

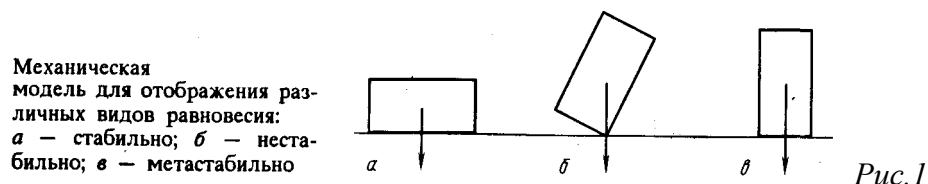
Лекция 4. Кристаллизация металлов.

4.1. Термодинамические условия равновесия

Для наглядного отображения условий равновесия следует исходить из простой механической модели, которая смотря по изменению потенциальной энергии в зависимости от положения тела, обнаруживает три состояния равновесия:

1. Стабильное равновесие.
2. Лабильное (неустойчивое) равновесие.
3. Метастабильное равновесие.

На модели спичечной коробки становится ясно, что центр тяжести стоящей на ребре коробки (метастабильное равновесие) должен быть лишь приподнят для того, чтобы через лабильное состояние коробка упала на широкую сторону, т.е. в механически стабильное состояние равновесия, которое отображает состояние наименьшей потенциальной энергии (рис. 1).



Термическое равновесие характеризуется отсутствием температурных градиентов в системе. Химическое равновесие имеет место в том случае, когда между двумя веществами не происходит результирующая реакция, вызывающая изменение, т.е. все реакции проходят в прямом и обратном направлениях одинаково быстро.

Термодинамическое равновесие существует, если в системе выполняются механические, термические и химические условия равновесия. Это происходит, когда свободная энергия имеет минимум. При постоянном давлении, как вообще принято в металлургии, в качестве свободной энергии следует принимать свободную энергию Гиббса (потенциал Гиббса) G , называемую свободной энтальпией:

$$G = H - TS \quad (1)$$

При этом H есть энтальпия, или теплосодержание, или сумма внутренней энергии E и энергии вытеснения pV с давлением p и объемом V в соответствии с:

$$H = E + pV \quad (2)$$

Предполагая постоянный объем V , можно применить свободную энергию Гельмгольца F :

$$F = E - TS \quad (3)$$

Из этих соотношений получается, что равновесное состояние характеризуется экстремальными значениями. Это значит, что свободная энергия Гиббса минимальна. Из уравнения (1) вытекает, что свободная энергия Гиббса определяется двумя составляющими, а именно энтальпией, или теплосодержанием H и энтропией S . Этот факт существен для понимания температурной зависимости существования различных фаз.

Поведение свободной энергии Гиббса при изменении температуры различно для веществ, находящихся в газообразной, жидкой или твердой фазе. Это означает, что в зависимости от температуры для определенной фазы (что равнозначно агрегатному состоянию) свободная энергия Гиббса минимальна. Таким образом, в зависимости от

температуры в стабильном равновесии всегда будет та фаза, свободная энергия Гиббса которой при рассматриваемой температуре является соответственно самой низкой (рис. 2).

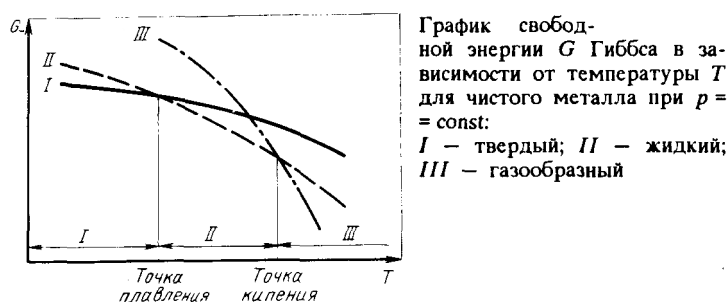


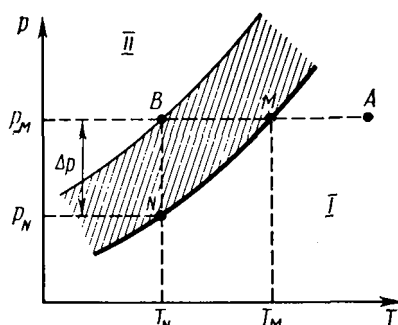
Рис.2

Минимум потенциала Гиббса соответствует устойчивому равновесию термодинамической системы с фиксированными температурой, давлением и числом частиц.

