

RAST ŽELEZOVEGA MONOKRISTALA

IRON SINGLE CRYSTAL GROWTH

Matjaž Godec, Monika Jenko

Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Po postopku rasti kristala iz trdne faze z metodo deformacije in žarjenja smo iz žice čistega sintranega železa izdelali monokristale železa. Izdelava takega monokristala večjega premera in dolžine je zelo zahtevna. Ponavadi rastejo kristalna zrna velikosti premera žice vzdolžno, le na površini se mestoma pojavljajo manjša zrna. V prispevku je prikazan način izdelave monokristala železa po omenjeni metodi in nekateri prvi eksperimentalni rezultati.

Ključne besede: monokristal železa, rast kristala iz trdne faze, metoda deformacije in žarjenja

Cylindrical iron single crystals obtained from pure sintered iron wire were grown by the method of crystal growth from solid phase using a strain-anneal technique. Single iron crystal of bigger diameter and length is rather difficult to obtain. Mostly grains of wire size appeared following each other with some small grains on the surface. In the paper the iron single crystal growth is shown and some preliminary results are presented.

Key words: iron single crystal, crystal growth from solid phase, strain-anneal technique

1 UVOD

Kristali so zaradi pravilne površinske geometrije, sijaja in lepih barv zanimivi in občudovani. Naravni kristali so nastali pri nizkih temperaturah s kristalizacijo iz raztopine, ponavadi v obdobju več tisoč let. Da bi zadovoljili potrebe znanosti, tehnologije in draguljarjev, izdelujemo danes kristale umetno. Kraljestvo umetnih kristalov lahko razdelimo na tri področja. Tehnični kristali nas obdajajo vsepovsod, jih celo jemo (sol, sladkor), uporabljamo v urah in računalnikih (kremen), za shranjevanje informacij (silicij), v televizorjih in telekomunikacijah (galijev arzenid) itd. Na drugem področje so tisti umetni kristali, ki jih uporabljamo za nakit. Tretja skupina pa je namenjena znanstvenim raziskavam. Zelo kvalitetni umetni kristali so osnova za študij pojavov v trdni snovi.

Rast kristalnega zrna je v večini dvostopenjski proces, ki se začne z nukleacijo nove faze v matriksu, ta pa v ustreznih razmerah močno zraste¹⁻³. Gonilna sila kristalizacijskega procesa je razlika kemičnega potenciala monokristala glede na polikristal. Rast kristalov lahko dosežemo na različne načine, v osnovi pa razlikujemo štiri tehnike:

- konzervativna rast kristala iz taline
- nekonzervativna rast kristala iz taline
- rast kristala iz raztopine - normalna rast
- rast kristala iz trdne faze.

Za konzervativno rast kristala iz taline je značilno, da je ves material staljen in da se urejanje atomov začne na površini tekoče faze. Najpomembnejši metodi konzervativne rasti sta Bridgmanova in Czochralskega. Za nekonzervativno tehniko rasti kristala iz taline pa je značilno, da je območje staljenega materiala zelo ozko in potuje, medtem ko kristal raste pri temperaturnem gradientu. Poznana je metoda potujoče talilne cone. Pod normalno rastjo iz raztopine razumemo tehniko, ki

uporablja topila, ki so tekoča v normalnih razmerah in ki jih uporabljamo pri normalnih tlakih. Zadnji način rasti kristala iz trdne faze pa večinoma poteka preko rekristalizacije ob predhodno vneseni kritični deformaciji v material.

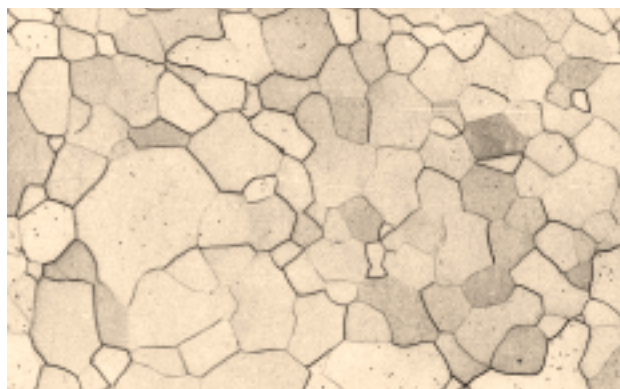
Rast kristala iz trdne faze

Če material deformiramo preko meje elastičnosti, tako da mu vnesemo plastično deformacijo, pride pri povišani temperaturi do rekristalizacije. Pri kritični deformaciji, to je najmanjši, še zadostni za rekristalizacijo, kristalna zrna najmočnejše zrastejo. Večja deformacija od kritične pa povzroči več aktivnih centrov za rast novih zrn (kali) in tako se zmanjša njihova valikost.

