

Лекция 3

Тема лекции: Кристаллизации металлов. Методы исследования металлов.

Цель лекции:

Ознакомление с процессом кристаллизации металлов, стадиями зарождения и роста кристаллов, влиянием условий охлаждения на структуру, а также с основными методами физико-химического исследования структуры и свойств металлических материалов.

Основные вопросы:

1. Механизм и закономерности кристаллизации металлов.
2. Условия получения мелкозернистой структуры
3. Строение металлического слитка
4. Определение химического состава.
5. Изучение структуры.
6. Физические методы исследования

Введение.

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 рис. 3.1.

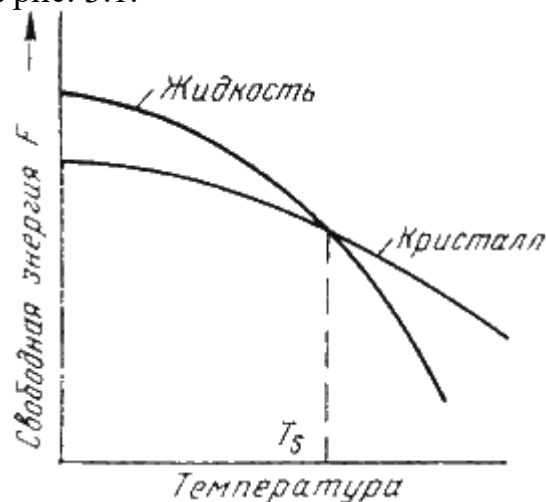


Рис.3.1. Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

В соответствии с этой схемой выше температуры T_s вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_s — в твердом.

При температуре равной T_s жидкая и твердая фаза обладают одинаковой энергией, металл в обоих состояниях находится в равновесии, поэтому две фазы

могут существовать одновременно бесконечно долго. Температура T_s – равновесная или *теоретическая температура кристаллизации*.

Для начала процесса кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Это возможно при охлаждении жидкости ниже температуры T_s . Температура, при которой практически начинается кристаллизация называется *фактической температурой кристаллизации*.

Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*, которое характеризуется *степенью переохлаждения* (ΔT):

$$\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{фр.}}$$

Степень переохлаждения зависит от природы металла, от степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).

Рассмотрим переход металла из жидкого состояния в твердое.

При нагреве всех кристаллических тел наблюдается четкая граница перехода из твердого состояния в жидкое. Такая же граница существует при переходе из жидкого состояния в твердое.

Кристаллизация – это процесс образования участков кристаллической решетки в жидкой фазе и рост кристаллов из образовавшихся центров.

Кристаллизация протекает в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с минимумом свободной энергии.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах время – температура. Кривая охлаждения чистого металла представлена на рис. 3.2.

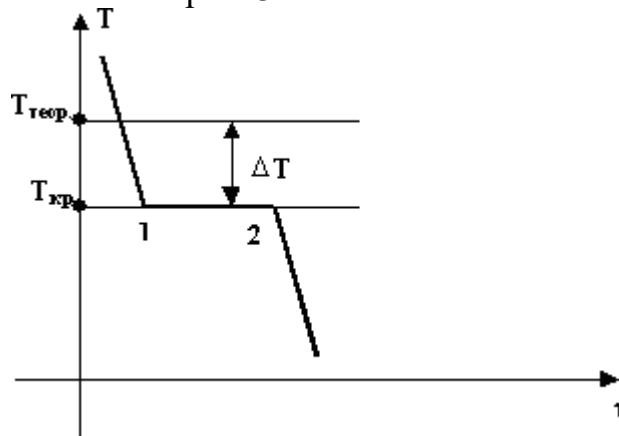


Рис.3.2. Кривая охлаждения чистого металла

$T_{\text{теор}}$ – теоретическая температура кристаллизации;

$T_{\text{фр.}}$ – фактическая температура кристаллизации.

