

Лекция II.10-11.14

I. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИК

При кристаллизации эвтектик происходит одновременное образование двух и более твердых фаз из расплава.

Особенности структуры и свойств эвтектик обуславливают их широкое применение.

Свойства эвтектик:

1. Низкая температура плавления (ниже чем у чистых металлов)
2. Технологичность при литейных операциях – гладкая поверхность раздела между жидкой и твердой фазами, отсутствие образования дендритов
3. Кристаллизация происходит при фиксированной температуре (как у чистых веществ) – поэтому отсутствуют такие дефекты как сегрегация (неравномерное распределение элементов по слитку) и поры усадки
4. Возможность формирования композитов (прочных включений и вязкой матрицы)

Наиболее часто используются такие эвтектики как:

- чугуны
- сплавы Al-Si
- износостойчивые наплавочные сплавы
- припой

A. Классификация эвтектик

1-й класс: Обе твердые фазы нефасетированные (регулярные эвтектики). Этот класс включает:

- пластинчатые эвтектики, Рис.1. Эвтектическая колония начинает расти с более тугоплавкого компонента.
- столбчатые эвтектики, Рис.2. Такие эвтектики образуются при незначительном переохлаждении расплава.

Возможные дефекты:

- нарушение в равномерном распределении двух фаз
 - (кристаллографическая) огранка фаз
 - образование петель, ветвей
- 2-й класс: Одна фаза фасетированная, а другая фаза нефасетированная. Такие нерегулярные эвтектики возникают при существенном переохлаждении расплава (по сравнению с температурой плавления эвтектики). Характеризуются:
- большими расстояниями между составляющими фазами и большим разбросом этих расстояний
 - рост может происходить с ограниченным ветвлением.
- 3-й класс: Обе фазы фасетированны. мало изученный класс эвтектик.

B. Механизм эвтектической кристаллизации. Основные стадии кристаллизации

Механизм эвтектической кристаллизации экспериментально изучался в классических работах академика А.А. Бочвара (1936г.).

Основные черты эвтектической кристаллизации:

1. Рост начинается с появления первого кристалла движущей фазы кристаллизации (это более тугоплавкая фаза).
2. Скорость зарождения и роста первичного кристалла каждого компонента в сплаве уменьшается с увеличением содержания второго компонента (поскольку затрудняется доступ атомов необходимого сорта к кристаллиту).
3. В переохлажденной жидкости первоначально зарождаются и растут самопроизвольно и отдельно кристаллы каждой из фаз.
4. Слой жидкости, окружающий кристалл одного компонента, обогащен атомами другого компонента, Рис.3.
5. При сближении растущих первичных кристаллов скорость роста одного из них резко увеличивается (за счет обогащенной жидкости около кристалла другого

компонента) и кристаллы прорастают через жидкость в виде игл.

6. После этого и начинается собственно эвтектическая кристаллизация, которая происходит со скоростью больше, чем скорость роста отдельных кристаллов фаз

7. На границе раздела расплав-твердое тело происходит преимущественное выделение одной твердой фазы, при этом жидкость обедняется соответствующим компонентом, что способствует кристаллизации другого компонента. Можно сказать, что одна фаза ведет кристаллизацию, создавая скелет, а другая фаза дополняет.

Рентгенографические исследования показывают, что из двух (твердых) фаз, входящих в эвтектику (эвтектическая колония), по крайней мере одна является монокристалльной.

Примеры ведущих (лимитирующих) фаз при эвтектической кристаллизации:

– фаза с большей долей ковалентных связей и с более сложной кристаллической структурой (ведущая → ведомая $Fe_3C \rightarrow Fe$, $CuAl_2 \rightarrow Al$, $C \rightarrow Fe$, $Si \rightarrow Al$).

– в системе $Cu - Ag$ медь имеет большой коэффициент поверхностного натяжения на границе с жидкостью, 17.7 Дж/м^2 (у серебра только 12.6 Дж/м^2). Поэтому более выгодным является образование кристаллов серебра на кристаллах меди (а не наоборот). Поэтому в этой системе ведущей компонентой является медь.

с. Морфология роста эвтектической структуры

В условиях направленной кристаллизации получают ориентированные по отношению к градиенту температуры и регулярно расположенные пластины или стержни, растущие из расплава перпендикулярно фронту кристаллизации. При этом наблюдаются такие особенности:

1) Если коэффициент поверхностного натяжения между фазами изотропен (не зависит от направления – кристаллографических индексов выходящей

плоскости), то при

– объемной доле второй фазы меньше чем 0.28 энергетически более выгодной оказывается структура в виде округленных стержней;

– при объемной доле второй фазы более чем 0.28 – более выгодна пластинчатая форма.