Železov monokristal lahko pripravimo z deformacijo in žarjenjem pod temperaturo premene A_{c3} ⁴⁻⁸. Zelo čistemu železu v žarjenem stanju, ki ima enakomerno drobnozrnato mikrostrukturo, vnesemo kritično deformacijo, ki še povzroči rekristalizacijo. Za rast monokristala včasih že zadostuje počasno segrevanje, vendar izkoristek povečamo z žarjenjem v peči s temperaturnim gradientom ob sočasnem konstantnem pomiku vzorca⁹.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Za izdelavo železovega monokristala smo uporabili sintrano železo, proizvajalca Vacuum Schmeltze, Hanau, iz Nemčije. Kemijska analiza je podana v **tabeli 1**. Železo je bilo v obliki žice premera 4,25 mm. Mikrostruktura, prikazana na **sliki 1**, je feritna s povprečno velikostjo kristalnih zrn med 50 in 150 μm . Žico smo narezali na dolžino 100 mm in površino zbrusili z brusnim papirjem, vse do granulacije 8 μm . Tako pripravljene vzorce smo žarili v vlažnem vodiku pri temperaturi 840 °C 180 minut. V teh razmerah se je železo razoglj-



Slika 1: Mikrostruktura železne žice pred deformacijo in žarjenjem. 100-kratna povečava. Jedkano z nitalom

Figure 1: Microstructure of iron wire before deformation and annealing. Magnification 100x. Etched with nital

čilo in koncentracija ogljika je padla pod 20 ppm. Peč smo nato prepihali z dušikom in pustili vzorce v atmosferi dušika še 30 minut ter jih kalili v vodi pri temperaturi 0 °C. Na površini se je pojavila tanka oksidna plast.

Tabela 1: Kemijska sestava čistega sintranega železa

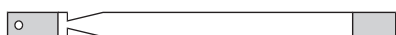
Table 1: Chemical composition of pure sintered iron

mas. %	C	Cr	Mo	Ni	S	P	Si	Al
Sintrano železo	0,005	0,01	0,01	0,01	0,0015	0,001	0,001	0,003

Tako pripravljene vzorce smo deformirali. V trgalni napravi smo jih obremenili na nateg in hkrati merili debelino žice. Deformacija, ki smo jo vnesli v material, je bila od 1% do 8%. Ker je kritična deformacija odvisna od čistosti materiala, smo jo določili eksperimentalno. Optimalna deformacija je bila med 3 in 4%.

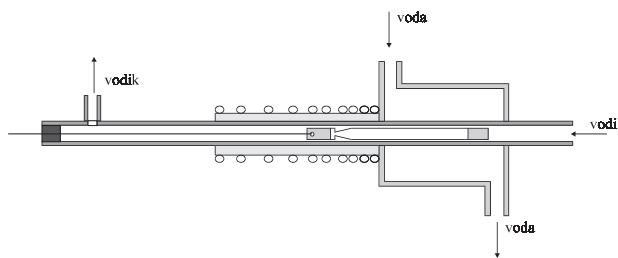
Na **sliki 2** je prikazana žica, ki smo jo žarili v peči. Na vsaki strani je površina groba zaradi kasnejšega vpetja v glavo trgalnega stroja. Na eni strani smo izvrtali luknjo, skozi jo privezali nerjavno tanko žico, da smo lahko vzorec pomikali v peči. Takoj za grobo površino smo naredili stožčasto zožitev, da bi omogočili rast enega samega zrna. Površino smo nato še 3 s jedkali v jedkalu naslednje sestave: 5% HF, 15% H₂O, 80% H₂O₂. Tako smo odstranili deformacije na površini.

Za rast monokristala smo za ta namen naredili peč s temperaturnim gradientom, shematsko prikazano na **sliki 3**. Na cev iz nerjavnega jekla smo navarili nerjavno cev večjega premera z dvema odprtinama za hlajenje z vodo. Takoj za hladilnim sistemom je na keramični zaščiti navitje iz kantalo ve žice premera 0,45 mm. Gostota



