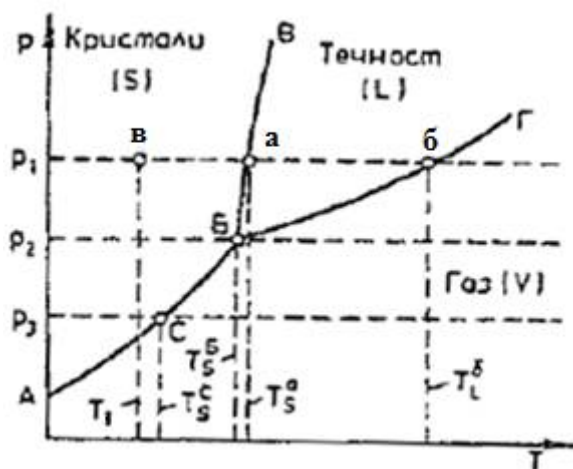


ФАЗОВИ И СТРУКТУРНИ ИЗМЕНЕНИЯ В ЕДНОКОМПОНЕНТНИ СИСТЕМИ. КРИСТАЛИЗАЦИЯ

Фазови превръщания в еднокомпонентни системи

Изучаването на материалите се улеснява чрез построяването и изучаването на т. нар. равновесни диаграми на състоянията. За еднокомпонентните вещества (химични елементи и устойчиви химични съединения) те се строят в координати налягане – температура.

На фигура 1 е показана диаграма, която има три полета.



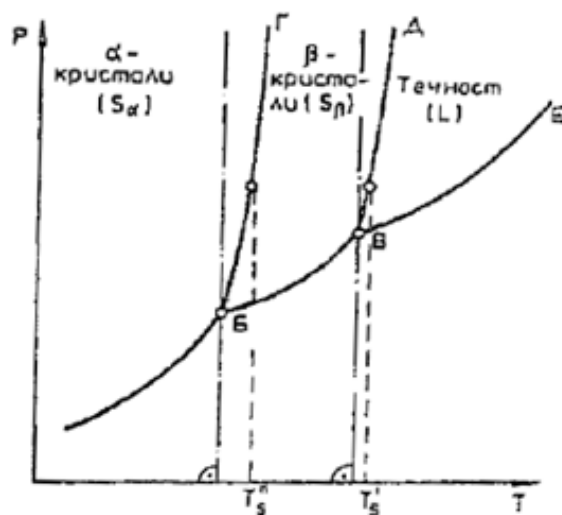
Фигура 1 Диаграма на състоянията

Във всяко от тях веществото се намира в определено агрегатно състояние. По линия АБ, която разделя полето на твърдото състояние от това на газообразното, веществото се състои едновременно от кристали и пари. Двете състояния са в равновесие. По линията БВ едновременно (в равновесие) съществуват кристали и течност, а по линията БГ – течност и пари (газ). Ако температурата е T_1 , а налягането е p_1 , веществото се намира в кристално състояние. Това състояние съответства на точката в, която се намира отляво на линията АБВ. Ако тези два параметъра (или един от тях) се променят, така че да се премине в полето ВБГ, веществото се разтопява, т.е. преминава в ново състояние – течност. Когато се променя агрегатното състояние на веществото се казва, че в него протича, агрегатно фазово превръщане.

Фаза – еднородна част от системата, обградена от своя повърхност, при чието преминаване се попада в друга част на системата (друга фаза), различаваща се по строеж и свойства.

В случая веществото, показано на фигура 1 има три възможни фази – кристална, течна и газообразна. В този случай понятието фазово състояние съвпада с понятието агрегатно състояние.

Ако веществото има полиморфно превръщане, това означава, че то може да изменя фазовия си състав в твърдо състояние. Диаграмата на състоянието, за такова вещество – с две полиморфни форми е представена на фигура 2.



Фигура 2 Диаграма на състоянията на вещество с две полиморфни модификации S_α и S_β

Линията БГ е линията на полиморфно превръщане. Характерно в случая е, че освен течна и газообразна фаза има и два вида твърди фази.

Всички фазови превръщания са самопроизволни процеси. Всички самопроизволни процеси са свързани със стремежа на системата да премине в равновесно състояние – състояние, характеризиращо се с минимум енергия.