4.2. Зарождение кристаллов

Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе. Первый этап — это возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Второй этап — дальнейший рост этого зародыша.

Условием для возникновения зародыша, способного к дальнейшему росту, является наличие переохлаждения или пересыщения. Рассмотрим p - T -диаграмму, т. е. связь между давлением p и термодинамической температурой T при постоянном объеме для случая существования неупорядоченной фазы I, например пара, и кристаллической фазы II (рис. 3). Линия MN — линия равновесия кристалл-пар разграничивает эти области. Для всех точек, лежащих на ней, обе фазы сосуществуют в равновесии.



К объяснению вероятности образования зародышей новой фазы

Рис.3

Пусть температура пара падает от A к M , а в точке M обе фазы находятся в равновесии. При дальнейшем понижении температуры (от M к B) пересекается линия равновесия; если бы существовал готовый кристалл, он в этом состоянии стал бы расти. Но новые кристаллы здесь еще не возникают, хотя фаза I в этой области становится метастабильной, или пересыщенной. Степень пересыщения в точке B измеряется разностью давлений $p_M - p_N = \Delta p$. Если нет кристалла, который мог бы служить зародышем, спонтанное (самопроизвольное) возникновение зародышей в газовой фазе начинается только при достаточном пересыщении, т. е. не в точке M , а в B , не при температуре T_M , а при переохлаждении до температуры T_N , которой отвечает равновесное давление p_N .

Для того чтобы в метастабильной фазе началась кристаллизация, нужно затратить работу на создание зародыша. Эта работа, соответствующая энергии активации, необходимой для образования зародыша новой фазы, зависит от числа n частиц (атомов, молекул, ионов),

из которых складывается зародыш. При некотором значении n достигается критическая величина зародыша, после чего он может расти спонтанно, вырастая в кристалл. Работа образования зародыша рассчитывается как разность энергии, которую необходимо затратить на создание поверхности раздела двух фаз — стабильной (кристалл) и метастабильной (среда), и уменьшения свободной энергии системы, обусловленного тем, что кристаллическому состоянию соответствует внутренняя энергия, наименьшая по сравнению с газом или жидкостью; первая из этих энергий пропорциональна площади поверхности зародыша, вторая — его объему. Если зародыш достиг критической величины, кристаллизация дальше идет спонтанно, так как она сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Вероятность образования зародышей зависит, от степени переохлаждения (или пересыщения): если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы может быть крайне малой, т.е. практически зарождение не начнется. Стекла и немногие аморфные минералы, затвердевшие не закристаллизовавшись — это метастабильные системы с крайне малой вероятностью зарождения кристаллической фазы.

В отличие от описанного гомогенного зарождения, т. е. самопроизвольного образования зародыша кристаллизации внутри метастабильной фазы, при гетерогенном зарождении зародыши образуются на частицах другой фазы — пылинках, частицах примеси или на стенках сосуда, на инородных предметах, в частности, на введенных в расплав или раствор кристалликах, от которых начинается рост нового кристалла.

Температура, при которой практически идет кристаллизация, называется фактической температурой кристаллизации. Разность между теоретической и фактической температурой кристаллизации называется степенью переохлаждения. Чем больше степень переохлаждения, тем больше разность свободных энергий, тем интенсивнее будет идти кристаллизация.

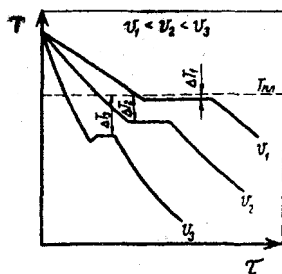


Рис. 4.

