

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ И
ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ.
ЗОНАЛЬНАЯ ЛИКВАЦИЯ

ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ

- Важнейшим физико-химическим процессом при получении стальных слитков является переход стали из жидкого состояния в твердое. Механизм этого процесса достаточно сложный, поэтому для анализа явлений, происходящих в процессе кристаллизации, важно знать природу жидкого и твердого металла, а также свойства фаз вблизи температуры плавления.
- Жидкие металлы и сплавы в большинстве своих проявлений ведут себя как обыкновенные жидкости, обладая определенной текучестью и приобретая геометрическую форму того сосуда, который они заполняют. Главное различие твердого и жидкого состояния металлов и сплавов заключается в величине текучести. Текучесть определяется скоростью деформации тела под воздействием статической сдвиговой силы. При этом величина текучести, выраженная в виде вязкости, отличается между твердым и жидким состояниями вещества в 10^{20} раз.

- Рентгеноструктурные исследования, а также исследования физико-химических свойств жидкости позволили установить, что жидкие металлы по своей структуре ближе к кристаллическому состоянию, но имеют весьма характерные особенности. В частности, разница в свойствах твердого тела и жидкости, зависящая от структуры фазы, проявляется в величине коэффициента диффузии, который у жидкого металла может быть в 100-1000 раз больше, чем у твердого. Другими словами, кинетическая энергия атомов жидкости столь высока, что они не могут быть фиксированы в какой-либо точке.

- У БОЛЬШИНСТВА МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ОБЪЕМ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ ВСЕГО ЛИШЬ НА 3-6%, ЧТО СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ О МАЛОМ ИЗМЕНЕНИИ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ АТОМАМИ. УМЕНЬШЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ИМЕЕТ МЕСТО ТОЛЬКО У МЕТАЛЛОВ С РЫХЛОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ (СМ. ТАБЛ. 2.1).

Таблица 2.1 — Изменение объема при плавлении, физико-химические свойства металлов в твердом и расплавленном состоянии при температуре

Элемент	Тип кристаллической решетки	Изменение объема (ΔV), %	Температура, К		Теплота		Атомная теплоемкость, Дж/моль*К		Ср тв /Ср ж	Теплопроводность, Дж/м с К		$\lambda_{тв} / \lambda_{ж}$
			Плавления (Тпл)	Кипения (Ткип)	Плавления ($\Delta H^{\circ}_{пл}$), Дж/моль	Испарения ($\Delta H^{\circ}_{исп}$), кДж/моль	Твердого (Ср тв)	Жидкого (Ср ж)		Твердого ($\lambda_{тв}$)	Жидкого ($\lambda_{ж}$)	
Li	ОЦК	1,65	454	1597	3,05	163	29,6	30,4	0,97	76	46	1,65
Na	ОЦК	2,50	371	1156	2,60	109	31,4	31,9	0,98	113	86	1,31
K	ОЦК	2,55	336	1031	2,40	90	32,5	32,2	1,01	90	50	1,80
Mg	ГП	3,10	923	1376	9,0	149	32,9	32,7	1,01	150	80	1,87
Ca	ГП	3,15	1123	1756	8,25	193	41,6	31,0	1,34	160	85	-
Al	ГЦК	6,05	932	2714	10,8	-	32,3	29,3	1,10	135	92	1,47
Cu	ГЦК	4,15	1357	2846	13,0	342	31,3	(31,4)	(1,00)	350	150	2,23
Mn	ОЦК	1,70	1517	2324	14,6	283	(47,4)	(46,1)	(1,03)	40	28	-
Fe	ОЦК	3,00	1809	3148	15,0	400	42,0	44,0	0,95	35	26	1,35
Ni	ГЦК	4,50	1725	3160	17,6	450	38,0	38,6	0,98	70	68	1,03
Sb	P	- 0,95	903	1908	19,7	266	30,6	31,4	0,97	16	27	0,59
Bi	P	- 3,35	545	1936	10,9	207	28,5	31,8	0,90	6	11	0,55

- На сохранение условий взаимодействия между атомами при плавлении металлов указывают значения теплоты плавления, которая у металлов составляет порядка 10% от теплоты испарения.
- Электрическое сопротивление при плавлении металлов увеличивается в 1,5-2 раза, а у переходных металлов – всего лишь на несколько процентов. Тип проводимости в жидких металлах не изменяется и обуславливается наличием коллективизированных электронов.
- Теплоемкость металлов в твердом и жидком состояниях вблизи точки плавления также изменяется незначительно (на несколько процентов), что указывает на сохранение теплового движения частиц, которые совершают колебания около временных положений равновесия.

