

Лабораторная работа 3

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ И
СПЛАВОВ**

3.1. Кристаллизация солей, металлов и сплавов

Переход вещества из жидкого состояния в твердое называется кристаллизацией. В природе все самопроизвольно протекающие превращения, а следовательно, кристаллизация и плавление обусловлены тем, что новое состояние в новых условиях является энергетически более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии. Кристаллизация протекает в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей энергией Гиббса (свободной энергией) G , то есть когда энергия Гиббса кристалла меньше, чем энергия Гиббса жидкой фазы. Если превращение происходит с небольшим изменением объема, то $G = E - TS$, где E — полная энергия (внутренняя энергия фазы), T — абсолютная температура; S — энтропия.

Изменение энергии Гиббса в жидком и твердом состоянии в зависимости от температуры показано на рисунке 3.1.

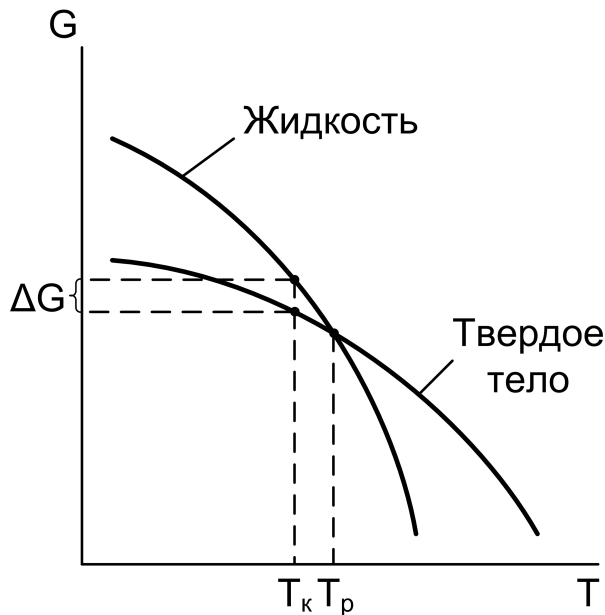


Рис. 3.1. Зависимость свободной энергии жидкого и твердого состояния вещества от температуры.

Выше температуры T_p более устойчив жидкий металл, имеющий меньший запас свободной энергии, а ниже этой температуры устойчив твердый металл. При температуре T_p значения энергий Гиббса металла в жидком и твердом состояниях равны. Температура T_p соответствует равновесной температуре кристаллизации (или плавления) данного вещества, при которой обе фазы (жидкая и твердая) могут сосуществовать одновременно. Процесс кристаллизации при этой температуре еще не начинается. Процесс кристаллизации развивается, если созданы условия, когда возникает разность энергий Гиббса ΔG твердого металла по сравнению с жидким.

Следовательно, процесс кристаллизации может протекать только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры T_p . Разность между температурами T_p и T_k , при которой может протекать процесс кристаллизации называется степенью переохлаждения:

$$\Delta T = T_p - T_k.$$

Термические кривые, характеризующие процесс кристаллизации чистых металлов при охлаждении с разной скоростью v , показаны на рисунке 3.2.

При очень медленном охлаждении v_1 степень переохлаждения невелика и процесс кристаллизации протекает при температуре, близкой к равновесной T_p . На термической кривой при температуре кристаллизации отмечается горизонтальная площадка (остановка в падении температуры), образование которой объясняется выделением скрытой теплоты кристаллизации, несмотря на отвод теплоты при охлаждении.

С увеличением скорости охлаждения степень переохлаждения ΔT возрастает (кривые v_2, v_3) и процесс кристаллизации протекает при температурах, лежащих значительно ниже равновесной температуры кристаллизации. Чем чище жидкий металл, тем

более он склонен к переохлаждению. Таким образом, для изменения величины переохлаждения металла необходимо изменять скорость охлаждения.

Процесс кристаллизации, как впервые установил Д.К. Чернов, начинается с образования кристаллических зародышей (центров кристаллизации) и продолжается в процессе роста их числа и размеров. При переохлаждении сплава ниже температуры T_p во многих участках жидкого сплава образуются устойчивые, способные к росту кристаллические зародыши. Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют более или менее правильную геометрическую форму. Однако при столкновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается, так как в этих участках рост граней прекращается. Рост продолжается только в тех направлениях, где есть свободный доступ «питающей» жидкости. В результате растущие кристаллы, имевшие сначала геометрически правильную форму, после затвердевания получают неправильную форму и поэтому называются кристаллитами, или зернами.

