

4. КРИСТАЛИЗАЦИЯ НА МЕТАЛИТЕ И СПЛАВИТЕ

Кристализацията е процес на образуване и нарастване на кристали от стопилки на чисти вещества или сплави, течни разтвори или от газова фаза. Преходът от течно в твърдо състояние се нарича първична кристализация. Особени случаи на кристализация са полиморфните превръщания при чистите метали и при сплавите, отделянето на вторични фази от преситени твърди разтвори и други случаи на прекристализиране в твърдо състояние. Това са т.нар. процеси от вторична кристализация. При тях изходната фаза е кристална. Друг особен случай на кристализация в твърдо състояние е преминаването от аморфно в кристално състояние.

В равновесни условия кристализацията протича при постоянна температура или в температурен интервал в зависимост от броя на степените на свобода. При чистите метали е възможен само първият случай ($k = 1, f = 2, c = 0$), а при сплавите – и двата случая. При изучаване на равновесните процеси на кристализация се приема, че тя започва и завършва при строго определени температури, зависещи единствено от състава на сплавта. В действителност кристализацията може да протече само в резултат на по-голямо или по-малко преохлаждане или пресищане.

Тук се разглеждат закономерностите на първичната кристализация, но те са принципно валидни и за вторичната.

4.1. Енергетични условия на кристализацията

Енергетичните условия за протичане на кристализацията се обясняват със стремежа на системата към по-малък енергиен запас. На фиг.4.1 са показани кривите на изменение на свободната енергия на течната и твърдата фаза, в зависимост от температурата. При теоретичната температура на кристализация в равновесни (идеализирани) условия, T_s (фиг.4.1) твърдата и течната фази имат равни свободни енергии. Няма енергетически стимул, нито за процеси на топене, нито за процеси на кристализиране.

За започване на кристализация е необходимо процесът да бъде термодинамично изгоден, т.е. да бъде съпроводен с намаляване на свободната енергия. Това е възможно само тогава, когато течността се преохлади до температура по-ниска от T_s , при която кристалите имат по-малка свободна енергия от стопилката.

Температурата при която започва кристализацията се нарича действителна (фактическа) температура на кристализация – T_g . Разликата $n = T_s - T_g$ се нарича степен на преохлаждане (фиг.4.1 и 4.2).

При условия близки до равновесните (много малка степен на преохлаждане) се получава времетемпературна крива 1 (фиг.4.2). Крива 2 изобразява реалния процес на кристализация. При голямо преохлаждане за някои метали (напр.антимон) скритата топлина на топене се отделя в първия момент на кристализацията толкова бурно, че по време на процеса температурата се повишава и може да се приближи до теоретичната температура – крива 3.

Степента на преохлаждане нараства, когато се увеличава скоростта на охлаждане. Освен от скоростта на охлаждане, степента на преохлаждане зависи и от вида и чистотата на метала. Колкото по-чист е течният метал, толкова склонността му към преохлаждане става по-голяма. Нормално преохлаждането не превишава 30° . По-големи преохлаждания са възможни при вторична кристализация. В този случай могат да се получат и преохлаждания, при които процесът не протича, тъй като температурата става толкова ниска, че не е възможно дифузионно нарастване на нова фаза.

Кристализацията включва два процеса – зародишообразуване или образуване на центри на кристализация и нарастване на кристалите. При самопроизволно възникване на кристални зародиши в стопилката кристализацията се нарича хомогенна.

Съгласно общата термодинамична теория за образуване на зародиши (центри на кристализация), изменението на свободната енергия на системата, обусловено от появяването в нея на зародиши от новата фаза, имащи сферична форма с радиус r , се определя от израза:

$$\Delta F = 4\pi r^2 G - \pi r^3 \Delta f$$

където: ΔF е изменението на свободната енергия на системата от появяването на зародиш с обем V и повърхност S ; G – повърхностна енергия, падаща се на единица площ; Δf – разлика в свободните енергии на единица обем, съответно от течната и твърдата фази; πr^3 – обем на зародиша; $4\pi r^2$ – повърхност на зародиша.

За да бъде самопроизволен процесът на кристализация трябва нарастването на зародиша да води до понижаване на свободната енергия на системата. В началото (при по-малки размери на зародиша), поради по-големия относителен дял на повърхностната енергия, процесът е термодинамически неизгоден (фиг.4.3). След достигане на критичен размер ($r_{кр.}$) на зародиша по-нататъшното му нарастване осигурява понижаване на свободната енергия, понеже относителният дял на втория член, зависещ от r^3 , е по-голям.

Образуването на зародиша и нарастването му до стойност $r_{кр.}$ е несамопроизволен процес. Възможен е само в тези обеми на стопилката, където в момента има положителна флукутация на енергията, равна или по-голяма от ΔF

кр.

– работата за създаване на зародиши с критичен размер (фиг.4.3).

