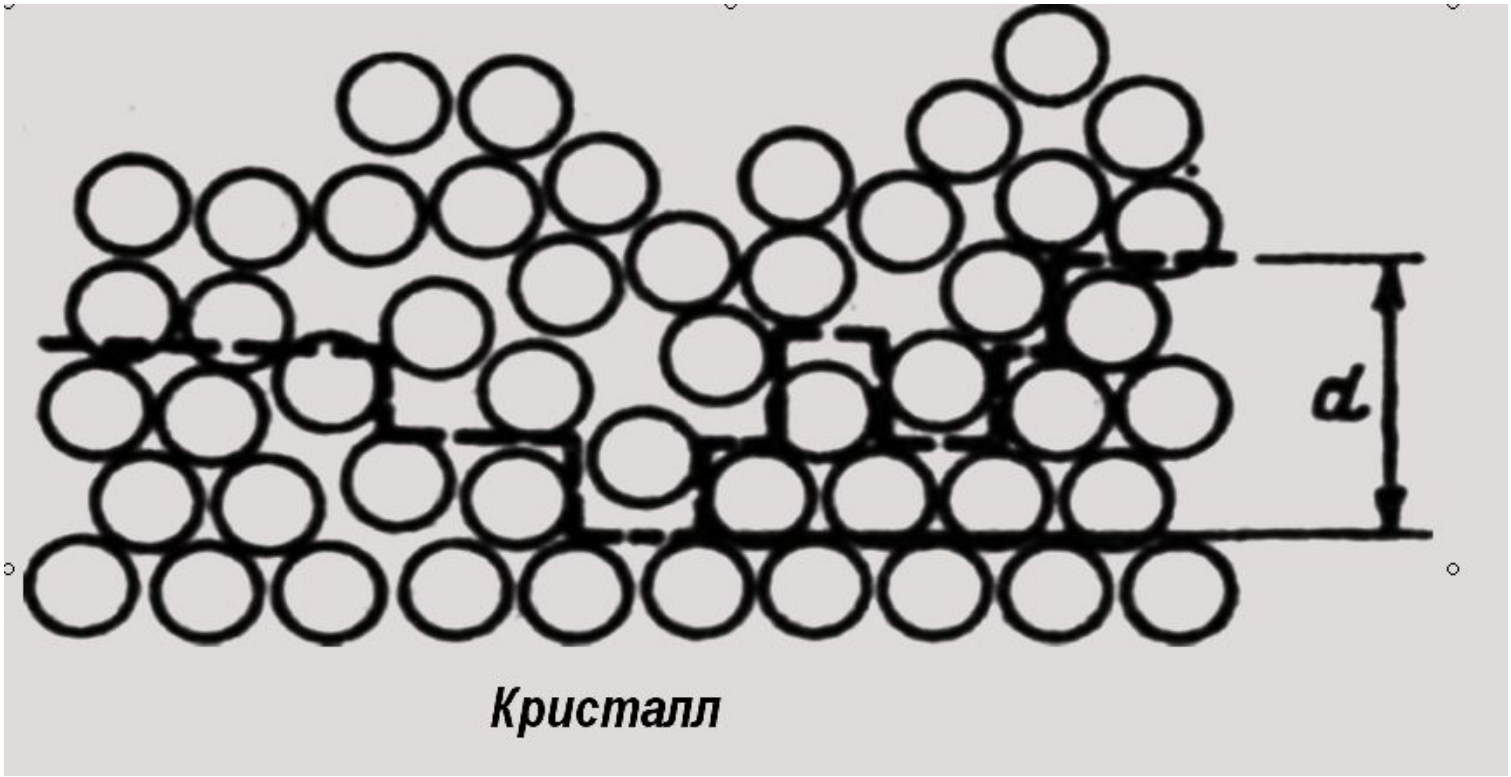





**Структура расплава: а) упорядоченная кристаллическая структура, б )расплав – модель вакансий**

Металлическая связь, не обладающая направленностью обусловливает стремление к плотной упаковке атомов в жидком металле. При плавлении объем металлов ***увеличивается не более чем на 6 %***. Качественное отличие жидкого металла от кристаллического состоит в отсутствии ***дальнего порядка***, который характеризуется периодическим расположением атомов по узлам пространственной решетки. В расплаве имеется ***ближний порядок*** — упорядоченное расположение атомов вокруг произвольно выбранного атома на расстояниях, соизмеримых с межатомными.

При плавлении полупроводников кремния и германия, полуметаллов висмута и сурьмы направленные ковалентные связи заменяются на металлические, и компактность упаковки атомов возрастает. Поэтому эти элементы плавятся, в отличие от типичных металлов, со сжатием. Например, у ***кремния*** удельный объем при плавлении ***уменьшается на 9,6 %.***




**Строение атомно-шероховатой (диффузной) поверхности раздела кристалл — жидкость**

**(d — граница раздела)**

| **Металл** | **Fe** | **Mg** | **Cu** | **Zn** | **Al** |
|---|---|---|---|---|---|
| *ΔV/V ,%* | **3,0** | **3,1** | **4,15** | **4,2** | **6,0** |

| **Металл** | **Fe** | **Mg** | **Cu** | **Al** | **Ni** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Z** | **10,6** | **10,9** | **11,3** | **11,5** | **11,6** |

*Изменение объёма, ΔV/V, и координационного числа, Z, в расплавах металлов вблизи т=ры плавления*

**Процесс кристаллизации металлического вещества включает два элементарных процесса:**
**-образование устойчивых кристаллических зародышей – центров кристаллизации;**
**-рост центров кристаллизации путём присоединения атомов из расплава.**

**Самопроизвольное образование центров кристаллизации называется** ***гомогенным*** **зародышеобразованием**

**Зарождение центров кристаллизации на уже готовых поверхностях (т.е. на инородных подложках) называют** ***гетерогенным.***

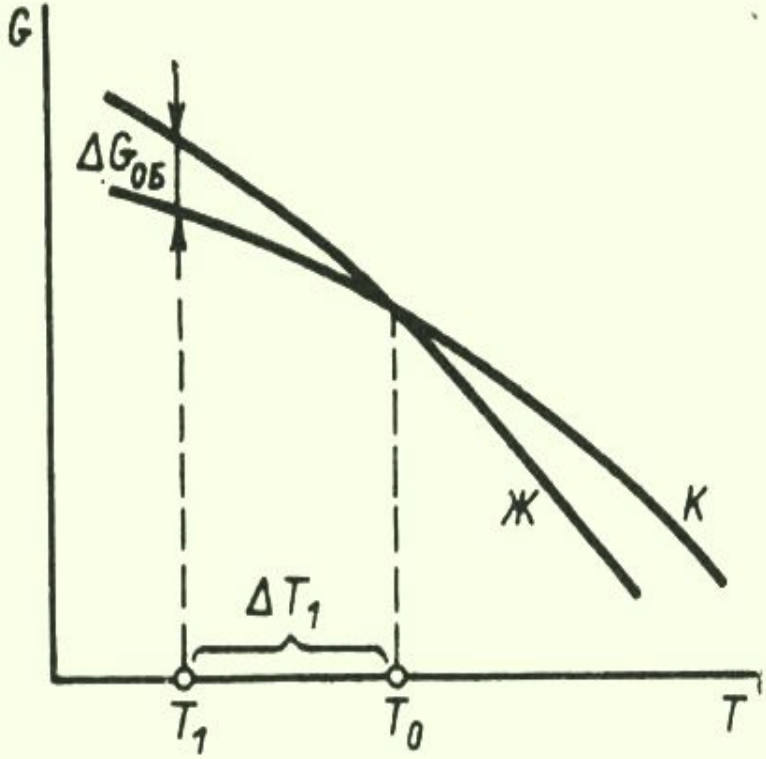



Рис. 2.4. Зависимость объемной энергии Гиббса $G$ жидкой Ж и кристаллической К фаз от температуры $T$

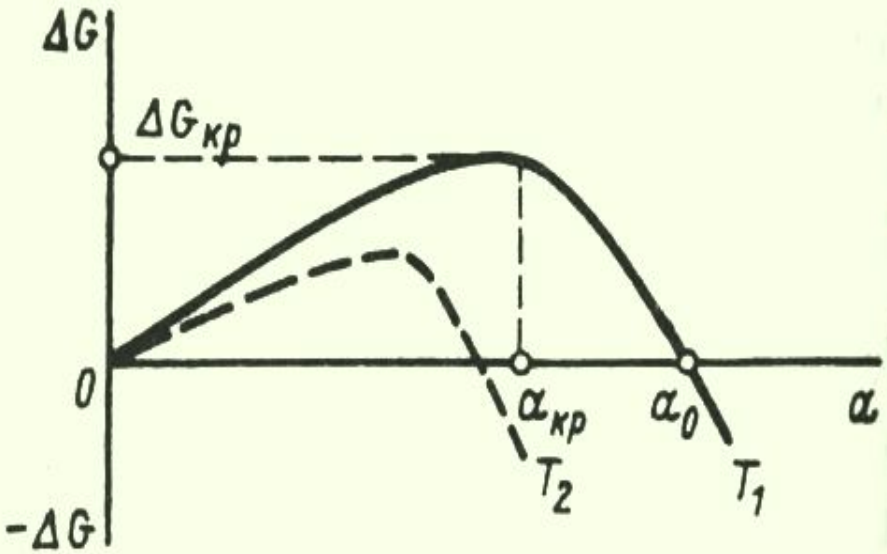
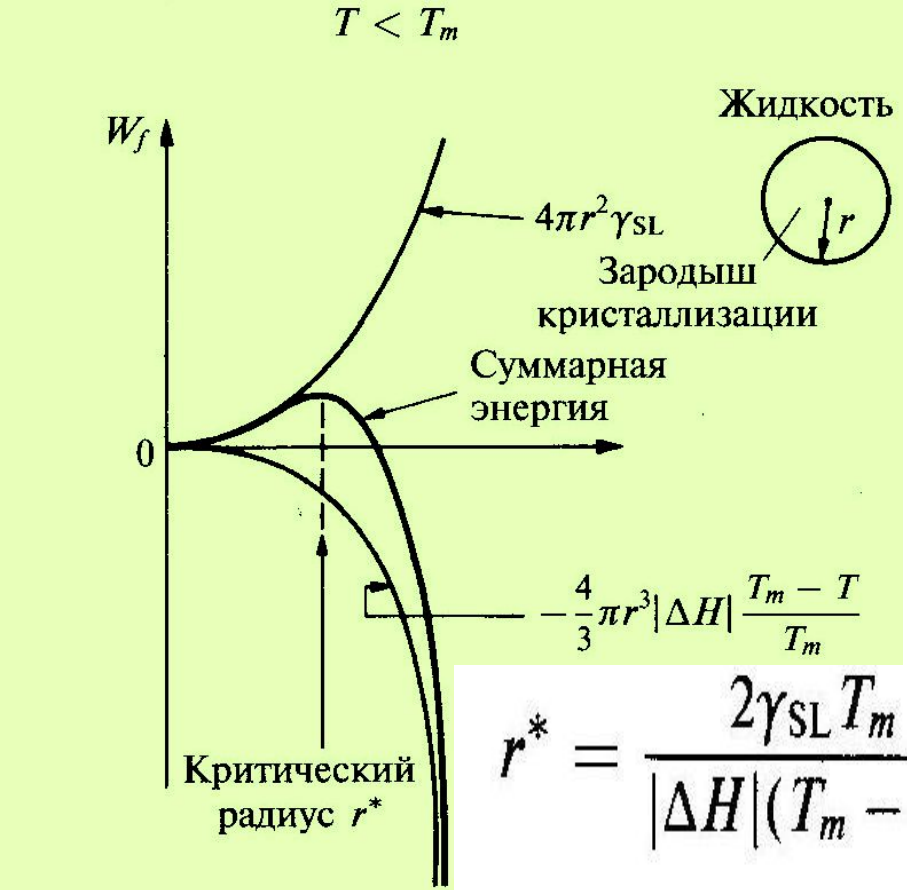



Рис. 2.5. Зависимость изменения энергии Гиббса $\Delta G$ от размера кристалла $a$ при температурах $T_1$ и $T_2$ ($T_2<T_1$)




$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}T_m}{|\Delta H|(T_m - T)}.$$

