

به نام خدا



دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

2

انجماد فلزات

Solidification of Metals

محمد یوسفیه

بررسی ماهیت فاز مذاب-بررسی ساختار مایعات

پیش از بررسی ساختار مایعات، بهتر است ساختار مواد در سه حالت اصلی گاز، جامد و مایع مورد بررسی قرار گرفته و مقایسه گردد تا درک بهتری نسبت به ساختار مایعات حاصل شود.

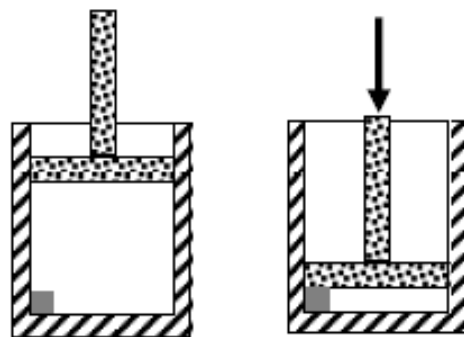
خواص گازها

به لحاظ نحوه استقرار اتمها، گازها دارای بی نظمی کامل هستند لذا با استفاده از روابط آماری قابلیت فرموله شدن دارند. بر اساس تئوری کلاسیک سینتیک، گاز ایده ال از اتمها و ملکولهایی تشکیل شده است که مانند گویههای کروی الاستیک رفتار می کنند. در فشارهای کم و متوسط، اجزاء تشکیل دهنده گاز مسافتی بسیار بیشتر از سایز خودشان را طی می کنند، اندرکنش بین اجزاء را می توان نادیده گرفت و خواص کلی گاز را می توان با جمع بندی رفتار اجزاء منفرد آن تعیین نمود.

در مورد گازهای ایده ال داریم: $PV=nRT$ (رابطه واندوالس)

اما در مورد گازهای حقیقی با افزایش فشار، مشکلاتی در تحلیل رفتار گاز بوجود می آید:

(۱) در گازهای ایده ال فرض می شود که ذرات گاز، کسر ناچیزی از کل حجم گاز را در بر می گیرند اما مطابق شکل مقابل چنانچه فشار افزایش یابد حجم ملکولها یا اتمهای گاز درمقایسه با حجم گاز قابل توجه خواهد بود.



Low Pressure Hi Pressure

تصحیح (۱) واندوالس: $P(V - nb) = nRT$

در این رابطه nb معادل است با (تعداد مول ضرب در ثابت b) یا حجم واقعی اشغال شده توسط ذرات گاز

(۲) در گازهای حقیقی نمی توان از اندرکنش بین ذرات چشم پوشی نمود زیرا اگر چنین بود امکان فشردن گازها و تولید مایع وجود نداشت. در واقع یک نیروی کم جاذبه بین ذرات وجود دارد که متمایل به نگهداری آنها در کنار یکدیگر است. وجود این نیرو دو نتیجه در پی دارد:

- گازها در دماهای کم بصورت مایع کندانس می شوند

- فشار گاز ایده ال گاهی اوقات کمتر از آنچه است که انتظار می رود لذا تصحیح دوم بصورت زیر اعمال می شود:

$$[P + a \cdot (n^2/v^2)] \cdot [V - nb] = nRT$$

Gas	a (L ² -atm/mol ²)	b (L/mol)
He	0.03412	0.0237
H ₂	0.2444	0.02661
Ar	1.345	0.03219
O ₂	1.36	0.03803
N ₂	1.39	0.03913

ثوابت a و b در مورد چند گاز حقیقی در جدول مقابل ارائه شده است با اینحال، رفتار گازهای حقیقی با خطای ±۵٪ از قانون گازهای ایده ال تبعیت می کند.

خواص جامدات

اتمهای جامدات دارای نظم سه بعدی هستند و صرفنظر از وجود برخی نواقص، این نظم پر دامنه است. لذا رابطه یک اتم و همسایگانش قابل بررسی است و خواص مجموعه (جامد) را می توان با جمع بندی خواص اتمها تعیین نمود. اتمهای جامد کاملاً صلب هستند و برای لغزاندن آنها بر روی یکدیگر به انرژی زیادی نیاز است (حدود 10^{40} برابر انرژی لازم برای لغزاندن در حالت مایع).

خواص مایعات

فهم حالت مایعات در مقایسه با جامدات و گازها بسیار مشکل تر است. مایعات مشابه گازها سیال هستند و مشابه جامدات غیر قابل تراکم می باشند. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده توسط پرتو ایکس، بطور عام محیط اطراف هر اتم منفرد مشابه محیط اطراف اتم دیگر نمی باشد. لذا می توان گفت: مایعات گازهای فشرده اند یا مایعات جامدات بی نظم (منظور نظم پر دامنه) یا درهم ریخته اند.

بررسی شواهد تجربی در مورد ساختار مایعات

۱- تغییر حجم حین ذوب بر خلاف تغییر حجم حین تبخیر، کم است.

۲- گرمای نهان ذوب بسیار کمتر از گرمای نهان تبخیر است. یعنی انرژی لازم برای استحاله مایع به گاز به مراتب بیشتر از انرژی لازم برای استحاله جامد به مایع است (در مورد آلومینیم حدود ۲۸ برابر).

