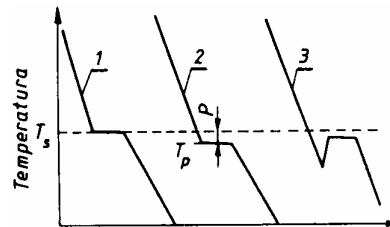


2.5. Krystalizacja metali

Proces przejścia ze stanu ciekłego w stan stały, w czasie którego następuje krzepnięcie ciekłego metalu w postaci kryształów, nosi nazwę krystalizacji. Aby krystalizacja mogła się rozpocząć, procesowi temu musi towarzyszyć zmniejszenie się energii swobodnej układu. Jest to możliwe wówczas, gdy temperatura ciekłego metalu spadnie nieco poniżej temperatury krystalizacji (T_s) tj. temperatury równowagi faz; ciekłej i stałej. Temperaturę, w której praktycznie zaczyna się krystalizacja, nazywamy rzeczywistą temperaturą krystalizacji (T_p). Natomiast różnicę między teoretyczną a rzeczywistą temperaturą krystalizacji nazywamy stopniem przechłodzenia (p).

Krzywe chłodzenia. Rozpatrując krzywe przedstawiające zmianę temperatury w funkcji czasu podczas chłodzenia ciekłego metalu (rys. 2.26) obserwujemy początkowo ciągły spadek temperatury, natomiast po osiągnięciu temperatury krystalizacji na krzywej temperatura-czas zjawia się poziomy odcinek, gdyż odpływ ciepła zaczyna być kompensowany przez wydzielające się ciepło krystalizacji (pochłonięte w czasie procesu topnienia). Po zakończeniu krystalizacji zakrzepły metal stygnie i temperatura ponownie zaczyna się obniżać w sposób ciągły. Krzywa 1 na rys. 2.26 przedstawia teoretyczne zmiany temperatury w czasie krystalizacji, natomiast krzywa 2 — rzeczywisty przebieg tego procesu wskazujący na występowanie przechłodzenia p .



Rys.2.26. Krzywe chłodzenia (temperatura w funkcji czasu) podczas krystalizacji metalu

W przypadku niektórych metali może wystąpić silne przechłodzenie w stanie ciekłym i w pierwszym momencie krystalizacji ciepło krystalizacji zaczyna gwałtownie się wydzielać, co powoduje raptowne podwyższenie temperatury przechłodzonego metalu, która zbliża się do temperatury teoretycznej (krzywa 3).

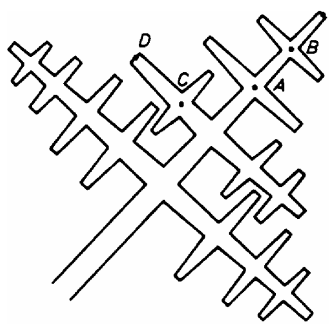
Zarodkowanie. W procesie krystalizacji wyodrębnia się dwa elementarne procesy: tworzenie się zarodków krystalizacji oraz wzrost tych zarodków. Obydwa te procesy przebiegają jednocześnie, a ich wynikiem jest utworzenie się kryształów. Ze względu na warunki pojawiania się zarodków krystalizacji rozróżnia się zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne.

W przypadku zarodkowania **homogenicznego**, zarodkami krystalizacji są grupy atomów fazy ciekłej, stanowiące zespoły bliskiego uporządkowania. Muszą one osiągnąć wielkość krytyczną, co na ogół wymaga dużych przechłodzeń. W ciekłych metalach na ogół występują zbyt małe przechłodzenia (ok. 1°C), aby możliwe było zarodkowanie homogeniczne. Jedynie metal rozdrobiony na bardzo małe krople można silnie przechłodzić nawet o 300°C , dzięki czemu w pojedynczych kroplach występują warunki umożliwiające zarodkowanie homogeniczne. W czystych metalach zarodki i ciecz mają jednakowy skład chemiczny, natomiast w stopach zagadnienie staje się bardziej złożone, ponieważ z warunków równowagi w danej temperaturze wynika, że zarodki i roztwór ciekły różnią się znacznie składem.