Минимальный размер зародыша R_k , способного к росту при данных температурных условиях, называется критическим размером зародыша, а сам зародыш критическим, или равновесным:

$$R_k = \frac{4\sigma}{\Delta G},$$

где σ — поверхностное натяжение; ΔG — разность энергий Гиббса жидкого и твердого металла.

Рост зародышей происходит в результате перехода атомов из переохлажденной жидкости к кристаллам. Кристалл растет послойно, при этом каждый слой имеет одноатомную толщину. Различают два элементарных процесса роста кристаллов:

1. Образование двумерного зародыша (т.е. зародыша одноатомной толщины) на плоских гранях возникшего кристаллика.

2. Рост двумерного зародыша путем поступления атомов из переохлажденной жидкости. После образования на плоской грани двумерного зародыша дальнейший рост нового слоя протекает сравнительно легко, так как появляются участки, удобные для закрепления атомов, переходящих из жидкости.

Скорость процесса кристаллизации и строение металла после затвердевания зависят от числа зародышей (центров кристаллизации) ЧЦ, возникающих в единицу времени и в единицу объема, то есть от скорости образования зародышей ($\text{мм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) и скорости роста СР зародышей или скорости увеличения линейных размеров растущего кристалла в единицу времени ($\text{мм}/\text{с}$).

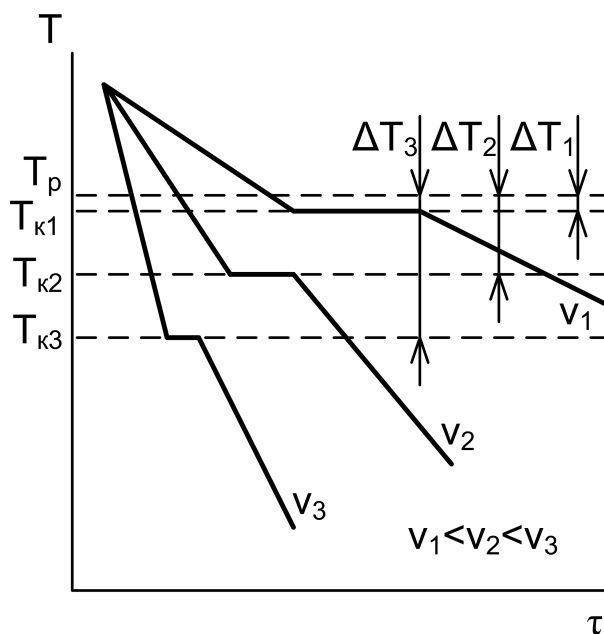


Рис. 3.2. Кривые охлаждения и кристаллизации при разной скорости охлаждения чистого металла.

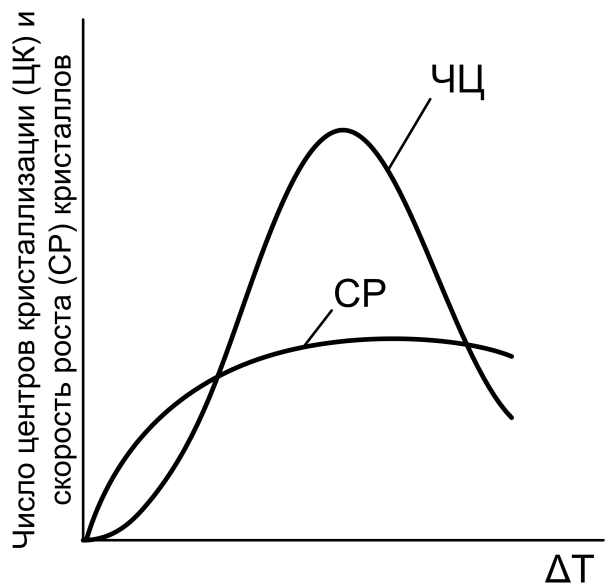


Рис. 3.3. Зависимость скорости роста зерна и числа центров кристаллизации от величины переохлаждения.

Чем больше скорость образования зародышей и их роста, тем быстрее протекает процесс кристаллизации. При равновесной температуре кристаллизации T_p число зародышей и скорость роста равны нулю, и поэтому кристаллизация не происходит (рисунок 3.3). При увеличении степени переохлаждения скорость образования зародышей и скорость их роста возрастают, при определенной степени переохлаждения достигают максимума, после чего снижаются. С увеличением степени переохлаждения скорость образования зародышей, а следовательно, и их число возрастают быстрее, чем скорость роста. При большой степени переохлаждения вследствие уменьшения скорости диффузии образование зародышей и их рост замедляются.