Процесс кристаллизации чистого металла:

До точки 1 охлаждается металл в жидком состоянии, процесс сопровождается плавным понижением температуры. На участке 1 – 2 идет процесс кристаллизации, сопровождающийся выделением тепла, которое

называется *скрытой теплотой кристаллизации*. Оно компенсирует рассеивание теплоты в пространство, и поэтому температура остается постоянной. После окончания кристаллизации в точке 2 температура снова начинает снижаться, металл охлаждается в твердом состоянии.

Механизм и закономерности кристаллизации металлов.

При соответствующем понижении температуры в жидком металле начинают образовываться кристаллики – *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.

Переход из жидкого состояния в кристаллическое требует затраты энергии на образование поверхности раздела жидкость – кристалл. Процесс кристаллизации будет осуществляться, когда выигрыш от перехода в твердое состояние больше потери энергии на образование поверхности раздела. Зависимость энергии системы от размера зародыша твердой фазы представлена на рис. 3.3.

Зародыши с размерами равными и большими критического растут с уменьшением энергии и поэтому способны к существованию.

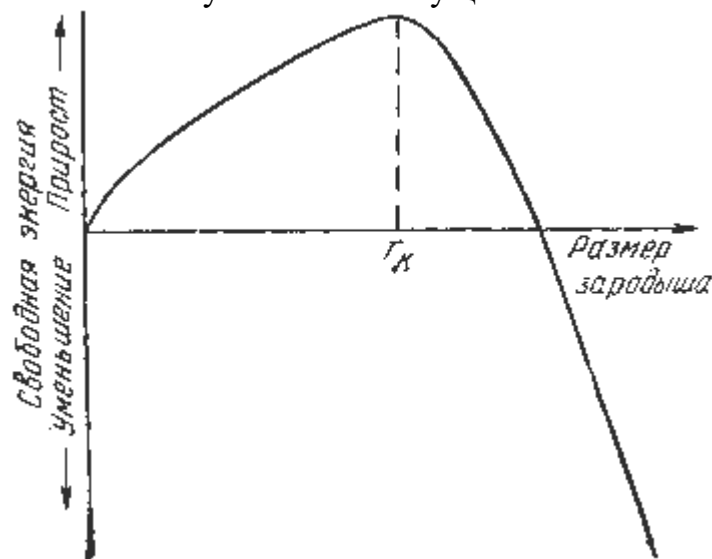


Рис.3.3. Зависимость энергии системы от размера зародыша твердой фазы

Механизм кристаллизации представлен на рис.3.4.

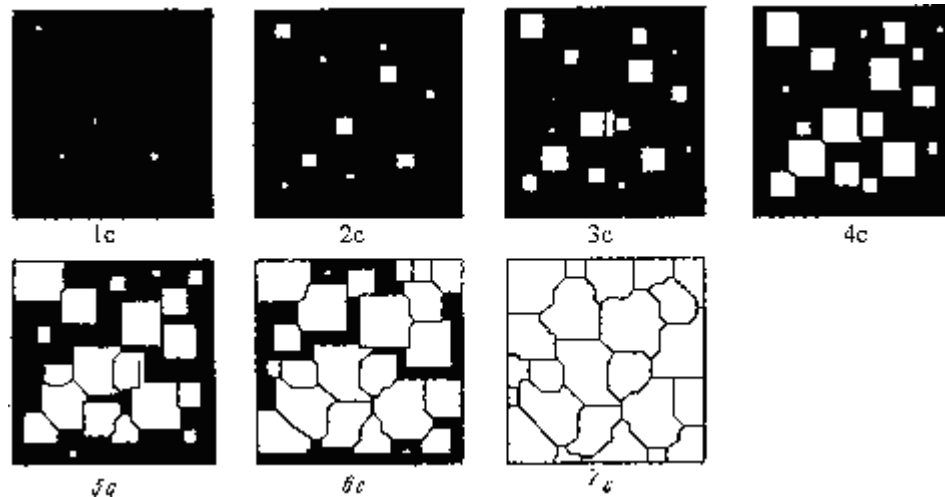


Рис.3.4. Модель процесса кристаллизации

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. После окончания кристаллизации имеем поликристаллическое тело.