Термические кривые, характеризующие процесс охлаждения с различными скоростями, приведены на (рис. 4). При медленном охлаждении, соответствующем кривой v_1 , Степень переохлаждения невелика и кристаллизация протекает при температуре, близкой к равновесной. Горизонтальная площадка на термической кривой объясняется выделением скрытой теплоты кристаллизации, которая компенсирует отвод тепла. С ростом скорости охлаждения (кривые v_2 , v_3) степень переохлаждения растет, и процесс кристаллизации протекает при все более понижающейся температуре.

Подобно тому как при затвердевании необходимо переохлаждение до фактической температуры кристаллизации, так и при плавлении происходит перегрев до достижения реальной температуры плавления.

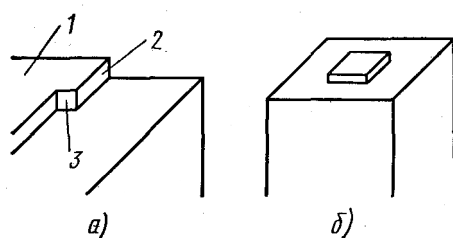
4.3. Теоритические представления о росте кристаллов.

Для того чтобы кристалл мог начать расти из пара, жидкости или из твердой фазы, необходимо, чтобы образовался зародыш кристаллизации. Если зародыш уже есть,

дальше происходит спонтанное отложение вещества на нем, растут и развиваются отдельные грани, образующие кристаллический многогранник.

В молекулярно-кинетической теории роста кристаллов рассматривается работа «повторяемого шага», т. е. элементарного процесса присоединения единичных частиц (атомов, молекул, ионов) к поверхности кристалла.

При этом полагают, что процесс роста осуществляется как ряд последовательных повторяемых шагов. Считается, что поверхность кристалла плоская, рост происходит при незначительном пересыщении, а работа присоединения частицы в структуре равна сумме энергий ее взаимодействия с соседними частицами. Энергия повторяемого шага, т. е. присоединения частицы, составляется из энергий трех процессов, смысл которых показан на рис. 5, а: 1 — частица отлагается в произвольном месте грани; 2 — частица начинает новую цепочку частиц; 3 — частица продолжает начатую цепочку на поверхности.



Присоединение частицы к поверхности совершенного кристалла

Рис. 5

Расчеты показывают, что образование нового плоского слоя атомов на грани кристалла маловероятно, так как здесь требуется слишком большая энергия. Но если часть нового слоя уже образовалась, дальнейшее присоединение частиц к ней энергетически выгодно, а значит, и более вероятно. Таким образом, для того чтобы грань росла, требуется, чтобы на ней образовался двумерный зародыш роста (рис. 5, б), к которому затем путем повторяемых шагов присоединяются новые частицы. Двумерный зародыш состоит из участка новой плоской сетки, достигшего критической величины; если величина его меньше критической, зародыш не растет, а растворяется; если больше критической — присоединение новых частиц к нему энергетически выгодно и он разрастается в ширину, образуя новый плоский слой атомов на грани кристалла (рис. 6, а).

