

Практическая работа №1 КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Цель работы: изучить процесс кристаллизации металлов и сплавов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Переход металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое) называется кристаллизацией. Кристаллизация протекает в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей энергией Гиббса (свободной энергией) G , т.е. когда энергия Гиббса кристалла меньше, чем энергия Гиббса жидкой фазы. Если превращение происходит с небольшим изменением объема, то

$$G = E - TS, \quad (1)$$

где E - полная энергия (внутренняя энергия фазы); T - абсолютная температура; S - энтропия.

Изменение энергии Гиббса металла в жидком и твердом состоянии в зависимости от температуры показано на рисунке 1. При температуре выше температуры превращения (T_n) более устойчив жидкий металл, имеющий меньший запас свободной энергии, а ниже T_n – устойчив твердый металл. При температуре T_n значения энергий Гиббса металла в жидком и твердом состояниях равны. Температура T_n 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, а начинается, тогда, когда возникает разность энергий Гиббса (ΔG), образуемая вследствие меньшей энергии Гиббса твердого металла по сравнению с жидким.

Следовательно, процесс кристаллизации может протекать только при переохлаждении металла ниже равновесной температуры T_n . Разность между температурами T_n и T_k , при которых может протекать процесс кристаллизации носит название степени переохлаждения:

$$\Delta T = T_n - T_k. \quad (2)$$

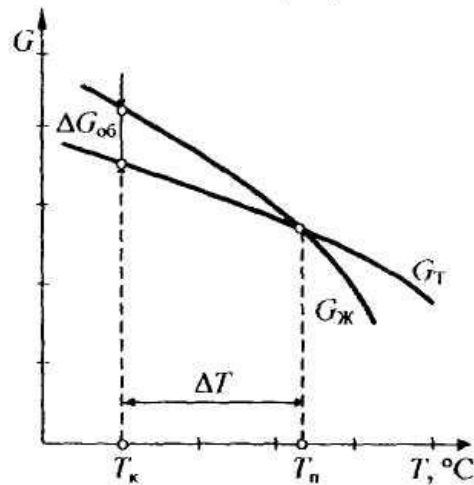


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса металла в жидком ($G_{ж}$) и твердом ($G_{т}$) состояниях в зависимости от температуры (T_k – температура, при которой происходит кристаллизация)

Переход сплава из жидкого состояния в твердое, как и при кристаллизации чистых металлов, протекает только при наличии некоторого переохлаждения, когда энергия Гиббса жидкой фазы оказывается выше энергии Гиббса твердой фазы.

Процесс затвердевания протекает в результате образования центров кристаллизации (зародышей) и последующего их роста в виде дендритных или длинногранных кристаллитов.

Любые твердые фазы, образующиеся в жидком сплаве, отличаются по составу от исходного жидкого раствора, поэтому для образования устойчивого зародыша необходимы не только гетерогенные флуктуации, но и флуктуации концентрации. *Флуктуациями концентрации называют временно возникшие отклонения химического состава сплава в отдельных малых объемах жидкого раствора от среднего его состава.*

Такие флуктуации возникают вследствие диффузионного превращения атомов вещества в результате тепловых движений в жидком растворе.

Русский ученый Д.К. Чернов, изучая структуру литой стали, указал, что процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов. Первый процесс заключается в зарождении мельчайших частиц кристаллов, которые Чернов назвал *зачатками*, а теперь их называют зародышами, или центрами кристаллизации. Второй процесс состоит в росте кристаллов из этих центров.

Рассмотрение схем кристаллизации позволяет объяснить два момента: 1) по мере развития процесса кристаллизации в нем участвует все большее и большее число кристаллов. Поэтому процесс вначале ускоряется, пока в какой-то момент взаимное столкновение растущих кристаллов не начинает заметно препятствовать их росту;

2) к процессу кристаллизации, пока кристалл окружен жидкостью, он часто имеет правильную форму, но при столкновении и срастании кристаллов их правильная форма нарушается, внешняя форма кристалла оказывается зависимой от условий соприкосновения растущих кристаллов.

