



PHY2782 - СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУК О МАТЕРИАЛАХ И ПРОЦЕССАХ

6-Лекция

Основные представления физического материаловедения. (Термодинамика, кинетика, механизмы кристаллизации. Модифицирование.)

7M07103 – Материаловедение и технология новых материалов

5 кредита (2/0/1/2)

Семестр: 3, весенний, 2025-2026 учебный год

лектор: Керимкулова Алмагуль Рыскуловна – к.х.н., ассоц.профессор

Цель данной работы - изучить современные подходы к анализу и описанию процессов кристаллизации с позиций термодинамического метода и геометрической термодинамики, а также рассмотреть кинетические механизмы формирования кристаллических структур в различных системах.

Задачи исследования:

- Провести обзор основных понятий и закономерностей классической и геометрической термодинамики применительно к процессам кристаллизации.
- Рассмотреть методы термодинамического анализа фазовых переходов и устойчивости систем.
- --Описать роль геометрической термодинамики в визуализации энергетических поверхностей и путей кристаллизации. Определить влияние термодинамических параметров (температуры, давления, состава) на механизмы образования кристаллических структур.

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.

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

Дата рождения: 11 февраля 1839

Место рождения: Нью-Хейвен, Коннектикут , США

Дата смерти: 28 апреля 1903 (64 года)

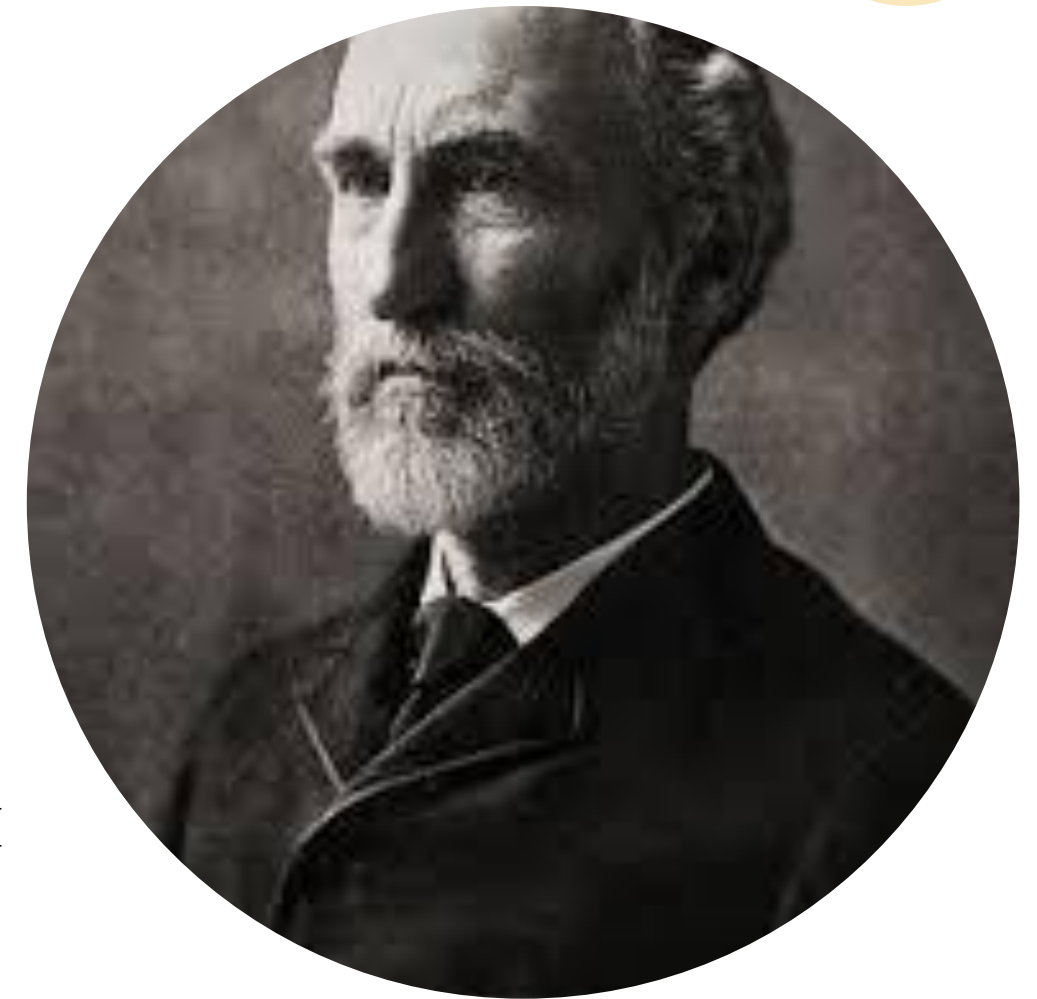
Место, смерти: США

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 — Гельмеольца, треугольник Гиббса — Розебома, уравнения Гиббса — Дюгема и др



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

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?