**Рис. 38.1.** Энергия образования сферического зародыша кристаллизации

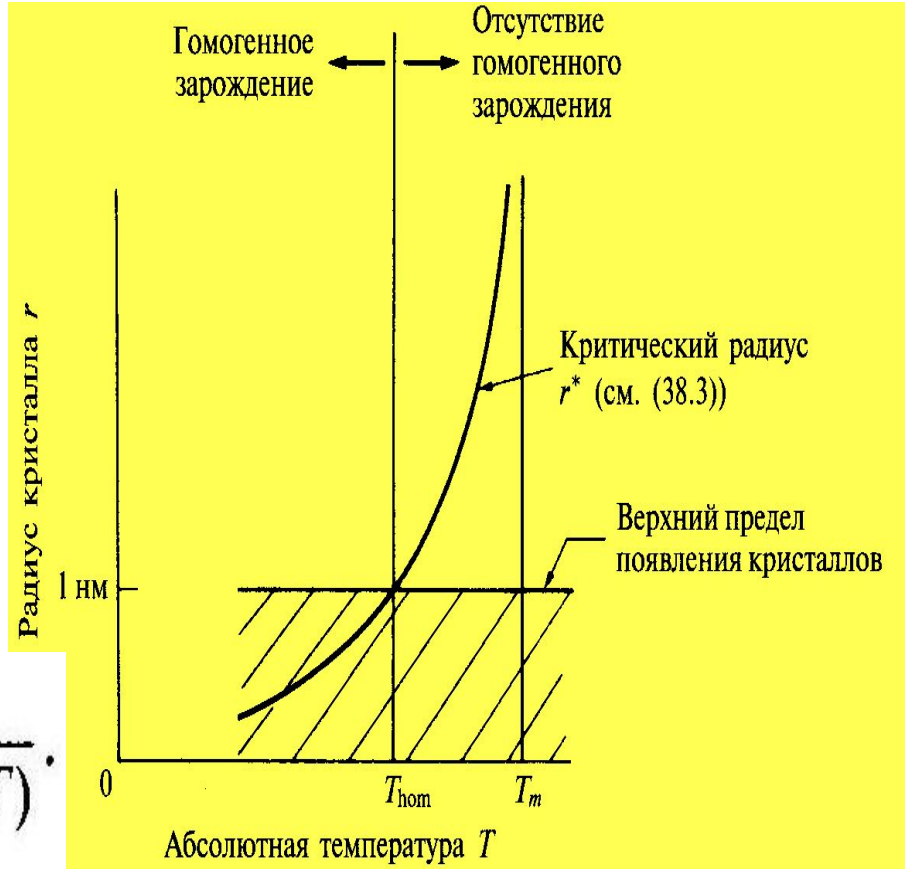
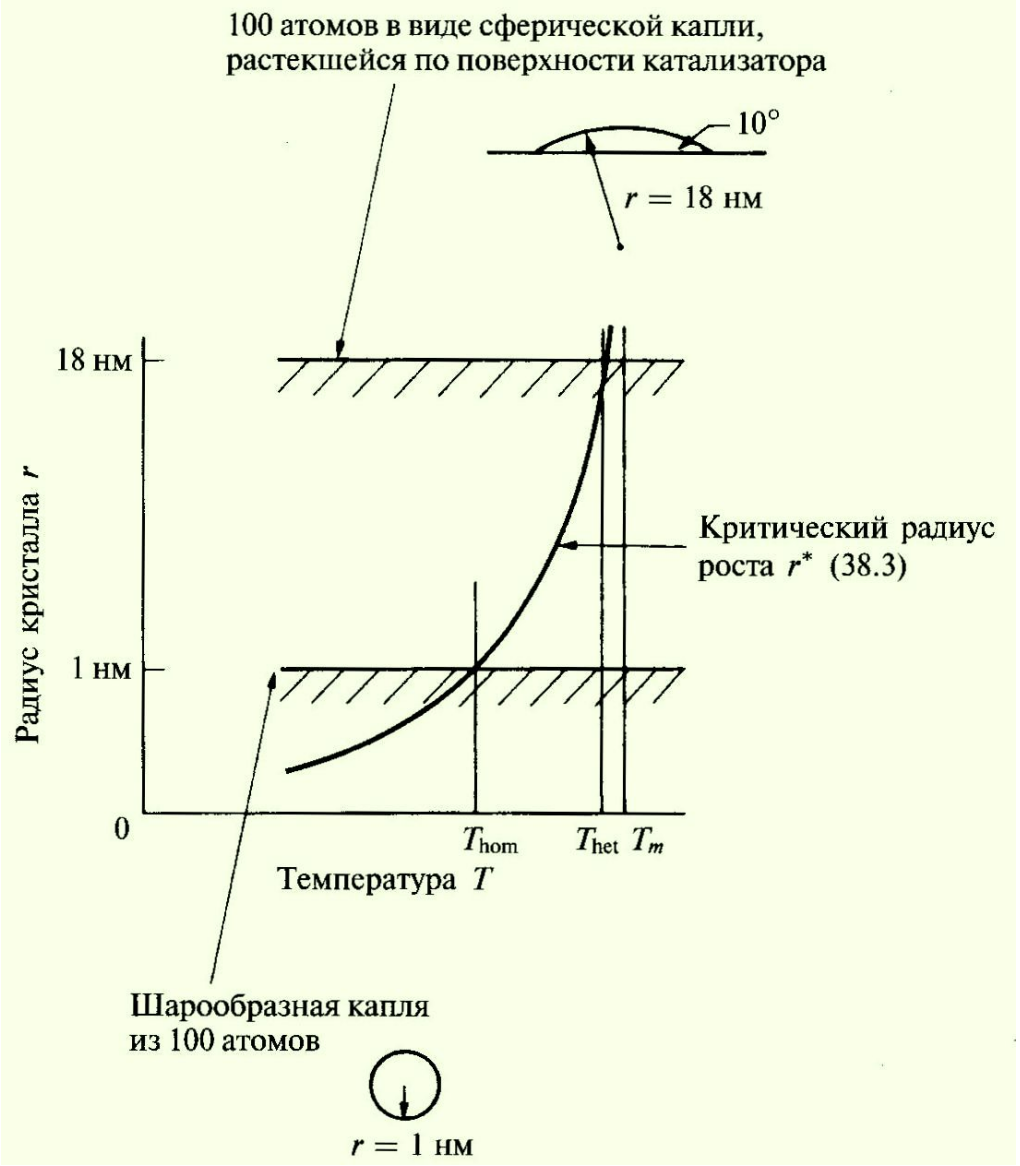
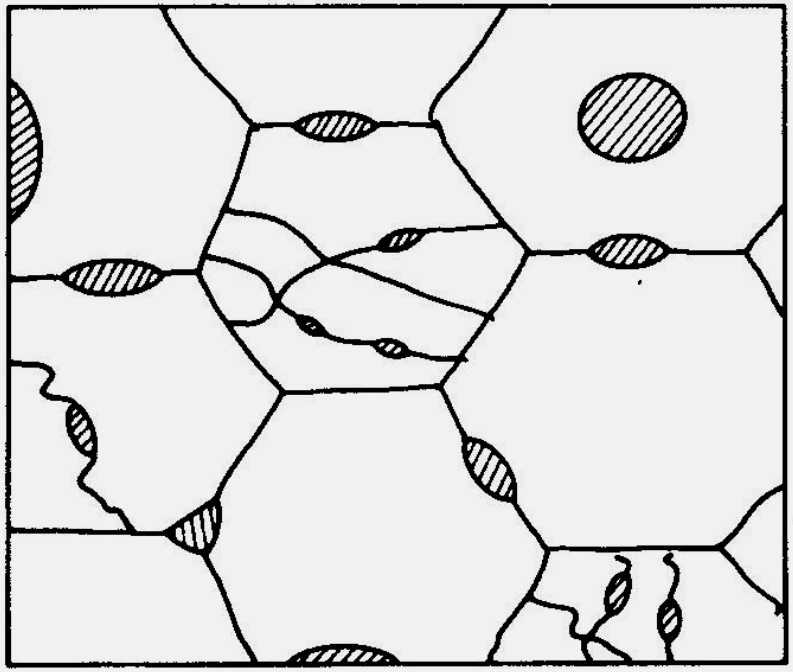



**Рис. 38.2.** Гомогенное появление зародышей происходит, если $r > r^*$



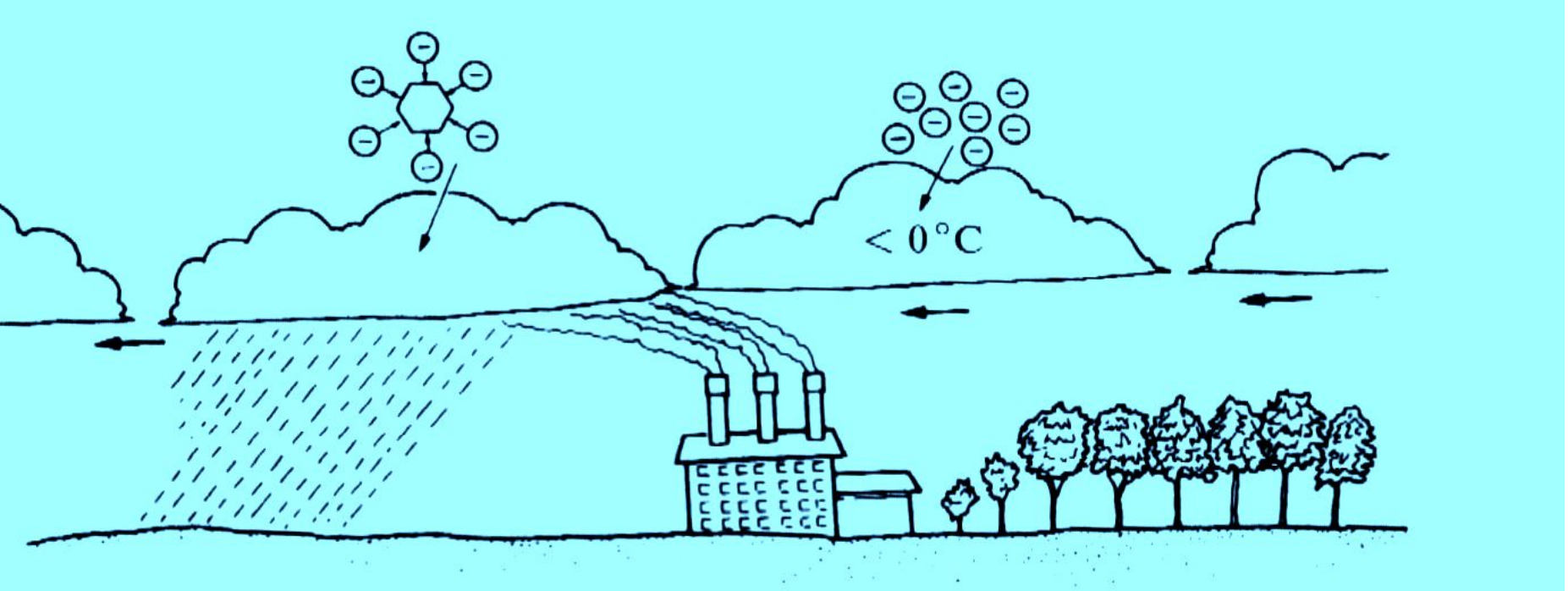

***Гетерогенное зародышеобразование начинается при более высоких температурах, поскольку 100 атомов обеспечивают больший радиус кристалла***

***Для гомогенного зародышеобразования необходимо переохлаждение примерно на 100К, тогда как обычно для кристаллизации достаточно 1К!***

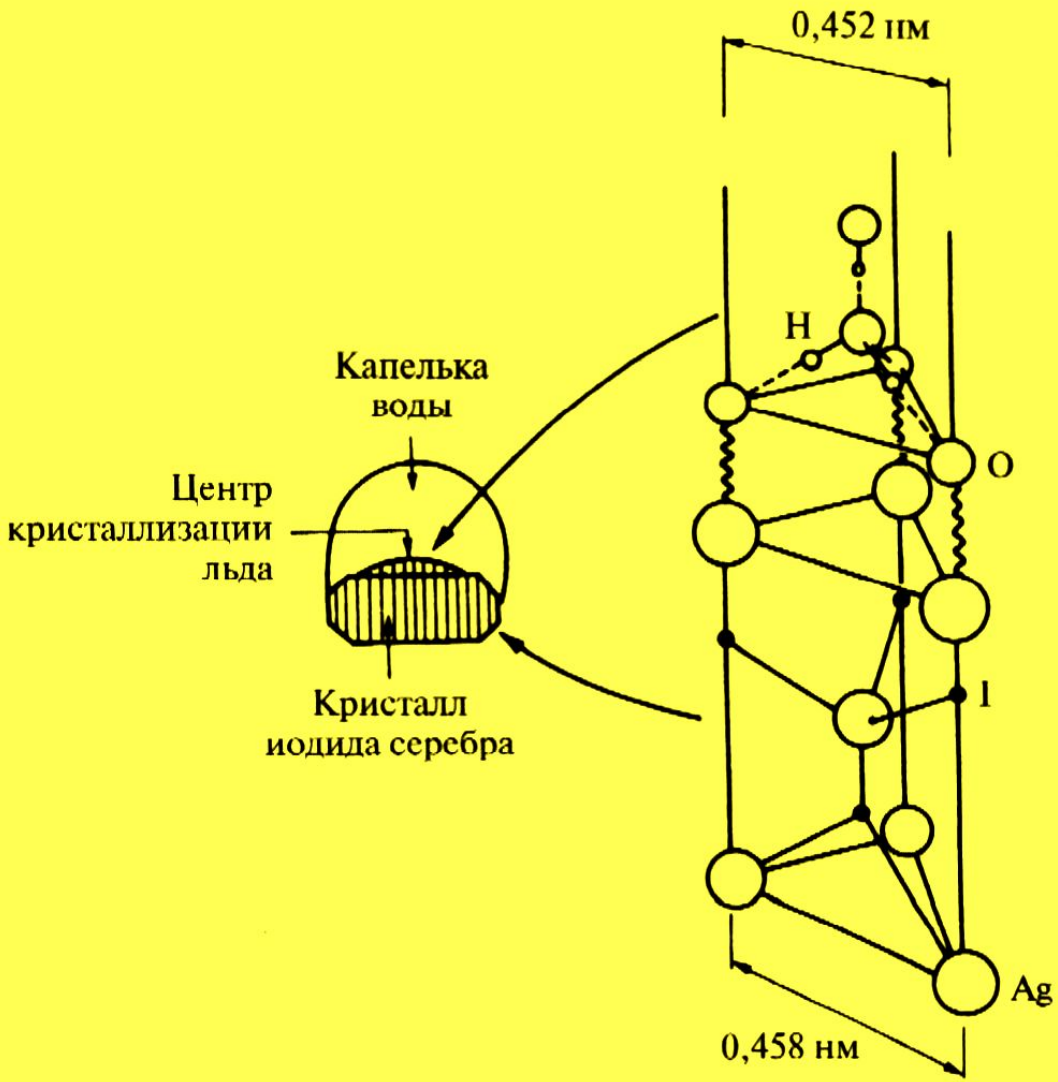


5. Появление зародышей кристаллизации в твердых телах. Гетерогенное зарождение происходит вблизи дефектов, например, дислокаций, границ зерен, межфазных границ и свободных поверхностей. В бездефектных областях возможно гомогенное зарождение

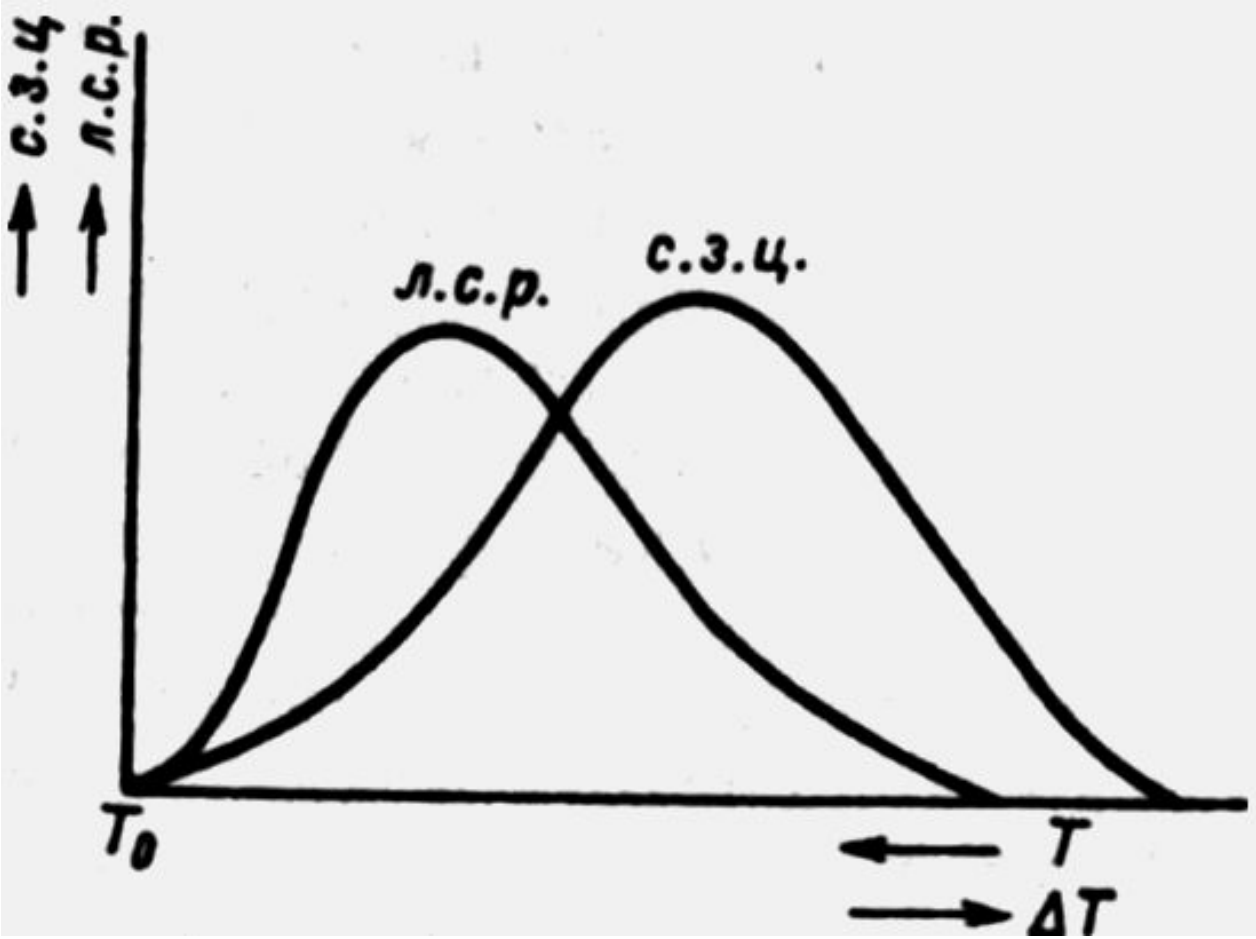
**Механизм гомогенного зародышеобразования реализуется в металлах очень высокой чистоты и требует значительного переохлаждения расплава. В расплавах технических металлов всегда присутствуют посторонние включения - оксиды, нитриды, карбиды и др. Если такие включения и зародыши кристаллического металла имеют сходное атомное строение (однотипные кристаллические решетки, периоды которых отличаются не более чем на 10 %), поверхностное натяжение на границе «включение-зародыш» будет меньше, чем на границе «зародыш-расплав». В таком случае центры кристаллизации будут образовываться на имеющихся включениях. Наличие готовых поверхностей уменьшает энергетические затраты на образование кристаллических зародышей (за счет уменьшения «поверхностной» составляющей, поэтому затвердевание будет происходить при меньших переохлаждениях расплава.**