Metal	X-tal Str.	% ΔV_m	L_b/L_m
Al	FCC	6	27.8
Au	FCC	5.1	26.7
Cu	FCC	4.2	23.4

۳- آنتروپی گداز (ذوب شدن)

Metal	$\Delta S (RT-T_m)$	ΔS_m
Al	7.51	2.75
Au	9.78	2.21
Cu	9.79	2.3
Zn	5.45	2.55

۴- در مورد مس خالص

Properties	Solid	Liquid
ρ (g/cm ³)	8.32	7.93
a (Å)	2.74	2.88
Elect. Res. Coef. ($\infty\Omega$ -cm)	11	22
Diff. Coef. in T_m (cm ² /Sec)	10^{-8}	10^{-5}

۵- سیالیت در نقطه ذوب شدیداً تغییر می کند

مشاهده می شود که دو فاز جامد و مایع در برخی موارد اختلاف اساسی و در برخی دیگر از موارد اختلاف اندکی دارند:

۱- موارد اختلاف اساسی عبارتند از ضریب نفوذ و سیالیت و انتروپی ذوب که همگی مربوط به **نظم ساختاری** هستند

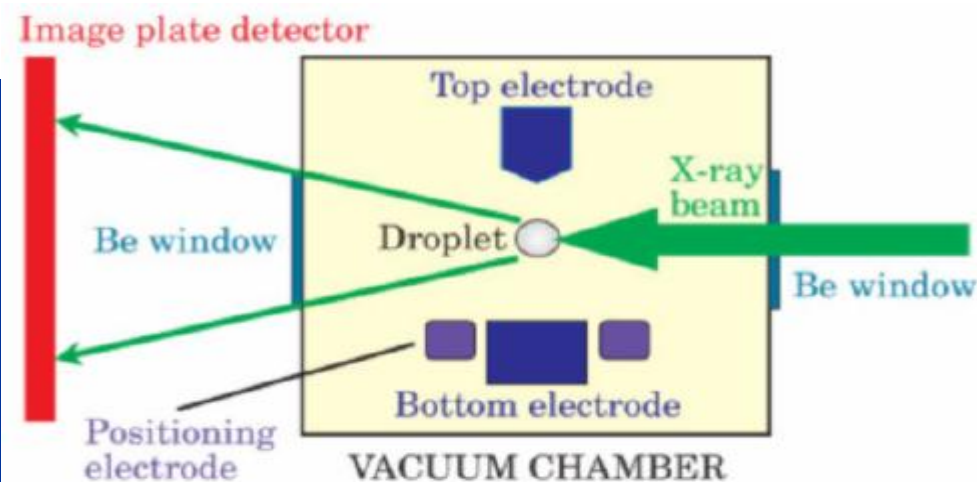
۲- موارد اختلاف اندک عبارتند از هدایت الکتریکی، دانسیته و تغییر حجم حین ذوب که مربوط به **فاصله بین اتمی** هستند
پس:

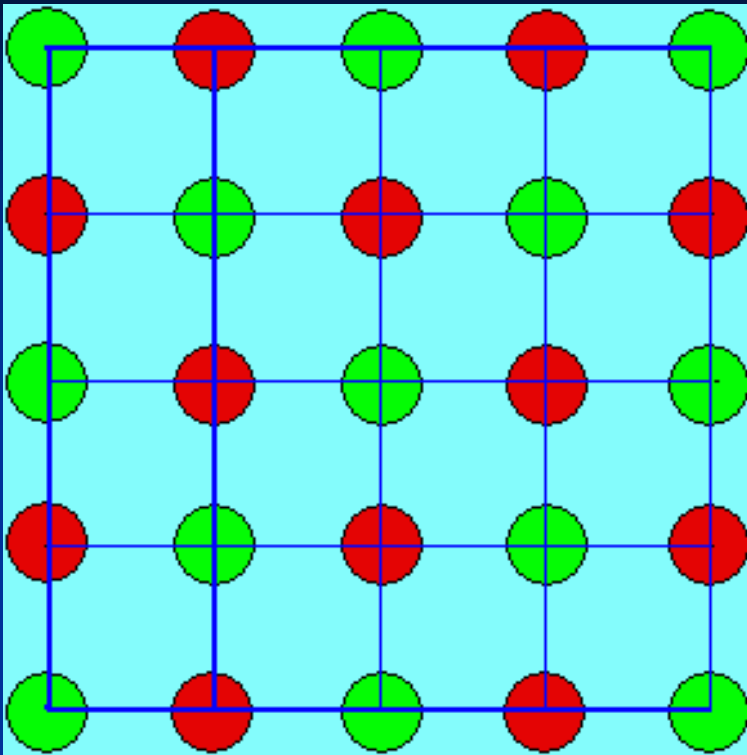
□ فاصله متوسط بین اتمها در مذاب اندکی بیش از جامدات است (تفاوت هدایت الکتریکی، دانسیته و تغییر حجم) علاوه بر این عدد همسایگی آلومینیم در حالت جامد ۱۲، در حالت گازی ۰ و در حالت مذاب ۸ تا ۱۱ اندازه گیری شده است.