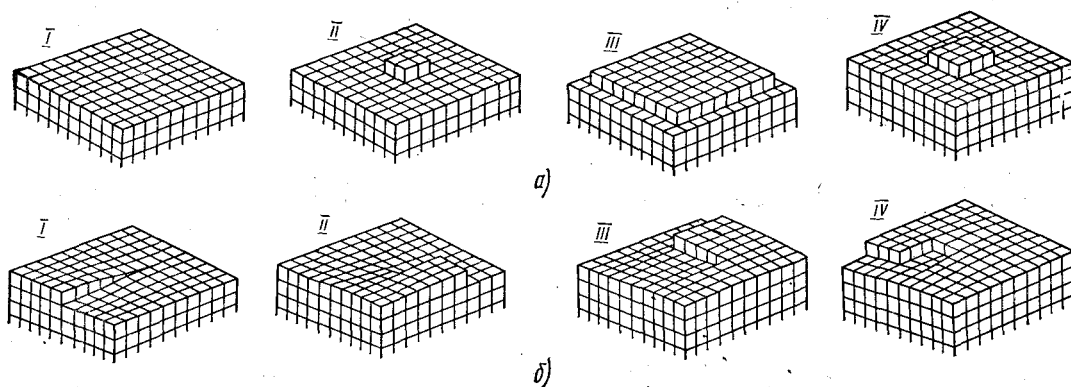


Рис. 6

Вероятность образования двумерных зародышей на грани растущего кристалла является весьма чувствительной функцией степени пересыщения (или переохлаждения): она оказывается совершенно ничтожной при малых пересыщениях. Иначе говоря, молекулярно-кинетическая теория приходит к выводу, что кристалл может начать расти лишь при пересыщении (переохлаждении), не меньшем, чем десятки процентов. Однако реальные процессы кристаллизации начинаются при сколь угодно малых пересыщениях, порядка долей процента, причем реальные кристаллы тем более совершенны, чем меньше

пересыщение, при котором они росли. Это противоречие, выяснившееся в 50-х годах XX в., послужило одним из толчков к развитию теории реального кристалла.

Расчеты молекулярно-кинетической теории проведены для совершенного кристалла с идеально плоскими гранями. На поверхности реального кристалла всегда имеются нарушения, дефекты, несовершенства, грань никогда не бывает идеально плоской. Присоединение частицы к месту локального нарушения структуры энергетически наиболее выгодно. Самым вероятным оказывается присоединение частицы к выходу винтовой дислокации. Выход винтовой дислокации на поверхность кристалла представляет собой ступеньку, к которой легко может присоединиться новая частица. Рост происходит путем спирально-слоистого нарастания грани, так что каждый новый «повторяемый шаг» продолжает спирально-винтовую лестницу, увеличивая число оборотов спирали. Рост кристалла осуществляется путем присоединения отдельных частиц к постепенно продвигающемуся выходу спирали (рис. 6, б), поэтому для роста не требуется образования двумерного зародыша. Расчет показывает, что слоисто-спиральный рост, осуществляемый с помощью винтовых дислокаций, может происходить из паров или растворов при сколь угодно малых пересыщениях. Спирали с высотой ступенек порядка параметра решетки действительно наблюдаются на гранях некоторых кристаллов.

Представления о слоисто-спиральном росте достаточно хорошо объясняют рост кристаллов из паров и слабопересыщенных растворов, но пока неприменимы к кристаллизации из сильно пересыщенных растворов, из расплавов или твердой фазы.

4.4. Механизм процесса кристаллизации.

Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов: (1) зарождения центров кристаллизации; (2) роста кристаллов из этих центров.

При температурах, близких к температуре затвердевания, в жидком металле образуются зародыши, или центры кристаллизации. С увеличением степени переохлаждения возрастает число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени. Вокруг образовавшихся центров кристаллизации начинают расти кристаллы. Одновременно в жидкой фазе образуются новые центры кристаллизации. Увеличение общей массы затвердевшего металла происходит как за счет возникновения новых центров кристаллизации, так и за счет роста существующих. Схема последовательных этапов процесса затвердевания приведена на рис. 7, а-г.

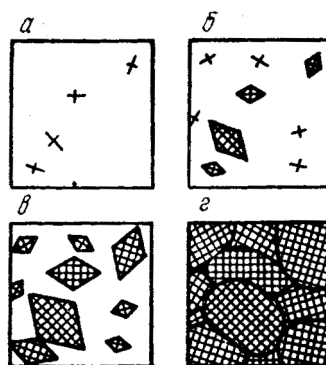


Рис. 7

Взаимным ростом кристаллов объясняется неправильная форма зерен. Реальные твердые кристаллы неправильной формы называются кристаллитами.

От соотношения скоростей зарождения и развития зависит размер зерен. При малом переохлаждении, например при заливке металла в земляную форму с малой теплопроводностью или подогретую металлическую форму, скорость роста велика, скорость зарождения сравнительно мала. В этом случае в объеме образуется сравнительно

небольшое количество крупных кристаллов. При увеличении переохлаждения в случае заливки жидкого металла в холодные металлические формы скорость зарождения возрастает, что приводит к образованию большого количества мелких кристаллов.

Размер зерна определяется не только степенью переохлаждения. Важную роль играют температура нагрева и разливки металла, его химический состав и особенно присутствие посторонних примесей. В реальных условиях самопроизвольное зарождение кристаллов в жидком металле затруднено. Источником образования зародышей служат различные твёрдые частицы: неметаллические включения, оксиды, продукты раскисления.