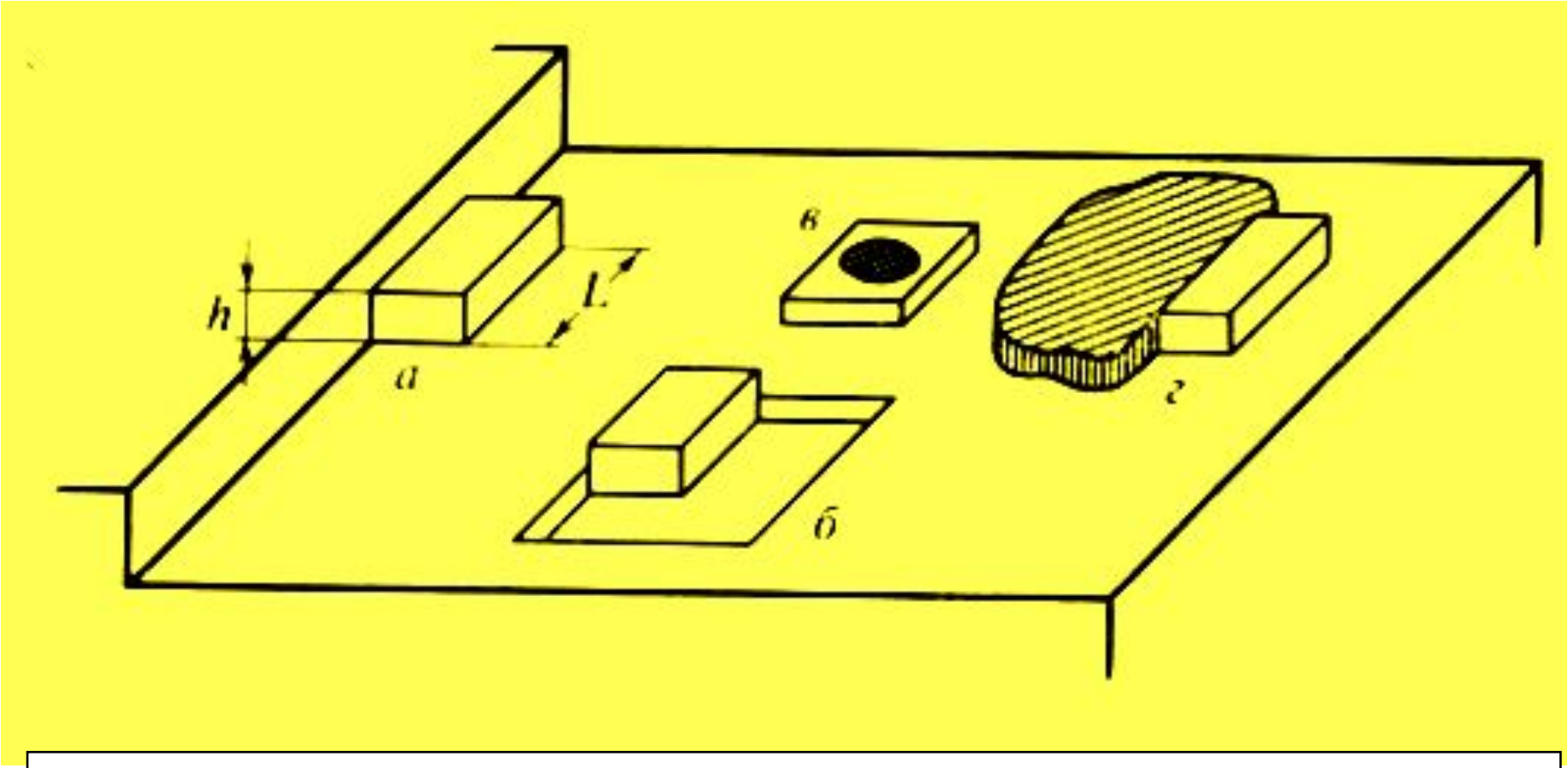

Дождь выпадает, когда капли воды в облаках превращаются в лед. Это может произойти только при охлаждении облака до температуры ниже 0°C. В отсутствии загрязнения лед может образоваться, только если температура падает до температуры гомогенной инициации зародышей (−40°C). Частицы пыли могут инициировать зародышеобразование при температуре, лишь немного ниже 0°C. Именно поэтому с подветренной стороны фабричных труб часто наблюдается дождь




Необычайная близость параметров кристаллической структуры иодида серебра и льда делает последний мощнейшим катализатором зародышеобразования кристаллов льда. Если рассеять порошкообразный AgI над облаком, температура которого ниже 0 °C, это вызывает дождь

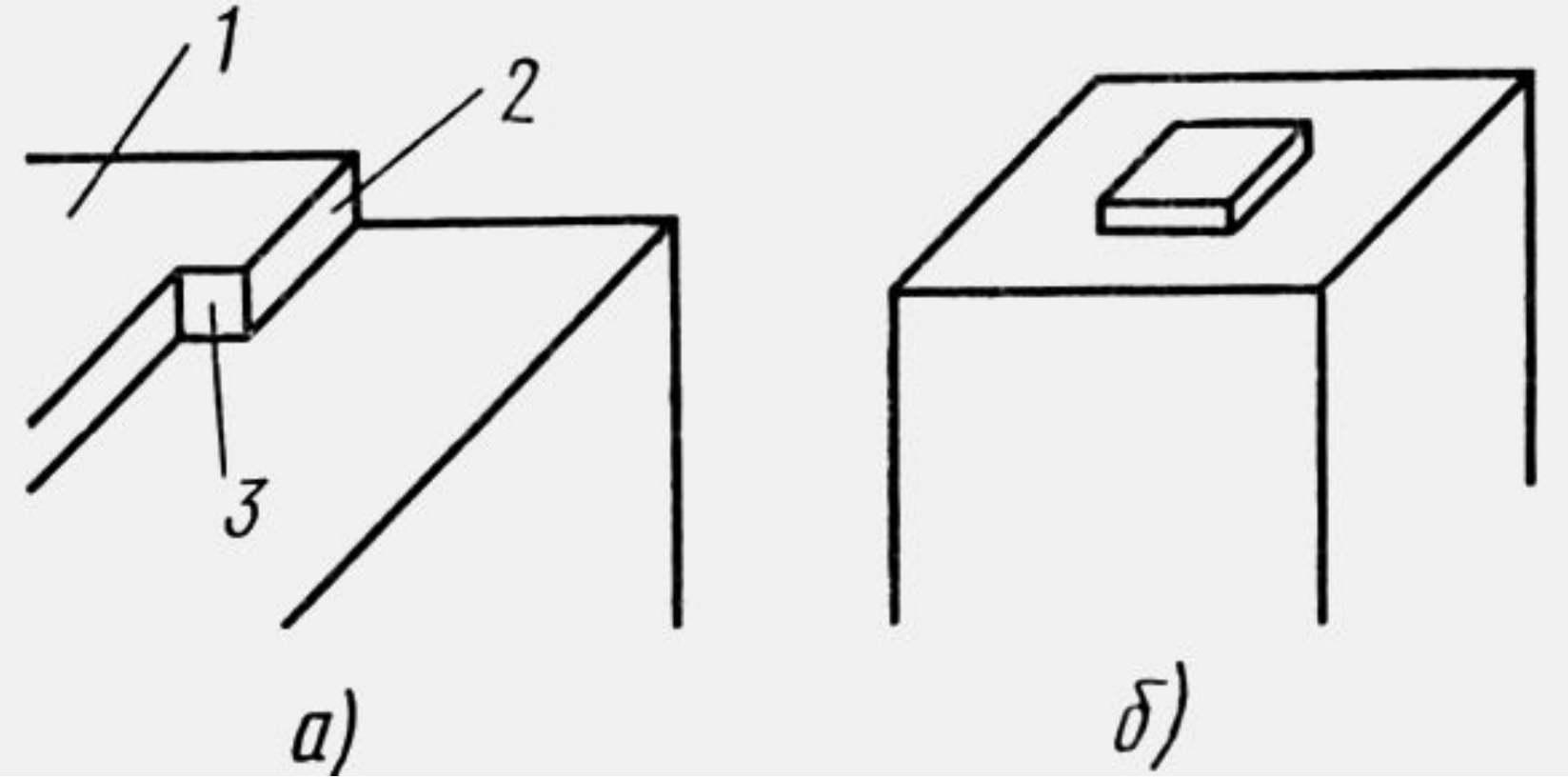



**Зависимость скорости зарождения центров кристаллизации (с. з. ц.) и линейной скорости роста кристаллов (л. с. р.) от степени переохлаждения $\Delta T$ (кривые Таммана)**



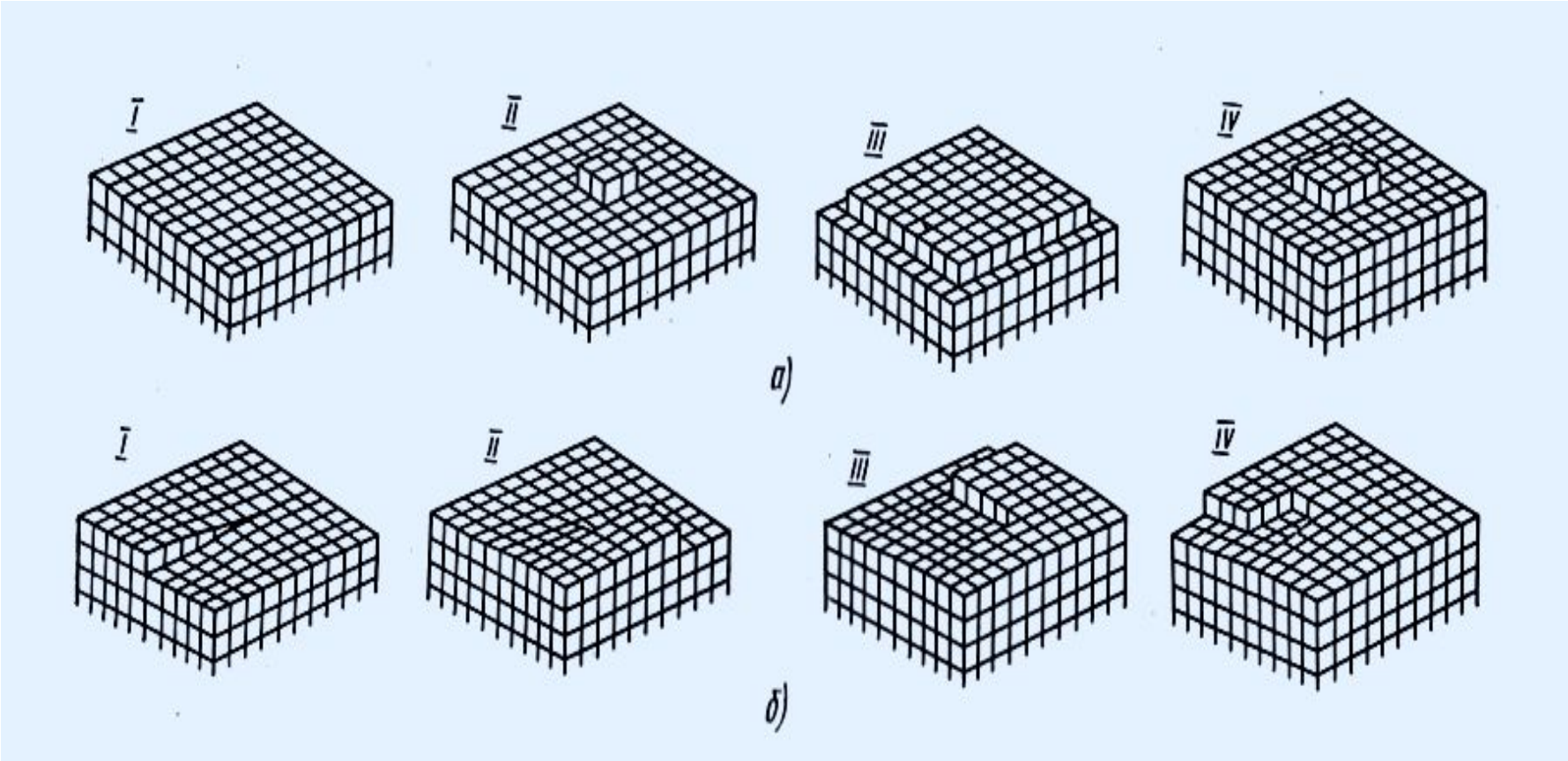

**Различные варианты преимущественного зарождения на поверхности: а)около макроступени, б)во входящем углу ямки элементарной глубины, в)вокруг примесной частицы или над ней, г)около примесной частицы**

*Механизм послойного роста кристалла*




**Присоединение частицы к поверхности совершенного кристалла:**
**а) разные положения на грани кристалла**
*(1-плоскость, 2-ступень, 3-излом);*
**б) двумерный зародыш**

*Механизм послойного роста кристалла*




**Рост грани кристалла путём разрастания двумерного зародыша (а) и слоисто-спиральный рост на выходе винтовой дислокации (б)**

## *Механизм нормального (атомно-шероховатого) роста кристалла*

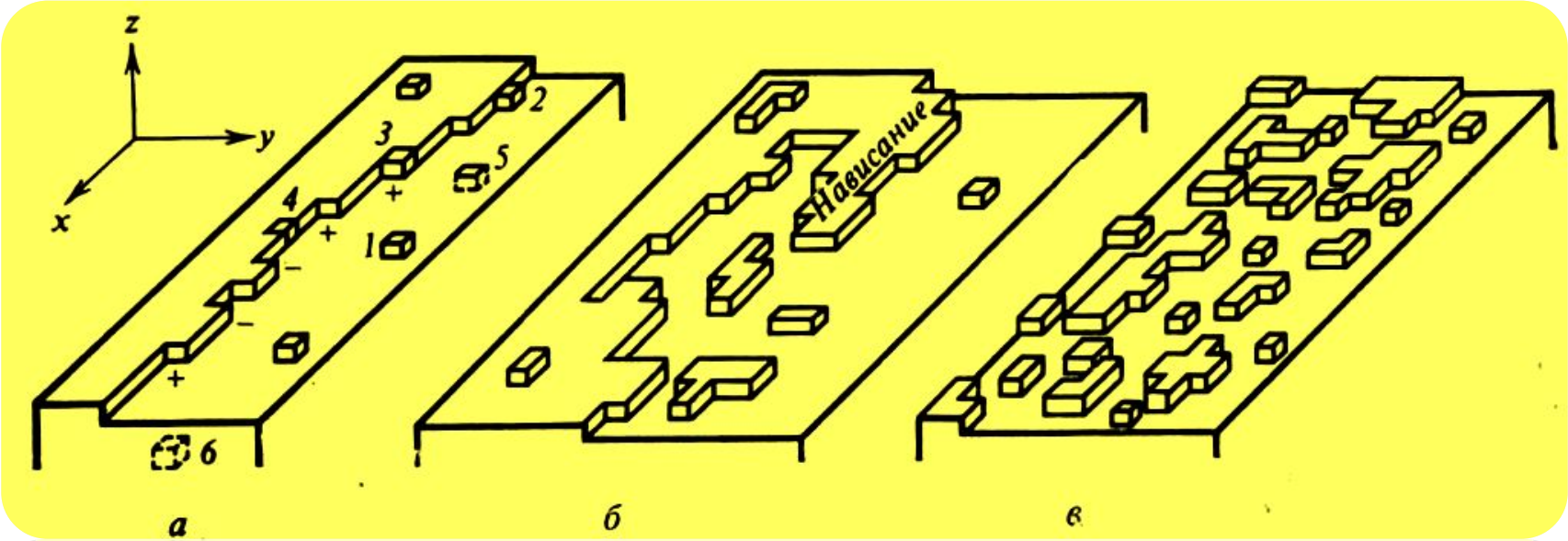



**Схема поверхности кристалла с простой кубической решеткой**

*а* — различные типы атомных положений при $T > 0$ (см. табл. 1). Знаками «+» и «—» показаны положительные и отрицательные изломы на ступени соответственно;