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 a , B , / и т.д. Иногда $A(B)$ — означает компонент B растворен в решетке компонента A .

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.

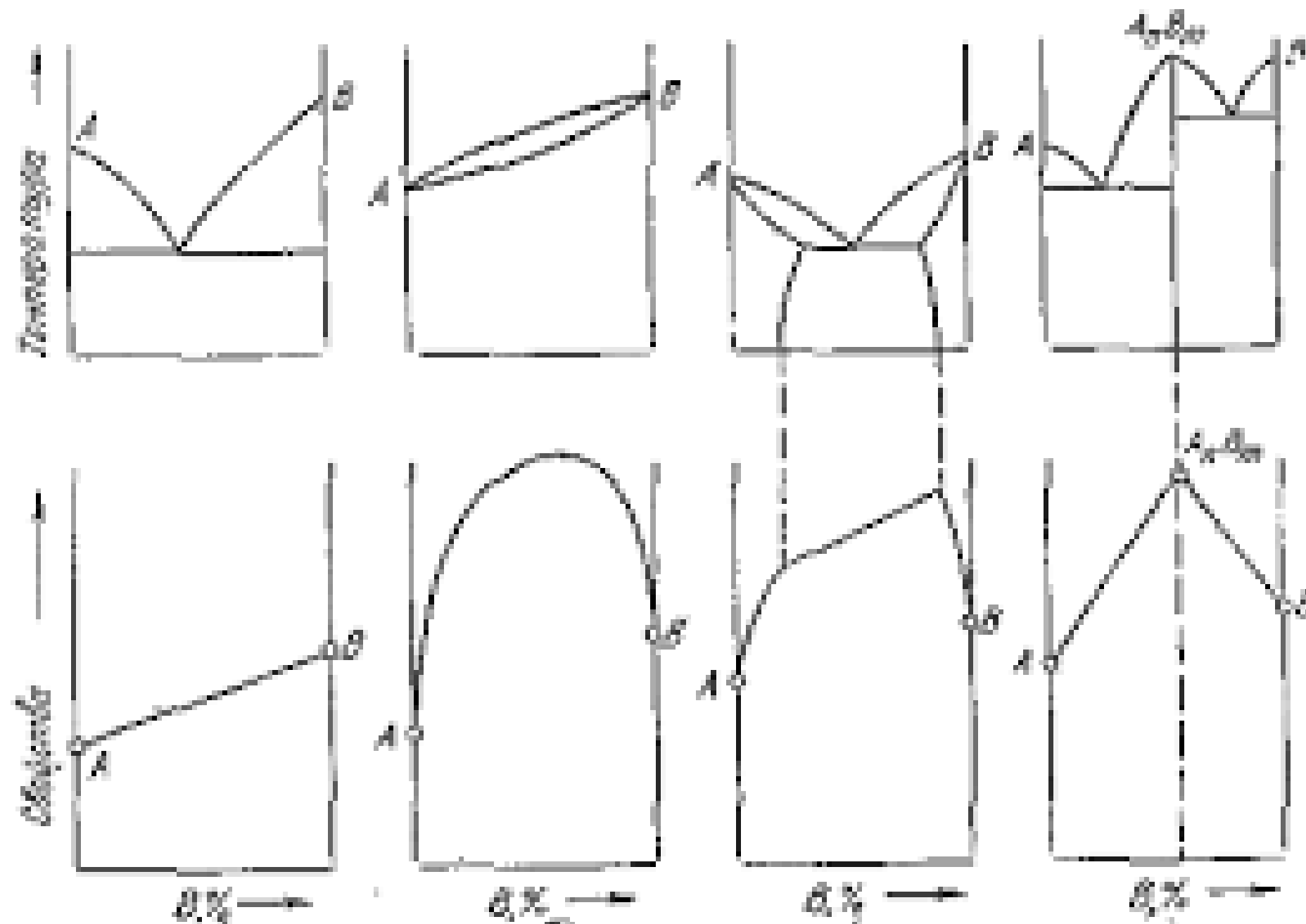
ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Правило фаз Гиббса – основной закон фазового равновесия- дает количественную связь между числом фаз в системе Φ , 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. 17 1

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.

