

№ 2392

М.В. Пикунов

В.Е. Баженов

# **Современные проблемы материаловедения и металлургии**

Кристаллизационные процессы

Учебное пособие

**№ 2392**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Кафедра литейных технологий и художественной обработки  
материалов

М.В. Пикунов  
В.Е. Баженов

# **Современные проблемы материаловедения и металлургии**

Кристаллизационные процессы

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом университета



Москва 2016

УДК 621.746  
П32

Рецензент  
д-р техн. наук *В.П. Монастырский*  
(АО «НПЦ газотурбостроения «Салют»)

**Пикунов М.В.**

П32 Современные проблемы материаловедения и металлургии : кристаллизационные процессы : учеб. пособие / М.В. Пикунов, В.Е. Баженов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2016. – 95 с.  
ISBN 978-5-87623-980-8

Рассмотрена равновесная, неравновесная по Петрову–Шейлю и частично неравновесная кристаллизация двойных и тройных сплавов в системах с непрерывными твёрдыми и жидкими растворами и с эвтектическими превращениями. Приведены данные о малоизвестных показателях процесса кристаллизации, таких как доля твёрдой фазы, образующаяся по механизмам «распада»  $M_{dec}$  и «взаимодействия»  $M_{int}$ , состав вещества, переходящего из жидкости в твёрдую фазу  $C^X$ , темп кристаллизации  $i$ . Рассмотрена дендритная кристаллизация сплавов при обычных скоростях охлаждения и кристаллизация при высоких скоростях охлаждения. Приведено описание малоизученного процесса изотермической кристаллизации.

Соответствует программе курса «Современные проблемы металлургии и материаловедения».

Предназначено для подготовки студентов магистратуры по направлению «Металлургия».

УДК 621.746

ISBN 978-5-87623-980-8

© М.В. Пикунов,  
В.Е. Баженов, 2016  
© НИТУ «МИСиС», 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
1. Равновесная кристаллизация сплавов твёрдых растворов.....	5
1.1. Показатели равновесной кристаллизации.....	5
1.2. Состав вещества, уходящего из жидкости и присоединяющегося к твёрдой фазе.....	7
1.3. Массовые доли твёрдой фазы, образовавшейся по механизмам «распада» и «взаимодействия» в двухкомпонентных системах.....	11
1.4. Темп равновесной кристаллизации.....	18
2. Неравновесная кристаллизация сплавов твёрдых растворов.....	23
2.1. Показатели процесса неравновесной кристаллизации сплавов.....	23
2.2. Темп неравновесной кристаллизации сплавов.....	26
3. Частично неравновесная кристаллизация.....	29
4. Неравновесная кристаллизация сплавов при плоском фронте. Диффузионное переохлаждение.....	35
5. Дендритная кристаллизация.....	40
6. Кристаллизация эвтектических сплавов.....	47
6.1. Общее описание эвтектического превращения.....	47
6.2. Механизм эвтектической кристаллизации.....	49
7. Кристаллизация сплавов при очень больших скоростях охлаждения.....	56
8. Изотермическая кристаллизация.....	60
9. Кристаллизация трёхкомпонентных сплавов.....	65
9.1. Определение положения конод в двухфазных областях трёхкомпонентных систем.....	65
9.2. Массовые доли твёрдой фазы, образовавшейся по механизмам «распада» и «взаимодействия» в трёхкомпонентных системах.....	67
9.3. Частично неравновесная кристаллизация тройных сплавов ...	75
9.4. Особенности кристаллизации двойной эвтектики в трёхкомпонентных системах.....	80
9.5. Внутрикристаллитная ликвация в тройных сплавах.....	84
Библиографический список.....	93

## Предисловие

В пособии рассматриваются кристаллизационные процессы, происходящие в сплавах твёрдых растворов и эвтектических сплавах. Отмечаются особенности процесса кристаллизации и возникающей структуры сплавов. Для успешной работы с данным пособием необходимо знать общий курс «Металловедение» и учебное пособие М.В. Пикунова, А.Н. Коновалова «Основы теории литейных процессов. Кристаллизация сплавов» М.: МИСиС, 2015 (№ 2395).