При фазовите превръщания се намалява енталпията (топлосъдържанието) на системата, т. е. нейният термодинамичен потенциал G , който може да се представи чрез формулата:

$$G = U - TS + pV ,$$

където U е пълната вътрешна енергия, T е абсолютната температура, S е ентропията, p е налягането и V е обемът на системата. Изменението на G при постоянна температура и налягане е прието да се нарича свободна енергия на Гибс. При фазови превръщания, при които не участва газова фаза и членът pV е пренебрежимо малък, вместо енергията на Гибс се използва енергията на Хелмхолц, която се представя чрез формулата:

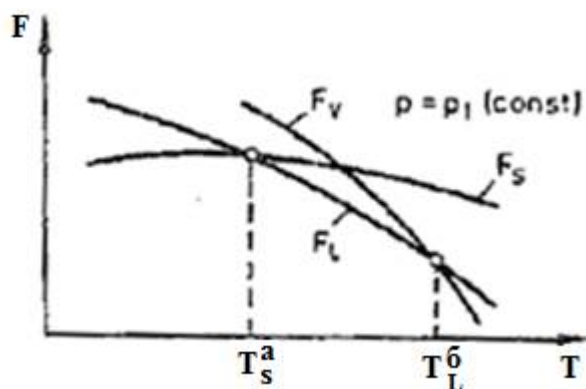
$$F = U - TS.$$

И в двата случая свободната енергия е частта от пълната вътрешна енергия, която може да се превърне в работа – например за топене или за друго фазово превръщане.

Стабилна система – ако при дадени условия системата съществува във фазово състояние, което осигурява минимум свободна енергия.

Метастабилна система - ако при дадени условия в системата съществуват фази, които увеличават свободната ѝ енергия, тези фази са нестабилни (системата е метастабилна) и в тях съществува стремеж към фазово превръщане. Превръщането (ако няма задържащи фактори) протича самопроизволно и осигурява на системата преминаване в стабилно (равновесно) състояние. Всяко състояние (преохладено, преситено и т.н.) на веществото, при което то е склонно да образува нова фаза, може да се нарече нестабилно, тъй като свободната му енергия е по-голяма от тази на друго (стабилно) състояние, което трябва да се получи от него.

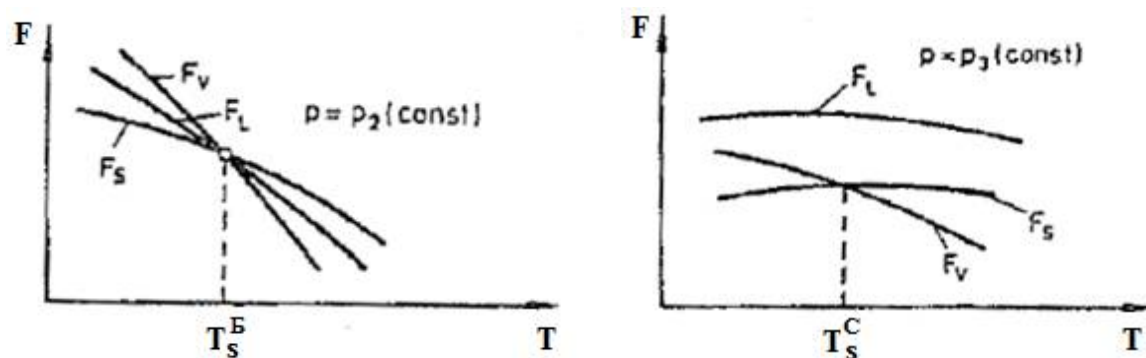
Изменението на свободната енергия при постоянно налягане p_1 е показано на фигура 3.



Фигура 3 Изменение на свободната енергия в зависимост от температурата при постоянно налягане p_1

При температури по-ниски от T_S^a , най-малка свободна енергия има твърдото състояние, между T_S^a и T_L^b - течното състояние, а над T_L^b - газообразното. При налягане p_2 или по-ниско от него p_3 веществото не може да съществува в течно състояние, защото при $T < T_S^b$ (наляво от линията АБ) най-малка свободна енергия има твърдото

състояние, а при $T > T_S^b$ (надясно от линията АБ) най-малка свободна енергия има газообразното състояние фигури 1 и 4.