- В настоящее время наибольшее распространение получили три основные теории строения металлических расплавов: теория “свободного объема”, теория “дырок” и теория “кластеров”.

- ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРЕДПОЛАГАЕТ, ЧТО КАЖДАЯ МОЛЕКУЛА БОЛЬШУЮ ЧАСТЬ ВРЕМЕНИ ДВИЖЕТСЯ ВНУТРИ ЯЧЕЙКИ, ОГРАНИЧЕННОЙ СОСЕДНИМИ МОЛЕКУЛАМИ. ЧИСЛО ЧАСТИЦ И ЧИСЛО ЯЧЕЕК, В ПРЕДЕЛАХ КОТОРЫХ ДВИЖЕТСЯ ЧАСТИЦА, РАВНЫ МЕЖДУ СОБОЙ, СЛЕДОВАТЕЛЬНО, В ЖИДКОСТИ НЕТ ДЫРОК. ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ МОЛЕКУЛЫ В ТАКОЙ ЯЧЕЙКЕ МОЖНО ВЫРАЗИТЬ ЧЕРЕЗ $E(r)$, ГДЕ r – ОТКЛОНЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ОТ ЕЕ СРЕДНЕГО ПОЛОЖЕНИЯ.
- ПРИ НАИБОЛЕЕ ПРОСТОМ ОПИСАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ В ТАКОЙ МОДЕЛИ ПРЕДПОЛАГАЕТСЯ, ЧТО $E(r)=0$ В НЕКОТОРОЙ ОБЛАСТИ С ОБЪЕМОМ V_f И БЕСКОНЕЧНО ВНЕ ЭТОЙ ОБЛАСТИ. ТОГДА СИСТЕМА СТАНОВИТСЯ ТОЖДЕСТВЕННОЙ N ЧАСТИЦАМ, ДВИЖУЩИМСЯ СВОБОДНО И НЕЗАВИСИМО В ОБЪЕМЕ V .
- ПАРАМЕТР V ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ, ПРИХОДЯЩИЙСЯ НА ОДНУ МОЛЕКУЛУ. ПРИ $T \rightarrow 0$ К ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПОЛНОСТЬЮ ПРЕКРАЩАЕТСЯ И ОБЩИЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ $V_f = V - V_0$, ГДЕ V И V_0 – ОБЪЕМ ТЕЛА ПРИ ДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ТЕМПЕРАТУРЕ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ. СООТВЕТСТВЕННО, ДЛЯ ТЕЛА С ЧИСЛОМ МОЛЕКУЛ N (ДЛЯ МОЛЯ ЖИДКОСТИ $N = N_A$, ГДЕ N_A – ЧИСЛО АВОГАДРО) СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА, ПРИХОДЯЩЕЕСЯ НА ОДНУ МОЛЕКУЛУ, МОЖНО ВЫРАЗИТЬ ФОРМУЛОЙ:
- $V = (V - V_0) / N$. (2.1)
- В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ В КАЖДЫЙ ДАННЫЙ МОМЕНТ У КОНКРЕТНОЙ МОЛЕКУЛЫ МОЖЕТ БЫТЬ РАЗЛИЧНЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ ИЛИ МИКРОПОЛОСТЬ. ИНЫМИ СЛОВАМИ, ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ДОЛЖНО НАБЛЮДАТЬСЯ ОПРЕДЕЛЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПОЛОСТЕЙ, КОТОРОЕ МОЖНО ОПИСАТЬ, НАПРИМЕР, ФУНКЦИЕЙ БОЛЬЦМАНА. В НЕКОТОРЫХ ВАРИАНТАХ ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ДОПУСКАЕТСЯ СОХРАНЕНИЕ В ЖИДКОСТИ ПОРЯДКА РАСПОЛОЖЕНИЯ АТОМОВ, СВОЙСТВЕННОГО КРИСТАЛЛАМ.
- МЕЖДУ ТЕМ, КАЖДАЯ МОЛЕКУЛА ДВИЖЕТСЯ ОКОЛО ОДНОГО ИЗ УЗЛОВ В ЯЧЕЙКЕ ОПРЕДЕЛЕННЫХ РАЗМЕРОВ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ СВОБОДНОМУ ОБЪЕМУ. ПРИ ДОСТИЖЕНИИ КРИТИЧЕСКОЙ ВЕЛИЧИНЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРОИСХОДИТ ПЛАВЛЕНИЕ.