2) В случае анизотропного коэффициента поверхностного натяжения

– при наличии одной (внешней) плоскости кристалла с малым σ , проявляется тенденция к образованию пластинчатых эвтектик

– при наличии нескольких плоскостей с низким коэффициентом поверхностного натяжения образуются стержни с огранкой, соответствующей указанным плоскостям с малым коэффициентом поверхностного натяжения.

II. ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПРИ СКОРОСТНОЙ ЗАКАЛКЕ

Теория затвердевания, описывающая возможность получения металлических стекол, включает определение следующих величин:

1) параметров процесса аморфизации стеклования

2) условий аморфизации – как изменять внешние условия для достижения аморфизации

3) критериев аморфизации – набор физических параметров, которые необходимо обеспечить для того, что бы система затвердела в аморфном состоянии.

А. Параметры аморфизации

Набор параметров, которые необходимо обеспечить для аморфной кристаллизации включает следующие величины:

1) Степень величины переохлаждения ΔT , Рис.4

2) Скорость охлаждения, $v > 10^6 \text{ }^\circ\text{K/c}$

3) линейная скорость роста

4) скорость (вероятность) зарождения центров кристаллизации

Первые два параметра выбирают таким образом, чтобы подавить последние два.

В. Условия и критерии аморфизации

Условия:

- 1) Технологические – необходимо обеспечить достаточную скорость закалки (охлаждения)
- 2) Термодинамические
- 3) Кинетические

Последние два условия выполняют роль критериев аморфизации.

Критерии:

Согласно Р.У.Кану существуют три критерия, которые отражают условия затвердевания без разделения компонентов (бездиффузионное затвердевание):

1) Термодинамический критерий – для каждой концентрации c_x сплава существует такая температура T_x при которой свободные энергии твердой и жидкой фаз (обе имеющие концентрацию c_x) совпадают. Это температура изоконцентрационного перехода.

Для аморфного затвердевания необходимо достичь этой температуры (и обеспечить переохлаждение ниже этой температуры).

Переохлаждение ΔT отсчитывается от температуры T_x , Рис.5, при которой может происходить бездиффузионное затвердевание жидкости.

Если $T_x(c_x)$ изменяется не так резко как предел растворимости на фазовой диаграмме, то при бездиффузионном затвердевании происходит захват (излишней) примеси и твердый раствор становится пересыщенным (метастабильным) – Заштрихованная область на Рис.7 (α – область пересыщенного твердого раствора).

Для неглубоких эвтектик существует область концентраций, где невозможна бездиффузионная кристаллизация ни одной из фаз. Эта область, поэтому более благоприятна для получения металлического стекла, Рис.7, 8.

2) Морфологический критерий – характеризует какими должны быть

требуемые градиент температуры и скорость движения межфазной границы, что бы граница была гладкой, без дендритов и ячеек.

Движение плоской границы твердая фаза– жидкая фаза должно опережать диффузионное перераспределение примесей. Поэтому количество примесей в твердой фазе превышает равновесную концентрацию (твердая фаза – метастабильна – это пересыщенный твердый раствор).

3) Тепловой критерий – необходимо обеспечить сверхпереохлаждение для того, чтобы подавить влияние выделяющейся теплоты кристаллизации.

Последнее условие (критерий), в свою очередь, определяет кинетический критерий.

4) Кинетический критерий стеклообразования – скорость охлаждения. Скорость охлаждения должна быть достаточно большой, чтобы предотвратить развитие диффузионных процессов. В этом случае, термодинамически разрешенная двухфазная кристаллизация будет подавлена в силу кинетического фактора.

5) Структурные критерии стеклообразования. Скорость охлаждения может варьироваться вследствие изменения состава сплава. Кроме того, слегка изменяя скорость охлаждения можно изменять структуру получаемого аморфного сплава.

Критериями хорошей стеклообразующей способности являются следующие:

– размерное несоответствие (компонентов): несоответствие атомных радиусов должно быть не менее 15%. В то же время небольшие атомы легко диффундируют, что не способствует аморфизации.

– энтальпия образования пор: чем выше энтальпия образования пор, тем легче сплав аморфизуется.

– критерий ближнего порядка: локальный ближний порядок (в стекле) должен отличаться от (кристаллического) порядка в продуктах кристаллизации (что будет затруднять переход из аморфного состояния в кристаллическое).