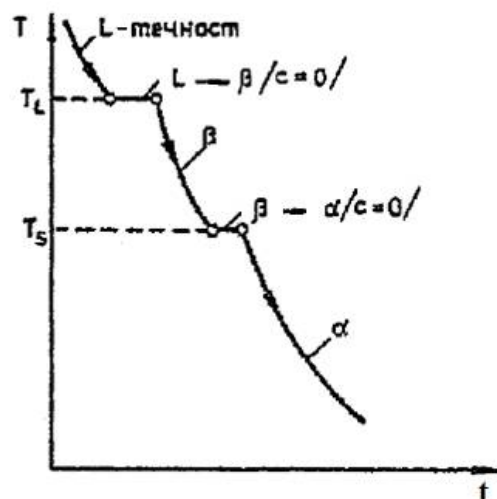


Фигура 4 Изменение на свободната енергия в зависимост от температурата при постоянно налягане p_2 и p_3

Температурите, при които свободните енергии на някои от фазите са еднакви, в случая са означени с $T_{S(L)}$, са т. нар. равновесни температури.

При анализ на диаграмите се приема, че равновесните температури са действителните температури на съответното фазово превръщане. При охлаждане и пресичане, например на линията БВ, протича кристализация, а при нагряване – топене. При пресичане на линията БГ протичат съответно процесите на кондензация и изпаряване, а при пресичане на АБ – десублимация и сублимация. Това приемане е условно, тъй като фазовите превръщания в действителност винаги протичат при температури (и налягания, които се различават от равновесните, т.е. когато свободната енергия на изходната фаза стане по-голяма от тази на новата фаза и възникне разлика в свободната енергия ΔF , която е стимул за превръщането. Може да се приеме, че линиите или точките в диаграмите са линии (или точки), съответстващи на действителните температури и налягания, при които протичат фазовите превръщания.

Фазовите превръщания при еднокомпонентните вещества имат стремеж да протичат винаги при постоянна температура. Експериментално този факт се установява чрез построяването на т. нар. време-температурни криви (диаграми). На фигура 5 е представена време-температурна крива за кристализиране и полиморфно превръщане на високотемпературна в нискотемпературна полиморфна модификация.



Фигура 5 Време-температурна крива на кристализиране и на полиморфно превръщане на еднокомпонентно вещество

Кристализация – преминаването на метала от течно в твърдо състояние е съпроводено с образуването на кристали. Този процес се нарича кристализация.

По-голямата част от материалите преминават в твърдо състояние чрез кристализация от течно състояние. Този процес не е прост преход от течно в твърдо състояние, а процес на стабилизиране на близкия атомен порядък и изграждане на далечен атомен порядък, което е характерно единствено за кристалните тела.

Механизъм на кристализационния процес

Условно кристализационният процес има два основни стадия – зараждане на центрове (зародиши) и нарастване на кристалите. В зависимост от състава на течната фаза и условията, при които протича кристализацията, зараждането на кристалите бива хомогенно и хетерогенно.

В стопилките, които не съдържат неразтворени частици (примеси), зародишите се образуват спонтанно (самопроизволно). Механизмът на зараждане в този случай се нарича хомогенен.

Хомогенно зараждане – този вид зараждане се извършва самопроизволно в еднородна (хомогенна) течна фаза в условията на преохлаждане.

Образуването на кристали води до изменение на свободната енергия.

Причините са две:

- ✓ Появяването на нова фаза, която е със състава на стопилката, но поради преохлаждането има по-малка свободна енергия от старата. Това предизвиква намаляване на свободната енергия на цялата система, което е пропорционално на

обема V на зародишите и на разликата в свободните енергии Δf на двете фази ($V \cdot \Delta f$).

- ✓ Появяването на фазова граница и следователно повърхностно напрежение на границата между старата (в случая течна) и новата фаза. Това предизвиква увеличаване на свободната енергия на цялата система, което е пропорционално на повърнината S на новата фаза и на повърхностното напрежение σ между двете фази ($S \cdot \sigma$).