Чем больше скорость образования зародышей и меньше скорость роста их, тем меньше размер кристалла (зерна), выросшего из одного зародыша, и, следовательно, более мелкозернистой будет структура металла. При небольшой степени переохлаждения скорость образования зародышей возрастает, количество их уменьшается и размер зерна в затвердевшем металле увеличивается. Размер зерна металла сильно влияет на его механические свойства.

Самопроизвольное образование зародышей может происходить только в высокочистом жидком металле при больших степенях переохлаждения. Чаще источником образования зародышей являются всевозможные твердые частицы (неметаллические твердые включения, оксиды и другие), которые всегда присутствуют в расплаве (примеси). Чем больше примесей, тем больше центров кристаллизации, тем мельче получается зерно. Такое образование зародышей называют гетерогенным.

Модифицирование — использование специально вводимых в жидкий металл примесей (модификаторов) для получения зерна по описанному выше механизму. Эти примеси, практически не изменяя химического состава сплава, вызывают при кристаллизации измельчение зерна и в итоге улучшение механических свойств. При литье слитков в фасонных отливках модифицирование чаще проводят введением в расплав добавок, которые образуют тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, оксиды), кристаллизующиеся в первую очередь.

Кристаллы, образующиеся в процессе затвердевания металла, могут иметь различную форму в зависимости от скорости охлаждения, характера и количества примесей. Чаще в процессе кристаллизации образуются разветвленные (древовидные) кристаллы — дендриты (рисунок 3.4а). При образовании кристаллов их развитие идет в основном в направлении, перпендикулярном к плоскостям с максимальной плотностью упаковки атомов. Это приводит к тому, что первоначально образуются длинные ветви — оси первого порядка (главные оси дендрита). Одновременно с удлинением осей первого порядка на их ребрах зарождаются и растут перпендикулярные к ним такие же ветви второго порядка. В свою очередь, на осях второго порядка зарождаются и растут оси

третьего порядка и т.д. В конечном счете образуются кристаллы в форме дендритов.

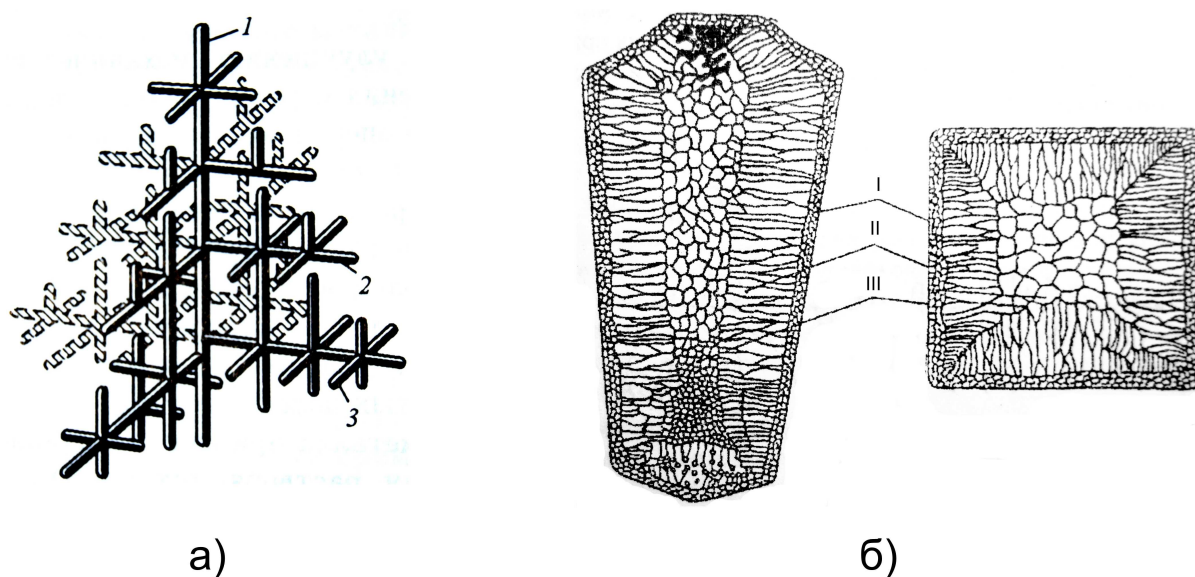


Рис. 3.4. Схема строения дендрита и схема строения слитка. 1, 2, 3 — оси первого, второго, третьего порядков. I, II, III — зоны кристаллизации.

