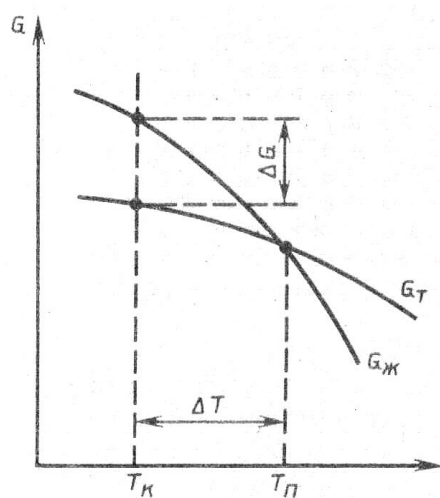


КРИСТАЛДАНУ КЕЗІНДЕ МЕТАЛЛ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ

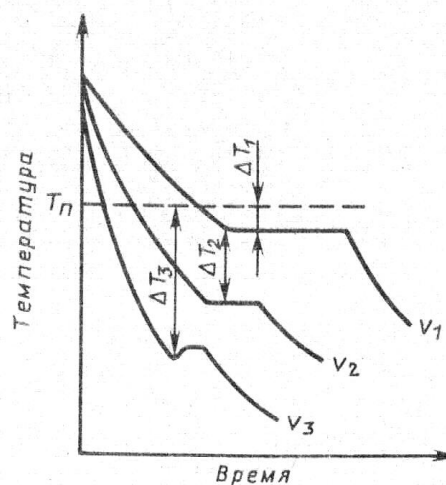
2.1 Гомогендік (өздігінен) кристалдану

Металдың сұйық күйден қатты күйге ауысуы кристалдану деп аталады. Кристалдану процесі жүру үшін сұйық фазаның Гиббс энергиясы (еркіндік энергиясы) кристалдың Гиббс энергиясынан жоғары болу керек, тек сонда ғана жүйе термодинамикалық тұрақты күйге жетіп, кристалдану жүреді. Еркіндік энергия (G) – жылу қозғалысымен қамтылған көп санды бөлшектерден (атомдар, молекулалар) тұратын, жүйенің энергетикалық күйін сипаттайтын термодинамикалық функция. Табиғатта өздігінен жүретін өзгерулерге (кристалдану, балку) себепші. Еркіндік энергиясы жоғары жүйе тұрақсыз болғандықтан, қандай зат болса да мүмкіндігінше энергиясын аз жұмсайтын күйге ауысуға ұмтылады. 11- суретте металдың сұйық және қатты күйіндегі Гиббс энергиясының температураға байланысты өзгеруі көрсетілген.

Егер түрлену кезінде көлемдік өзгеру шағын болса, онда $G = E - TS$, мұндағы E – толық энергия (фазаның ішкі энергиясы), T – абсолютті температура, S – энтропия.



11 – сурет. Температураға байланысты металдың сұйық ($G_{ж}$) және қатты ($G_{т}$) күйіндегі Гиббс энергиясының өзгеруі. $T_{к}$ – кристалдану температурасы.



12 – сурет. Металдың суыну графигі.

$T_{п}$ температурасынан жоғары температурада сұйық тұрақты (еркіндік энергиясы төмен), ал одан төмен температурада қатты металл тұрақты болып келеді. $T_{п}$ температурасында сұйық металл мен қатты металдың Гиббс энергиясы тепе-тең. Бұл температура теориялық кристалдану (балку)