Сумарното изменение на свободната енергия на системата от появяването на зародиш с обем V и с повърнина S е:

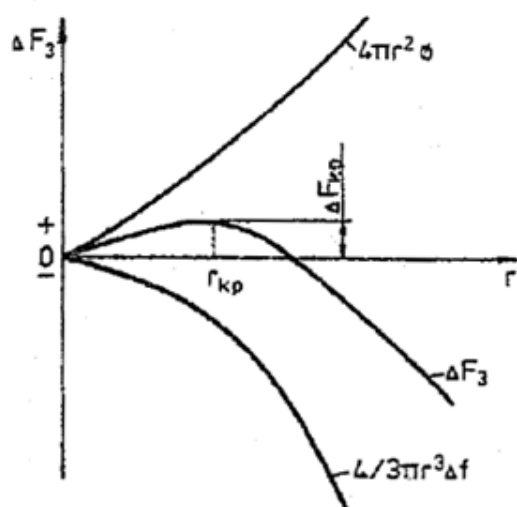
$$\Delta F_3 = -V \Delta f + S \sigma ,$$

където $\Delta f = f_L - f_S$, f_L и f_S са свободните енергии на единица обем от течността и от твърдата фаза съответно, σ е енергията на единица гранична повърхност между старата и новата фаза (повърхностно напрежение).

Ако за удобство се приеме, че зародишът има сферична форма с радиус r , сумарното изменение на свободната енергия може да се представи чрез формулата:

$$\Delta F_3 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f .$$

За да може да протича самопроизволен кристализационен процес, трябва при увеличаване на радиуса (размера) на зародиша да се намалява свободната енергия на системата. На фигура 6 е представено графично изменението на свободната енергия в зависимост от радиуса на зародиша по дадена степен на преохлаждане.



Фигура 6 Изменения на свободната енергия (+ или -), предизвикани от появяването на зародиш и увеличаване на размера му

От анализа на кривите следва, че при някаква критична стойност на радиуса $r_{кр.}$, кривата за ΔF_3 има максимум. Тъй като при $r_{кр.}$ първата производна на функцията $\Delta F_3 = f(r)$ е равна на нула, може да се запише:

$$\frac{d\Delta F_3}{dr} = 8\pi r_{кр.}\sigma - 4\pi r_{кр.}^2 \Delta f = 0$$

или

$$r_{кр.} = \frac{2\sigma}{\Delta f}.$$

Образуването и нарастването на зародиши до момента, когато техните размери са по-малки от критичните не може да бъде термодинамично изгоден процес, защото свободната енергия се увеличава при увеличаване на размерите. Самопроизволно могат да нарастват и да се превръщат в кристали само зародиши, които имат размери, по-големи от $r_{кр.}$. Те се наричат устойчиви центрове на кристализация.

За да се образува зародиш с размер $r_{кр.}$ се изразходва работа $\Delta F_{кр.}$. Тази работа може да се изразходва чрез повърхностната енергия

$$\Delta F_{кр.} = 4\pi r_{кр.}^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_{кр.}^3 \Delta f.$$

Понеже $\Delta f = \frac{2\sigma}{r_{кр.}}$, а повърхнината на зародиша е $S = 4\pi r_{кр.}^2$, се получава:

$$\Delta F_{кр.} = S\sigma - \frac{1}{3} r_{кр.} S \frac{2\sigma}{r_{кр.}} = S\sigma - \frac{2}{3} S\sigma$$

$$\Delta F_{кр.} = \frac{1}{3} S\sigma.$$

Образуването и нарастването на зародишите до достигане на критичен размер не е самопроизволен процес и се обяснява със случайните енергийни изменения (флуктуации) в един или друг участък, водещи до образуване на групи от атоми с наличие на определен порядък в тях. Устойчив център се образува само във флуктуационен участък, който има повишена енергия с не по-малка стойност от $\Delta F_{кр.}$ спрямо средното ниво и размери, не по-малки от критичния. Флуктуационни отклонения на енергията са възможни както под равновесната температура, така и над нея. Следователно зародиши могат да се образуват при различни температури, по-високи и по-ниски от равновесната, но те могат да станат устойчиви и да се превърнат в кристали само при наличие на преохлаждане.

При $T > T_S$ всички случайно образували се зародиши са неустойчиви, защото и двата члена на зависимостта $\Delta F_3 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f$ са положителни и нарастването на кристалите е термодинамично невъзможен процес.

При равновесната температура T_S центрове с устойчиви размери също не могат да се получат, защото от зависимостта $r_{кр.} = \frac{2\sigma}{\Delta f}$ следва, че при $\Delta f = 0$, $r_{кр.}$ е безкрайно голям.