Качественная схема процесса кристаллизации может быть представлена количественно кинетической кривой (рис.3.5).

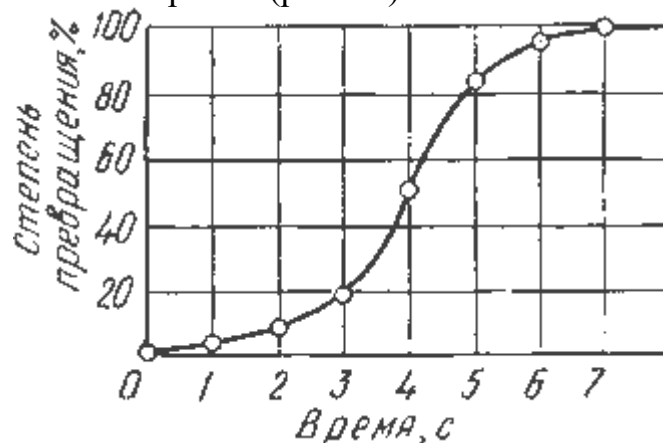


Рис. 3.5. Кинетическая кривая процесса кристаллизации

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 кристаллов из этих центров.

В свою очередь, число центров кристаллизации (ч.ц.) и скорость роста кристаллов (с.р.) зависят от степени переохлаждения (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Зависимость числа центров кристаллизации (а) и скорости роста кристаллов (б) от степени переохлаждения

Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения числа образовавшихся центров кристаллизации и скорости роста кристаллов при температуре кристаллизации.

При равновесной температуре кристаллизации T_s число образовавшихся центров кристаллизации и скорость их роста равняются нулю, поэтому процесса кристаллизации не происходит.

Если жидкость переохладить до температуры, соответствующей т.а, то образуются крупные зерна (число образовавшихся центров небольшое, а скорость роста – большая).

При переохлаждении до температуры соответствующей т.б – мелкое зерно (образуется большое число центров кристаллизации, а скорость их роста небольшая).

Если металл очень сильно переохладить, то число центров и скорость роста кристаллов равны нулю, жидкость не кристаллизуется, образуется аморфное тело. Для металлов, обладающих малой склонностью к переохлаждению, экспериментально обнаруживаются только восходящие ветви кривых.

Условия получения мелкозернистой структуры

Стремятся к получению мелкозернистой структуры. Оптимальными условиями для этого являются: максимальное число центров кристаллизации и малая скорость роста кристаллов.

Размер зерен при кристаллизации зависит и от числа частичек нерастворимых примесей, которые играют роль готовых центров кристаллизации – оксиды, нитриды, сульфиды.

Чем больше частичек, тем мельче зерна закристаллизовавшегося металла.

Стенки изложниц имеют неровности, шероховатости, которые увеличивают скорость кристаллизации.

Мелкозернистую структуру можно получить в результате *модифицирования*, когда в жидкие металлы добавляются посторонние вещества – *модификаторы*,

По механизму воздействия различают:

1. Вещества не растворяющиеся в жидком металле – выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации.

2. Поверхностно - активные вещества, которые растворяются в металле, и, осаждаюсь на поверхности растущих кристаллов, препятствуют их росту.

Строение металлического слитка

Схема стального слитка, данная Черновым Д.К., представлена на рис.3.7.