Критичният размер на зародиша $r_{кр.} = (r \text{ при } \Delta F = 0)$ се променя и зависи основно от Δf , тъй като G практически не зависи от температурата. От своя страна Δf за даден метал зависи само от степента на преохлаждане. Затова при увеличаване на скоростта на охлаждане (n расте, Δf расте) $r_{кр.}$ намалява, следователно, нараства възможността за образуване на по-голям брой центрове в единица обем – по-голям брой от случайно образувалите се, в резултат от енергетични флукутации, групировки от подредени атоми ще се оказват д размер, надвишаващ $r_{кр.}$

кр.

Тези зародиши на кристална фаза се наричат устойчиви центрове на кристализация.

Съществена роля при кристализацията имат т.н. готови центрове: стени на формата, в която е отлят металът; дребни кристални частици, неразтворени в течността и т.н. Наличието на такива центрове улесняват процеса. В този случай наричаме кристализацията хетерогенна.

4.2. Фактори влияещи върху скоростта на кристализация

и върху размерите на зърната

При равни други условия скоростта на кристализационния процес и строежът на метала след затвърдяване зависят от броя на центрите на кристализация, възникващи за единица време в единица обем, скорост на центрообразуване – V_c и от скоростта на нарастване на кристалите. Колкото по-големи са стойностите на тези фактори, толкова по-бързо протича кристализацията.

Влиянието на степента на преохлаждане върху скоростта на образуване на кристализационни зародиши (V_c) и върху скоростта на нарастването им (V_p) е представено на фиг.4.4.

При първичната кристализация се реализират най-често само възходящите клонове на тези криви. Обикновено металът се втвърдява още преди да достигне тези степени на преохлаждане, при които дифузионните процеси са силно затруднени и предизвикват намаляване на броя на зародишите и скоростта на нарастване на кристалите. Низходящите клонове на кривите са възможни при кристализация на неметални вещества (например, стъкло), при вторична кристализация на метали и сплави, при т.нар. “закаляване” на метални стопилки (обикновено многокомпонентни).

Колкото повече са центрите на кристализация в единица обем, толкова по-дребни са получените кристали (фиг.4.4).

При увеличаване степента на преохлаждане от n_1 до n_3 , скоростта на образуване на зародиши (V_c) расте по-бързо от скоростта на нарастване на зърната (V_p), а това води до получаване на по-дисперсна структура.

Големината на зърната и скоростта на кристализация зависят не само от степента на преохлаждане, но и от вида на метала, от температурата на нагряване на течния метал, от присъствието на примеси и т.н.

Разбъркването на застиващия метал, леенето под налягане или стръскването и вибрирането на отливките, ускоряват кристализационния процес и способстват за получаването на дребнозърната структура.

Силното прегряване на метала спрямо неговата температура на топене води до образуване на едрозърната структура, понеже примесите (готовите центри) се разтварят и фактически дезактивират.

Използването на различни примеси, с цел получаване на дребни зърна, се нарича модифициране. Въведените вещества в метала се наричат модификатори. Те променят незначително химичния състав на отливките, но чрез издребняване на зърната подобряват механичните свойства.

4.3. Относно формата на кристалите

Кристалите образуващи се при втвърдяването на метала могат да имат различна форма, в зависимост от скоростта на охлаждане, посоката на отвеждане на топлината, характерът и количеството на примесите и т.н.

Енергетически е изгодно да се образуват кристали със сферична форма, тъй като това би осигурило минимум повърхностна (свободна) енергия, но механизмът на кристализирането не води до получаване на такива кристали, тъй като при растежа им голямо влияние оказват и редица други фактори. развитието на зародиша става преимуществено в направление на плоскостите, в които междуатомните разстояния са минимални; освен това, съществено влияние оказват и образуващите се при кристализацията винтови дислокации, стълкновението на едновременно нарастващи кристали. Най-често формата на кристалите, получена при първична кристализация, е сложна. Получават се разклонени, дървовидни кристали, наречени дендрити. Окончателно кристализираният метал е изграден от неправилно оформени зърна или кристалити.

4.4. Относно строежа на металните отливки

При отливане на метала в студена форма кристализацията му започва от повърхността ѝ, в контактиращия с формата тънък слой от силно преохладена стопилка. Благодарение на голямата скорост на охлаждане и ролята на стените на съда в повърхностните слоеве на отливката се образува малка по дебелина зона на дребни, равноосни кристали (фиг.4.5-1).

След първата зона се появява зоната на удължените дендрити, т.нар. транскристална зона – 2. Нарастването на тези кристали, наречени стълбовидни, се извършва в направление обратно на отвеждането на топлината. Тази зона, при създаване на благоприятни условия на кристализация (силно прегряване на метала, бързо охлаждане и др.), може да заеме почти целия обем на отливката.

При ниска температура на течния метал и бавно охлаждане (например, в централните участъци на големи отливки) се създават условия за възникване на кристални зародиши, изграждащи впоследствие трета структурна зона – 3. Тя се състои от равноосни, различно ориентирани дендрити. Размерите на тези кристали зависят от степента на прегряване на стопилката, скоростта на охлаждане, химичния състав, примесите и др.