Колкото по ниска е температурата под T_S , т.е. колкото по-голяма е разликата в свободната енергия ΔF и следователно малка стойност на $r_{кр.}$, толкова по-голям брой от случайно появилите се зародиши ще се превърнат в устойчиви центрове. Следователно при големи преохлаждания скоростта за образуване на устойчиви центрове на кристализация ще е по-голяма. Затова спомага и фактът, че при по-ниски температури флуктуационните изменения на енергията са по-големи.

Върху размера на зърната се отразява не само хомогенното зародишообразуване, но и хетерогенното зародишообразуване, скоростта и растежа на кристалите.

Хетерогенно зараждане – кристалите нарастват около неразтворени кристални частици със състав различен от състава на стопилката.

По-често процесът на кристализация протича в нееднородни (нехомогенни) стопилки. В реалните стопилки винаги се наблюдават различни нехомогенности и отклонения в термодинамичните параметри. От особено значение се явяват, например, наличието на твърди частици, газови мехури, стените на съда, в който се намира стопилката, свободната ѝ повърхност и др. Когато някои от тези нехомогенности проявяват структурно подобие на междуфазовата си граница със стопилка, както твърдата фаза, изкристализираща от стопилката, то те могат да се превърнат в устойчиви центрове на кристализация.

Наличието на такива изкуствени центрове на кристализация понижава чувствително енергията за изграждане на зародиши, с което размера на устойчивия зародиш силно намалява. Така процесът на кристализация може да се извърши при по-малки степени на преохлаждане, отколкото при хомогенното зараждане. Този начин на зараждане се нарича хетерогенен.

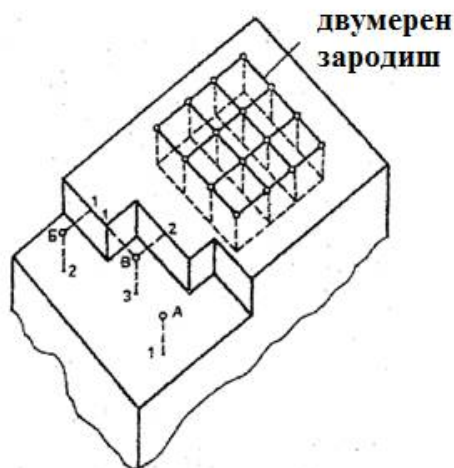
Много често в практиката на металодобива за получаването на качествена структура на сплавите изкуствено се внасят в стопилката преди кристализацията специални примеси, които образуват множество изкуствени кристализационни зародиши. Тези примеси се наричат **модификатори**, а процесът - модифициране. В зависимост от това, дали модификаторите са неразтворими или разтворими в стопилката, те биват от I и II род.

Модификаторите от I род са с предварително готови по форма и размери частици или най-често това са твърди частици, които се образуват от взаимодействието на стопилката с модификатора във вид на карбиди, нитриди, оксиди и др. Обикновено като такива модификатори за стоманите се използват Ti, V, Al, а за алуминиевите сплави V, Ti, Zr.

Модификаторите от II род се разтварят в стопилката, като с това влияят на повърхностното напрежение между зародиша и течната фаза по посока на понижаването му. Като такива модификатори най-често се използват алкални метали Na, K, Li или някои редкоземни метали.

Нарастване на кристалите

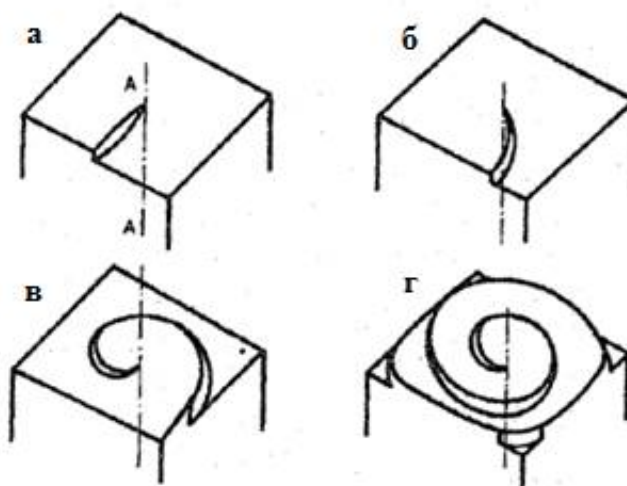
Теория на Джаксън – нарастването на кристалите (зародишите) става в резултат на постоянно преминаване и присъединяване на единични атоми или атомни групи от течността към повърхността им. Задържането на атомите към повърхността на кристала в даден момент зависи от това как са се свързали с кристалната решетка. Възможни са много случаи, когато атомите се връщат в течността поради слабата връзка между тях и атомите в кристала. Единичен атом (йон) А фигура 7 трудно би се закрепил устойчиво върху повърхността на кристала.