Чем больше примесей, тем больше центров, тем мельче зерна. Иногда в металл специально вводят вещества, которые при кристаллизации способствуют измельчению зерна. Эту операцию называют модифицированием. При введении в магниевые сплавы магнезита зерно уменьшается более чем в 10 раз: от 0,2-0,3 мм до 0,01-0,02 мм. Модификаторами для стали являются алюминий, ванадий, титан; для чугуна — магний.

При кристаллизации реальных слитков и отливок важную роль играет направление отвода тепла. Кристаллизация начинается от стенок формы или изложницы. В направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке формы, кристалл растет быстрее, чем в других направлениях. При этом образуются оси первого порядка. Одновременно на их ребрах происходит зарождение и рост перпендикулярных им осей второго порядка, затем третьего и т.д. В результате образуется разветвленный древовидный кристалл, называемый дендритом (рис. 8).

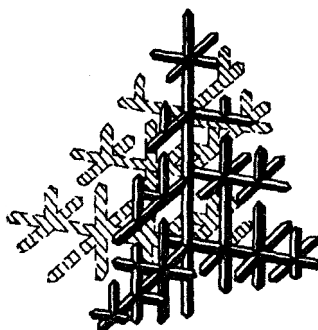


Рис. 8

Так как при затвердевании имеет место так называемая избирательная кристаллизация, т.е. в первую очередь затвердевает более чистый металл, то границы зерен более обогащены примесями. Неоднородность химического состава в пределах дендрита называется дендритной ликвацией. В большей степени, чем другие элементы, ликвации подвержены углерод, сера, фосфор.

4.5. Строение слитка спокойной стали

Зерна (дендриты), образующиеся в стальном слитке, могут иметь различную форму, размеры и ориентировку. Строение стального слитка впервые описано Д. К. Черновым в 1878 г.

Схема строения слитка спокойной стали приведена на рис. 9. Структура слитка состоит из трех зон: наружной мелкозернистой зоны I, зоны столбчатых кристаллов II и зоны равноосных кристаллов III. Наружная мелкозернистая зона состоит из неориентированных в пространстве мелких кристаллов. Ее образование обусловлено резким перепадом температур: жидкий металл и холодные стенки изложницы. Металл в этой зоне сильно переохлаждается, в нем образуется большое число центров кристаллизации, он приобретает мелкозернистое строение.

После образования корковой зоны условия теплоотвода меняются, температурный градиент в прилегающем слое жидкого металла падает и снижается степень переохлаждения. В результате из сравнительно небольшого числа центров кристаллизации в направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке изложницы, начинают расти столбчатые кристаллы, образующие вторую зону. Развитие их в стороны сдерживается соседними дендритами.

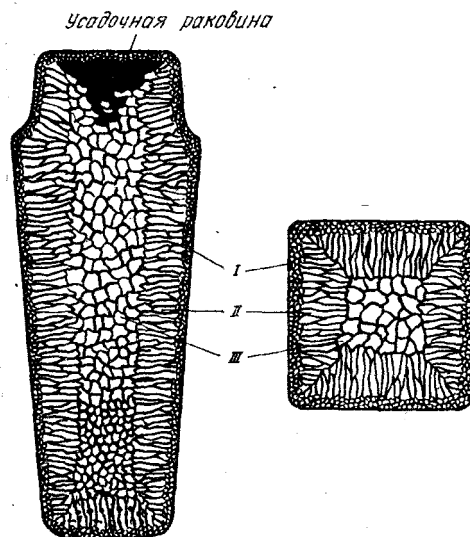


Рис. 9

Третья зона — зона равноосных кристаллов. В центре слитка нет определенной направленности отвода тепла. Здесь зародышами обычно являются различные мелкие твердые частицы, оттесненные при кристаллизации к центру слитка.

Основными дефектами слитка являются усадочная раковина, усадочная пористость и ликвация. Усадочная пористость обычно образуется вблизи усадочной раковины и по оси слитка. Образование усадочной раковины и усадочной пористости обусловлено тем, что все металлы, кроме висмута, имеют в твердом состоянии меньший удельный объем, чем в жидком.