Изделия в промышленности получают с помощью прокатки, поковки, штамповки и других методов. Для них в качестве исходного сырья используются металлические слитки. На рисунке 3.4б приведен разрез такого металлического слитка после кристаллизации.

Слиток состоит из трех зон: мелкокристаллической корковой зоны (I), зоны столбчатых кристаллов (II) и внутренней зоны крупных равноосных кристаллов (III). Образование этих зон можно объяснить, если учитывать условия охлаждения жидкого металла, залитого в холодную изложницу.

Кристаллизация корковой зоны (I) идет в условиях максимального переохлаждения, когда скорость кристаллизации определяется большим числом центров, благодаря чему образуется мелкозернистая структура. Жидкий металл под корковой зоной находится в условиях меньшего переохлаждения. Таким образом, число центров кристаллизации меньше, и процесс кристаллизации реализуется главным образом за счет интенсивного роста ограниченного числа кристаллов, которые имеют возможность вырасти до больших размеров. Рост кристаллов в зоне (II) имеет направленный характер — перпендикулярно к стенкам изложницы образуются древовидные кристаллы (дендриты).

Поскольку теплоотвод от незакристаллизовавшегося металла в середине слитка в разные стороны выравнивается, то в центральной зоне образуются крупные дендриты с различной ориентацией.

Степень развития различных зон в слитке зависит от состава, степени перегрева металла, размера и формы слитка, скорости разливки и других параметров. Как видно из рисунка 3.4б, зоны столбчатых кристаллов в процессе кристаллизации стыкуются. Такое явление носит название транскристаллизации. Для малопластичных металлов, а также для стали, транскристаллизация — явление нежелательное, так как при последующей прокатке или ковке в зоне стыка кристаллов могут образовываться трещины.

В верхней части слитка при кристаллизации образуется усадочная раковина, которую необходимо отрезать и пустить на переплавку.

3.2. Количественное определение структурных составляющих

Металлография является методом качественного и количественного изучения структур металлов и сплавов. Для выполнения металлографических исследований необходимы специально приготовленные образцы — металлографические шлифы. Изучение этих образцов проводится с помощью оптических микроскопов. При качественном исследовании структуры прежде всего производится описание типа, формы, размеров и взаимного расположения обнаруженных фаз или структурных составляющих. Количественное исследование структуры проводится по двум направлениям:

1. Изучаются определённые механические или физические свойства, а также количественно определяется химический состав определённых фаз или структурных составляющих. Для этих целей применяются такие методы, как изменение микротвёрдости или электронной микроскопии, которые позволяют увеличить изображение до 10^6 раз.

2. Изучаются количественные характеристики пространственного строения структуры путём измерения численных параметров микроскопического изображения.

Основные операции количественной металлографии — подсчёт, измерение и классификация элементов, находящихся в поле зрения. Результатом измерений являются количественные параметры зерна или объёмные доли различных фаз в структуре сплава. Точность определяемых структурных параметров тем выше, чем больше измерено и подсчитано число зёрен структурных составляющих сплавов.

Структура металлических материалов проявляется в многообразных формах. Для количественной металлографии необходимо систематизировать всё многообразие имеющихся структурных форм к нескольким типам. Независимо от специфических признаков структуры и вида наблюдаемых структурных составляющих можно выделить характерные параметры структуры и для их анализа всегда использовать одни и те же принципы измерения и обработки данных.