Зародыш новой фазы может возникнуть только в тех микрообъемах исходной фазы, состав которых в результате флуктуации концентрации и расположения атомов соответствует составу и строению новой кристаллизующей фазы. Если при этом концентрационные флуктуации соответствуют микрообъемам имеющим размер меньше критического, возникает устойчивый зародыш, способный к росту.

Самопроизвольное образование зародышей на основе фазовых и энергетических флуктуаций может проходить только в высокочистом жидком металле при больших степенях переохлаждения.

Чаще источником образования зародышей являются всевозможные твердые частицы, которые всегда присутствуют в расплаве. Если частицы примеси имеют одинаковую кристаллическую решетку с решеткой затвердевающего металла, и параметры сопрягающихся решеток примесей и кристаллизующегося вещества примерно одинаковы, то они играют роль готовых центров кристаллизации.

Структурное сходство между поверхностями сопряжения зародыша частицы посторонней примеси приводит к уменьшению размера критического зародыша, *работы* его образования, и затвердевание жидкости начинается при меньшем переохлаждении, чем при самопроизвольном зарождении.

Чем больше примесей, тем больше центров кристаллизации, тем мельче получается зерно. Такое образование зародышей называют *гетерогенным*.

Модифицирование – использование специально вводимых в жидкий металл примесей для получения мелкого зерна по описанному выше механизму. Эти примеси, практически не изменяя химического состава сплава, вызывают при кристаллизации измельчение зерна и в итоге улучшение механических свойств.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах "время –температура" (рис.2).

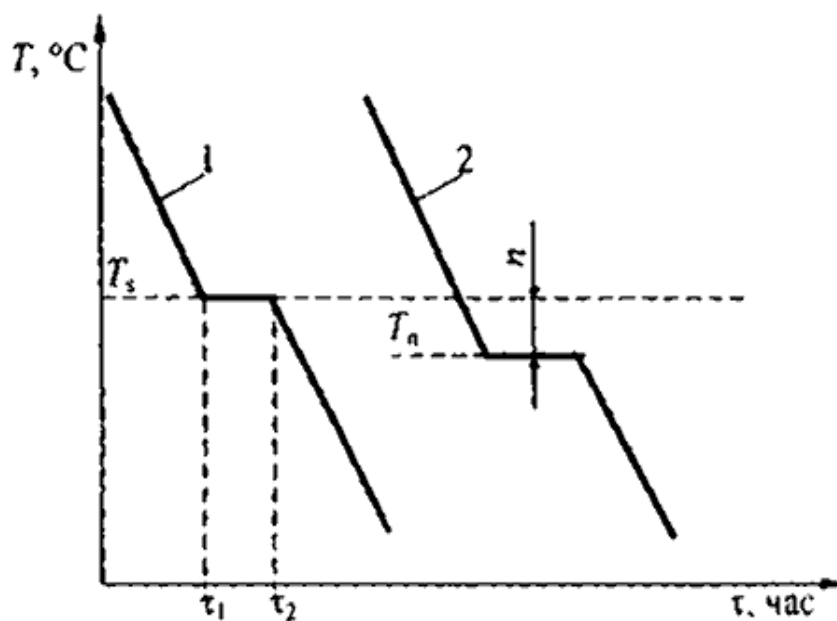


Рис. 2 - Схема кристаллизации металла (кривые охлаждения при кристаллизации)

Охлаждение металла в жидком состоянии сопровождается плавным понижением температуры и может быть названо простым охлаждением, так как при этом нет качественного изменения состояния.