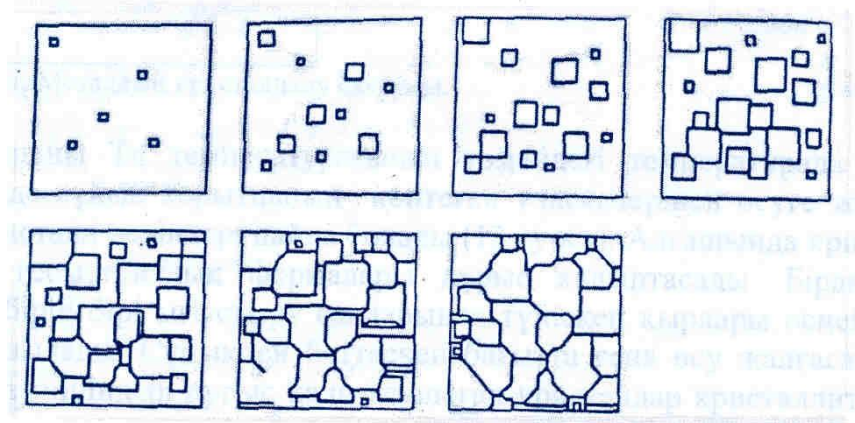
температурасы деп аталады. Кристалдану процесі бұл температурада бастала қоймайды. Кристалдану процесі жүру үшін қатты металл мен сұйықтықтың арасында Гиббс энергиясының айырмасы болуы керек. Демек, кристалдану процесі жүру үшін суыну температурасы жүйедегі тепе-теңдік температурасынан T_n төмен. Кристалдану процесін қамтамасыз ететін T_n және T_k температураларының айырмасы ΔT асыра суыну дәрежесі деп аталады $\Delta T = T_n - T_k$.

Әртүрлі жылдамдықпен суынған таза металдың кристалдану процесінің сипаттамасы 12 - суреттегі термиялық графиктер арқылы көрсетілген.

Өте баяу суыту кезінде асыра суыну дәрежесі ΔT төмен болады, сондықтан кристалдану процесі тепе-теңдік температурасына T_n таяу температурада жүреді (12 - сурет, V_1). Суыну графигіндегі кристалдану температурасы бойындағы көлденең алаң - суыну процесінде бөлініп шыққан жылудың орнын кристалдану процесінде бөлініп шығатын жасырын жылумен толтырылып отырылуының көрсеткіші. Суыну жылдамдығы артқан сайын (V_2, V_3 сызықтары) асыра суыну дәрежесі көтеріліп, кристалдану процесі тепе-теңдік T_n температурасынан әлдеқалай төмен температурада өтеді.

Өте таза металдың асыра суыну дәрежесі ΔT мейлінше үлкен болады, бірақ та $10-30^\circ\text{C}$ аспайды.

Кристалдану процесі кристалл өскіндері (кристалдану орталықтары) пайда болуынан басталады да, олардың саны көбейіп, мөлшері өсуімен бірге әрі қарай жалғасады.

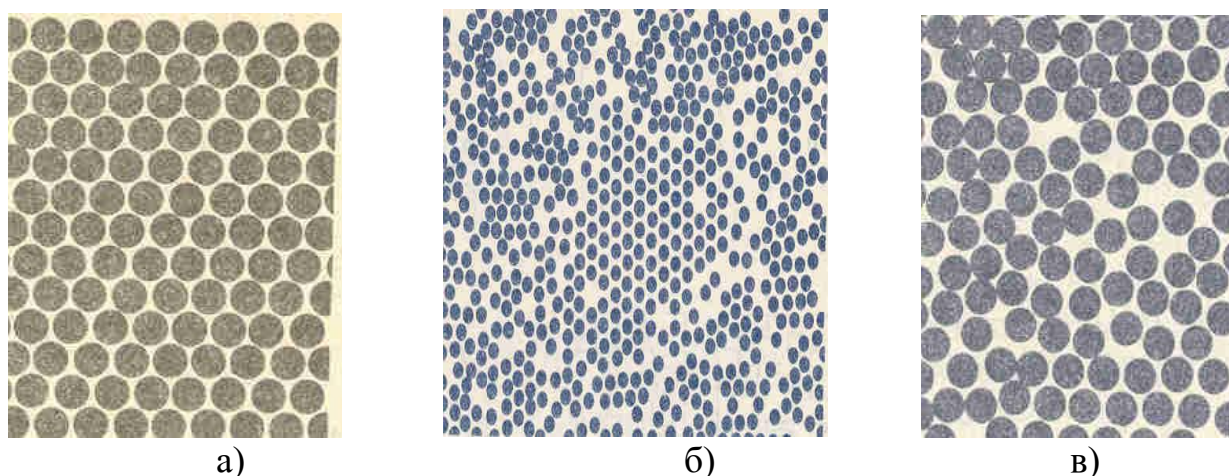


13 – сурет. Металдың кристалдану сұлбасы.