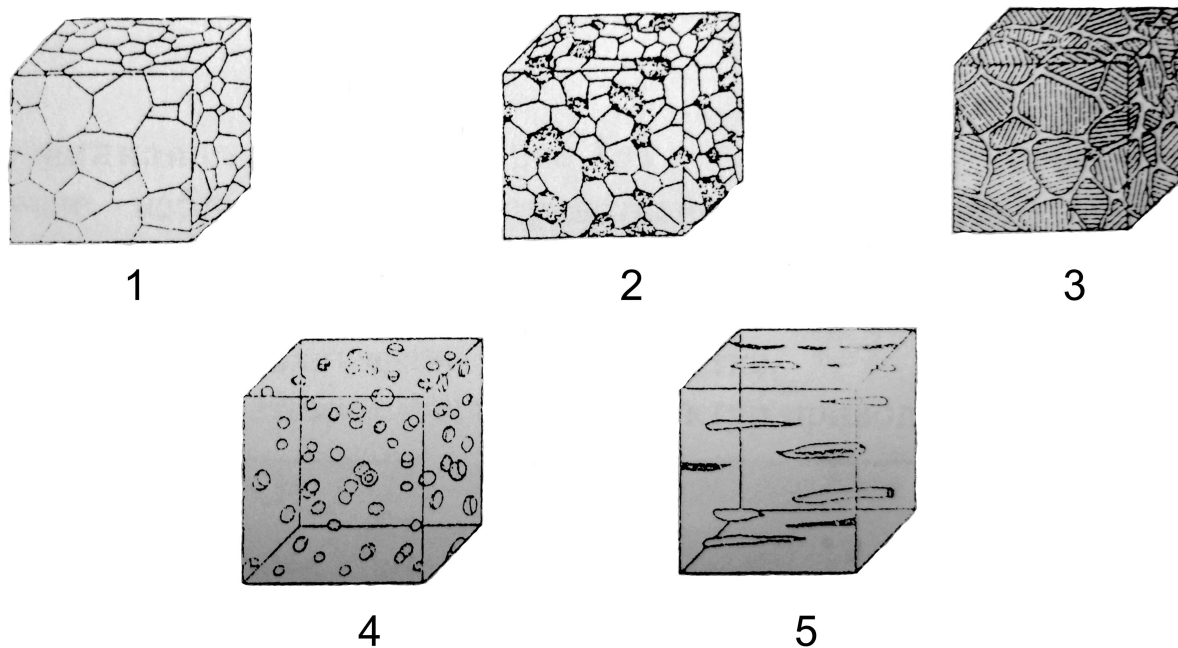


Рис. 3.5. Схематическое объемное изображение структур.

Различают следующие основные геометрические типы структур, показанные на

рисунке 3.5.

1. Однофазные структуры.

За исключением неметаллических включений, газовой пористости и т.п. такая структура состоит из примерно одинаковых, равноосных кристаллов одной и той же фазы, имеющих поверхность раздела равнозначных структурных составляющих. Пример: структуры чистых металлов, однофазные сплавы в виде твёрдых растворов α -латуни, сплавов никеля с медью, аустенитная сталь и другие.

2. Многофазные структуры.

В основном, такая структура состоит из двух или более фаз или структурных составляющих. Поверхность раздела проходит между фазами одного типа или фазами разных типов. Пример: перлитно-ферритная структура сталей, латуней со структурой α - и β -твёрдого раствора, ферритно-аустенитная сталь.

3. Сетчатая структура.

В этом случае одна фаза образует более или менее сплошную сетку вокруг кристаллитов второй фазы или структурной составляющей. Поверхности раздела существуют только между структурными составляющими разных типов. Пример: сетка вторичного цементита в стали, тройная фосфидная эвтектика в сером чугуне, α -феррит в аустенитной стали.

4. Матричная структура.

В этом случае одна фаза образует основу (матрицу) структуры, в которой частицы одной или нескольких других так называемых дисперсных фаз располагаются более или менее мелко-распределённо. Пример: структурные выделения в сплавах меди с алюминием или меди с хромом, структура неполного отжига стали, эвтектическая и эвтектоидная структуры.

5. Ориентированная структура.

В этом случае наблюдается пространственное вытягивание одной или нескольких фаз. Пример: вытягивание зёрен при прокатке и волочении металлов и сплавов, кристаллы в зоне транскристаллизации в литом слитке.

В количественной металлографии известны три метода анализа структур: анализ по площадям, точечный и линейный анализы.

1. Анализ по площадям.

В этом методе определяют: объёмную долю V_i с распределением отдельных фаз i в структуре; среднюю площадь сечений A_i частиц различных фаз i ; распределение микрочастиц различных фаз i по размерам.

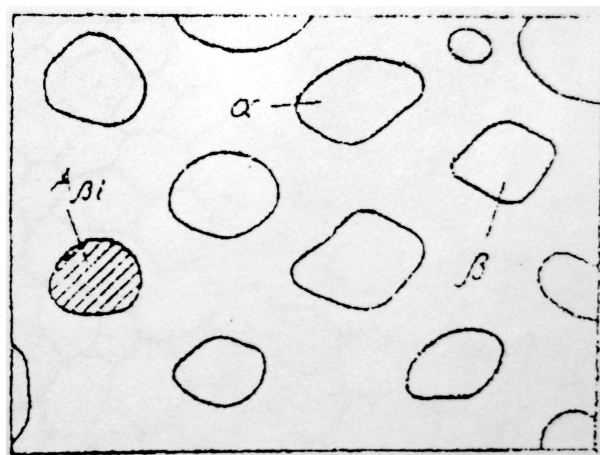


Рис. 3.6. Принцип анализа по площадям.

