

2.1. Методы изучения строения металлов

Существует много разнообразных способов, при помощи которых изучают кристаллическое строение металлов. Но все они делятся на *макро-, микро- и рентгеноструктурный анализ*.

Начнем с самого тонкого метода изучения внутреннего строения металлов рентгеноструктурного анализа. Данным способом изучают расположение атомов в кристаллической решетке посредством *рентгеновских лучей*.

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны весьма малой длины ($2 \dots 0,005 \text{ \AA}$). Природа рентгеновских волн аналогична световым, только последние имеют большую длину волны ($4000 \dots 7500 \text{ \AA}$). Поэтому световые волны отражаются от металлической поверхности, а рентгеновские проникают вглубь вещества. Под действием электромагнитного поля этих лучей электроны атомов приводятся в колебательное движение. Колеблющиеся электроны являются источником электромагнитных волн, так называемых *рассеянных лучей*, распространяющихся во все стороны. Если по направлению потока этих лучей расположить фотопластинку, то в направлениях усиления лучей возникнут пятна или кольца. Такие картинки называют *рентгенограммами*, которые можно истолковать как результат интерференции лучей, отраженных от отдельных параллельных атомных плоскостей.

На этом основании определяются расстояния между атомами, а также и характер расположения атомов в пространстве (т.е. тип кристаллической решетки и ее параметр). Кроме того, по рентгенограммам можно определять и изучать дефекты кристаллического строения. Об этом будет свидетельствовать ширина (размытость) рентгеновских линий. Различные приемы рентгеноструктурного анализа позволяют перейти к определению структурных особенностей (размер блоков, зерен, наличия напряжений и т.д.).

Следующий метод изучения строения металлов и сплавов – *металлографический анализ*. Этим методом изучают размеры, форму и взаимное расположение кристаллов.

Так как все металлы – вещества непрозрачные (для видимого света), то форму кристаллов, а также их размер и взаимное расположение изучают на специально изготавливаемых микрошлифах. Для этого делают разрез металла в интересующей плоскости, затем полученную плоскость шлифуют и полируют до зеркального состояния. Чтобы выявить структуру, следует создать рельеф, что достигается обычно химическим травлением. При травлении кислота в первую очередь воздействует на границы зерен, как на самые дефектные места структуры. Эти места станут углублениями; свет, падая на них, будет рассеиваться (**рис. 2.9**), а от тела зерна свет будет отражаться. Картина, которую мы сможем наблюдать в *оптический (световой) микроскоп* будет выглядеть как на **рис. 2.10**.

Однако оптический микроскоп не является аппаратом, который может обнаружить кристаллик любого малого размера. В современных оптических

микроскопах максимальное увеличение ограничивается и равняется длине волны света, т.е. $6000 \text{ \AA}$. Если между объективом и шлифом поместить среду с большим показателем преломления, чем воздух, например кедровое масло, то разрешающая способность увеличиться в 1,5 раза и будет равна $4000 \text{ \AA}$. Но в любом случае практически на оптическом микроскопе изучают и фотографируют структуру при увеличении не более чем в 1000-1500 раз.

Для изучения дисперсных (т.е. очень мелких) структур в металлографии применяют *электронный микроскоп*.

Оптическая схема электронного просвечивающего микроскопа аналогична схеме обычного светового микроскопа (**слайд**). Отличие состоит в том, что в качестве «освещения» в электронном микроскопе использован электронный луч. Принцип работы электронного микроскопа отличается от оптического. Если в последнем изображение получают при отражении света от полированной поверхности, то в электронном микроскопе электроны проходят объект насквозь. Основой ПЭМ является источник электронов – электронная пушка, расположенная в вакуумной камере. Она выполняет функцию осветительной системы. В ее основе расположен катод, изготовленный из вольфрамовой нити. При разогреве катода в результате термоэлектронной эмиссии вблизи острия образуется облако электронов. Межу катодом и анодом прикладывается высокое ускоряющее напряжение, под влиянием которого электроны движутся вниз колонны. Электроны в колонне попадают под действие электромагнитных линз. Объектами для исследования тонкого строения под электронным микроскопом служат так называемые *фольги*, представляющие из себя тонкие пленки разной толщины. Проходя через объект электроны взаимодействуют с атомами объекта и отклоняются от первоначального направления, т.е. рассеиваются. В тех местах, где пленка толще, больше рассеется электронных лучей, и на экране микроскопа будет темное пятно. Там, где она тоньше, электроны рассеиваются меньше, и изображение этой части пленки будет светлее.

Обычно полезное увеличение электронного микроскопа составляет величину порядка 700000 - 1000000 раз.