Фигура 7 Схема на нарастване на кристал

Той или ще се върне към стопилката, или мигрирайки по повърхността, ще се закрепят по-здраво, като застане в друго положение. По-здраво се закрепват атомите в положение Б, а най-здраво в положение В, когато се привличат от атоми на кристала в три посоки. За да се задържат атоми върху равнина, те трябва да са образували достатъчно голяма група – двумерен зародиш. Нарастването на кристала по тази схема не може да протича плавно. Скоростта е голяма при изграждане на започналата вече да се образува кристалографска равнина – под форма на нов моноатомен слой. След изграждането и се получава пауза, докато енергийните флуктуации осигурят образуване на нов устойчив двумерен зародиш. Описаният механизъм на кристализация е силно идеализиран. Не се разглежда ролята на природата на междоатомните връзки.

Нарастването може да става и чрез присъединяване на намиращи се в течността големи обемни групи от атоми или чрез присъединяване на малки зърна към по-големи. Този механизъм е характерен за относително големи преохлаждания, когато в стопилката едновременно нарастват голям брой зърна. Присъединяването на тримерни зародиши към нарастващия кристал е съпроводено с появяването на много дислокации и други дефекти. Например винтовата дислокация А-А, представена на фигура 8а може да стане постоянен източник на стъпала и да направи кристализацията възможна при сравнително малки преохлаждания, когато образуването на устойчиви центрове (включително и двумерни) е затруднено.



Фигура 8 Спираловидно нарастване на кристали

Присъединяването на атоми към дислокацията води до т. нар. спираловидно нарастване, тъй като всеки участък от стъпало (фигура 8) се движи с практически

еднаква линейна скорост около неподвижния център (оста на дислокацията). Участъците, които са най-близо до дислокацията (до оста), имат най-голяма ъглова скорост и правят повече пълни завъртания отколкото по-отдалечените участъци. Скоростта на обемно нарастване на кристала по направление на оста на дислокацията е много по-голяма от скоростта в други направления.

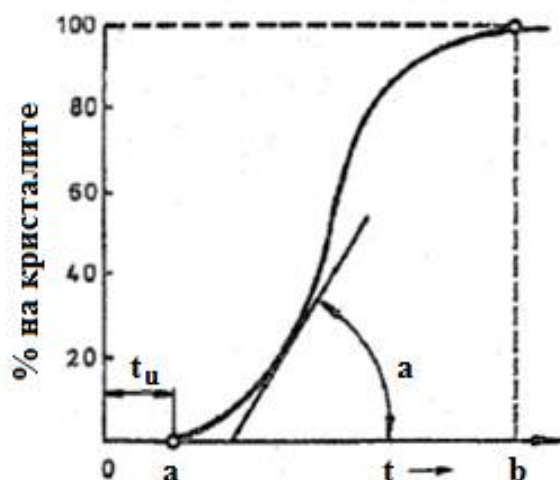
Теория на Кан – според тази теория винаги съществува преходна дифузионна граница между течността и кристалите. Тази граница е с дебелина равна на няколко атомни слоя. Предполага се, че това е възможно само при фазови превръщания в твърдо състояние и то при големи преохлаждания.

Теория на Дистлер – отнася се до ролята на точковите и други дефекти в кристалите, които създават „електрически структури” и понижават енергийните бариери. Тази теория се използва при растеж на полупроводникови и диелектрични кристали, където електричната природа на тези дефекти е най-ясно изразена.

В литературата са известни и други по-специализирани теории за растежа на кристалите.

Кинетика на кристализацията

Кинетиката на кристализацията най-често се характеризира със зависимости % на кристалите (като обем или маса) – време. Ако някакво вещество метал или неметал се охлади рязко до температура под T_s , след това се задържи при нея, ще се осигури възможност за изотермично кристализиране. В хода на кристализирането може да се измерва процентът на образуваните се кристали във всеки момент. Така ще се получи кинетична крива, подобна на показаната на фигура 9.