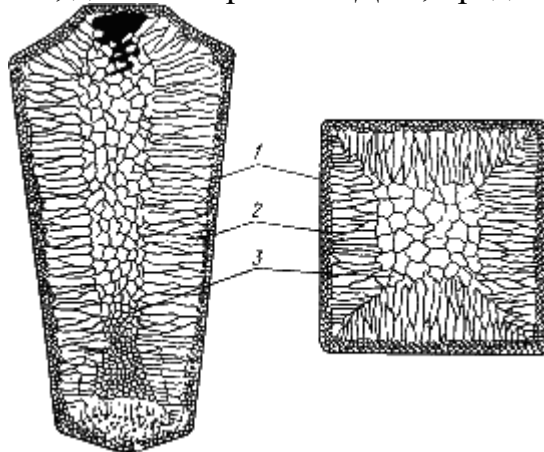


Рис. 3.7. Схема стального слитка

Слиток состоит из трех зон:

1. мелкокристаллическая корковая зона;
2. зона столбчатых кристаллов;
3. внутренняя зона крупных равноосных кристаллов.

Кристаллизация корковой зоны идет в условиях максимального переохлаждения. Скорость кристаллизации определяется большим числом центров кристаллизации. Образуется мелкозернистая структура.

Жидкий металл под корковой зоной находится в условиях меньшего переохлаждения. Число центров ограничено и процесс кристаллизации реализуется за счет их интенсивного роста до большого размера.

Рост кристаллов во второй зоне имеет направленный характер. Они растут перпендикулярно стенкам изложницы, образуются древовидные кристаллы – дендриты (рис. 3.8). Растут дендриты с направлением, близким к направлению теплоотвода.

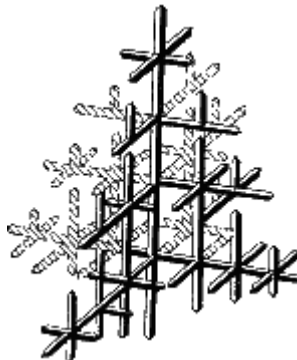


Рис.3.8. Схема дендрита по Чернову Д.К.

Так как теплоотвод от незакристаллизовавшегося металла в середине слитка в разные стороны выравнивается, то в центральной зоне образуются крупные дендриты со случайной ориентацией.

Зоны столбчатых кристаллов в процессе кристаллизации стыкуются, это явление называется *транскристаллизацией*.

Для малопластичных металлов и для сталей это явление нежелательное, так как при последующей прокатке, ковке могут образовываться трещины в зоне стыка.

В верхней части слитка образуется усадочная раковина, которая подлежит отрезке и переплавке, так как металл более рыхлый (около 15...20 % от длины слитка)

Методы исследования металлов: структурные и физические

Металлы и сплавы обладают разнообразными свойствами. Используя один метод исследования металлов, невозможно получить информацию о всех свойствах. Используют несколько методов анализа.

Определение химического состава.

Используются методы количественного анализа.

1. Если не требуется большой точности, то используют *спектральный анализ*.

Спектральный анализ основан на разложении и исследовании спектра электрической дуги или искры, искусственно возбуждаемой между медным электродом и исследуемым металлом.

Зажигается дуга, луч света через призмы попадает в окуляр для анализа спектра. Цвет и концентрация линий спектра позволяют определить содержание химических элементов.

Используются стационарные и переносные стилоскопы.

2. Более точные сведения о составе дает *рентгеноспектральный анализ*.

Проводится на микроанализаторах. Позволяет определить состав фаз сплава, характеристики диффузионной подвижности атомов.

Изучение структуры.

Различают макроструктуру, микроструктуру и тонкую структуру.

1. *Макроструктурный анализ* – изучение строения металлов и сплавов невооруженным глазом или при небольшом увеличении, с помощью лупы.

Осуществляется после предварительной подготовки исследуемой поверхности (шлифование и травление специальными реактивами).

Позволяет выявить и определить дефекты, возникшие на различных этапах производства литых, кованных, штампованных и катанных заготовок, а также причины разрушения деталей.

