

Тема II.09 Кристаллизация сплавов

Лекция II.09.13

которые являются медленными.

А. Равновесная кристаллизация

Существуют по крайней мере три типа кристаллизации сплавов (из которых мы впоследствии рассмотрим только первых два):

1) Кристаллизация сплавов с диаграммой состояния типа "сигара" (компоненты образуют твердый раствор как в жидком так и в твердом состоянии), Рис.1а,б.

2) Кристаллизация эвтектическая, Рис.2а. В этом случае в процессе фазового перехода одна фаза (расплав) переходит в две различные твердые фазы. Особенность такой кристаллизации обусловлены тем, что компоненты полностью растворимы в жидком состоянии, однако (почти) полностью не растворимы в твердом состоянии.

3) Кристаллизация перитектическая, Рис.2б. В этом случае в процессе фазового перехода (при охлаждении) две фазы (как правило смесь жидкой и твердой фаз) переходят в одну твердую фазу (отличную от имевшейся выше точки перитектики).

1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ С ПОЛНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

Для таких диаграмм характерно, что добавление примеси понижает температуру плавления (более легкоплавкая примесь).

Рассмотрим особенности кристаллизации и структуру сплава.

Процесс равновесной кристаллизации затруднен тем обстоятельством, что составы жидкой и твердой фаз различны, поэтому для перехода в равновесное состояние, соответствующее некоторой температуре в двухфазной области, необходимо значительное перераспределение компонентов сплава (примеси) между различными пространственными областями (областями занимаемыми жидкой и твердой фазами). Такое перераспределение требует протекание диффузионных процессов,

Давайте будем понижать температуру расплава. При температуре $T = T_m^{(eq)} = T_m$ (начало двухфазной области – линия ликвидуса) жидкий раствор (расплав) становится пересыщенным. И из него должна начаться кристаллизация (равновесная).

Состав твердой фазы должен соответствовать точке "а", а жидкой фазы – точке "б" (точкам касания прямой кривых концентрационной зависимости свободной энергии твердой и жидкой фаз при данной температуре) на Рис.3. Состав фаз соответствует концентрациям $c_B^{(s)}$ и $c_B^{(l)}$.

По мере затвердевания равновесный состав фаз изменяется по линиям ликвидуса и солидуса, соответственно для жидкой и твердой фаз.

Отратим внимание на то, что состав твердой фазы изменяется по мере понижения температуры. Это явление называется **ликвацией**.

Ликвация бывает:

1. Внутрикристаллитная
2. Внутризеренная
3. Дендритная
4. Ликвация по слитку (от зерна к зерну, от края к центру слитка) (привести рисунок)

При кристаллизации сплава **состав зародыша** даже при равновесной кристаллизации **отличается от состава жидкости**.

Таким образом, при кристаллизации из пересыщенного раствора-расплава процесс возникновения равновесного зародыша в большой степени определяется необходимостью перераспределения атомов (компонентов) в объеме.

Зародыш образуется при наличии двух флуктуаций (в одно и то же время в одном и том же месте), а именно **флуктуации структуры и флуктуации состава (концентрационной флуктуации)**.

Для сплавов, соответствующих

концентрациям в заштрихованной области, кристаллизация должна сопровождаться перераспределением примеси путем диффузии компонентов между жидкой и твердой фазами.

Критический размер зародыша определяется следующим выражением:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} = \frac{2\sigma v}{[(1 - c_B)\Delta\mu_A + c_B\Delta\mu_B]},$$

где v – объем на один атом, c_B – концентрация в твердой фазе.

(Привести рисунок с образованием зародыша и показать необходимость диффузии при образовании и для роста).

Вообще говоря, химпотенциалы как растворителя, так и примеси зависят от концентрации раствора и от температуры. Поэтому изменение химпотенциалов $\Delta\mu_A$ и $\Delta\mu_B$ зависят от концентрации исходного расплава c_0 :

$$\Delta\mu_A = \mu_A^{(l)}[c_B^{(l)}] - \mu_A^{(s)}[c_B],$$

$$\Delta\mu_B = \mu_B^{(l)}[c_B^{(l)}] - \mu_B^{(s)}[c_B].$$

Например, если концентрация компонента В мала, то можно представить химпотенциалы растворителя и растворенного вещества как

$$\mu_A[c] = \mu_{A,0} - cT,$$

$$\mu_B[c] = T \ln c + \psi(P, T),$$

где $\mu_{A,0}$ – химпотенциал растворителя в отсутствие растворенного вещества; функция ψ – не зависит от концентрации.