Пособие содержит в основном вопросы, изложенные в книге М.В. Пикунова, И.В. Беляева, Е.В. Сидорова «Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок» (Владимир, 2002) и в книге М.С. Флемингса «Процессы затвердевания» (Пер. с англ. М.: Мир, 1977).

В данном пособии все индексы в формулах являются сокращениями английских слов. Сейчас почти вся мировая научно-техническая литература публикуется на английском языке и магистрантам, для которых в первую очередь предназначено данное пособие, следует привыкать к современным научно-техническим публикациям.

# 1. РАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ

## 1.1. Показатели равновесной кристаллизации

Процесс равновесной кристаллизации сплавов твёрдых растворов представляется столь простым, что обычно именно с него начинают излагать кристаллизационные процессы в учебных курсах металлургии.

Однако при более внимательном анализе выясняется, что кристаллизация даже двойных сплавов представляет собою достаточно сложное явление, описать которое одними словесными рассуждениями, соблюдая законы логики, невозможно. Для этого требуются математические выкладки.

Рассмотрим равновесную кристаллизацию двойного сплава твёрдого раствора, имеющего состав  $C_0$  (по массовой доле компонента  $B^*$ ). Сплав находится на диаграмме с эвтектическим превращением (рис. 1.1).

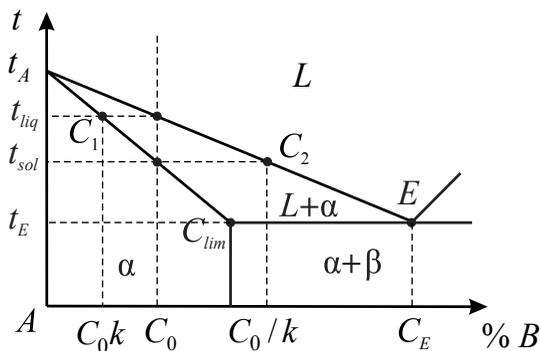


Рис. 1.1. Диаграмма  $A-B$  с эвтектическим превращением

На этой диаграмме все линии, разделяющие фазовые области, прямые. Линия ликвидуса выражается уравнением  $t^l = t_A - a_1 C^l$ , где  $t_A$  – температура плавления компонента  $A$ ;  $a_1$  – коэффициент;  $C^l$  – состав жидкой фазы. Верхние индексы означают, что речь идёт о переменной температуре и переменном составе жидкой или твёрдой фазы,

\* Здесь и далее содержание компонентов представлено в % масс., например %  $B$ , если не указано иное.

нижние индексы обозначают конкретную температуру и конкретный состав фаз. Линия солидуса выражается уравнением  $t^s = t_A - a_2 C^s$ . Примем следующие значения постоянных величин:  $t_A = 1000$  °C;  $C_0 = 20$  %B;  $a_1 = 10$  °C/%;  $C_E = 50$  %B;  $a_2 = 20$  °C/%. При таких условиях температура ликвидуса сплава  $C_0 = 20$  %B  $t_{liq} = 1000 - 10 \cdot 20 = 800$  °C. Температура равновесного солидуса  $t_{sol} = 1000 - 20 \cdot 20 = 600$  °C. Температура эвтектического превращения  $t_E = t_A - a_1 C_E = 1000 - 10 \cdot 50 = 500$  °C. При этой температуре предельный состав  $\alpha$ -фазы равен  $C_{lim}$ , который находим из равенства  $(1000 - a_2 C_{lim}) = 500$ :  $C_{lim} = (1000 - 500)/20 = 500/20 = 25$  %B.

Равновесная кристаллизация сплава  $C_0$  начнётся при температуре ликвидуса 800 °C (начальным переохлаждением пренебрегаем). В жидкости должны появиться первые кристаллы  $\alpha$ -фазы, обозначенные на рис. 1.1 составом  $C_1$ . По уравнению линии солидуса находим состав первых кристаллов  $C_1 = C_s = (t_A - 800)/a_2 = (1000 - 800)/20 = 10$  %B. Заканчивается равновесная кристаллизация при уже определённой температуре равновесного солидуса 600 °C. Исчезающая жидкость при этом приобретает состав  $C_2 = C_l = (1000 - 600)/10 = 40$  %B.