Қорытпаны T_n температурасынан төмендегі температурада асыра суытқан кезде сұйық қорытпаның көптеген учаскелерінен өсуге жарамды, орнықты кристалл өскіндері пайда болады (13 - сурет). Алғашында кристалдар еркін өсіп, геометриялық формалары дұрыс қалыптасады. Бірақ өскен кристалдар бірін - бірі ығыстыру салдарынан түйіскен қырлары өспей, дұрыс формасы бұзылады. Сұйықпен беттескен бағытта ғана өсу жалғаса

береді. Осылай сырт пішіндері дұрыс калыптаспаған кристалдар - кристаллиттер деп аталады.

Кристалдану процесінің жүруі күрделі және әр жақты. Әсіресе бірінші кристалдың пайда болуын түсіну оңай емес. Соған кеңірек тоқталайық. Қатты денелердің атомдарының орналасу тәртібі алыстағы реттілікпен – атомдардың арақашықтық және бұрыштық ара қатынастарының тұрақтылығы үлкен қашықтықтарға сақталуымен сипатталады. Сұйық металдың атомдарының орналасуы газды күйдегідей ретсіз болмаса да, қатты күйдегідей алыстағы реттілікпен орналаспайды. Сұйық металл атомдарының орналасуы жақындағы реттілікпен сипатталады. Дұрыс орналасу тәртібі тек бір атомды қоршаған көршілес атомдар арасында ғана сақталады. Жылулық қозғалыстарының қарқындылығына байланысты атомдардың жақындағы реттілікпен орналасуы динамикалық тұрақты болмайды. Дұрыс реттілікпен орналасқан микрокөлемдегі атомдар біраздан соң тарқалып, сұйықтың басқа бір элементарлы көлемінде пайда болады, сөйтіп қайталанып отыруы мүмкін. Температура төмендеген сайын атомдардың жақындағы реттілікпен орналасу дәрежесі және осындай микрокөлемдер мөлшері өсе түседі.



14 – сурет. Металдың кристалдық (а) және сұйық (б, в) фазаларының үлгісі.

Балқу температурасына таяу температурада сұйық металдың атомдары кристалдың атомдарының орналасуына ұқсас шағын топтар құруы мүмкін. Мұндай топтар фазалық (немесе гетерофазалық) флуктуациялар деп аталады. Металдың кристалдық (а) және сұйықтық (б,в) фазаларының үлгісі (14-урет). Құрамы металл емес кірмелерден тазартылған сұйық металдың ішіндегі ең ірі гетерофазалық флуктуациялар өскінге айналады.

Белгіленген температурада өсуге жарамды ең кіші мөлшерлі (R_k) өскін өскіннің кризистік мөлшері аталып, өскіннің өзі кризистік немесе тепе-теңдік өскін деп аталынады. Өскіннің кризистік мөлшерін келесі қатынаспен анықтауға болады: $R_k = 4\sigma / \Delta G$. Мұндағы σ - сұйық пен кристалл

шекарасындағы меншікті беттік керілу; ΔG – сұйық және қатты металдағы Гиббс энергиясының айырмасы (11- сурет).

Өскіннің өсуімен бірге Гиббс энергиясы төмендеп отырады. T_n температурасына таяу температурада кризисті өскіннің өлшемі өте үлкен болу керек. Мұндай жағдайдың тәжірибе жүзінде кездесуі өте сирек. Суыну температурасы төмендеген сайын кризисті өскін мөлшері кішірейе түседі. Өсуге лайықты өскіннің мөлшері суыну дәрежесі төмендеген сайын кішірейіп, кристалдану орталары көбейеді.

2.1.1 Кристалдардың мөлшері

Өскіндердің пайда болу жылдамдығы артқан сайын өсу қарқыны төмендеп, кристалдардың мөлшері кішірейеді де, құрылым ұсақ болады. Суыну жылдамдығы бәсеңдегенде өскіндер саны азайып, кристалдар іріленеді. Демек, суынған металл кристалдарының мөлшері суыну жылдамдығына қарай қалыптасады. Кристалдың мөлшері металдың механикалық қасиетіне тікелей әсерін тигізеді. Кристалдары ұсақ металдың созымталдығы мен тұтқырлығы жоғары. Кристалдардың мөлшері суыну жылдамдығымен қатар, қыздыру және сұйық металды құю температураларына, оның химиялық құрамына, ішіндегі кездесетін кездейсоқ кірмелерге қарап өзгеріп отырады.