Для оценки механических свойств важно не только сопротивление металла разрушению, но и характер разрушения, т.е. как оно произошло. Это осуществляется изучением поверхностей, которые когда-то составляли целый кусок металла. Такое исследование можно провести двумя способами: *макроанализом* и *фрактографией*.

Кроме того, вид излома, но при большем увеличении, а следовательно и более детально можно исследовать на *сканирующем (растровом) электронном микроскопе*. В данном случае электронный луч не просвечивает объект исследования, а сканирует поверхность. Поэтому вершины излома на изображении будут выглядеть светлее, а впадины темнее.

Подготовка образцов для исследования на таком микроскопе достаточно проста, однако следует соблюдать определенные требования: размер образцов ограничен размером объектодержателей, поверхность излома должна быть без загрязнений и окисления.

Растровые электронные микроскопы обеспечивают увеличение от 5 до 200000 раз.

Устройство колонны растрового микроскопа подобно просвечивающему микроскопу. Различие состоит в том, что электронный луч в данном случае скользит по поверхности, сканируя ее. Затем электроны, покидающие поверхность образца, улавливаются детектором или коллектором. Соответствующий сигнал усиливается и используется для управления яркостью пятна электролучевой трубки. Выступы на изломе будут выглядеть как светлые участки, а впадины – как более темные участки.

РЭМ позволяет

- изучать поверхность металлоконструкций с целью обнаружения микротрещин;
- давать количественную оценку шероховатости поверхности металла с помощью специальных профилограмм, основанных на измерении тока отраженных электронов;
- изучать кинетику роста трещины в образце и отвечать на вопросы, где зародилась магистральная трещина, каково направление и скорость ее распространения;
- изучать влияние фазовых выделений на механизмы разрушения;
- исследовать связь микротопографии изломов образцов с исходной структурой для выявления мест предпочтительного зарождения и распространения трещин;
- изучать морфологию фазовых составляющих и их объемную конфигурацию на поверхности травленных микрошлифов и изломов.

Макроанализ проводится при визуальном изучении строения излома, либо при помощи небольшого увеличения (с помощью лупы). По строению излома можно определить его характер. Вообще изломы подразделяются на *хрупкие, вязкие и усталостные*.

Хрупкий излом имеет кристаллическое строение, происходит практически без предварительной пластической деформации, в нем можно различить форму и размер зерен металла. Хрупкий излом может проходить по границам зерен (межкристаллический) и по зернам металла (транскристаллический). В сталях хрупкий излом иногда называют нафталинистым, если он транскристаллический и имеет избирательный блеск. При крупнозернистом строении сплава хрупкий межкристаллический излом называют камневидным.

Вязкий излом имеет волокнистое строение, форма и размер зерен сильно искажены. Ему предшествует, как правило, значительная пластическая деформация.

Под действием знакопеременных нагрузок возможно возникновение усталостного излома (рис. 1). Он состоит из очага разрушения 1 (места образования микротрещин) и двух зон – усталости 2 и долома 3. Очаг разрушения примыкает к поверхности и имеет небольшие размеры. Зону усталости формирует последовательное развитие трещины усталости. В этой зоне видны характерные бороздки, которые имеют конфигурацию колец, что

свидетельствует о скачкообразном продвижении трещины усталости. Последнюю стадию разрушения характеризует зона долома. (все пояснить рисунком 2.11).

2.2. Основные положения теории кристаллизации

Как известно, любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: *газообразном, жидком и твердом*. В чистых металлах при определенных температурах происходит изменение агрегатного состояния: твердое состояние сменяется жидким при температуре плавления, жидкое состояние переходит в газообразное при температуре кипения. Температуры перехода зависят от давления (см. рис. 2.1), но при постоянном давлении они вполне определены. Температура плавления – особенно важная константа свойств металла. Она колеблется для различных металлов в весьма широких пределах – от $-38,9^{\circ}\text{C}$ для ртути – самого легкоплавкого металла, находящегося при комнатной температуре в жидком состоянии, до 3410°C для самого тугоплавкого металла – вольфрама.

При переходе из жидкого состояния в твердое образуется кристаллическая решетка, возникают кристаллы. Такой процесс называется *кристаллизацией*. Возникает вопрос, почему переход из жидкого состояния в твердое происходит при строго определенных температурах?

В природе все самопроизвольно протекающие превращения, а следовательно кристаллизация и плавление обусловлены тем, что новое состояние в новых условиях является энергетически более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.

С изменением внешних условий, например температуры, свободная энергия системы изменяется по сложному закону, но различно для жидкого и кристаллического состояний. Схематически характер изменения свободной энергии жидкого и твердого состояний с температурой показан на **рис. 2.12**.

Выше температуры T_s меньшей свободной энергией обладает вещество в жидком состоянии, ниже T_s – вещество в твердом состоянии. Следовательно, выше T_s вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_s – в твердом, кристаллическом.