Фигура 9 Кинетична крива на кристализационен процес

От фигурата се вижда, че кристализацията не започва веднага, а след някакъв инкубационен (подготвителен период t_u). През време на този период или въобще не се образуват кристали, или количеството им е толкова малко, че чрез използвания метод на изследване то не може да се установи. Кристализацията започва с малка скорост. След това се ускорява тъй като се увеличава контактната площ между течност и кристали. Наклонът на кинетичната крива във всеки момент характеризира скоростта на процеса. Тази скорост е най-голяма, когато обемът на кристалите стане около 50 %. След това постепенно се намалява, защото много от кристалите престават да контактуват с течност и растежът им спира.

Форма и размери на кристалите

Формата и размерите на кристалите се определя в най-голяма степен от степента на преохлаждане. Освен степента на преохлаждане върху едрината на кристалите може да окаже съществено влияние и присъствието на чужди примеси (модификатори), прегряването на стопилката, както и някои допълнителни въздействия (вибрации, ултразвук, електромагнитни полета и др.)

Реалните метални структури се характеризират с многообразие на кристалите по своята форма. Кристалите могат да бъдат с полиедрична (многостенна), сферична, иглеста, дискообразна (пластинчата), дендритна, гнездообразна форма. Структурата, която се получава непосредствено след кристализация, най-често се свежда до две основни форми на кристалите - полиедрична (равноосна) и дендритна.

Полиедрична структура - изгражда се когато нарастването на кристалите протича с една и съща скорост във всички направления. В момента на съприкосновение на два кристала се образува повърхностна граница (стена) на три кристала - линейна граница (ребра) и на четири кристала - точкова граница (върх).

Дендритна (дървовидна) структура - когато кристалите нарастват преимуществено в определено кристалографско направление (най-често това става в перпендикулярно направление на най-плътнопакетованите плоскости). Първоначално се заражда и линейно нараства първият иглообразен кристал (главна ос на дендритите), след което се появяват и нарастват разклоненията от първи, втори и т.н. порядък. Така се изгражда целият дендритен кристал, като силно разклонено дърво. Такъв вид структура е представена на фигура 10.



Фигура 10 Схема на образуване на дендритна структура

Строежът на един голям метален блок обикновено се състои от отделни участъци с различаваща се макро- и микроструктура. Кристализационният процес започва от периферията - там, където стопилката влиза в непосредствен контакт със стените на съда (формата) и където скоростта на охлаждане е най-висока. Там се образува тънък слой със силно издребнена структура (зона 1) – фигура 11.



Фигура 11 Схема на образуване на дендритна структура

След зона 1 навътре се изгражда ясно изразена дендритна област (зона 2). Тази зона се нарича транскристализационна, тъй като дендритните кристали са насочени по направление на топлопренасянето. В центъра на металния блок - там, където скоростта на охлаждане е най-малка, се формира зона 3 на равновесни кристали. Големината на различните зони се определя най-вече от скоростта на охлаждане. Възможно е при големи скорости на охлаждане зона 3 да не се образува. Поради разликата в обемите на течната и твърдата фаза в областта, където стопилката изкристализира последна, се образува кухина, наречена всмукнатина.

Видове кристализации според вида на изходната фаза

До тук кристализацията се разглеждаше като процес на преминаване на стопилката на дадено вещество в кристално състояние. Това е свързано с технологии на металолееенето, стъклопроизводството, производството на полупроводникови материали и др., съответно с качествата на материалите, които се получават. Това обаче не изчерпва всички видове кристализация. Например, тези които съпровождат повечето методи за нанасяне на покрития; получаването на кристални прахове; част от методите за получаване на монокристали, различните кристализационни процеси, при които кристалната фаза се получава от друга кристална фаза или от твърда аморфна среда вследствие на различни термични обработки на материалите и т. н.