Жоғарыда қаралған фазалық және энергетикалық флуктуациялар негізінде өскіннің өздігінен пайда болуы тек тазалығы өте жоғары сұйық металда және асыра суыну дәрежесі үлкен болғанда ғана мүмкін.

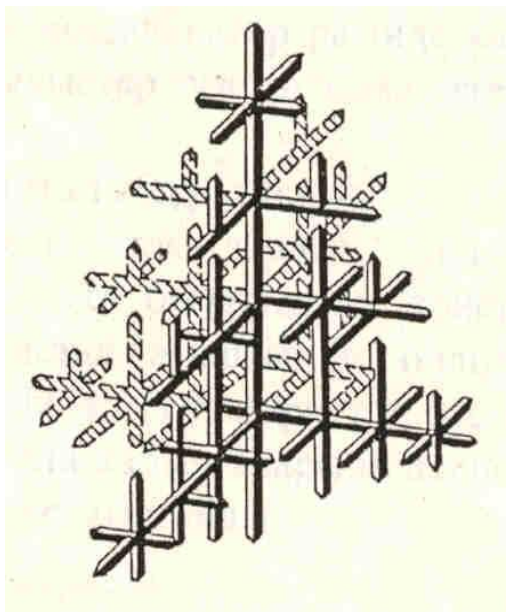
Көбінесе өскіндердің пайда болуына сұйықта үнемі кездесетін қатты бөлшектер (металл емес кірмелер, тотықтар және т.б.) өз ықпалын тигізеді. Егер кірмелердің кристалдық торы кристалданатын металдың кристалдық торымен ұқсас болып, бір - бірімен байланысқан шекара параметрлері аса алшақ болмаса, мұндай кірмелер дайын кристалдану орталықтары бола алады.

Кірмелер көбейген сайын кристалдану орталықтарының саны көп болып, құрылым ұсақ болады. Кристалдарды ұсату мақсатымен сұйыққа арнаулы кірмелер (модификаттар) енгізіледі. Мұндай процесс модификаттау деп аталады. Модификаттар сұйық металдың құрамын өзгертпей кристалдарды ұсақтау арқылы металдың механикалық қасиетін өзгертеді. Құймалы бөлшектер құюда модификатор ретінде карбид, нитрид, тотықтар сияқты баяу балқитын қосылыстар түзетін элементтер алынады.

2.2 Кесек құйма металының құрылысы

Кристалдану процесі атомдардың ең тығыз орналасқан жазықтықтарына перпендикуляр бағытталған кристалдардың құрылуынан басталады. Пайда болған кристалл ағаштың дің бөлігіндей тік бойлап қатады (15-сурет). Ол бірінші реттік өс (1-дендриттің басты өстері) деп аталады. Өстің ұзарып өсуімен қатар дің қабырғаларына перпендикуляр екінші реттік (II) кристалдар пайда болып өсе бастайды. Оларға перпендикуляр үшінші реттік (III) – кристалдар пайда болып дамиды. Сөйтіп жалғаса береді.

Кристалдану процесі сыртқы қырлары дұрыс емес дендритті кристалдар құрылуымен аяқталады.



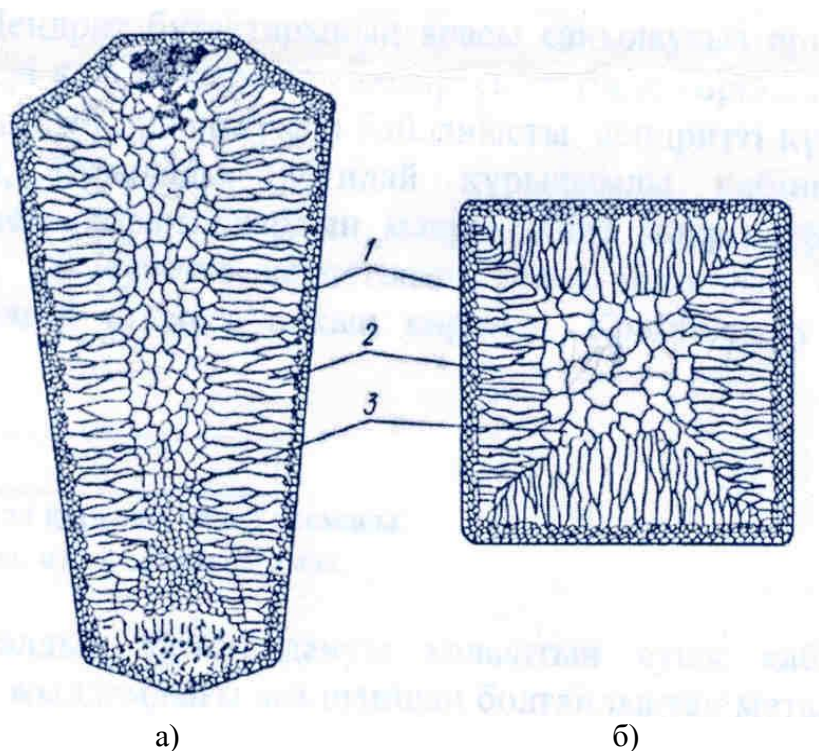
15 – сурет. Дендритті кристалл сұлбасы.