Равновесный температурный интервал кристаллизации сплава  $C_0$ , равный  $\delta t = (t_{liq} - t_{sol}) = 800 - 600 = 200$  °C, является одним из показателей равновесной кристаллизации сплава  $C_0$ . Общий интервал изменения состава фаз в этом процессе, равен  $\delta C = (C_2 - C_1)$ . Величины  $C_2$  и  $C_1$  определены ранее, так что  $\delta C = (40 - 10) = 30$  %B.

Очень важным показателем количественного описания равновесной кристаллизации сплавов является коэффициент распределения  $k$  компонентов сплава, равный отношению содержания любого компонента  $i$  в твёрдой фазе  $C_i^s$  к содержанию того же компонента в жидкой фазе  $C_i^l$ , находящейся в равновесии с твёрдой фазой.

В случае двойного сплава, состоящего из компонентов  $A$  и  $B$ , их коэффициенты распределения выражаются следующим образом:  $k_B = C_B^s/C_B^l$  и  $k_A = C_A^s/C_A^l$ . С учётом изложенного коэффициент распределения компонента  $B$  при кристаллизации сплава  $C_0$   $k_B = C_B^s/C_B^l = [(t_A - t)/a_2]/[(t_A - t)/a_1] = a_1/a_2 = 10/20 = 0,5$ . Как видно,  $k_B$  не зависит от температуры, следовательно, он постоянен. В сплаве  $C_0$  содержание компонента  $A$  в фазах  $C_A^{(l,s)} = 100 - C_B^{(l,s)}$ . Коэффициент распределения этого компонента  $k_A = C_A^s/C_A^l = (100 - C_B^s)/(100 - C_B^l)$ . При температуре ликвидуса сплава  $C_0$  ( $t_{liq} = 800$  °C)  $C_B^s = 10$ ,  $C_B^l = 20$  и  $k_A = (100 - 10)/(100 - 20) = 90/80 = 1,125$ . При температуре равновесного солидуса ( $t_{sol} = 600$  °C) коэффициент  $k_A = (100 - 20)/(100 - 40) = 80/60 = 1,33$ . Как видим,  $k_A$  не является постоянным и,

кроме того,  $k_A > 1$ , тогда как  $k_B < 1$ . Далее везде используется только  $k$  без индекса  $B$ .

Знание  $k$  даёт возможность очень просто находить составы первых кристаллов  $C_1$  и последних капель жидкости  $C_2$  при равновесной кристаллизации сплава  $C_0$ :  $C_1 = kC_0$ ;  $C_2 = C_0/k$ .

Важным показателем равновесной кристаллизации является *массовая доля твёрдой фазы*, растущая от нуля до единицы. Этот показатель определяется *правилом отрезков*, или, по-иному, *правилом рычага*. Выведем это правило. Пусть при рассматриваемой температуре сплав  $C_0$  находится в двухфазном состоянии на коноде, имеющей концы  $C^l$  и  $C^s$ ; массовая доля жидкой фазы равна  $m^l$ , твёрдой –  $m^s$ . Составы этих фаз по компоненту  $B$  равны соответственно  $C^l$  и  $C^s$ . Общая масса компонента  $B$  в сплаве  $C_0$  равна  $(m^l C^l + m^s C^s) = 1C_0$ . Получили первое уравнение с двумя неизвестными. Необходимо иметь второе уравнение с этими неизвестными:  $m^l + m^s = 1 \Rightarrow m^l = 1 - m^s$ . Вставляем найденное выражение в первое уравнение:  $C^l(1 - m^s) + C^s m^s = C_0$ . Отсюда

$$m^s = (C^l - C_0)/(C^l - C^s). \quad (1.1)$$

То есть правило отрезков: *массовая доля твёрдой фазы при заданной температуре равна отрезку коноды на диаграмме состояния между составом жидкой фазы  $C^l$  и составом всего сплава  $C_0$ , делённому на всю длину коноды от  $C^l$  до  $C^s$* .