Slika 2: Shema železne žice, pripravljene za žarjenje v peči

Figure 2: Schematic of iron wire prepared for furnace annealing



Slika 3: Shema peči za rast železovega monokristala

Figure 3: Schematic drawing of iron crystal growing furnace

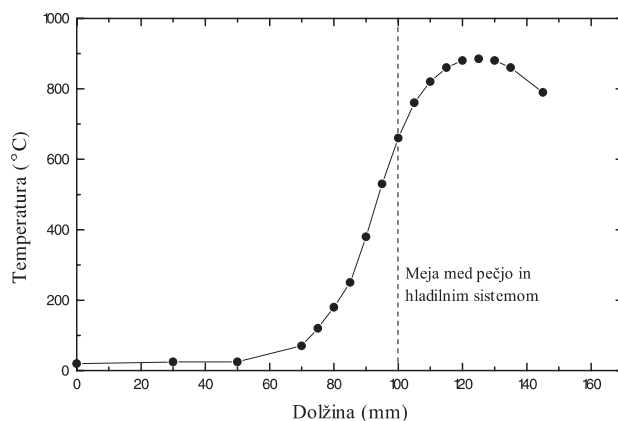
navitja je za hladilnim sistemom največja in z razdaljo od tod pada. Tako smo dosegli velik temperaturni gradient, ki je potreben za usmerjeno rast kristala. Temperaturni gradient na spoju, merjen s termoelementom v sredini cevi, je bil 150 - 250 °C/cm in je prikazan na **sliki 4**. Vzorec smo v horizontalni peči pomikali s hitrostjo 0,5 cm/uro v atmosferi vodika. Po žarjenju smo vzorec jedkali v mešanici 20 % HNO₃ in 80 % H₂O in tako izmerili velikost kristalnih zrn.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Za sedaj nam še ni uspelo narediti enovitega kristala v celotni dolžini vzorca. Vendar pa smo s posameznimi spremembami v postopku deformacije in žarjenja pripravili vzorce, ki so imeli posamezna kristalna zrna premera med 3 in 4 mm.

Nekatere vzorce smo po žarjenju za rast kristalov ponovno deformirali in žarili. Ta postopek smo nekajkrat ponovili. Ob pravilno izbranih pogojih deformacije so se kristalna zrna pri vsakem žarjenju povečala. Vendar pa je bila deformacija, ki smo jo vnesli v material z velikimi kristalnimi zrni (0,5 - 1 mm) neenakomerna in tako postopka nismo mogli ponavljati v nedogled.

Kaljenje Fe-žice pred deformacijo je imelo pozitivne učinke na rast kristalnih zrn. Tako so bili elementi nečistoč, predvsem pa ogljik, homogeno porazdeljeni na



Slika 4: Temperaturni gradient v peči pri najvišji temperaturi 880 °C

Figure 4: Temperature gradient obtained with furnace to maximum temperature of 880 °C

intersticijskih mestih v matriksu. Zaradi enakomerne porazdelitve nečistoč se je vzorec ob nategu enakomerno deformiral¹⁰. Na drugi strani pa ni prišlo do izločanja karbidov po mejah, kar ima zaviralen vpliv na migracijo mej.

Ker smo bili omejeni z izhodno debelino žice 4,25 mm, je nismo hladno deformirali pred žarjenjem za razogljčenje. Posledica tega so nekoliko manjša izhodna kristalna zrna žice pred vnosom kritične deformacije, kot jo podaja Paulitschke¹¹, ki navaja, da mora biti koncentracija ogljika 20 ppm. Pri nižji vsebnosti ogljika se pri deformaciji žice pojavijo Lüdersove črte. Izhodni material je že imel zelo nizko koncentracijo ogljika, 50 ppm, tako da je možno, da smo s predhodnim žarjenjem to koncentracijo zmanjšali pod kritično mejo.

4 SKLEPI

V prispevku je prikazan poskus izdelave železovega monokristala iz žice iz čistega sintranega železa s tehniko rasti kristala iz trdne faze oziroma z metodo deformacije in žarjenja, kjer kritična minimalna deformacija povzroči rekristalizacijo z minimalnim številom aktivnih centrov za rast novih zrn. Žico iz

čistega železa smo žarili v vlažnem vodiku, jo nato deformirali¹⁰ s 3 do 4 % deformacijo in žarili v horizontalni peči s temperaturnim gradientom. Rast monokristala je med drugim zelo odvisna od pravilne priprave žice pred vnosom kritične deformacije, na katero pa zaradi izbire žice nismo imeli vpliva. Izvedli smo preliminarne poskuse, ki kažejo, da smo na pravi poti.

5 LITERATURA

- ¹ A. Van Hook, *Crystallization, Theory and Practice*, 1961, Reinhold
- ² F. Rosenberger, *Fundamentals of Crystal Growth (I,II,III)*, 1979, Springer
- ³ D. T. J. Hurle, *Handbook of Crystal Growth*, 1994, Elsevier Science
- ⁴ D. F. Stein and J. R. Low, Report No. 60 - RL - 2548 M, General Electric Research Laboratory, 1960
- ⁵ E. J. Hughes and P.W.Barton, *RMIC Bulletin*, Oak Ridge National Lab. junij 1964
- ⁶ S. Kadečkov and B.Šestk, *Kristall und Technik* 2 (1967) 191
- ⁷ C. A. Edwards and L.B.Pfeil, *J.Iron Steel Inst.* 109 (1924) 129
- ⁸ T. Smith, *Acta Met.* 2 (1954) 647
- ⁹ H. E. Rosinger, W. J. Bratina and G. B. Craig, *J. of Crystal Growth* 7 (1970) 42
- ¹⁰ J. T. McGrath and W. J. Bratina, *Czech. J. Phys.* B 19 (1969) 284
- ¹¹ Werner Paulitschke, *Doktorska disertacija*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung Dusseldorf, februar 1978