W przypadku zarodkowania **heterogenicznego**, powstawanie zarodków następuje na powierzchniach fazy stałej stykającej się z cieczą. Zarodkowanie następuje na powierzchniach ścian naczyń, na drobnych cząstkach stałych zawieszonych w cieczy, jak wtrącenia niemetaliczne, nierozpuszczone zanieczyszczenia itp. Zarodkowanie może następować również na warstewce stałych tlenków znajdującej się na powierzchni ciekłego metalu. W takich warunkach krystalizacja przebiega przy znacznie mniejszym przechłodzeniu niż w przypadku zarodkowania homogenicznego.

Wzrost fazy stałej. Podczas wzrostu zarodka krystalicznego szybkość nawarstwiania się atomów na poszczególnych ściankach kryształu jest różna i zależy od jego struktury krystalicznej. Badania w tym zakresie prowadził Bravais, który sformułował następującą regułę: szybkość wzrostu ściany kryształu jest odwrotnie proporcjonalna do jej gęstości atomowej. Z reguły tej wynika, że szybko rosnące ściany będą wykazywały tendencję do zaniku, natomiast wolno rosnące (najgęściej upakowane) - tendencję do wzrostu. Reguła Bravais'go jest zgodna z doświadczeniem dla olbrzymiej większości kryształów.

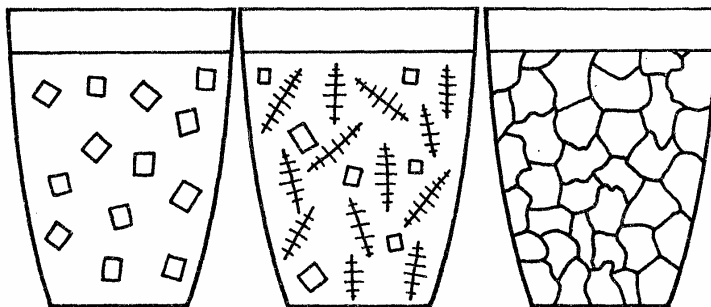
Powierzchnia międzyfazowa między cieczą a już utworzoną fazą stałą może się nieco inaczej kształtować, jeśli np. występuje spadek temperatury równocześnie w kierunku cieczy i fazy stałej. Może to zaistnieć, jeśli ciecz zostanie znacznie przechłodzona, a na granicy międzyfazowej wydzielą się ciepło krystalizacji podwyższające temperaturę w tym obszarze. Przykładowo szybki wzrost kryształu np. od punktu A do B (rys. 2.27) zostaje w pewnym momencie zahamowany wydzielającym się ciepłem krzepnięcia i zanikiem przechłodzenia. Kryształ wzrasta w innym miejscu dostatecznego przechłodzenia, np. od punktu C do D, aż do zaniku przechłodzenia wydzielającym się ciepłem krzepnięcia. Warunki takie sprzyjają tzw. wzrostowi dendrytycznemu, czyli tworzeniu się rozgałęzionych kryształów (*dendron* po grecku oznacza drzewo). Rozrastający się w ten sposób kryształ nazywa się *dendrytem*.



Rys.2.27. Schemat wzrostu dendrytu

W przypadku metali o sieci sześcienniej kierunki wzrostu kryształów są takie, że gałęzie dendrytów są do siebie prostopadłe.