Правилом рычага это равенство называют потому, что если коноду, на которой находятся все три состава ( $C_0$ ,  $C^l$ ,  $C^s$ ), представить как совершенно жёсткую планку, лежащую на опоре  $C_0$  и находящуюся в равновесии в горизонтальном положении, то силы, действующие на концах планки, соотносятся как величины, обратные рычагам, имеющим длину  $C^l - C_0$  и  $C_0 - C^s$ .

Итак, найдена доля твёрдой фазы  $m^s$ . Массовая доля жидкой фазы может быть определена по аналогичной формуле:

$$m^l = (C_0 - C^s)/(C^l - C^s). \quad (1.2)$$

Значение  $m^l$  можно найти просто как разность  $1 - m^s$ .

## 1.2. Состав вещества, уходящего из жидкости и присоединяющегося к твёрдой фазе

В ходе равновесной кристаллизации сплава твёрдого раствора состав жидкости меняется по линии ликвидуса, состав твёрдой фазы (кристаллов) по линии солидуса. При этом, естественно, возникает

вопрос, каков состав вещества, переходящего из жидкости в виде твёрдой фазы (кристаллов) в любой температурный момент от  $t_{liq}$  до  $t_{sol}$ . От студентов и вообще от обучающихся, почти всегда следует ответ: это состав твёрдой фазы, равновесной при данной температуре с заданным составом жидкости. Неверность такого ответа совершенно очевидна: окончание равновесной кристаллизации рассматриваемого сплава в таком случае оказывается неопределённым, поскольку общий средний состав твёрдой фазы при таких условиях будет находиться где-то между  $C_1 = C_0k$  и  $C_0$  (см. рис. 1.1), тогда как этот состав должен быть равен  $C_0$ .

Найдём математически обоснованный ответ на поставленный вопрос. На рис. 1.2, *a* представлена часть равновесной диаграммы состояния *A-B* с прямыми линиями ликвидуса и солидуса, которые описываются соответственно уравнениями:  $t = t_A - a_1C^l$  и  $t = t_A - a_2C^s$ , где  $t_A$  – температура плавления компонента *A*;  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты,  $^{\circ}C/\%B$ .

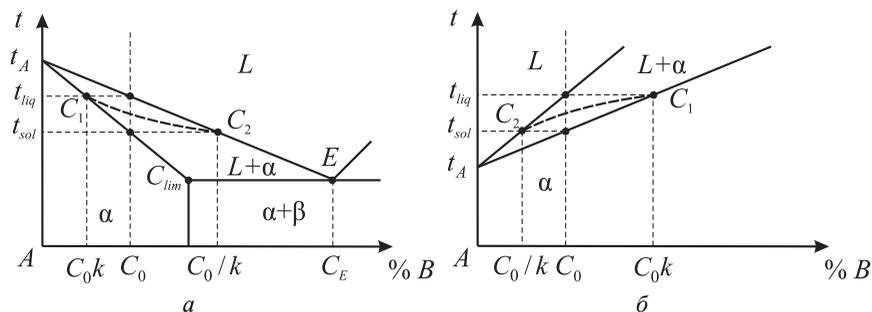


Рис. 1.2. Схема к определению кривой  $C^X$ :  $a - k < 1$ ;  $b - k > 1$

При равновесной кристаллизации сплава  $C_0$  первые кристаллы твёрдой фазы, появляющиеся при температуре ликвидуса, имеют состав  $C_1$ , последние капли исчезающей жидкости при температуре равновесного солидуса обладают составом  $C_2$ . Найдём  $C^X$  – состав вещества, уходящего из жидкости и присоединяющегося к твёрдой фазе в каждый температурный момент в ходе равновесной кристаллизации сплава  $C_0$ . Используем баланс массовой доли компонента *B* в жидкой фазе  $m_B^l$ , которая в любой температурный момент равна  $m^l C^l$ . Изменение массовой доли компонента *B* в жидкой фазе  $d(m^l C^l) = d(m^l) C^l + d(C^l) m^l$ . По условиям вопроса эта величина равна  $d(m^l) C^X$ . Отсюда получаем зависимость