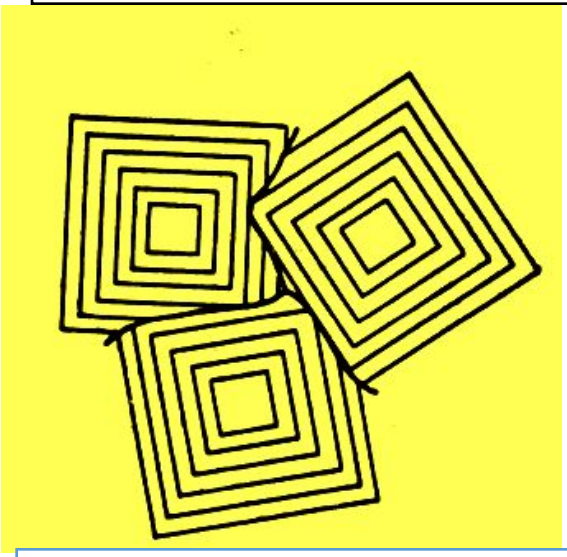
*б* — сильно развитая шероховатость ступени, включая конфигурацию нависания;

*в* — атомно шероховатая поверхность с двумя возможными уровнями поверхностных атомов

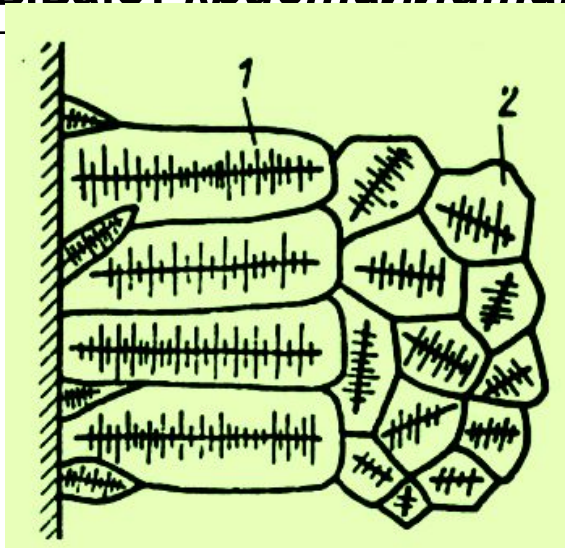
*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Форма металлических кристаллов. Строение металлического слитка*

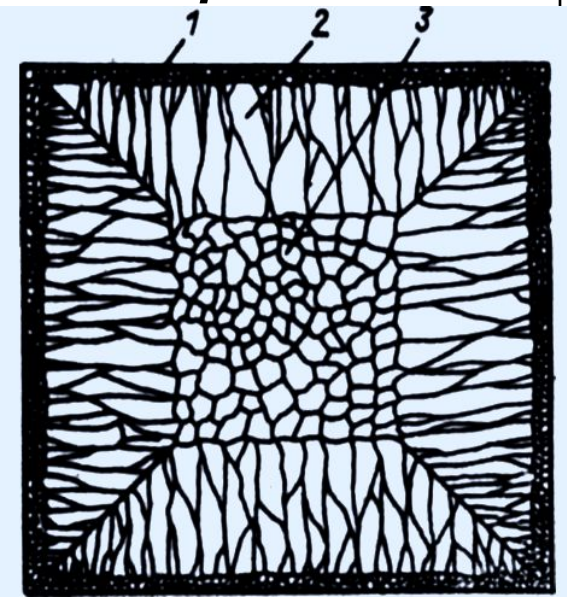
**Металлическая отливка состоит из множества кристаллов. Если даже все кристаллы растут в форме многогранников, то в местах их соприкосновения во время роста продвижение граней прекращается, и конечная форма кристаллов оказывается** *неправильной*, **произвольной. Такие металлические кристаллы, не имеющие огранки, называют *кристаллитами или зернами.***



**Стык трёх зёрен, образовавшийся при росте кристаллов в виде многогранников**




**Столбчатые (1) и равноосные (2) кристаллы на стенках литейной формы**

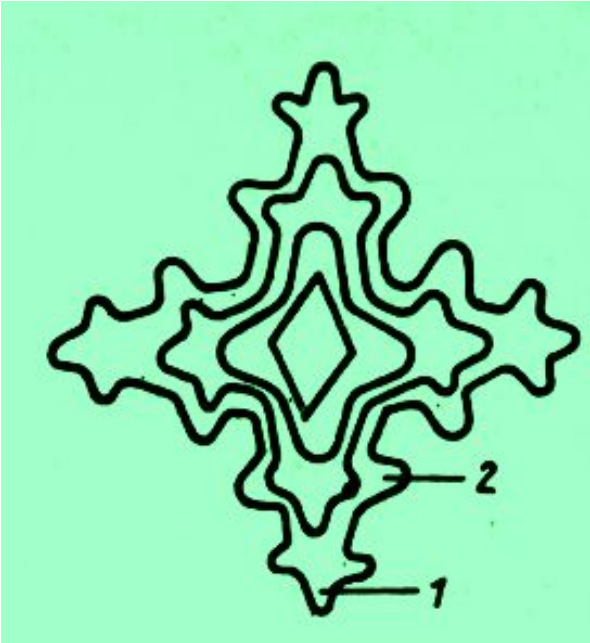



**Строение металлического слитка**

**Другая причина отсутствия огранки — атомная шероховатость поверхности кристаллов типичных металлов на границе их с расплавом. У полупроводников, полуметаллов висмута и, сурьмы, карбидов и других соединений с энтропией плавления больше 3 (*энтропия плавления — изменение энтропии при переходе из кристаллического в жидкое состояние $\Delta S=\Delta H/T_0$, где $\Delta H$ и $T_0$ — теплота плавления и температура плавления, соотв.)* поверхность кристаллов** *атомно-гладкая*, **их рост происходит путем** *тангенциального разрастания слоев*, **благодаря чему поддерживается огранка кристалла во время роста. У типичных металлов, отличающихся низкой энтропией плавления: 0,8 – 1,5 граница кристалл — расплав** *атомно-шероховатая*, **благодаря чему реализуется** *нормальный* **механизм роста, при котором поверхность**

*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Форма металлических кристаллов. Строение металлического слитка*




**Дендритная форма роста кристаллов**

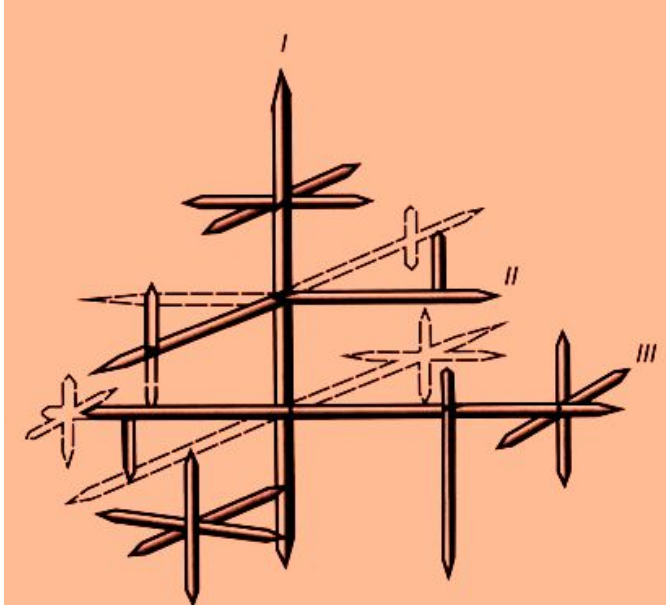
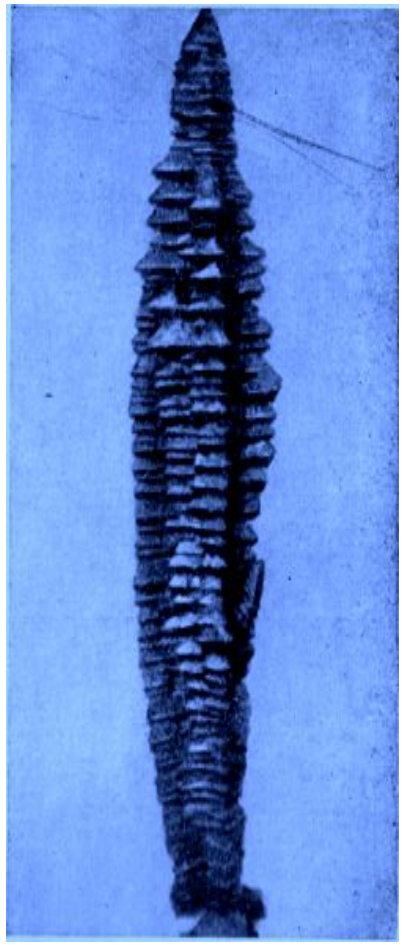



**Схема образования дендритных кристаллов металлов**



**Дендритный кристалл чугуна**

Равноосные зерна в отливке часто стремятся получить по возможности более мелкими. Для этого пригодны все способы, увеличивающие число центров кристаллизации, в частности уменьшение перегрева расплава и перемешивание. Весьма эффективно введение *модификаторов* — малых добавок (сотые— десятые доли процента), измельчающих зерно металла. Модифицирование зерна слитков производят для улучшения их обрабатываемости давлением, а модифицирование зерна в фасонных отливках — для улучшения механических свойств деталей.

Механизм *модифицирования* — измельчения зерна может быть разным. Во-первых, модификатор может образовывать с металлом или примесью соединения, являющиеся местами гетерогенного зарождения. Так, например, модифицирование алюминия добавкой 0,05—0,15 % Ti происходит благодаря образованию частиц соединений $TiAl_3$ и TiC (алюминий содержит следы углерода), решетка которых хорошо сопрягается с решеткой алюминия. Во-вторых, модификатор, растворенный в жидком металле, может быть поверхностно-активным, снижающим межфазную энергию на границе кристалл—расплав, благодаря чему уменьшается работа образования критического зародыша.

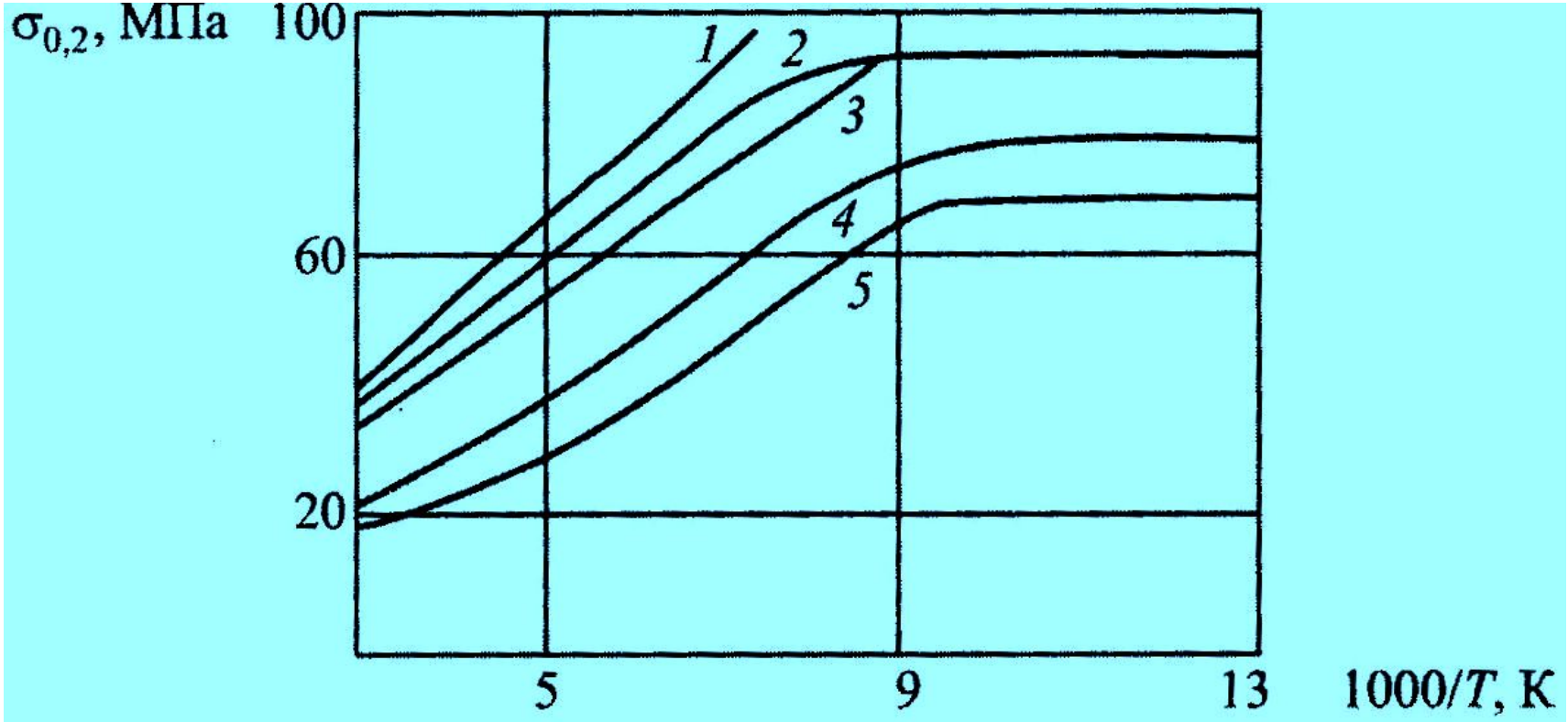
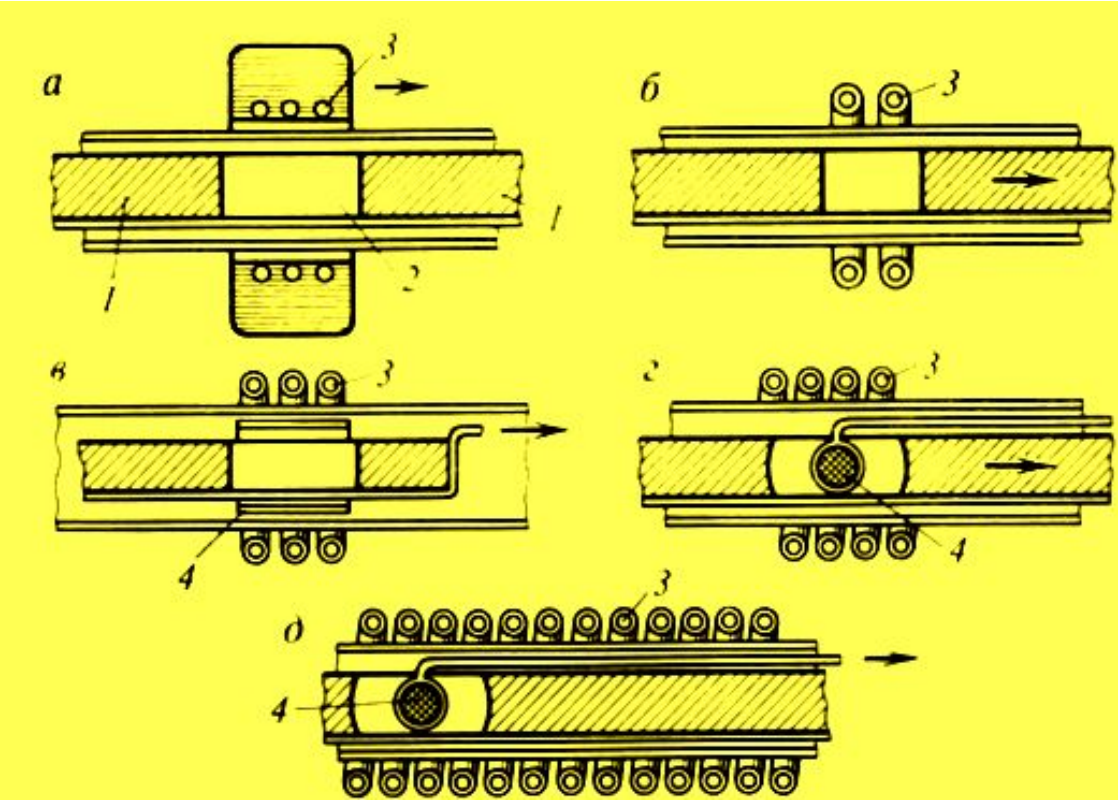