При достижении теоретической температуры кристаллизации (T_s) на кривой появляется горизонтальная площадка, так как отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации *скрытой теплотой кристаллизации*. Теоретически процесс кристаллизации изображается кривой 1. При T_s начинается процесс кристаллизации, который продолжается определенное время от τ_1 до τ_2 . Кривая 2 показывает реальный процесс кристаллизации. Жидкость непрерывно охлаждается до температуры переохлаждения T_n , лежащей ниже теоретической температуры кристаллизации. При охлаждении ниже T_s создаются энергетические условия, необходимые для протекания процесса кристаллизации.

В реальных условиях при кристаллизации слитка могут получиться кристаллы самых разнообразных форм и размеров. Это зависит от условий охлаждения слитка, а также от того, с какой температурой металл попадает в изложницу и какова была температура перегрева сплава, от скорости отвода тепла и т.д. Чаще всего при кристаллизации металлов и солей образуется дендритная структура (Дендрит - древовидный кристалл). В реальных металлических слитках дендриты имеют правильную форму. Кристаллы неправильной формы называются зернами или *кристаллитами*.

Обычно слиток состоит из трех зон, каждая из которых характеризуется особым расположением зерен (рис. 3), образовавшихся при различных условиях охлаждения.

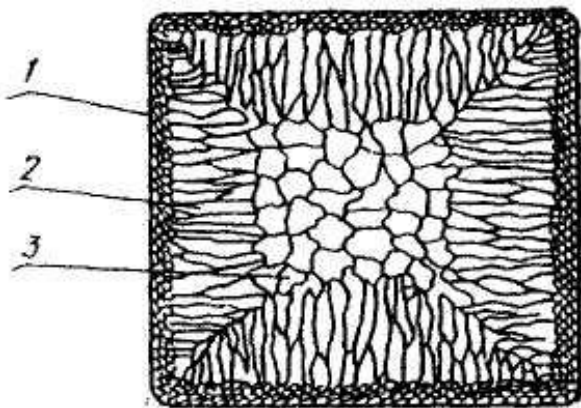


Рис. 3 - Схема строения стального слитка

Первая зона (1) – наружная мелкозернистая корка, состоящая из дезориентированных мелких кристаллов - дендритов.

Вторая зона (2) – зона столбчатых кристаллов. Их форма определяется направлением отвода тепла.

Третья зона (3) – зона равноосных кристаллов. Центрами кристаллизации являются мельчайшие включения, не растворившиеся в жидком металле.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Процесс образования кристаллов в настоящей работе изучается на примере кристаллизации солей из водных растворов (NaCl , NH_4Cl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), с помощью биологического микроскопа.

После нанесения капли раствора на предметное стекло начинается процесс испарения воды, приводящий к выпадению кристаллов. На примере кристаллизации NaCl можно проследить процесс образования и роста кристаллов правильной формы, а также влияние примесей на форму и число центров кристаллизации.

Кристаллизация раствора NH_4Cl позволяет наблюдать процесс роста дендритных кристаллов. (*Обратить* внимание на динамику их роста). Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ служит моделью, позволяющей проследить рост столбчатых кристаллов.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Нанести с помощью пипетки каплю раствора на предметное стекло.
2. Поместив стекло с каплей под объектив микроскопа, получить резкое изображение края капли (капли растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ необходимо предварительно подогреть до выпаривания воды).
3. Наблюдать за ростом кристаллов. Зарисовать в отчете кристаллы *и* нескольких последовательных стадиях роста.
4. Выполнить вышеуказанные задания для каждого раствора

Защита практической работы возможна на ЭВМ с использованием контрольной программы «Кристаллизация металлов и сплавов», работающей в диалоговом режиме.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. При каких условиях протекает кристаллизация?
2. Что называют степенью переохлаждения?
3. Что такое флуктуации концентрации?
4. Что такое центры кристаллизации?
5. Как строят кривые охлаждения? В каких координатах?
6. Что такое модифицирование?
7. Из каких зон состоит кристаллизующийся слиток?
8. Что такое скрытая теплота кристаллизации?
9. Что называют дендритом?
10. Что происходит с энергией Гиббса при кристаллизации?