При использовании анализа по площадям (рисунок 3.6) сечения микрочастиц в пределах заданной измеряемой площади A измеряются и подсчитываются путем планиметрирования. При этом измеряемыми величинами являются: величины сечений A_i микрочастиц, видимых в пределах заданной измеряемой площади; m_i — количество микрочастиц различных фаз, находящихся в пределах измеряемой площади.

Объемная доля фазы i (в процентах) определяется по формуле:

$$V_i = \frac{\sum_{i=1}^{m_i} A_i}{A} \cdot 100\%,$$

где $\sum_{i=1}^{m_i} A_i$ — сумма сечений фазы i в пределах измеряемой площади, мкм; A — сечение измеряемой площади, мкм.

Средняя площадь сечения:

$$\bar{A}_i = \frac{1}{m_i} \cdot \sum_{i=1}^{m_i} A_i,$$

где m_i — число частиц, находящихся в пределах измеряемой площади.

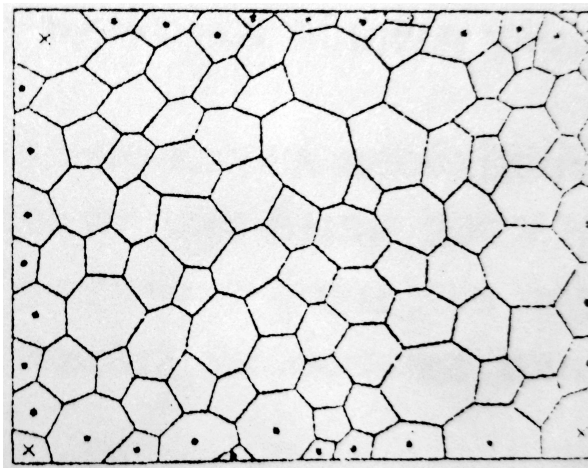


Рис. 3.7. Принцип определения средней площади зерна в однофазной структуре.

Для однофазной структуры (рисунок 3.7) производится определение средней площади зерна путем подсчета на микрофотографии зерен, находящихся в пределах заданной измеряемой площади:

$$\bar{A} = \frac{A}{u + 0,5v + 0,25w},$$

где u — число зерен, полностью попавших в пределы заданной измеряемой площади; v — число зерен, по которым проходит границная линия измеряемой площади; w — число зерен, находящихся в углах измеряемой площади (для прямоугольного сечения микрофотографии $w = 4$, круглого — $w = 0$).

2. Точечный метод анализа.

В этом случае на исследуемую структуру накладывается сетка, состоящая из точек, и подсчитывается число точек, лежащих в сечении микрочастиц исследуемой фазы (рисунок 3.8).

Определяется объемная доля (в процентах) по формуле:

$$V_i = \frac{P_i}{P} \cdot 100\%,$$

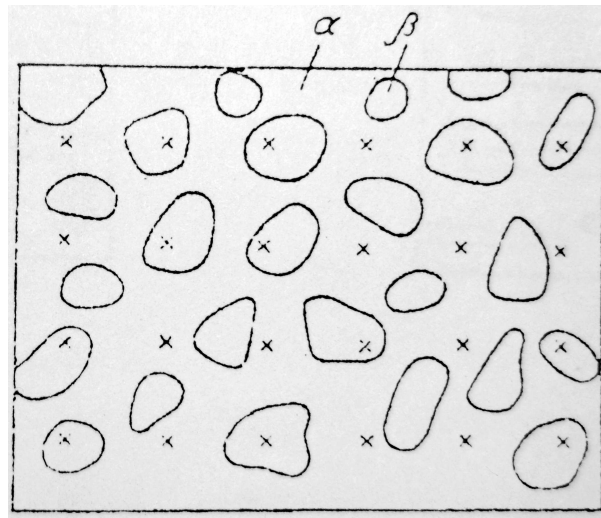


Рис. 3.8. Принцип точечного анализа.

где P_i — число точек, лежащих в пределах фазы i ; P — общее число точек в сетке.

Этот метод по исполнению несколько проще метода анализа по площадям. Точность определения зависит только от общего числа подсчитанных точек. Увеличение микроскопа необходимо выбрать таким, чтобы исследуемые структурные составляющие были достаточно большими для точного определения, попала ли точка в сечение фазы или нет. Расстояние между точками в сетке должно быть таким, чтобы не больше одной точки попало в сечение исследуемой микрочастицы.