Очевидно, что при температуре, равной T_s , свободная энергия жидкого и твердого состояний равны, металл в обоих состояниях находится в равновесии. Эта температура T_s и есть *равновесная* или *теоретическая температура кристаллизации*.

Однако, при теоретической температуре кристаллизации не может произойти процесс кристаллизации. Для начала кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Температура, при которой практически начинается кристаллизация называется *фактической температурой кристаллизации*.

Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*.

Обратное превращение из кристаллического состояния в жидкое может соответственно произойти только выше температуры T_s ; это явление называется *перенагреванием*.

Величиной или степенью переохлаждения называют разность между теоретической и фактической температурами кристаллизации.

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах время-температура (**рис. 2.13**).

При достижении температуры кристаллизации на кривой «температура - время» появляется горизонтальная площадка, т.к. отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации *скрытой теплотой кристаллизации*. По окончании кристаллизации, т.е. после полного перехода в твердое состояние, температура снова начинает снижаться, и твердое вещество охлаждается. Теоретический процесс кристаллизации изображается кривой 1. Кривая 2 показывает реальный процесс кристаллизации. Жидкость непрерывно охлаждается до температуры переохлаждения, лежащей ниже теоретической температуры кристаллизации. При охлаждении ниже температуры T_s создаются энергетические условия, необходимые для протекания процесса кристаллизации.

Механизм процесса кристаллизации

Еще в 1878 г. 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 называл «зачатками», а теперь их называют *зародышами*, или *центрами кристаллизации*. Второй процесс состоит в росте кристаллов из этих центров.

Процесс образования кристаллов путем зарождения центров кристаллизации и их роста изучают с помощью рассмотрения специальных схем. Подобная схема представлена на **рис. 2.14**. Предположим, что на площади за секунду возникает пять зародышей, которые растут с определенной скоростью. К концу первой секунды образовалось пять зародышей, к концу второй секунды они выросли и одновременно с этим возникло еще пять зародышей. Так, в результате возникновения зародышей и их роста происходит процесс кристаллизации. Эта качественная схема процесса кристаллизации может быть описана количественно кинетической кривой (**рис. 2.15**).

Необходимо отметить два важных момента:

1. По мере развития процесса кристаллизации в нем участвуют 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. В процессе кристаллизации, пока кристалл окружен жидкостью, он часто имеет правильную форму, но при столкновении и срастании кристаллов их правильная форма нарушается, внешняя форма кристаллов оказывается зависимой от условий соприкосновения растущих кристаллов.

Скорость всего процесса кристаллизации количественно определяется двумя величинами: *скоростью зарождения центров кристаллизации (ч.ц.)* и *скоростью роста кристаллов (с.к.)*.

Установлено, что не только в жидких расплавах, но и при превращении в твердом состоянии новая фаза образуется путем зарождения и роста кристаллов; скорость этих процессов зависит от переохлаждения.

Процесс кристаллизации может протекать только при условии уменьшения свободной энергии, поэтому, если образуется зародыш размером меньше r_k (**рис. 2.16**), он расти не может, т.к. это повело бы к увеличению энергии системы. Если же образуется зародыш размером r_k и более, то его рост возможен, т.к. это приведет к уменьшению свободной энергии.

Минимальный размер способного к росту зародыша называется *критическим размером зародыша*, а такой зародыш называется *устойчивым*.

Каждой температуре кристаллизации (степени переохлаждения) отвечает определенный размер устойчивого зародыша; более мелкие, если они и возникают, тут же растворяются в жидкости, а более крупные растут, превращаясь в зерна. Чем ниже температура (больше степень переохлаждения), тем меньший размер имеет устойчивый зародыш, тем больше число центров кристаллизации образуется в единицу времени, тем быстрее протекает процесс кристаллизации. Таким образом, с увеличением степени переохлаждения быстро возрастают величина ч.ц. и общая скорость кристаллизации.

Форма кристаллических образований

Реально протекающий процесс кристаллизации, который мы можем наблюдать на практике, усложняется действием различных факторов. Эти факторы могут привести к тому, что роль степени переохлаждения может стать в количественном отношении второстепенной.

При кристаллизации из жидкого состояния для скорости течения процесса и для формы образующихся кристаллов первостепенное значение приобретают такие факторы, как скорость и направление отвода тепла, наличие нерастворившихся частиц (которые в свою очередь могут быть готовыми центрами кристаллизации), наличие конвекционных токов жидкости и т.д.

В направлении отвода тепла кристалл растет быстрее, чем в другом направлении. Если на боковой поверхности растущего кристалла возникает бугорок, то кристалл приобретает возможность расти и в боковом направлении. В результате образуется древовидный кристалл, так называемый *дендрит*, схематично который можно следующим образом (**рис. 2.17**). Дендритное строение является типичным для литого металла. Если условия кристаллизации благоприятны, то иногда вырастают огромные дендриты, до нескольких десятков см.