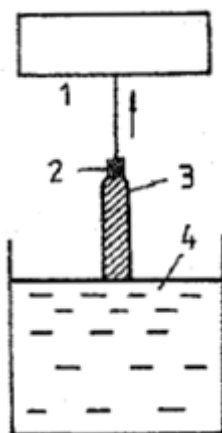
В общия случай **кристализация** е всеки процес на образуване на кристали при преминаване на веществото от термодинамично по-неустойчиво състояние в по-устойчиво (кристално). Изходна среда за нарастване на кристалите може да бъде:

- ✓ Преохладена течност на веществото или преохладени пари на същото вещество – преминаване наляво от равновесните линии АБВ фигура 1 чрез понижаване на температурата и/или повишаване на налягането.
- ✓ Течнокристално или аморфнокристално състояние, което преминава в поравновесно кристално състояние – например при отгряване на стъкла.
- ✓ Преситени пари, преситени течни или твърди разтвори на други вещества, които в резултат от пресищането отделят кристалите на кристализиращото вещество.
- ✓ Кристална среда, която се превръща полиморфно в друга модификация.
- ✓ Газови, течни или твърди многокомпонентни среди, в които протича химично взаимодействие с образуване на ново вещество в кристално състояние.

Получаване на монокристали

За да се получат монокристали, трябва да се създадат условия, изключващи едновременното участие на много готови центрове или самопроизволното формиране на хомогенни центрове на кристализация. Твърдото тяло трябва да се формира около един център. Поради специалните условия, които се създават се използва терминът „отглеждане на кристали”. Основните групи методи за получаване на монокристали са:

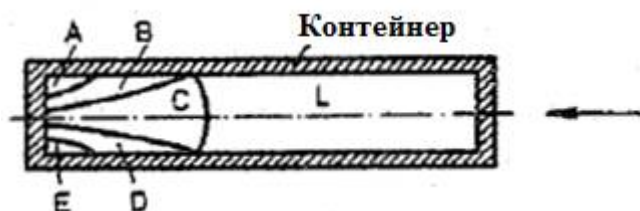
Израстване на монокристал от стопилка – в непреохладена течност 4 се въвежда малко метално зърно 2 (зародиш) и бавно се отвежда топлината през него. Схемата е представена на фигура 12.



Фигура 12 Схема на израстване на монокристал от стопилка

Получава се минимално преохлаждане само около стените на зародиша, което изключва възможността за образуване на хомогенни устойчиви центрове на кристализация (нови зърна) в течността. Тази течност не трябва да съдържа примеси, които могат да се превърнат в хетерогенни зародиши. По време на нарастването на кристала 3 чрез съответен механизъм 1 той се изтегля постепенно от стопилката със скорост, практически равна на скоростта на нарастване. При получаване на силициеви, германиеви и други полупроводникови кристали този метод се нарича **метод на Чухралски**.

Получаване на монокристал в контейнер – извършва се разтопяване на материала в контейнер с подходяща форма и бавно след това се изважда контейнерът от пещта. Тъй като в изнесената навън от пещта част от контейнера могат да започнат да нарастват няколко зърна, трябва да се осигури прекратяване на техния растеж, така че само едно от тях да продължи да нараства. За тази цел е необходимо топлоотвеждането (съответно – формата на контейнера) да осигури подходящ фронт на кристализацията. Това може да се илюстрира чрез фигура 13.



Фигура 13 Схема за получаване на монокристал в контейнер

В контейнера са се образували зърна А, В, С, D и Е, които ще нарастват успоредно едно на друго, ако фронтът на кристализация е перпендикулярен на оста на контейнера. Ако обаче по някаква методика се осигури изпъкнал фронт, зърното С ще започне да нараства за сметка на другите и ще се превърне в голям кристал.

Отглеждане на монокристали от парна фаза – осъществява се чрез бавна десублимация на парите на изпареното вещество при минимално преохлаждане или чрез химични реакции в газова фаза, при които веществото се отделя от химическо съединение в зоната на кристализация. По този начин се получават монокристали под формата на тънки покрития върху аморфни или кристални подложки (главно за нуждите на електрониката) и нишковидни кристали с висока якост, използвани за получаване на високояки композиционни материали.

Нарастване в разтвори – при електролитни методи, когато движеща сила на кристализацията е електричният ток, протичащ през електролита. Кристали се получават на катода, в резултат на отлагане на положителни йони, които се свързват с необходимите електрони и се неутрализират през време на нарастването им. Чрез голяма плътност на тока се осигуряват зародиши. За нарастването им след това е необходима голяма плътност.