Дендритті құрылым шлифті арнаулы химиялық өңдеу арқылы анықталынады. Дендрит бұтақтарының арасы саңылаусыз орналасып, оның арасындағы жіктері кристалдардың шекарасы ретінде көрінеді. Түйіршіктер бір - бірімен сығылысып орналасуына байланысты, дендритті құрылым дұрыс қалпын өзгертіп, бұзылады. Мұндай құрылымды көбінесе құймалы металдардың немесе қорытпалардың макро- және микроқұрылымдарынан байқауға болады. 16 - суретте көрсетілген кесек металдың құрылысында жоғарыда келтірілген процесс айқын көрінеді. Кристалдану үш сатыдан тұрады.

Сұйық металдың кристалдануы қалыптың суық қабырғаларынан басталады. Суыну жылдамдығы аса шапшаң болғандықтан, металдың ыдысқа тиген қабырғаларында тепе-тең ұсақ кристалдар түзілген жұқа бет құрылады. Ол ұсақ тепе-тең кристалдар зонасы – бірінші зона (1). Екінші зона (2) – бағаналы кристалдар зонасы. Жылудың бөлініп шыққан бағытына қарай созыла орналасқан ірі кристалдар. Ең соңында суыну дәрежесі мен бөлінген жылу теңеліп, металдың өзегінде ірі кристалдар түзіледі. Сонымен, үшінші зона (3) – ірі тепе-тең кристалдар зонасы болып саналады.

Егер металдың балқу температурасы өте жоғары болса, онда құйылу температурасы жоғарылап, суыну жылдамдығы артады.

Қалыптың барлық көлемінде температура теңеліп, металл қоймалжынданады. Сұйық металдың құрамында кездесетін ерімеген кірмелер әр жерде кристалдану орталықтарын құрып, металдың тепе-тең кристалдануына себепкер болады. Бағаналы зонада газды қуыстар, көпіршіктер болмайды, мұнда кристалдар тығыз орналасқан. Бірақ бағаналы кристалдардың жіктері осал болып келеді де, қысып өңдеу процесінде жарылып кету қаупі туады. Сондықтан, болат тәрізді созымталдығы төмен материалдарда бағаналы кристалдардың дамуы қолайсыз күйде болады. Мыс және оның қорытпалары сияқты созымтал материалдардан құрылымы бағаналы кристалдан тұратын құймалар алу көзделген.



а) тік қимасы; б) көлденең қимасы.

16-сурет. Кесек металл құрылысының сұлбасы.

Ең соңғы кезекте құйманың беткі бөлігінің ортасы төмен түсіп, шөгеді. Себебі, қатайған кристалдың меншікті көлемі сұйық металмен салыстырғанда кіші. Төртінші зона - шөгу қуыстары. Бұл зонадағы металл қолдануға жармайды, кесіліп алып тасталынады.

2.3 Полиморфты өзгеру

Қатты металдың қайта кристалдануы. Көптеген металдар температураның өзгеруіне байланысты кристалдық тор түрін өзгертіп, әртүрлі полиморфты өзгереді. Полиморфты өзгеру-кристалды денелердің атомдары бастапқы тор түрін өзгертіп, басқа тор түріне ауысуы.

Полиморфты өзгеруге себепкер жаңа тор түрінің құрылуы Гиббс энергиясын төмендетеді.