Устанавливают: вид излома (вязкий, хрупкий); величину, форму и расположение зерен и дендритов литого металла; дефекты, нарушающие сплошность металла (усадочную пористость, газовые пузыри, раковины, трещины); химическую неоднородность металла, вызванную процессами кристаллизации или созданную термической и химико-термической обработкой; волокна в деформированном металле.

2. *Микроструктурный анализ* – изучение поверхности при помощи световых микроскопов. Увеличение – 50...2000 раз. Позволяет обнаружить элементы структуры размером до 0,2 мкм.

Образцы – микрошлифы с блестящей полированной поверхностью, так как структура рассматривается в отраженном свете. Наблюдаются микротрещины и неметаллические включения.

Для выявления микроструктуры поверхность травят реактивами, зависящими от состава сплава. Различные фазы протравливаются неодинаково и окрашиваются по разному. Можно выявить форму, размеры и ориентировку зерен, отдельные фазы и структурные составляющие.

Кроме световых микроскопов используют электронные микроскопы с большой разрешающей способностью.

Изображение формируется при помощи потока быстро летящих электронов. Электронные лучи с длиной волны $(0,04...0,12) \cdot 10^{-8}$ см дают возможность различать детали объекта, по своим размерам соответствующие межатомным расстояниям.

Просвечивающие микроскопы. Поток электронов проходит через изучаемый объект. Изображение является результатом неодинакового рассеяния электронов на объекте. Различают *косвенные* и *прямые* методы исследования.

При косвенном методе изучают не сам объект, а его отпечаток – кварцевый или угольный слепок (реплику), отображающую рельеф микрошлифа, для предупреждения вторичного излучения, искажающего картину.

При прямом методе изучают тонкие металлические фольги, толщиной до 300 нм, на просвет. Фольги получают непосредственно из изучаемого металла.

Растровые микроскопы. Изображение создается за счет вторичной эмиссии электронов, излучаемых поверхностью, на которую падает непрерывно перемещающийся по этой поверхности поток первичных электронов. Изучается непосредственно поверхность металла. Разрешающая способность несколько ниже, чем у просвечивающих микроскопов.

3. Для изучения атомно-кристаллического строения твердых тел (тонкое строение) используются *рентгенографические методы*, позволяющие устанавливать связь между химическим составом, структурой и свойствами тела, тип твердых растворов, микронапряжения, концентрацию дефектов, плотность дислокаций.

Физические методы исследования

1. *Термический анализ* основан на явлении теплового эффекта. Фазовые превращения в сплавах сопровождаются тепловым эффектом, в результате на кривых охлаждения сплавов при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба или температурные остановки. Данный метод позволяет определить критические точки.

2. *Дилатометрический метод.*

При нагреве металлов и сплавов происходит изменение объема и линейных размеров – тепловое расширение. Если изменения обусловлены только увеличением энергии колебаний атомов, то при охлаждении размеры

восстанавливаются. При фазовых превращениях изменения размеров – необратимы.

Метод позволяет определить критические точки сплавов, температурные интервалы существования фаз, а также изучать процессы распада твердых растворов.

3. Магнитный анализ.

Используется для исследования процессов, связанных с переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное (или наоборот), причем возможна количественная оценка этих процессов.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что представляет собой процесс кристаллизации металлов?
2. Из каких стадий состоит кристаллизация?
3. Как влияет скорость охлаждения на размер зёрен?
4. Какие дефекты возникают при неравномерной кристаллизации?
5. Какие методы применяются для изучения структуры металлов?

Список литературных источников:

1. Улицкий А. Р. Физика материалов. — М.: Физматлит, 2021.
2. Новиков И. И. Материаловедение. — М.: Metallurgiya, 2019.
3. Callister W. D., Rethwisch D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. — Wiley, 2022.
4. Ashby M., Jones D. Engineering Materials 1–2. — Elsevier, 2021.
5. Лившиц Б.Г., Краношин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Metallurgiya, 1980, -320 с