4.6. Определение понятий

Данный раздел содержит более точные определения некоторых понятий, которые отчасти уже информативно использовались раньше.

Системы. Под (термодинамической) системой понимают все физические тела, которые обобщаются в рамках термодинамического исследования в одну совокупность. Поэтому система определяется положением, с помощью которого для каждого предмета можно четко решить, является он составной частью этой системы или нет. Все объекты, не являющиеся составной частью системы, называются окружением этой системы.

Системы, которые со своим окружением не могут заменить материю, называются (материально) закрытыми системами. Нами постоянно будут рассматриваться материально закрытые системы.

Равновесными являются системы, которые находятся в термодинамическом равновесии. При этом речь может идти как о стабильном, так и метастабильном равновесии.

Компоненты. Все части системы, которые состоят из одного и того же химического соединения или одинакового химического элемента, образуют химическую составную часть этой системы. Так, например, все кристаллиты железа одного куска чистого железа состоят из одного и того же химического элемента Fe, т.е. единственная составная часть этой системы Fe. Аналогично единственная химическая составная часть смеси воды и

льда H_2O , так как вода, как и лед, состоит из молекул одного и того же химического соединения.

У сплава медь—никель, напротив, все места в решетке заняты атомами меди и образуют поэтому химическую составную часть Cu , в то время как места в решетке, занятые атомами никеля, и образуют химическую составную часть Ni . Таким образом, химические составные части этой системы Cu и Ni . Заготовка из α — β -латуни также является примером системы с двумя компонентами, а именно Cu и Zn , так как у α -зерен, как и у β -зерен, все места в атомной решетке, занятые атомами меди, состоят из химического элемента Cu , а все места в атомной решетке, занятые атомами цинка, состоят из химического элемента Zn .

В качестве более сложного примера следует рассмотреть систему, которая состоит из трех химических компонентов: железа Fe , углерода C и цементита Fe_3C .

Фазы. Все гомогенные части системы с одним и тем же физическим строением образуют одну фазу этой системы. Так, например, в α — β -латуни все α -зерна, так как они, обладают одним и тем же гомогенным физическим строением, образуют фазу, так называемую α -фазу. Аналогично все β -зерна образуют также одну фазу, а именно β -фазу.

Однофазная система называется также гомогенной, а многофазные — гетерогенными системами. Сплав из элементов, которые в любом соотношении в твердом состоянии взаимно растворимы, т.е. образуют единый твердый раствор, имеет однофазную, или гомогенную структуру. Это имеет место, например, у сплавов Ni — Cu или Ag — Au .

Если кристаллит одного компонента в состоянии принять только ограниченное количество другого компонента, то при превышении предельной растворимости должен появиться второй кристаллит, чтобы принять избыток легирующего компонента. При таком превышении предельной растворимости появляется сплав с двумя видами кристаллов, т.е. гетерогенная, или двухфазная структура. Это происходит, например, у сплава Sn — Pb (мягкий припой). Максимальная растворимость олова в твердом растворе свинца составляет 19%, максимальная растворимость свинца в твердом растворе олова; 2,5%. Соотношения сплава, которые находятся за пределами максимальной растворимости, ведут к двум видам твердого раствора, а именно к богатому свинцом β -твердому раствору и богатому оловом α -твердому раствору (кристаллу переменного состава).

Если растворимость твердого раствора превышает, то второй компонент, который больше не является растворимым в твердом растворе, может образовать с первым компонентом вторую фазу также в форме самостоятельно кристаллизующегося соединения. Это бывает, например, у Fe и C . Углерод, который больше не растворяется в о.ц.к.-решетке α - Fe (при температуре максимальной растворимости $723^\circ C$ растворимы лишь 0,02% C), образует с железом соединение Fe_3C , которое называется цементитом. В этом случае имеются гетерогенная структура из α -твердых растворов (феррит) и Fe_3C (цементит).

Если сплав состоит из нескольких компонентов, то в зависимости от переменных состояния вид и доля фаз в равновесном состоянии также определяются свободной энергией Гиббса, стремящейся к минимуму.