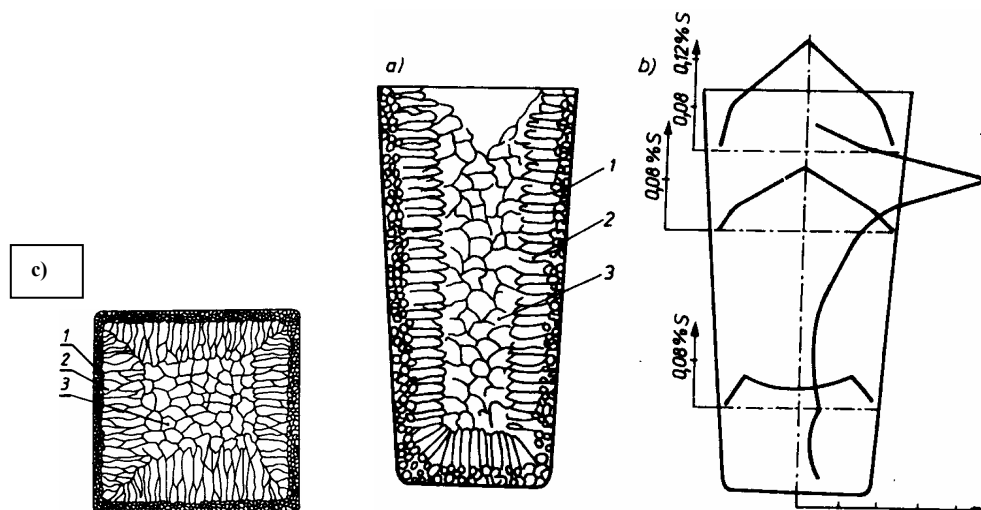
Kryształy powstające podczas krystalizacji mają zazwyczaj regularny kształt dopóki otoczone są cieczą, później jednak na skutek stykania się z sobą i zrastania ulegają zniekształceniu. Z tego względu zewnętrzny kształt kryształów metalu, nie jest regularny. Anizotropia krystalizacji i przechłodzenie uwarunkowane warunkami krzepnięcia doprowadza do tworzenia się zróżnicowanej struktury pierwotnej – rys. 2.28. Odlewy z form piaskowych posiadają ziarna poliedryczne, podczas gdy w odlewach z form metalowych dominują ziarna słupkowe. Należy podkreślić, że ziarna te posiadają identyczną strukturę krystaliczną i różnią się tylko kształtem zewnętrznym.



Rys.2.28. Tworzenie się struktury pierwotnej podczas krystalizacji

Krystalizacja wlewka. Proces krystalizacji przebiegający w warunkach rzeczywistych staje się bardziej złożony wskutek wpływu różnych czynników ubocznych. Na przykład przy odlewaniu dużych wlewków stalowych do wlewnicy kruształy rosna najszybciej w kierunku prostopadłym do jej ścianek, tj. w kierunku najintensywniejszego doprowadzenia ciepła. Schemat struktury takiego wlewka jest przedstawiony na rys. 2.29. Rozróżnić w nim można trzy główne strefy: strefę kruształów zamrożonych, strefę kruształów słupkowych i strefę kruształów równoosiowych.

Kruształy zamrożone powstają na skutek nagłego zetknięcia się ciekłego metalu ze ściankami wlewnicy, co powoduje raptowny spadek temperatury, znaczne przechłodzenie i powstanie dużej liczby zarodków. W rezultacie strefa ta ma strukturę drobnoziarnistą.



Rys. 2.29. Schemat struktury wlewka stalowego; a) 1 — strefa kruształów zamrożonych; 2 — strefa kruształów słupkowych; 3 — strefa kruształów równoosiowych, b) – rozkład siarki, c) przekrój prostopadły do osi wlewka

W trzeciej strefie tworzą się kruształy równoosiowe, gdyż w środkowej części wlewka nie zaznacza się już określony kierunek odpływu ciepła, a temperatura krzepnącego metalu niemal całkowicie się wyrównuje.

Wzajemne rozmieszczenie wymienionych trzech stref w objętości wlewka ma duże znaczenie praktyczne, gdyż wzdłuż miejsc styku np. stref kruształów słupkowych mogą często powstawać pęknięcia podczas walcowania wlewka.