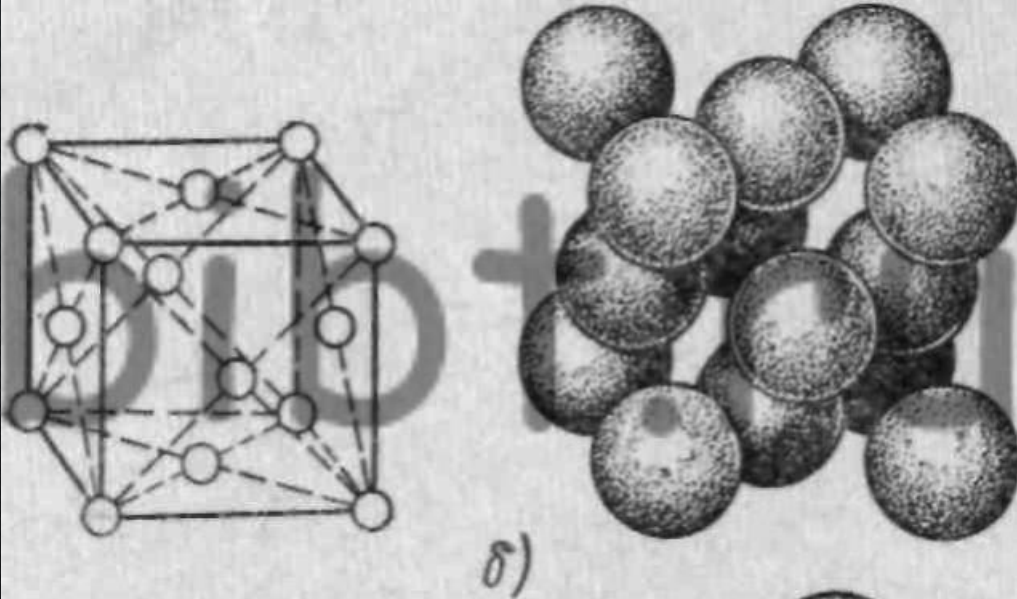
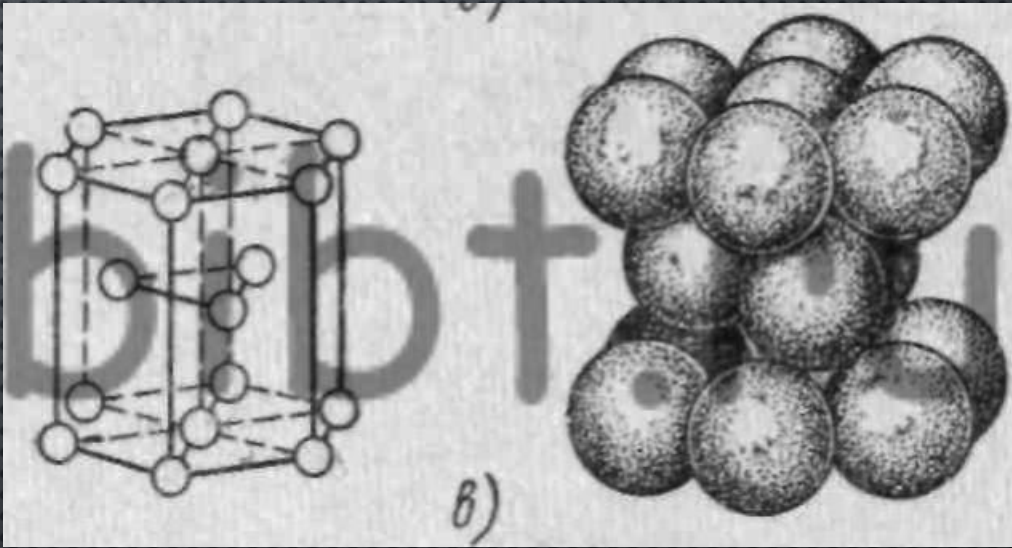
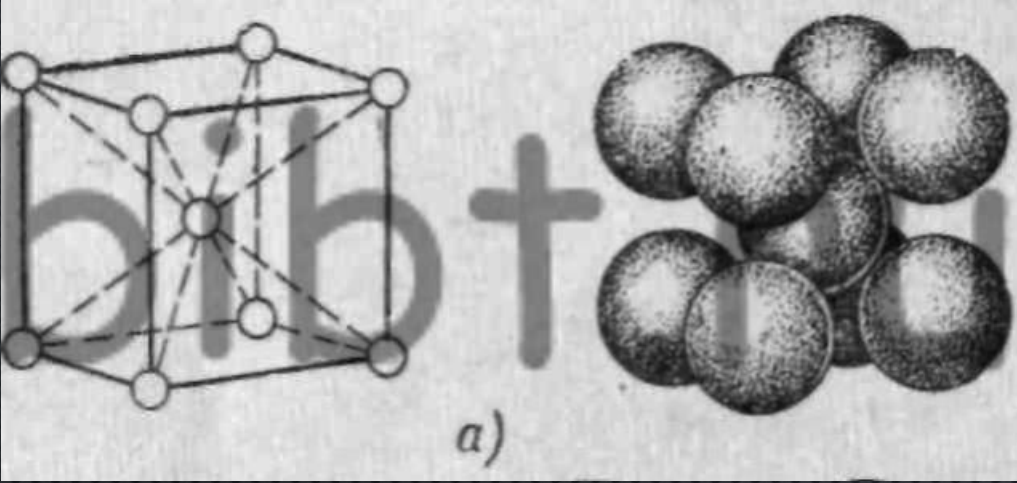
- Теория дырок основана на допущении, что степень порядка в расположении атомов жидкости меньше чем у кристалла, благодаря тому, что не все узлы заняты молекулами или атомами, и в структуре жидкости имеются вакантные места или дырки. Их число возрастает с температурой, и при достижении определенной критической концентрации дырок кристалл плавится.
- При плавлении объем тела увеличивается за счет увеличения числа дырок. Это приводит к тому, что при переходе в жидкое состояние координационное число уменьшается от $z=12$ для кристалла до $z < 11$ для расплава. Наличием дырок объясняются такие свойства жидкости, как текучесть, сжимаемость и более высокое значение коэффициентов диффузии. Предполагают, что дырки не являются незанятыми узлами. Это полости различных размеров, находящиеся между атомами жидкости.