Следует иметь в виду, что дендриты в свою очередь состоят из многих тысяч или миллионов зерен.

Итак, влияние побочных факторов, указанных выше, на процесс кристаллизации определяет особенности строения стального слитка (**рис. 2.18**).

Описание строения литого слитка впервые дано в 1878 г. Д.К. Черновым. Структура литого слитка состоит из трех основных зон. Первая зона – наружная *мелкозернистая корка*, состоящая из дезориентированных мелких кристаллов – дендритов. При первом соприкосновении со стенками изложницы в тонком прилегающем слое жидкого металла возникает резкий градиент температур и явление переохлаждения, ведущее к образованию большого количества центров кристаллизации. В результате корка получает мелкозернистое строение.

Вторая основная зона слитка – зона *столбчатых кристаллов*. После образования самой корки условия теплоотвода меняются, градиент температур в прилегающем слое жидкого металла резко уменьшается и, следовательно, уменьшается степень переохлаждения сплава. В результате из небольшого числа центров кристаллизации начинают расти нормально ориентированные к поверхности корки (т.е. в направлении отвода тепла) столбчатые кристаллы.

Третья зона – зона *равноосных кристаллов*. В центре слитка уже нет определенной направленности отдачи тепла. Зародышами кристалла здесь являются обычно различные мельчайшие включения, присутствующие в жидком сплаве, или случайно в него попавшие.

Жидкий металл имеет больший объем, чем закристаллизовавшийся, поэтому залитый в форму металл в процессе кристаллизации сокращается в объеме, что приводит к образованию пустот, называемых *усадочными раковинами*. Усадочные раковины могут быть заполнены газами, растворимыми в жидком металле, но выделяющимися при кристаллизации.

2.6. Превращения в твердом состоянии

Устойчивым, реально существующим типом является решетка, обладающая наиболее низким запасом свободной энергии. Например, в твердом состоянии литий, натрий, калий, рубидий, молибден, вольфрам имеют объемноцентрированную кубическую решетку; алюминий, кальций, медь, серебро, золото, платина – гранецентрированную, а бериллий, магний, цирконий и некоторые другие – гексагональную.

Однако в ряде случаев при изменении температуры или давления может оказаться, что для того же металла более устойчивой будет другая решетка, чем та, которая была при другой температуре и давлении. Так, например, существует железо с решетками о.ц.к. и г.ц.к.; обнаружен кобальт с г.ц.к. и г.п.у решетками. В различных решетках также кристаллизуются олово, марганец, титан и некоторые другие металлы.

Существование одного металла в нескольких кристаллических формах носит название *полиморфизма*, или *аллотропии*. Различные кристаллические формы одного вещества называются *полиморфными*, или *аллотропическими модификациями*.

Для практического материаловедения важна главным образом температурная аллотропия.

В таблице (рис. 2.19) показан интервал температур существования различных аллотропических форм некоторых, имеющих практическое значение металлов, у которых обнаружена температурная аллотропия.

Аллотропические формы обозначаются греческими буквами α , β , γ и т.д., которые в виде индексов добавляют к символу, обозначающему элемент. Аллотропическая форма, существующая при самой низкой температуре, обозначается через α , следующая - через β .

Для описания аллотропических превращений на практике строят термические кривые в координатах температура-время.

Явление полиморфизма основано на общем законе об устойчивости состояния с наименьшим запасом энергии.

Запас свободной энергии зависит от температуры. Поэтому в одном интервале температур более устойчивой является модификация α , а в другом – модификация β и т.д. Температура, при которой осуществляется переход из одной модификации в другую, носит название *температуры полиморфного (аллотропического) превращения*.

Новые аллотропические формы образуются в результате зарождения центров и роста кристаллов аналогично кристаллизации из жидкого состояния.

Подробнее рассмотрим полиморфные превращения железа.

Полиморфные превращения железа представлены в виде кривой охлаждения (рис. 2.20). Ниже 911°C железо существует в форме α ; при 911°C о.ц.к. Fe_{α} переходит в г.ц.к. Fe_{γ} , которая при 1392°C вновь превращается в о.ц. α -решетку. Высокотемпературную α -модификацию иногда обозначают буквой δ . Таким образом, одна и та же решетка у железа (кубическая объемноцентрированная) устойчива в двух интервалах температур. При 768°C получается остановка на кривой охлаждения, связанная не с перестройкой решетки, а с изменением магнитных свойств. Выше 768°C α -железо немагнитно (немагнитное железо обозначают β -железом). Ниже 768°C железо ферромагнитно.