Рис. 17.1. Влияние температуры и содержания кислорода (ат.%) на предел текучести ванадия:
*1* – 0,185 %; *2* – 0,170 %; *3* – 0,132 %; *4* – 0,084 %; *5* – 0,049 %

*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Рафинирование металлов*



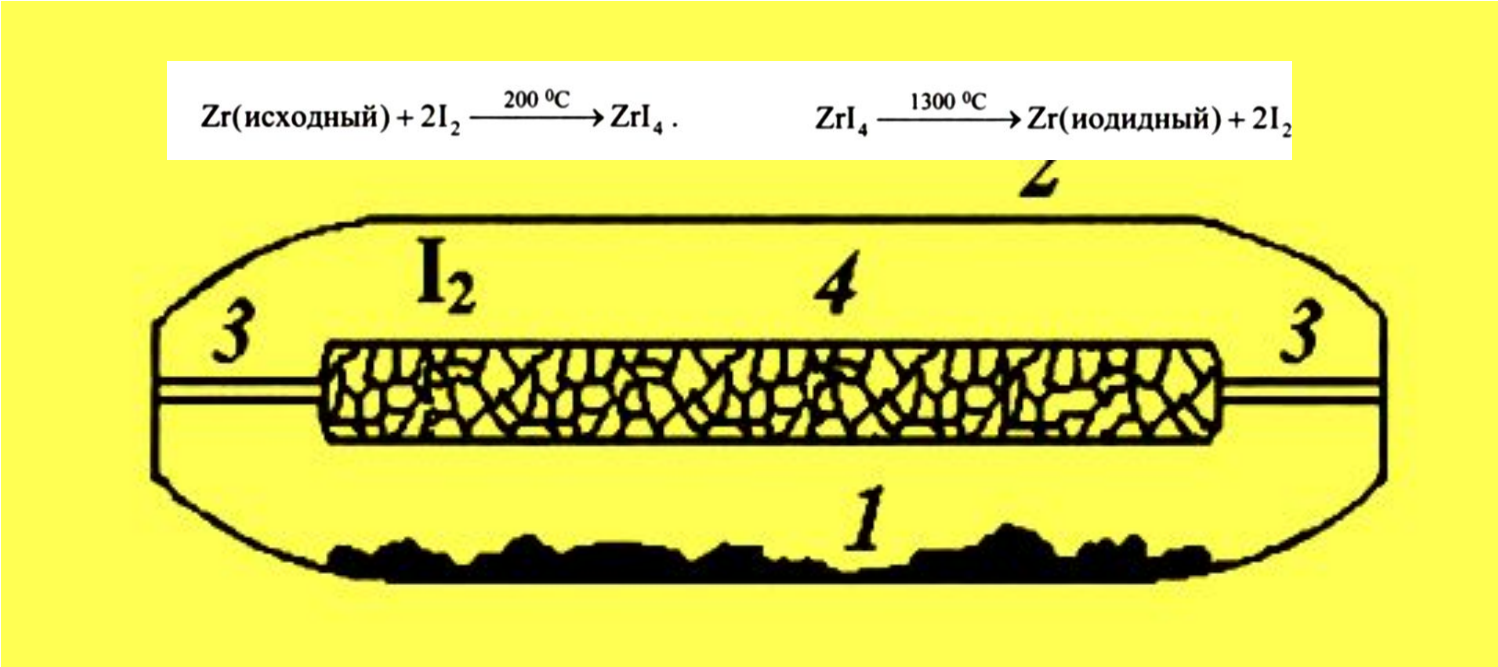

**Зонная плавка**

*а* — омический нагрев,
*б* — прямой индукционный нагрев,
*в* — *д* — индукционный нагрев с промежуточным нагревателем (Пфанн, 1970);
*1* — твердая фаза,
*2* — расплав,
*3* — нагреватель,
*4* — промежуточный нагреватель.

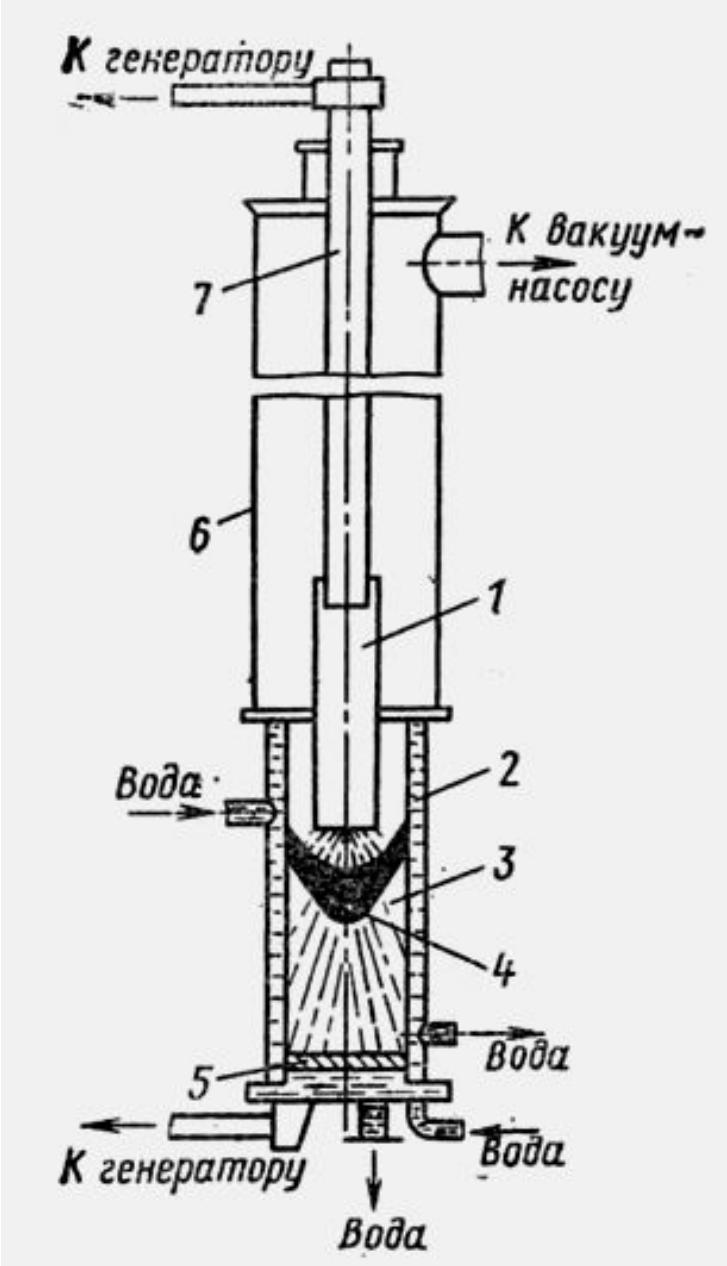
Стрелкой показано движение нагревателя (*а*), контейнера (*б*—*г*) или промежуточного нагре ателя (*д*)

*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Рафинирование металлов*




**Упрощённая схема установки для иодидного рафинирования металлов:** *1*-**исходный (неочищенный) металл,** *2*-**термостойкая кварцевая колба,** *3*-**нагреваемая подложка (*W*-проволока) для осаждения очищенного металла,** *4*-**кристаллы рафинированного металла**




*Плавка металлов*

**Схема вакуумно-дуговой печи с расходуемым электродом:**

*1* – расходуемый электрод,

*2* – водоохлаждаемый кристаллизатор,

*3* – слиток (титана),

*4* – расплавленный металл,

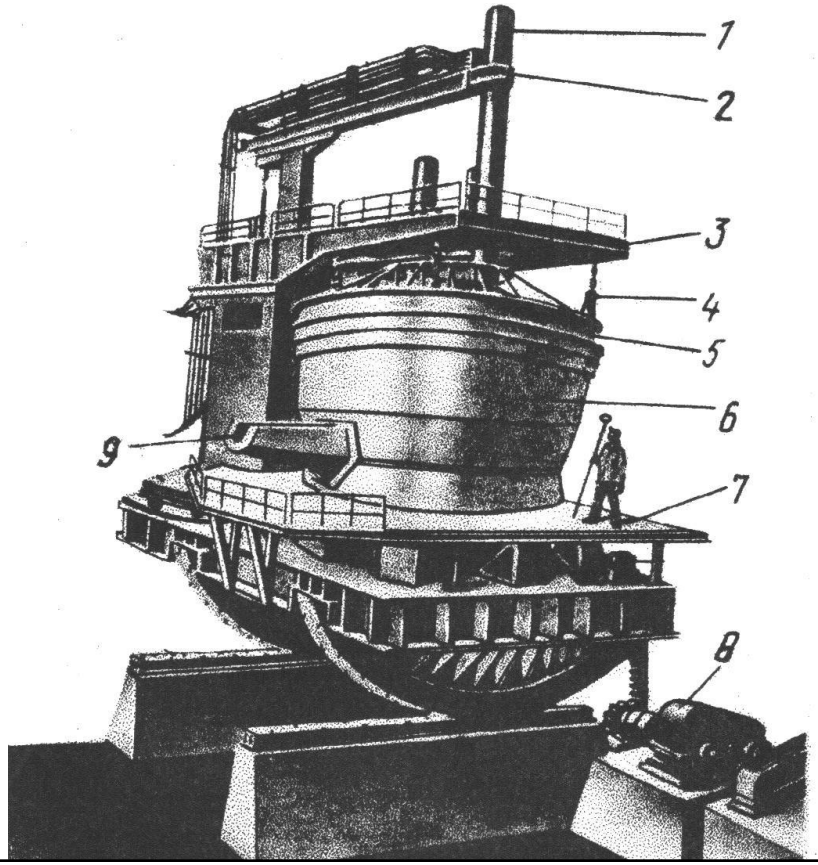
*5* – медный водоохлаждаемый под,

*6* – вакуумная камера,

*7* - токовводы

*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Плавка металлов*




**Дуговая сталеплавильная печь: 1 – электрод, 2 – головка электрододержателя, 3 – свод, 4 – подвеска свода, 5 – сводовое кольцо, 6 – цилиндрический кожух, 7 – рабочая площадка, 8 – механизм наклона печи, 9 – жёлоб для слива**

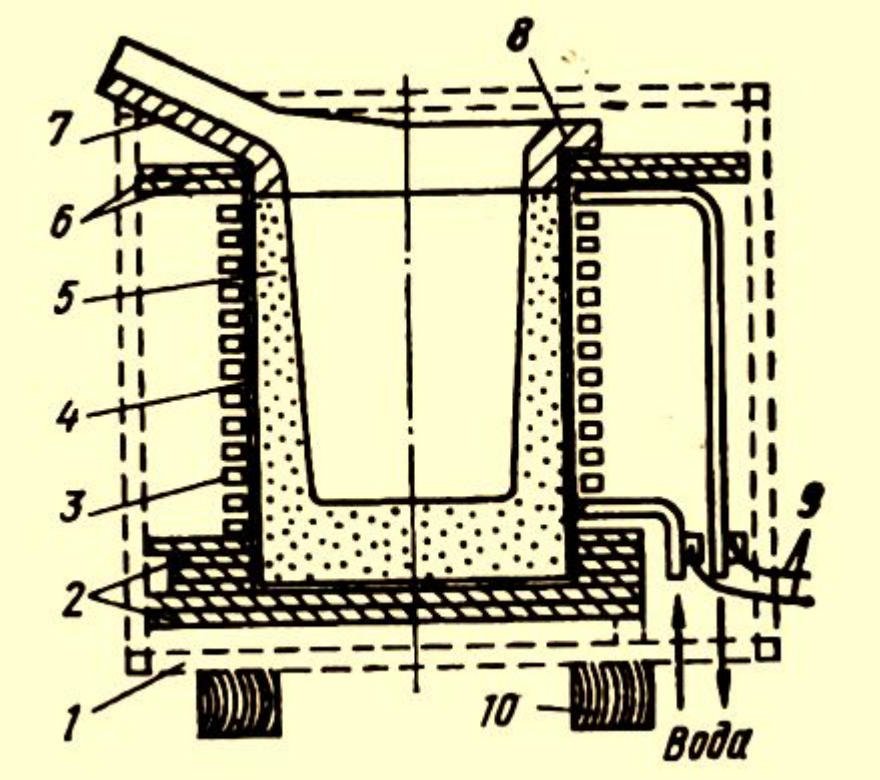
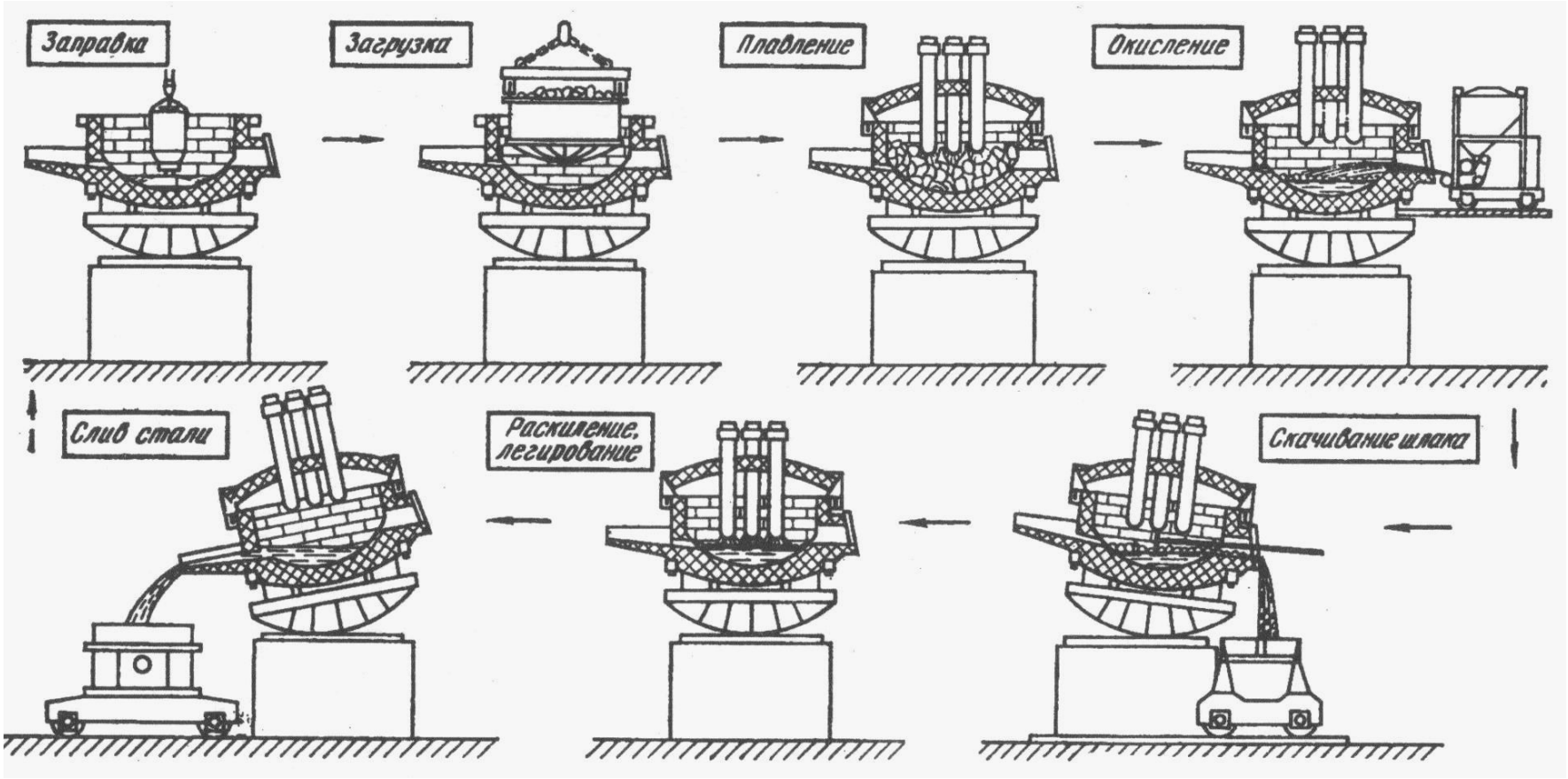