- «КЛАСТЕРНАЯ» МОДЕЛЬ ЖИДКОСТИ ПРЕДПОЛАГАЕТ, ЧТО НАРЯДУ С БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ В ЖИДКОСТИ СУЩЕСТВУЮТ ЗНАЧИТЕЛЬНО БОЛЬШИЕ ОБЛАСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ, КОТОРЫЕ У РАЗНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ ПОЛУЧИЛИ НАЗВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ИЛИ СИБОТАКСИЧЕСКИХ ГРУПП. ОСНОВОЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕОРИИ ПОСЛУЖИЛО СХОДСТВО РЕНТГЕНОГРАММ РЕАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ. ЭТО ОБСТОЯТЕЛЬСТВО И ПРЕДОПРЕДЕЛИЛО ПОЯВЛЕНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ.
- В ЭТОЙ МОДЕЛИ ДОПУСКАЕТСЯ, ЧТО УПОРЯДОЧЕННОЕ РАЗМЕЩЕНИЕ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ НЕ ОГРАНИЧИВАЕТСЯ НЕПОСРЕДСТВЕННЫМИ СОСЕДЯМИ. ПЕРИОДИЧНОСТЬ В РАСПОЛОЖЕНИИ ЧАСТИЦ МОЖЕТ РАСПРОСТРАНЯТЬСЯ НА БОЛЬШИЕ ОБЪЕМЫ ИЛИ ГРУППЫ. В ПРЕДЕЛАХ КЛАСТЕРА СОХРАНЯЕТСЯ УПОРЯДОЧЕННОЕ РАЗМЕЩЕНИЕ ЧАСТИЦ, СВОЙСТВЕННОЕ РАЗМЕЩЕНИЮ МОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ. ВМЕСТЕ С ТЕМ, ОСТАЮТСЯ НЕОПРЕДЕЛЕННЫМИ ФЛУКТУАЦИИ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ КЛАСТЕРОВ, СТЕПЕНЬ ИХ ВНУТРЕННЕГО СОВЕРШЕНСТВА И ДРУГИЕ ОСОБЕННОСТИ. ПРИ ЭТОМ УЧИТЫВАЕТСЯ ВАЖНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ О ТОМ, ЧТО ОРИЕНТИРОВКА И РАСПОЛОЖЕНИЕ В ПРОСТРАНСТВЕ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ В ЖИДКОСТИ ЯВЛЯЕТСЯ БЕСПОРЯДОЧНОЙ. РАЗМЕРЫ КЛАСТЕРОВ, КАК ПОЛАГАЮТ АВТОРЫ ЭТОЙ ТЕОРИИ, МЕНЬШЕ КРИТИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИКОВ, КОТОРЫЕ МОГУТ РАЗВИТЬСЯ В ТВЕРДУЮ ФАЗУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. ЧИСЛО АТОМОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ КЛАСТЕРА, ДОЛЖНО СОСТАВЛЯТЬ НЕСКОЛЬКО СОТЕН.