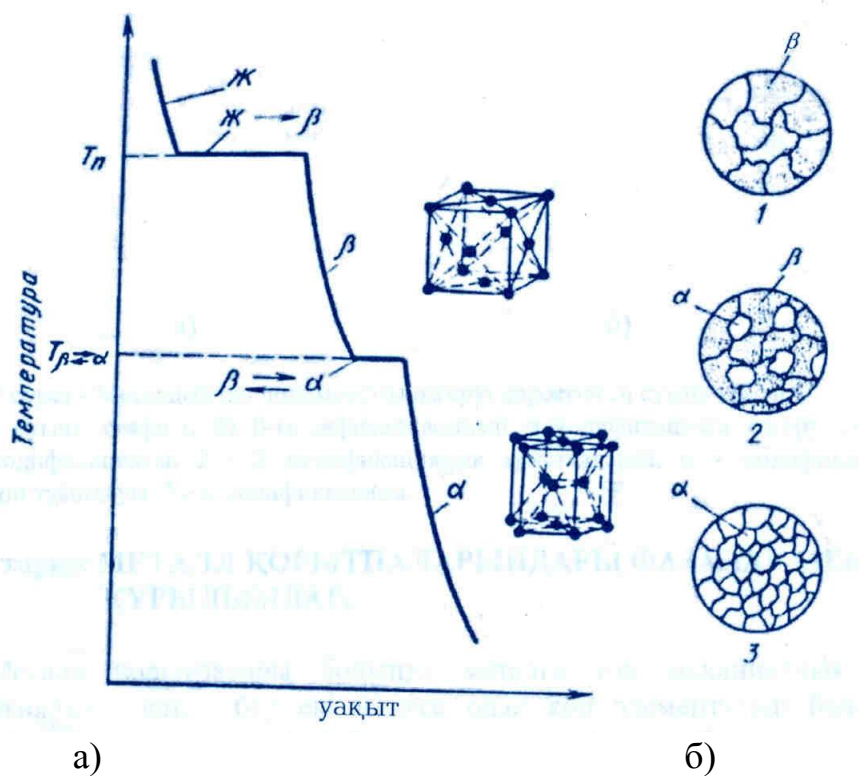
Төмен температурада тұрақты кристалдық торлар α әрпімен, жоғары температурада тұрақты кристалдық торлар β , γ т.б. әріптер арқылы белгіленеді.

Полиморфты өзгеру қабілеті бар кейбір металдар тізбегі:

$Fe\alpha \leftrightarrow Fe\gamma$, $Ti\alpha \leftrightarrow Ti\beta$; $Mn\alpha \leftrightarrow Mn\beta \leftrightarrow Mn\gamma \leftrightarrow Mn\delta$; $Sn\alpha \leftrightarrow Sn\beta$
т.б.

Полиморфты өзгеру кристалдану процесіндей өскіннің пайда болуы және олардың өсуінен тұрады (17, б - сурет). Полиморфты өзгеру кезінде жаңа пішінді кристалдардың өсуі атомдардың бір - бірімен байланысып, фазалардың шекарасынан ретсіз өтуінен туындайды. Бастапқы фазадан бөлініп шыққан атомдар (мысалы β) кейде дара, кейде топталып жаңа фазаның торына (α) қосылады, сол себепті α модификациялық кристалдың шекарасы бастапқы фазаны «жұтып», β модификациялық кристалға ауысады. Жаңа модификациялық өскіндердің бастапқы кристалдардың шекарасына орналасуы жиі кездеседі.

Полиморфты өзгеру нәтижесінде мөлшері мен формасы бастапқыдан өзгеше жаңа кристалдар түзіледі, сол себепті мұндай өзгеру қайта кристалдану деп аталады. Полиморфты өзгерумен бірге металдың және қорытпалардың жылу өткізгіштігі, электр өткізгіштігі, магниттігі және механикалық, химиялық қасиеттері түгел өзгереді.



а) суыну графигі; б) β модификациясының α модификацияға өзгеру сұлбасы: 1 - β модификациясы; 2 - β модификациялық кристалдардағы α - модификациялық өсіндерінің туындауы; 3 - α модификациясы.

17 – сурет. Металдың полиморфты өзгеруі көрсететілген суыну графигі.