3. Линейный метод анализа.

Принцип линейного анализа состоит в том, что на изображение исследуемой структуры накладывается семейство измерительных линий по горизонтали или вертикали (рисунок 3.9).

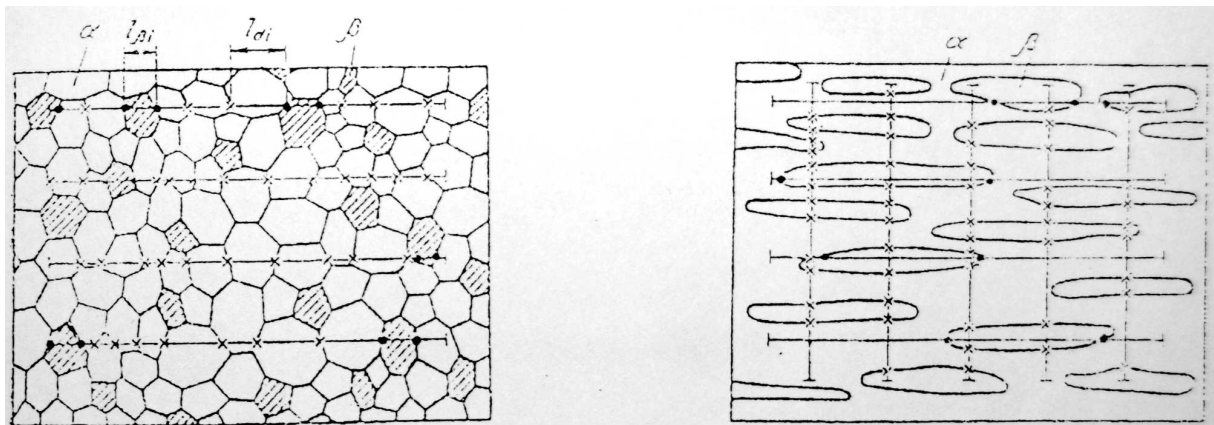


Рис. 3.9. Принцип линейного анализа.

После этого хорды, отсекаемые сечениями зерен на линиях, измеряются и группируются по разрядам; подсчитывается число точек в пересечениях измерительных линий и границ зерен; определяется общая длина измерительных линий.

В случае однофазной структуры определяются следующие параметры:

$$\bar{D} = \frac{L}{N \cdot M}, \quad (3.1)$$

где \bar{D} — средний линейный размер зерна, мм; L — общая длина измерительных линий, мм; N — число точек пересечения границ зерен с измерительными линиями; M — увеличение микроскопа.

Средний линейный размер зерна рекомендуется выражать в микрометрах.

Удельная поверхность границ зерен:

$$\bar{S} = \frac{4N \cdot M}{L}, \text{ мм}^{-1}. \quad (3.2)$$

3.3. Протокол испытаний

Изучать процесс зарождения и роста кристаллов на металлах сложно, так как металлы непрозрачны. Легче изучать процессы кристаллизации на растворах солей с помощью биологического микроскопа. Для этого предварительно подготавливают насыщенный раствор исследуемой соли в дистиллированной воде. Каплю раствора наносят на предметное стекло и изучают ее под микроскопом. По мере испарения жидкости концентрация раствора изменяется и раствор постепенно переходит в состояние пересыщения. Наибольшее испарение будет у краев капли, откуда и начинается процесс кристаллизации.

Процесс кристаллизации, а также влияние модификаторов на кристаллизацию изучается на растворах солей:

Таблица 3.1: Растворы солей для исследования.

№ раствора	Химическая формула	Название	Форма кристаллов
1	$K_2Cr_2O_7$	Бихромат калия	Кубическая
2	KCl	Хлорид калия	Кубическая, дисперсные кристаллы
3	NH_4Cl	Хлористый аммоний	Дендритная
4	$NH_4Cl + FeCl_3$	Хлористый аммоний, модифицированный хлорным железом	Кубическая, дисперсные кристаллы

Порядок выполнения работы:

Для каждого раствора нанести каплю на предметное стекло и проследить за процессом зарождения и роста кристаллов. Зарисовать окончание процесса кристаллизации и изменение правильной формы кристаллов при их взаимном столкновении.

Дать пояснения к рисункам и показать зоны кристаллизации.

Для выполнения количественного структурного анализа делают фотографию структуры для последующей обработки (две структуры выдаются преподавателем).