Наличието на модификатори не само намалява размера на кристалите (зърната), но и изменя съотношението между зоните на стълбовидните и равноосните кристали на отливката.

В течно състояние металът притежава по-голям относителен обем спрямо твърдото и затова в тази част на отливката, която се втвърдява най-последна, се образува празнина (всмукнатина) – 4. Тя обикновено е заобиколена с най-замърсената с примеси част на метала, в която след кристализирането се образуват микро- и макропори и шупли.

4.5. Особености на кристализацията при сплавите

При неравновесна кристализация на сплави преохлаждането влияе върху скоростта на кристализация и размера на зърната, както при чисто вещество, но освен това то може да предизвика отклонение от равновесната концентрация на фазите. Известно е, че във всички случаи на моновариантно двуфазно равновесие ($L+A$, $L+\square$, $L+A_nB_m$ и т.н.) двете фази имат различна концентрация. Като правило концентрацията и на двете фази се променя при изменение на температурата. Ако се ускори охлаждането, това ще се отразява не само на размера на зърната, но и на техния състав:

1. При много голяма скорост на охлаждане и следователно – големи степени на преохлаждане, стопилката може да кристализира моментално, без да се получи по време на кристализацията разлика в концентрациите на фазите, тъй като необходимите за това дифузионни процеси не успяват да протекат.

2. При не много големи, най-често срещани, скорости на охлаждане дифузията успява да доведе до различия в концентрацията на фазите по време на кристализацията, но не може да осигури пълно изравняване на състава на сплавта, кристализирала при различни температури. В този случай се получават:

а/ вътрешно кристална (дендритна) ликвация, изразяваща се в това, че съставът на кристала по сечението му е различен;

б/ междукристална ликвация, изразяваща се в това, че средният състав на съседни зърна е различен, напр. на дендритите и междудендритното пространство;

в/ блокова (зонална) ликвация, представляваща различие между средния химичен състав на зоните на отливката.

Блоковата линия бива нормална (когато по-външните зони на отливката са по-богати на по-трудно топимия компонент) и обратна – (когато във външните зони на отливката концентрацията на понижаващия температурата на кристализация елемент е по-голяма).

3. При кристализация на под- или надевтектичните сплави могат да се създадат преохладения, при които евтектичната кристализация започва преди да се е отделило равновесното количество свободна фаза. Стопилката кристализира евтектично независимо от това, че съставът ѝ в този момент не е евтектичен. Получават се структури с неравновесен състав, наречени квазиевтектики.

4. Сплави от системи с ограничена разтворимост на компонентите в твърдо състояние, които кристализират изцяло в температурен интервал (например $L \rightarrow \alpha$), ако съставът им е близък до началото на евтектичната или перитектичната линия, при неравновесни условия кристализацията може да завърши по нонвариантен механизъм. При преохлаждане на останалата в сплавта стопилка до температурата на нонвариантната линия наличните фази ще се окажат със състав, отговарящ на трифазното равновесие и ще протече евтектична или перитектична кристализация. Окончателната структура на тези сплави ще бъде двуфазна вместо еднофазна.

5. При перитектична кристализация е възможно образуване на т.нар. обвивки. В процеса на взаимодействие на стопилката и първичните кристали новите центри на кристализация се образуват на границите между взаимодействащите си течна и твърда фаза. Бурното протичане на процеса може да доведе до голям брой центри и до обвиване на първичните кристали от кристалите на новата фаза. Получава се механично разделяне на двете изходни фази. Стопилката продължава да кристализира, но без участието на първичните кристали. Фактически се променят и степените на свобода. Новите кристали се получават с неравновесен състав. Част от първичните кристали се запазват до ниски температури и съществуват в сплавта като нестабилна фаза.

6. Особено случай на формиране на структурата на сплавите е т.нар. теглова ликвация (ликвация по относително тегло). Получава се тогава, когато относителните тегла на стопилката и на първите отделящи се кристали се отличават значително. Това предизвиква потъване или изплуване на тези кристали. В резултат структурата и съставът на сплавта в по-долните и в по-горните участъци на отливките се различават. Тегловата ликвация може да се избегне частично чрез интензивно разбъркване или напълно, ако кристализирането става в условията на безтегловност.

В специализираната литература понякога вместо "ликвация" се използва терминът "сегрегация".

Задачи за самостоятелна работа на студентите:

1. Да наблюдават и нарисуват макроструктурата на алуминиева отливка в надлъжен разрез, като разграничават трите зони.
2. Да наблюдават лома на проби от антимон или друг метал, отляти при различни условия на охлаждане, и да изследват характера на структурата в различните случаи.
3. Да наблюдават теглова ликвация в отливка от надевтектична оловно-антимонова сплав и чрез количествен металографски анализ да изследват разпределението на структурните съставки и на компонентите по височина на отливката.
4. Да наблюдават "обвивки" в микроструктурата на лята Sn-Cu сплав (25% Cu) и обяснят образуването им с помощта на диаграмата Cu-Sn.