Таким образом получим:

$$\Delta\mu_A = \Delta\mu_{A,0} - T\Delta c_B,$$

$$\Delta\mu_B = \Delta\psi + T \ln \left(1 + \frac{\Delta c_B}{c_B} \right),$$

где $\Delta c_B = c_B^{(l)} - c_B > 0$ – разность концентраций в твердой и жидкой фазах; $\Delta\psi = \psi^{(l)} - \psi^{(s)}$.

Далее, используя все ту же малость концентрации, выразим критический радиус

зародыша сплава r^* через критический радиус зародыша r_A^* чистого вещества "А" (который соответствует рассматриваемой температуре (т.е., соответствующему переохлаждению). Подставляя $\Delta\mu$ и разлагая в ряд Тейлора по малой концентрации, получим:

$$r^* = \frac{2\sigma v}{[(1 - c_B)(\Delta\mu_{A,0} - T\Delta c_B) + c_B(\Delta\psi + T \ln[1 + \Delta c_B/c_B])]}.$$

Пренебрегая квадратичными по c_B членами, получим

$$r^* = \frac{2\sigma v}{[\Delta\mu_{A,0} - T\Delta c_B - c_B\Delta\mu_{A,0} + c_B\Delta\psi]}.$$

И окончательно имеем:

$$r^* = r_A^* \left(1 + T \frac{\Delta c_B}{\Delta\mu_{A,0}} + c_B \left[1 - \frac{\Delta\psi}{\Delta\mu_{A,0}} \right] \right),$$

где

$$r_A^* = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu_{A,0}}.$$

Далее используем:

$$\Delta\mu_{A,0} = q \frac{\Delta T}{T_{m,A}},$$

где $T_{m,A}$ – температура плавления чистого вещества "А"; q – теплота плавления; $\Delta T = T_{m,A} - T$ – переохлаждение.

Окончательно получим:

$$r^* \approx r_A^* \left(1 + \Delta c_B \frac{T_{m,A}^2}{q\Delta T} \right).$$

Мы пренебрегли вкладом от изменения химпотенциала примеси $\Delta\psi$.

Видно, что размер критического зародыша может быть как больше, так и меньше размера зародыша чистого растворителя. Все зависит от типа диаграммы (т.е., от того понижает или повышает температуру плавления добавление примеси). Это влияет на знак $\Delta c_B = c_B^{(l)} - c_B^{(s)}$.

а) если $c_B^{(l)} > c_B^{(s)}$, то размер критического зародыша возрастает. Формально это можно интерпретировать следующим образом:

Добавление примеси

ведет к уменьшению температуры плавления и тем самым уменьшает степень переохлаждения системы. Что в свою очередь ведет к увеличению размера критического зародыша.

а) если $c_B^{(l)} < c_B^{(s)}$, то размер критического зародыша уменьшается.

Добавление примеси ведет к увеличению температуры плавления и тем самым увеличивает фактическую степень переохлаждения системы. Это в свою очередь ведет к уменьшению размера критического зародыша.

Вообще говоря, коэффициент поверхностного натяжения σ также зависит от концентрации примеси. При малых концентрациях добавка линейна по концентрации, однако может быть как отрицательной так и положительной. Вещества, которые скапливаются у поверхности – поверхностно активные вещества – (концентрация которых у поверхности выше чем в объеме) приводят к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения и, тем самым, способствуют кристаллизации. Вещества же которые больше уходят в объем и, поэтому, концентрация которых у поверхности понижена, наоборот, увеличивают коэффициент поверхностного натяжения.

Можно записать

$$\sigma(c) = \sigma_0 - T \frac{n_s}{S}, \quad n_s = n - n_0,$$

где n_0 – концентрация в глубине объема; n – полная концентрация; n_s – характеризует увеличение/понижение концентрации растворенного вещества вблизи поверхности.

в. Кристаллизация из состояния метастабильности

На рисунке т."О" соответствует состоянию (концентрации) при данной температуре, когда энергии Гиббса твердой и жидкой фаз

сравниваются

$$\mu_s(c_0, T) = \mu_l(c_0, T).$$

Такое равенство означает, что возможен переход из жидкой в твердую фазы (т.е., кристаллизация) без изменения состава – бездиффузионная кристаллизация. Как мы уже упоминали в одной из лекций, это не есть переход в равновесное (для данной температуры и состава) состояние, а является промежуточным – метастабильным. Такой переход более вероятен, поскольку не требует флуктуаций состава (концентрационных флуктуаций). Достаточной является уже структурная перестройка.