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 криволинейно зависимости.

Твердость компонентов А и В ниже, чем твердость сплавов.

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.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

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

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.

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.

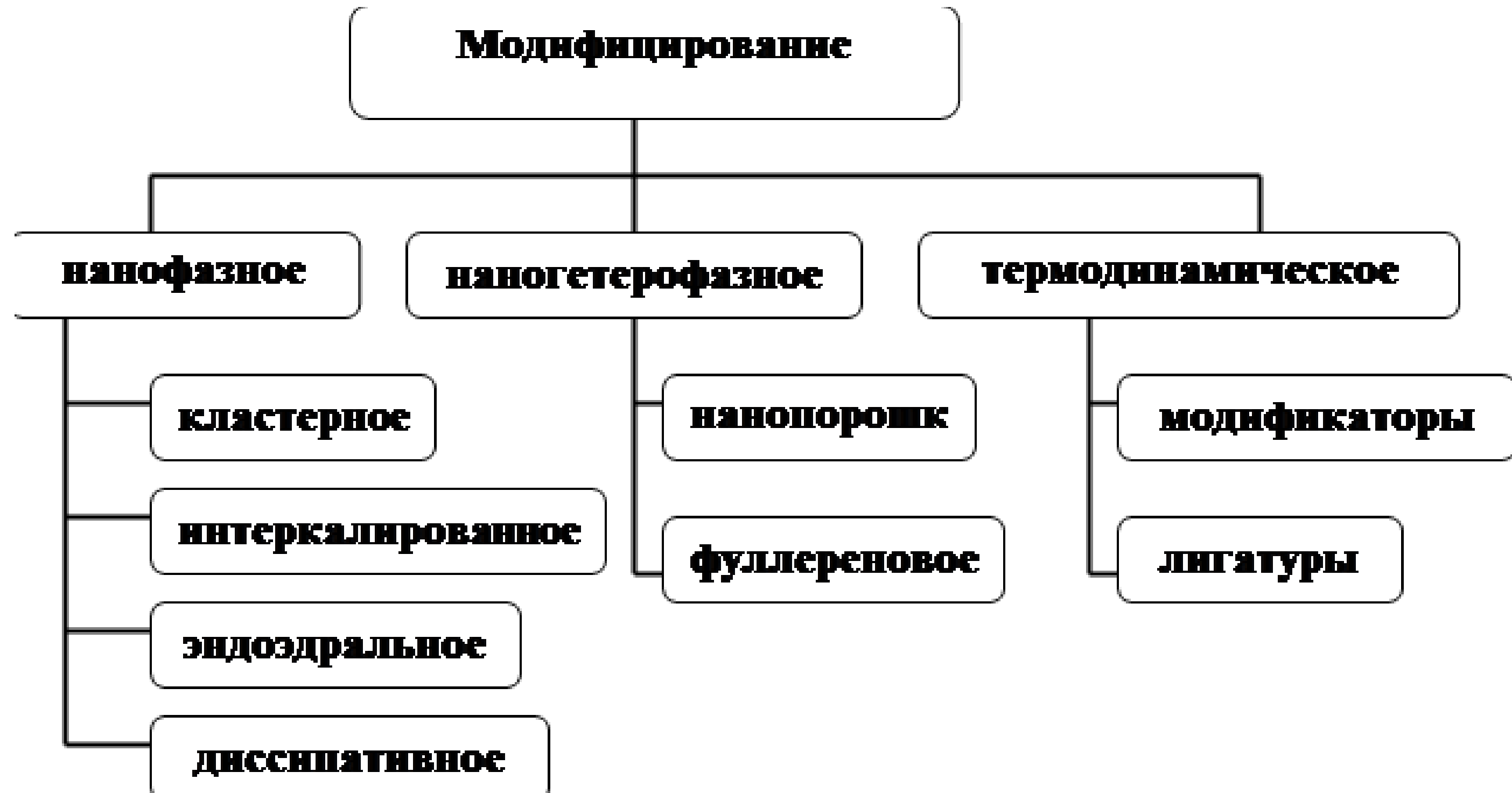
- **Модификации** — качественно различные состояния или разновидности чего-либо.

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).

ТИПЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ



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

- **МОДИФИЦИ́РОВАНИЕ ПОЛИМЕ́РОВ,**
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.).