ТВЕРДЫЕ МЕТАЛЛЫ

- Все металлы и сплавы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение. В отличие от некристаллических (аморфных) тел, у металлов атомы (ионы) расположены в строго геометрическом порядке, образуя пространственную кристаллическую решетку. Взаимное расположение атомов в пространстве и расстояния между ними устанавливаются рентгеноструктурным анализом. Расстояние между узлами в кристаллической решетке называется параметром решетки и измеряется в ангстремах Å (10^{-8} см).

- ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ КОЛЕБЛЮТСЯ ОТ 2,8 ДО 6 Å



а — кубическая объемноцентрированная; б — кубическая гранецентрированная; в — гексагональная

- Для наглядного представления о расположении атомов в кристалле используют пространственные схемы в виде элементарных кристаллических ячеек. Наиболее распространенными типами кристаллических решеток являются кубическая объемноцентрированная, кубическая гранецентрированная и гексагональная.
- В кубической объемноцентрированной решетке расположено девять атомов. Такую решетку имеют хром, вольфрам, молибден, ванадий и железо при температуре до 910°C .
- В кубической гранецентрированной решетке расположено 14 атомов. Такую решетку имеют: медь, свинец, алюминий, золото, никель и железо при температуре $910\text{—}1400^{\circ}\text{C}$.
- Гексагональной плотноупакованной решетке расположено 17 атомов. Такую решетку имеют: магний, цинк, кадмий и другие металлы.

- Взаимное расположение атомов в пространстве, количество атомов в решетке и межатомные пространства характеризуют свойства металла (электропроводность, теплопроводность, плавкость, пластичность и т. д.).
- Расстояние между атомами в кристаллической решетке может быть различным по разным направлениям. Поэтому и свойства кристалла по разным направлениям не одинаковы. Такое явление называется анизотропией. Все металлы — тела кристаллические, поэтому они являются телами анизотропными. Тела, у которых свойства во всех направлениях одинаковые, называются изотропными.
- Кусок металла, состоящий из множества кристаллов, обладает в среднем свойствами, одинаковыми во всех направлениях, поэтому он называется квазиизотропным (мнимая изотропность).
- Анизотропность имеет большое практическое значение. Например, путемковки, штамповки, прокатки в деталях получают правильную ориентацию кристаллов, в результате чего вдоль и поперек детали достигаются различные механические свойства. С помощью холодной прокатки добиваются высоких магнитных и электрических свойств в определенном направлении детали.

ЗОНАЛЬНАЯ ЛИКВАЦИЯ

- Ликвация — неоднородность химического состава литейного сплава в различных частях отливки, возникающая при ее затвердевании, из-за различной растворимости отдельных компонентов сплава в его жидкой и твердой фазах. Различают дендритную и зональную ликвацию

- **Зональная ликвация** — химическая неоднородность в отдельных объемах отливки, т. е. различие химического состава в разных ее частях, возникающая в результате как избирательной кристаллизации, так и процессов перемещения ликвирующих элементов вместе с жидкой фазой из одной части отливки в другую при ее затвердевании. Так, более тяжелые примеси могут концентрироваться в нижней, а более легкие — в верхней частях отливки (ликвация по плотности), легкоплавкие компоненты литейных сплавов, затвердевающие в последнюю очередь (при более низких температурах), оттесняются в среднюю часть стенки отливки, что приводит к образованию разновидности зональной ликвации — осевой ликвации. Эта ликвация называется также прямой, в отличие от обратной, при которой в центральной части тела отливки содержатся более тугоплавкие компоненты, а легкоплавкие при кристаллизации вытесняются на ее поверхность.

- Ликвация приводит к неоднородности механических и других эксплуатационных свойств литых деталей, вызывает их преждевременный износ и разрушение. Однако устранить образовавшуюся в отливке зональную ликвацию практически невозможно, поэтому стремятся предупредить ее образование, создавая технологичные конструкции отливок, с равномерной толщиной стенок и без массивных узлов, вводя в сплавы добавки, уменьшающие ликвацию, применяя ускоренное охлаждение отливок.