Такие точки при различных температурах мы обозначим посредством штриховой линии на фазовой диаграмме. Эта линия является линией предельной метастабильности, или **линией метастабильного ликвидуса**. Ниже этой линии жидкое состояние является абсолютно нестабильным. Сплав с составом $c_1(I)$ попадает ниже, а сплав с составом $c_2(II)$ – выше линии метастабильного ликвидуса. Поэтому сплав I может кристаллизоваться без изменения состава, а сплав II – нет.

с. Особенности (трудности) кристаллизации сплавов

1) Если переохлаждение ΔT мало, то:

- а) могут не образовываться зародыши
- б) для роста образовавшихся зародышей необходима диффузия компонентов, которая протекает медленно.

2) При достаточно большом переохлаждении ΔT образование и рост зародышей может происходить и без перераспределения компонентов, а именно: Вещество кристаллизуется в метастабильное твердое состояние (с той же концентрацией) ниже линии метастабильного ликвидуса

Пример:

- а) Сплав I – может затвердеть и без перераспределения примесей. Для этого необходимо большое переохлаждение ΔT (при этом диффузия сильно замедляется).

Чтобы подавить кристаллизацию с перераспределением примеси, большое переохлаждением достигается путем быстрого охлаждения.

б) Сплав II – кристаллизуется только после перераспределения компонентов и обогащения зародыша компонентом А (обеднение компонентом В).

II. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Зачастую растворимость примеси в твердом и жидком состояниях различна, что приводит к неоднородному распределению примеси по кристаллу.

Введем коэффициент распределения

$$k = \frac{c_s}{c_l},$$

который является отношением концентрации примеси в твердой и жидкой фазах, находящихся в равновесии друг с другом.

Если линии солидуса и ликвидуса являются прямыми линиями (что всегда справедливо по крайней мере в малой окрестности их пересечения в точке, соответствующей чистому веществу), то коэффициент распределения постоянен – не зависит от температуры, Рис.4.

Если примесь понижает температуру плавления сплава, то коэффициент распределения примеси $k < 1$. Если же примесь повышает температуру плавления, – то $k > 1$.

А. $k \leq 1$:

Рассмотрим подробнее случай $k < 1$, Рис.4а – примесь менее растворима в твердой фазе, чем в расплаве. Поэтому в процессе кристаллизации примесь оттесняется от поверхности раздела в расплав. При достаточно большой скорости роста кристаллической фазы полного выравнивания концентрации примеси

по расплаву не происходит и примесь скапливается перед фронтом кристаллизации (вблизи него), Рис.5.

В свою очередь локальное обогащение жидкости примесью вызывает дополнительное локальное понижение температуры начала кристаллизации. Таким образом, фактическая температура кристаллизации оказывается ниже той, которая соответствует началу кристаллизации сплава данного состава исходя из фазовой диаграммы.

Температура начала кристаллизации вблизи фронта кристаллизации распределена таким образом, как показано на Рис.5в.

Если происходит только частичное перемешивание, то коэффициент распределения k не достигает равновесного значения k_0 , определяемого исходя из фазовой диаграммы. В этом случае его можно вычислить по следующей формуле

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{\delta v_p \rho_s}{D \rho_l}}},$$

где v_p – скорость роста; D – коэффициент диффузии примеси в расплаве; δ – характерный размер области жидкости обогащенной примесью; ρ_s/ρ_l – плотности твердой (s) и жидкой (l) фаз.

Области слитка, где кристаллизация прошла раньше будут обеднены примесью, а участки отвердевшие в последнюю очередь будут обогащены примесью.

Форма поверхности раздела растущего кристалла и жидкой фазы зависит как от распределения температуры так и от распределения примеси вблизи фронта кристаллизации. Явление **концентрационного переохлаждения** является важным фактором, приводящим к большему (по сравнению с кристаллизацией чистых веществ) разнообразию структур, возникающих при затвердевании сплава.

Суть явления ”концентрационного переохлаждения” состоит в том,

что при недостаточной скорости диффузии расплав вблизи кристалла обедняется одной из компонент. Это приводит к понижению температуры начала кристаллизации (температуры ликвидуса), что в свою очередь, ускоряет кристаллизацию оставшегося расплава.

Фронт кристаллизации будет плоским, только при достаточно большом градиенте температуры. Уменьшение градиента температуры приводит к увеличению зоны концентрационного переохлаждения. Поэтому возникает ячеистая и, затем, дендритная структуры.

В зависимости от градиента температуры и степени концентрационного переохлаждения можно выделить пять характерных структур (морфологий) поверхности раздела (фронта кристаллизации) при кристаллизации сплавов с диаграммой состояния типа "сигара", Рис.6:

- а) плоский
- б) ячеистый
- в) дендритная ячейка
- г) свободно растущие дендриты
- д) образование кристаллов перед фронтом затвердевания