**Схема индукционной печи**

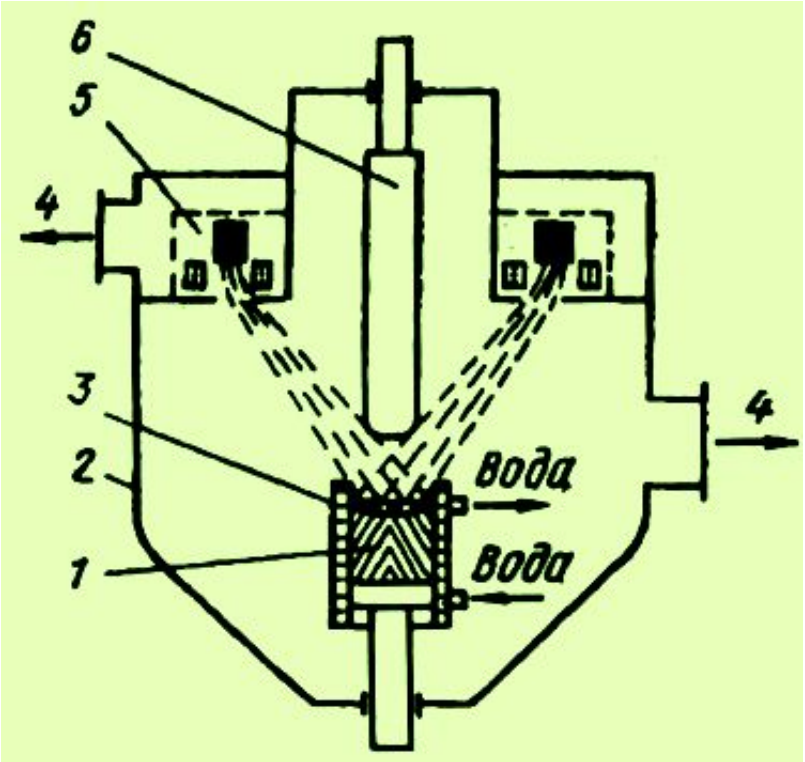
*1* – каркас; *2* – подовая плита; *3* – водоохлаждаемый индуктор; *4* – изоляционный слой; *5* – тигель; *6* – асбоцементная плита; *7* – сливной носок; *8* – воротник; *9* – гибкий токоподвод; *10* – опорные брусья




***Технологическая схема производства стали в дуговой сталеплавильной печи***

*Лекция 3.* **Плавление и кристаллизация. Методы получения металлов**

*Плавка металлов*



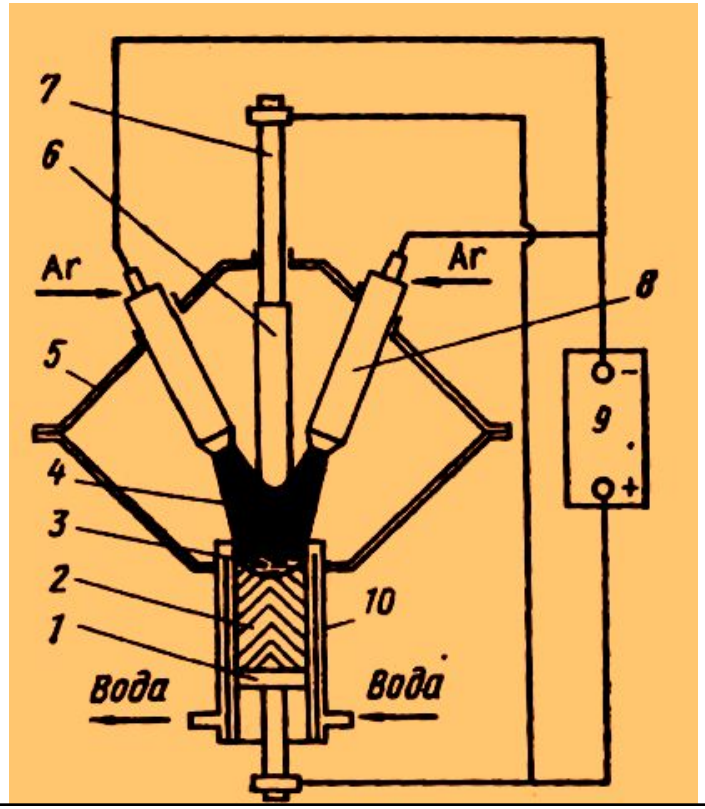




**Схема электронно-лучевой печи:**
1–слиток, 2– плавильная камера, 3–кристаллизатор,4– к вакуумным насосам, 5 – электронная пушка, 6 – переплавляемый электрод

**Схема плазменно-дуговой печи:**
1–поддон, 2– слиток, 3 – жидкий металл, 4 – плазменная дуга, 5 – корпус печи, 6 – переплавляемый электрод, 7 – держатель электкрода, 8 – плазмотрон, 9–источник питания,10 - кристаллизатор

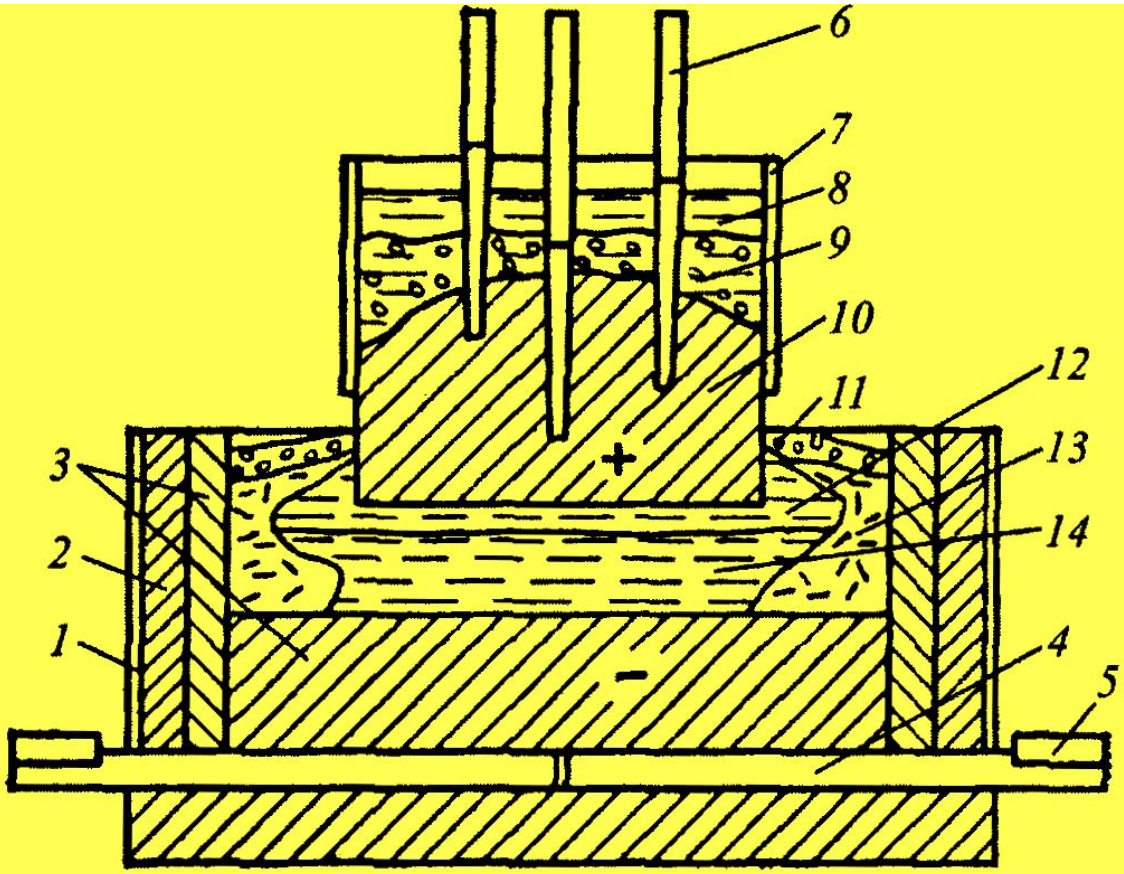
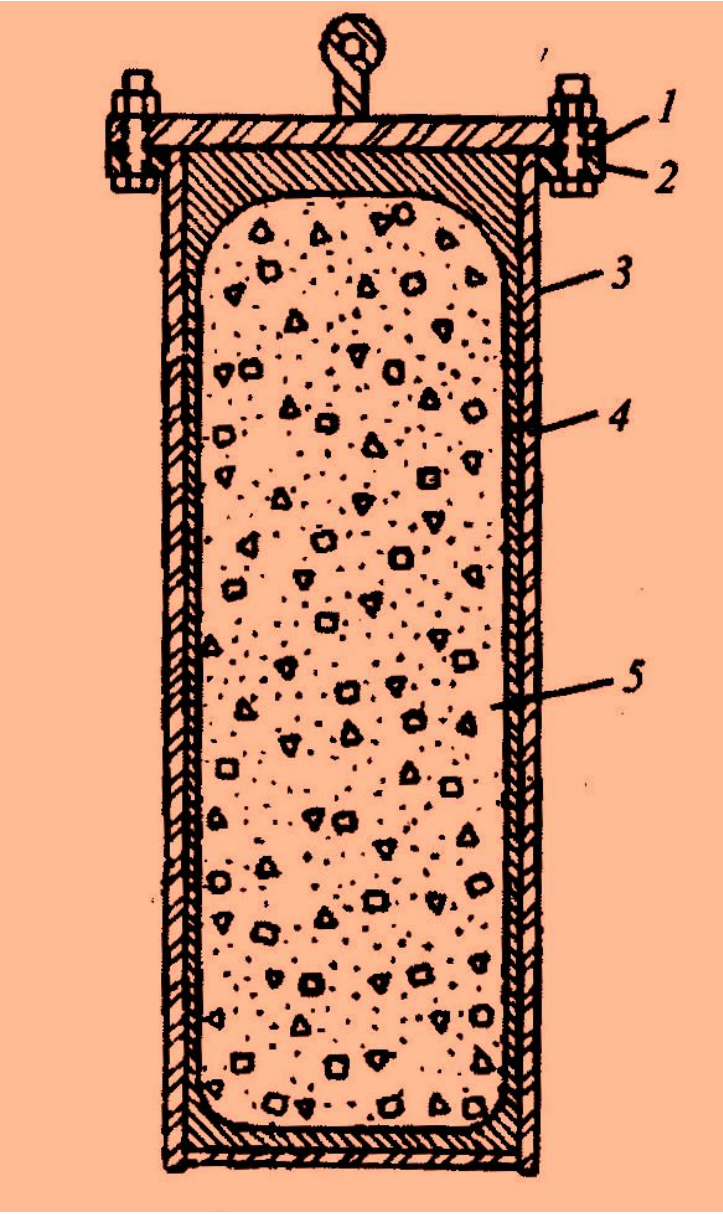



Рис. 18.5. Схема электролизера для получения алюминия: *1* – кожух; *2* – футеровка из шамота; *3* – футеровка из углеродистых блоков; *4* – катодный стальной стержень; *5* – катодная шина; *6* – стальные штыри, подводящие ток к аноду; *7* – обечайка (кожух) анода; *8* –анодная масса; *9* – зона коксования; *10* – твердый анод; *11* – глинозем; *12* – расплавленный электролит; *13* – слой застывшего электролита (гарниссаж); *14* – расплавленный алюминий