1. На фотографию микроструктуры наносят серию параллельных измерительных линий. Расстояние между измерительными линиями выбирается таким образом, чтобы каждое зерно на фотографии было прочерчено линией (для работы на занятии рекомендуется выбрать расстояние 10 мм).

2. Пересечения измерительных линий с границей рисунка отмечают точками, с границами зерен — крестиками.

3. На получившейся разметке находят самое большое зерно (расстояние между двумя крестиками, точками или точкой и крестиком), и отмечают его.

4. Все зерна на фотографии имеют длину от нуля до определенного в пункте 3 максимального значения (для удобства можно округлить это число до ближайшего большего, кратного четырем). Разделим этот диапазон на четыре равные части так, чтобы границы диапазонов не пересекались. Занесем полученные границы в таблицу 3.2.

5. Измеряют длину каждого зерна на фотографии, записываем ее в таблицу 3.2, в строку «Длина отрезков», в разряд, соответствующий этой длине. Измерения проводят для всех зерен, включая повторные длины и самое большое зерно.

6. Рассчитывают сумму длин отрезков как поразрядно, так и в целом по фотографии.

7. Рассчитывают число измеренных длин как поразрядно, так и в целом по фотографии.

8. Для каждого разряда по числу попавших в него измеряемых длин определяют частоту разряда (сумма числа измеряемых длин принимается равной 100%).

9. Результаты измерений сводят в таблицу 3.2.

Таблица 3.2: Результаты структурного анализа.

Показатель	Номер разряда				Сумма
	1	2	3	4	
Граница разряда, мм	1-10	11-20	21-30	31-40	—
Длина отрезков, мм	3, 6, 2, 10	14, 13, 11, 17, 20, 16, 15, 14, 14, 20, 15, 16, 13	28, 23, 22	33, 32, 39, 30, 31	—
Сумма длин отрезков, мм	21	198	73	165	457
Число измеряемых длин	4	13	3	5	25
Частота	16	52	12	20	100%

10. По полученным значениям рассчитывают средний линейный размер зерна по формуле 3.1:

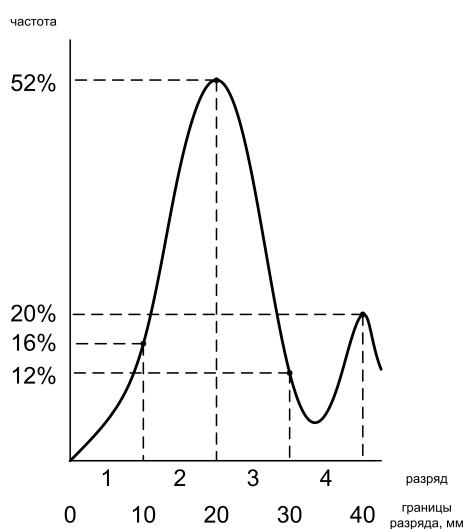
$$\bar{D} = \frac{457}{18 \cdot 50} = 0,508 \text{ мм} = 508 \text{ мкм},$$

где N — число крестиков на фотографии, M — масштаб, указанный на фотографии.

11. По формуле 3.2 рассчитывают удельную поверхность границ зерен:

$$\bar{S} = \frac{4 \cdot 18 \cdot 50}{457} = 7,877 \text{ мм}^{-1}.$$

12. Строят график частоты встречи разрядов:



13. Фотография структуры.

3.4. Контрольные вопросы

Для успешного выполнения лабораторной работы рекомендуется подготовить ответы к следующим вопросам:

Что такое кристаллизация? Как соотносятся энергия Гиббса и температура для разных состояний вещества? Что такое степень переохлаждения? Как можно изменять величину переохлаждения? Как выглядят кривые охлаждения металла при разных скоростях охлаждения? Как происходит процесс кристаллизации? Почему кристаллиты в металле имеют неправильную форму? Что такое зародыш? Как изменяется число центров кристаллизации для разной температуры? Как изменяется скорость роста зародышей для разной температуры? Когда происходит самопроизвольное и вынужденное образование зародышей? Что такое модифицирование? Что такое дендриты, как они устроены? Какие зоны можно выделить в металлическом слитке (нарисовать и назвать зоны)? Какие существуют типы структур материалов (изобразить структуру)? Какие существуют методы анализа структур? Какие методы анализа можно использовать для двухфазной структуры?

В качестве дополнительного материала рекомендуется подготовиться к развернутому ответу по следующим темам:

- Термодинамика фазовых переходов, особенности кристаллизации.
- Затвердевание слитков металлов и сплавов.
- Типы структур материалов.
- Методы количественного анализа структур.