**Поперечное сечение бомбы для магниетермического восстановления тетрафторида урана:**

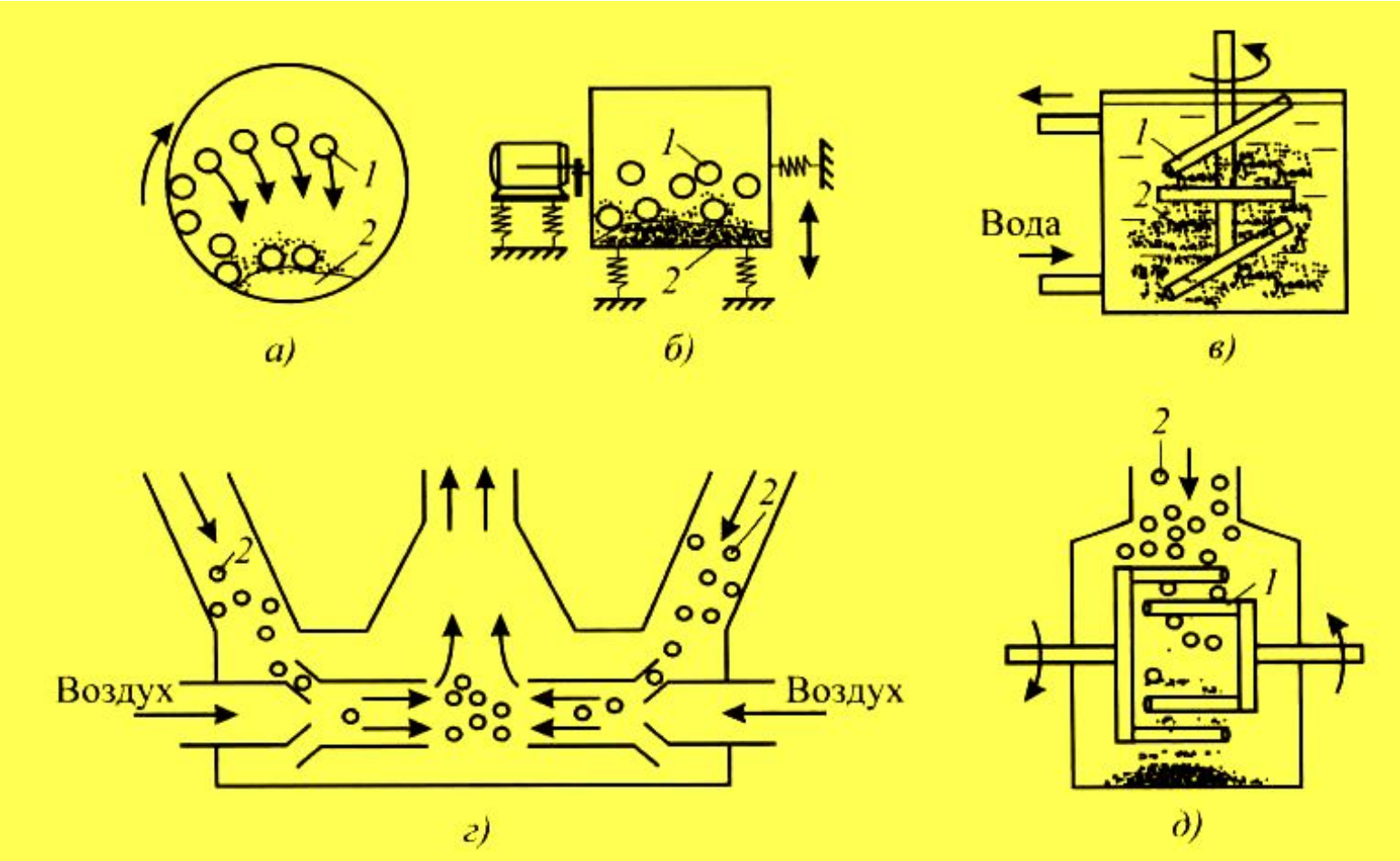
**1 – крышка,**

**2 – фланец,**

**3 – стенка бомбы (стальная труба),**

**4 – огнеупорная футеровка,**

**5 – шихта (смесь тетрафторида урана и магния)**

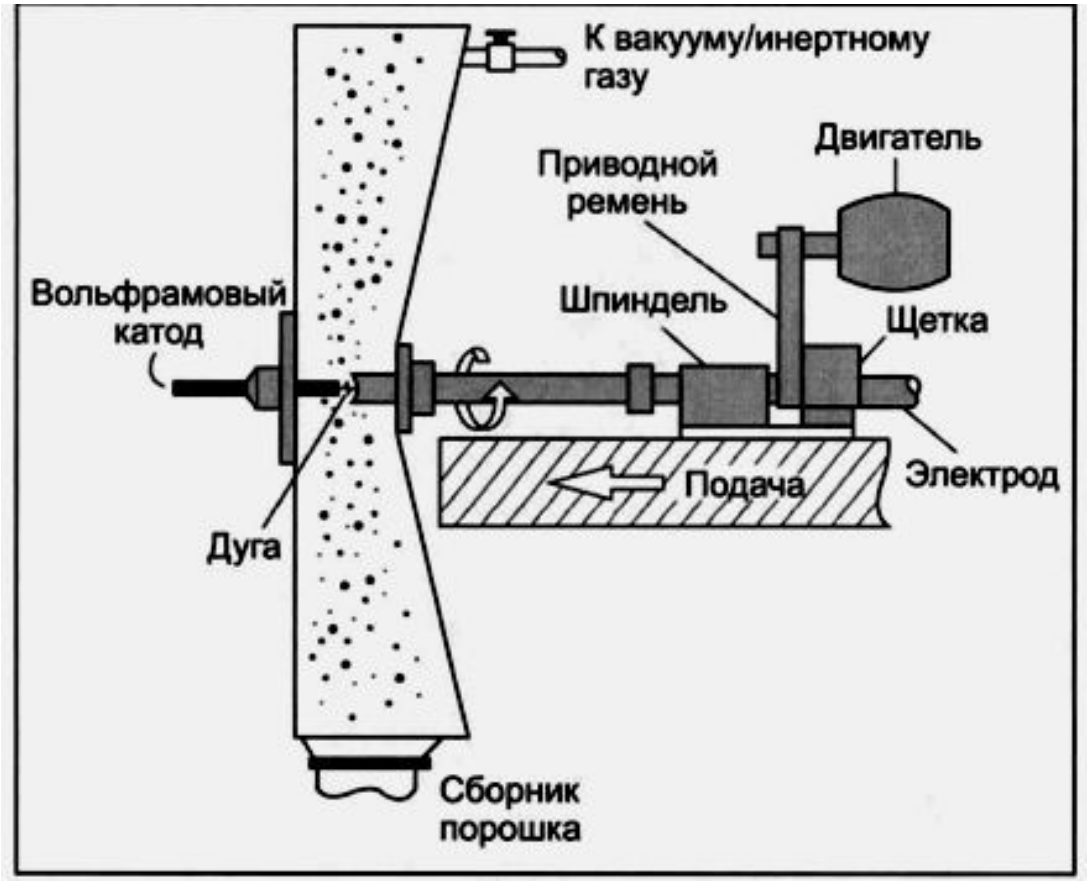



**Схемы мельниц для тонкого механического измельчения сырья:**
**а - вращающаяся шаровая мельница, б -вибромельница,**
***в* - аттриктор, *г* - струйная мельница, *д* - дезинтегратор,**

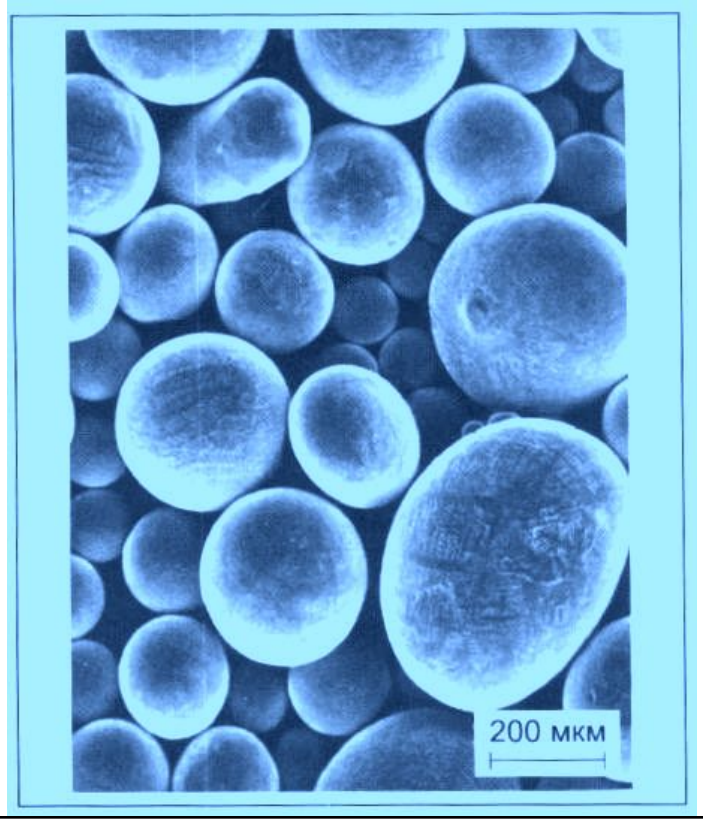
*Порошковая металлургия*

**Процесс механического легирования, создающий частицы сплава из смеси разнородных частиц**

*Порошковая металлургия*




**Процесс распыления вращающегося электрода**




**Порошок, полученный распылением вращающегося электрода**

*Порошковая металлургия*

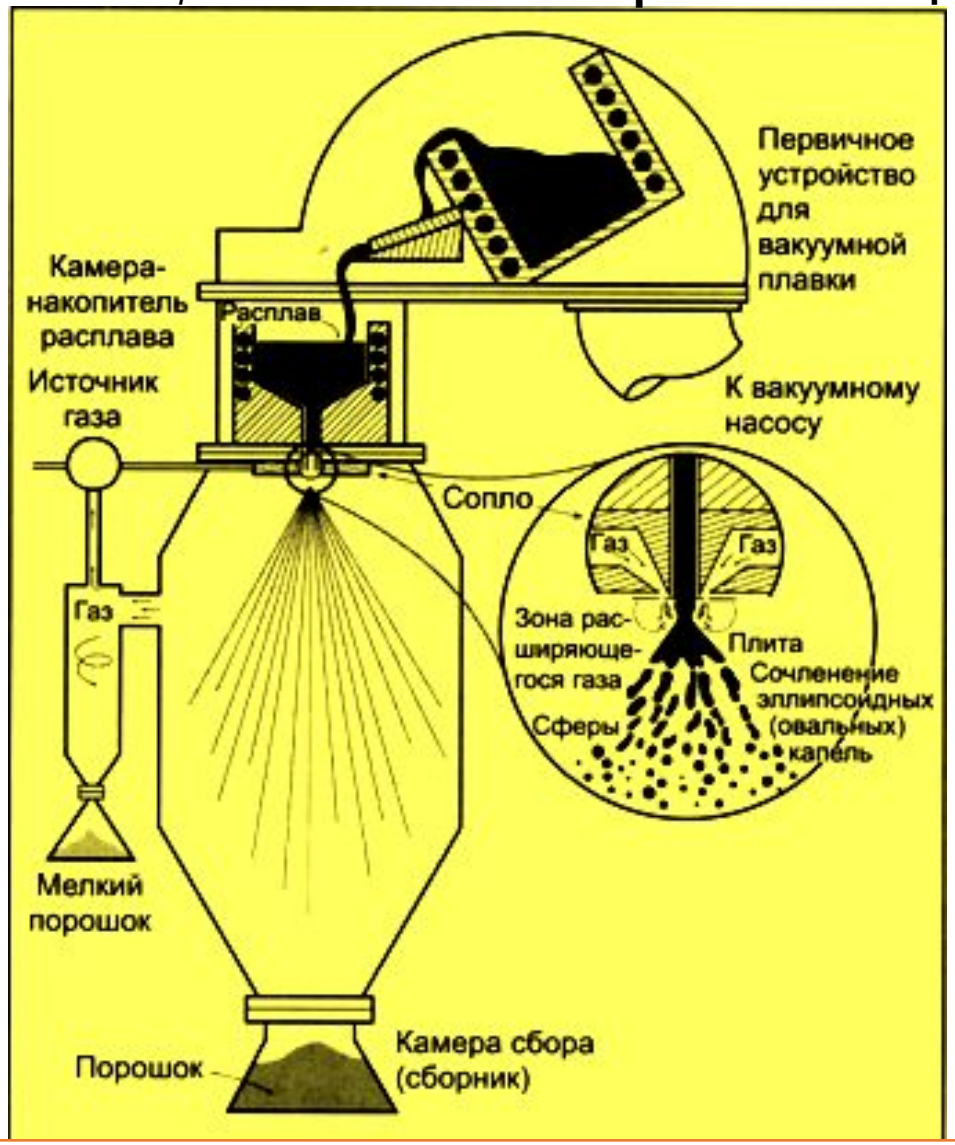
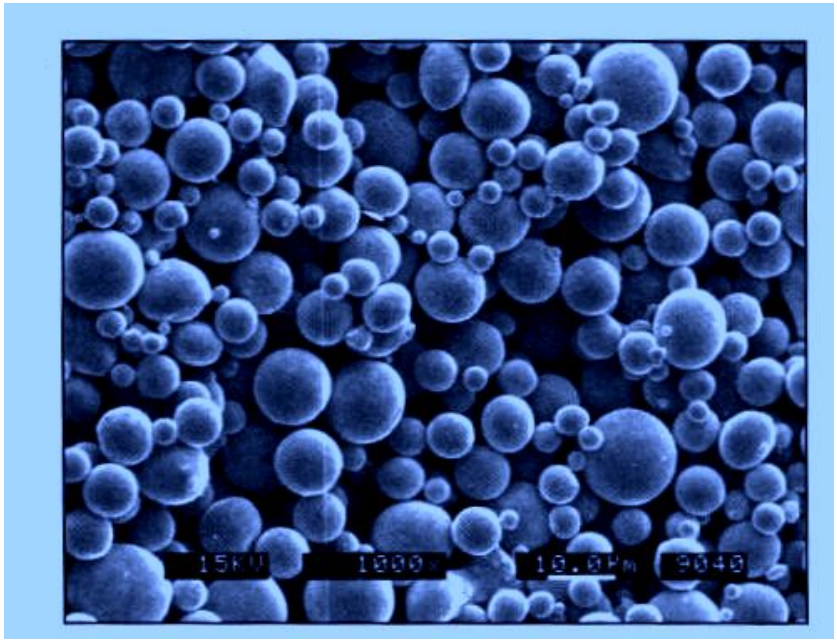
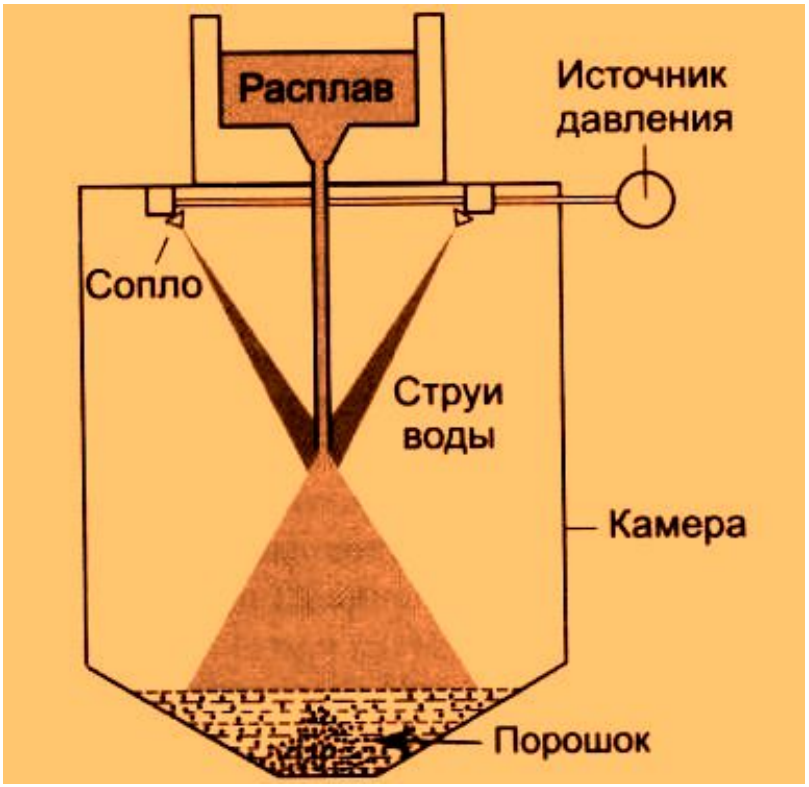


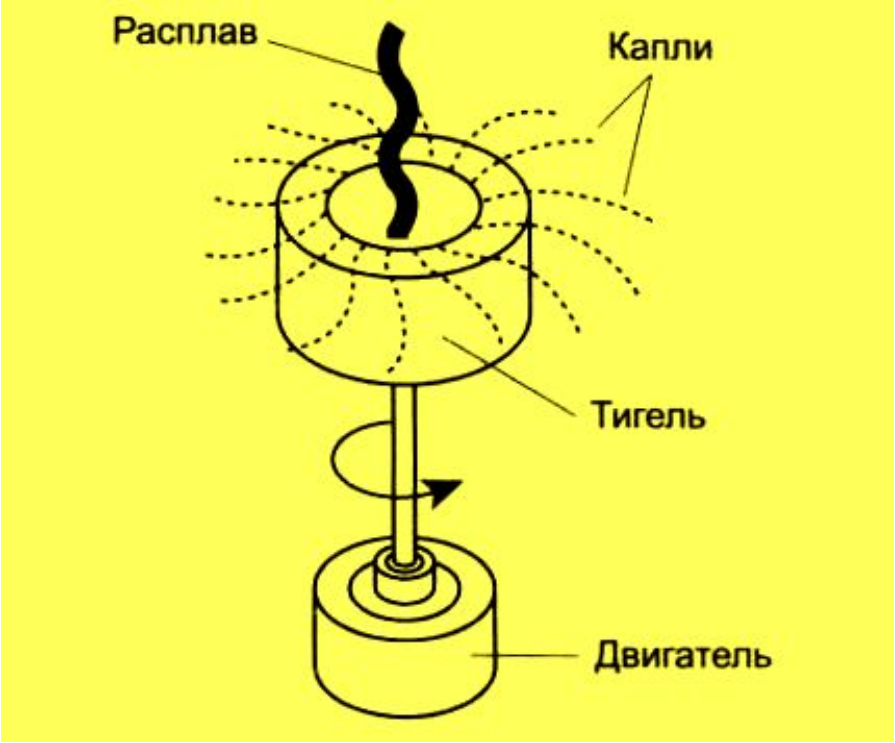

**Схема распыления газом сплава, расплавленного в вакууме**



**Порошок, полученный распылением газом**

*Порошковая металлургия*

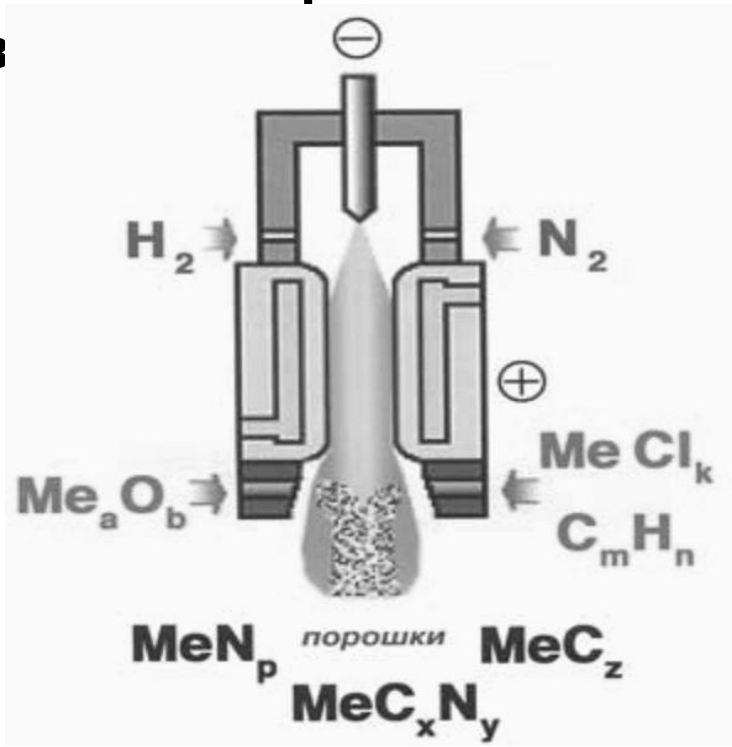



**Распыление расплава несколькими струями воды высокого давления**

**Метод центробежного распыления расплавов, основанный на выбросе расплава из вращающегося тигля**

***<u>Плазмохимический синтез</u>*** **является одним из распространенных методов получения нанопорошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов. Основан на протекании газофазных химических реакций в низкотемпературной плазме (4000-8000 К) вдали от равновесия при высокой скорости образования зародышей нов ти их роста.**

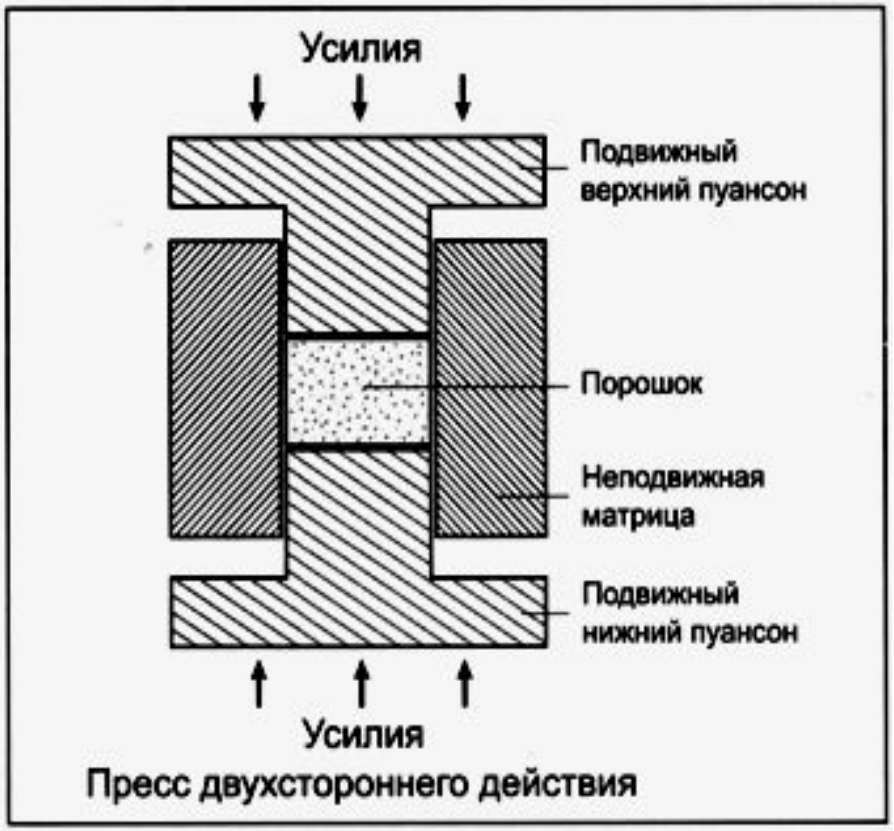


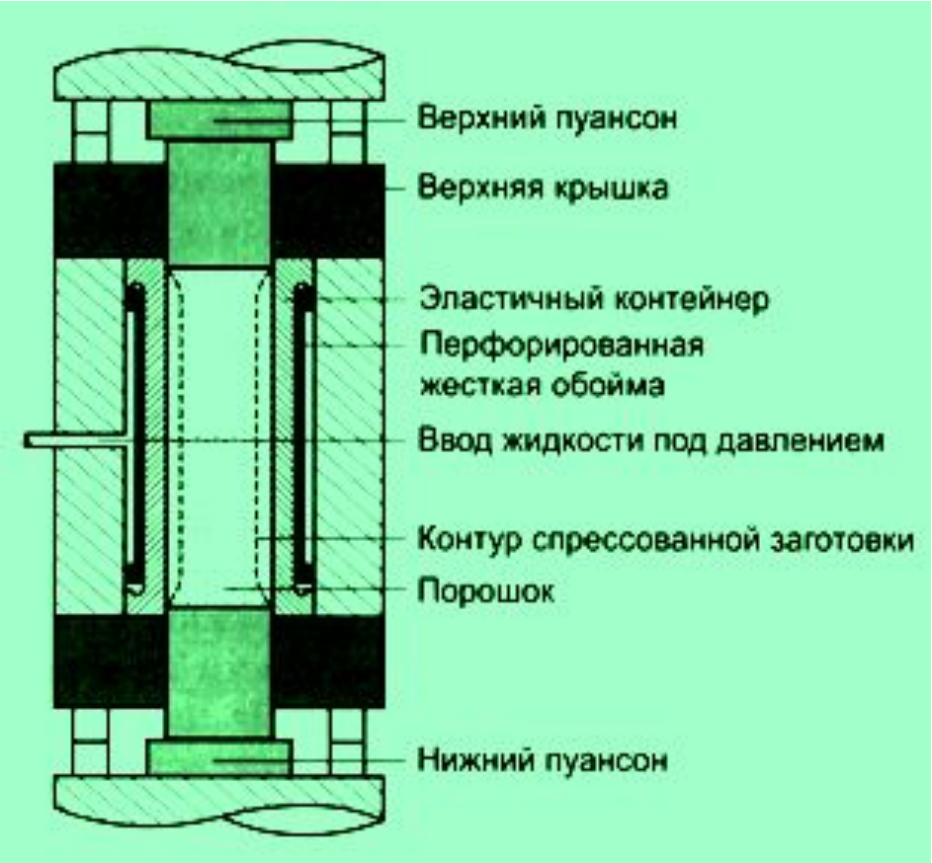

$2TiCl_4+4H_2+N_2 \rightarrow TiN+8HCl$,
$SiCl_4+2H_2 \rightarrow Si+4HCl$,
$TiCl_4+BH_4 \rightarrow TiB+4HCl$.

*Типичные химические реакции получения различных материалов плазмохимическим методом*

**Схема процесса получения нанопорошков соединений в дуговом плазмотроне**

*Порошковая металлургия*

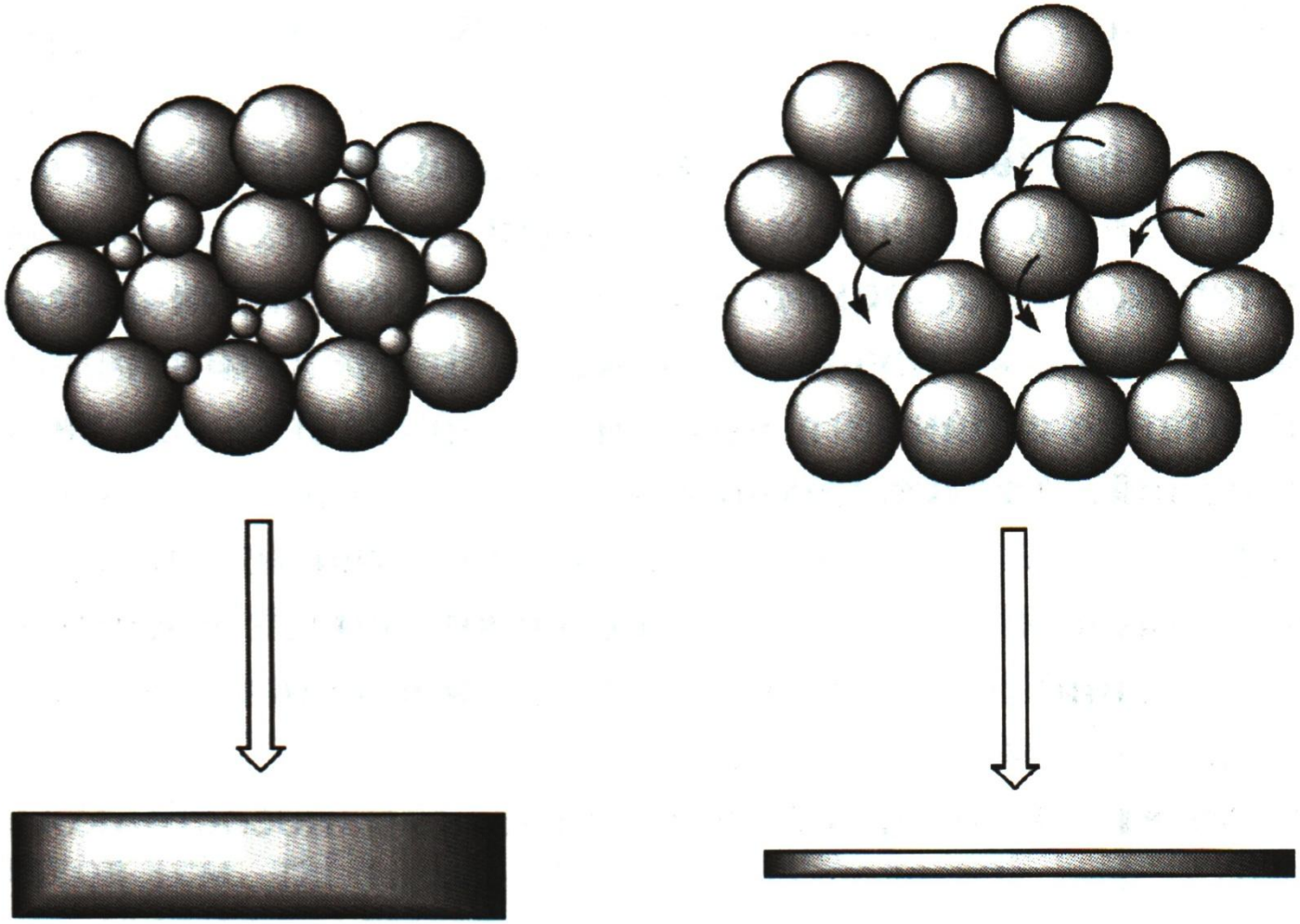



**Двухстороннее прессование**

**Гидростатическое прессование в «сухом» мешке**

*Порошковая металлургия*



Влияние плотности матрицы на изменение объема при прессовании

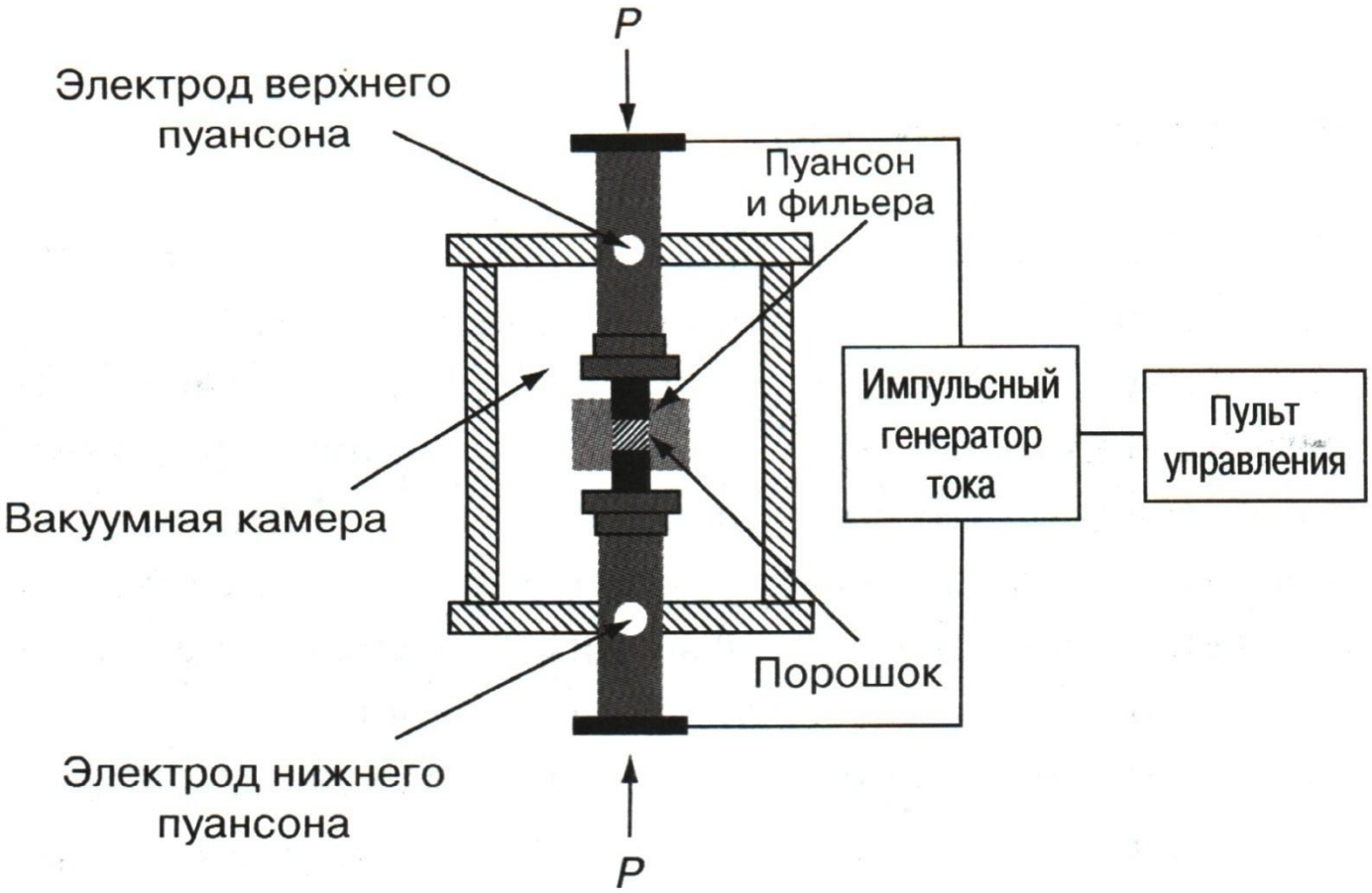



**Схема установки для электроимпульсного прессования**

## *Задание*

Как зависит средний размер зёрен металла от степени переохлаждения расплава?