□ بی نظمی ساختاری در مذاب نسبت به حالت جامد بیشتر است. این بی نظمی با توجه به انتروپی ذوب قابل توجیه است زیرا باعث افزایش سیالیت و ضریب نفوذ می گردد. منتها در مقایسه با بی نظمی حالت گازی به مراتب کمتر است (شاهد: گرمای نهان ذوب و تبخیر)

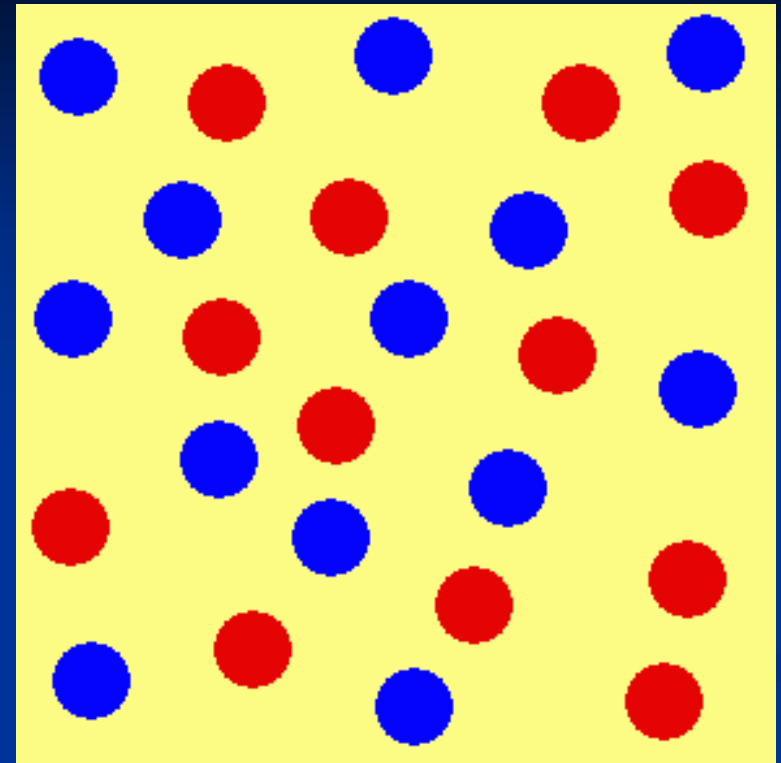
بنابراین در حین ذوب بی نظمی را شاهد خواهیم بود که نسبت به بی نظمی حاصل از تبخیر به مراتب کمتر است. این مطلب با شواهد بدست آمده از مطالعات پراش پرتو ایکس تطابق دارد. در این مطالعه با بهره گیری از تجهیزات مخصوص (شکل زیر) و پرتوهای ایکس فرایند انجماد یک قطره مذاب فلزی مورد بررسی قرار گرفته و نمودار پراش حاصله تعیین شده است.

در این شکل وجود پیک موید وجود نظم (لحظه ای و کم دامنه در اثر تشکیل لحظه ای نطفه های جامد) است بعبارت بهتر درون مایع تمایلی برای دور هم جمع شدن اتمها وجود دارد.

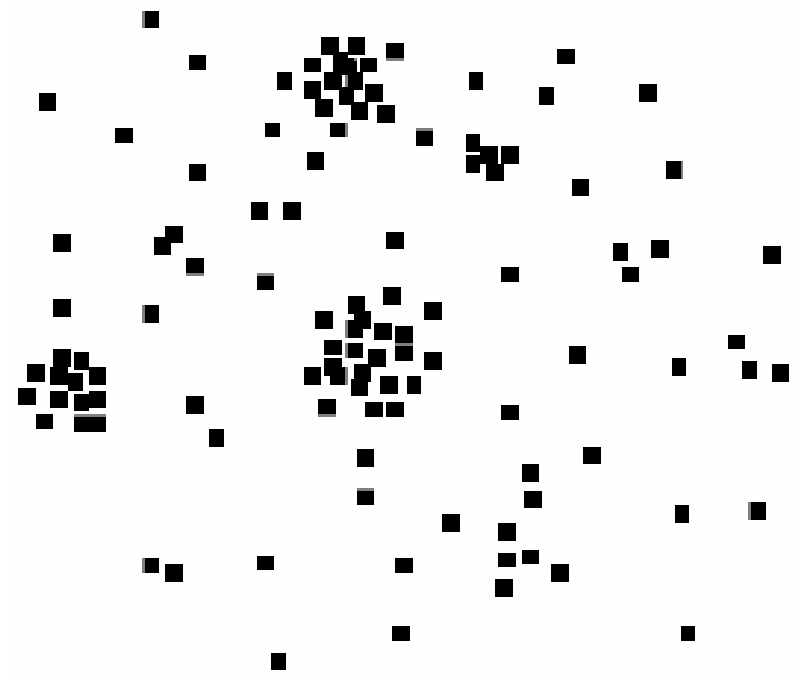
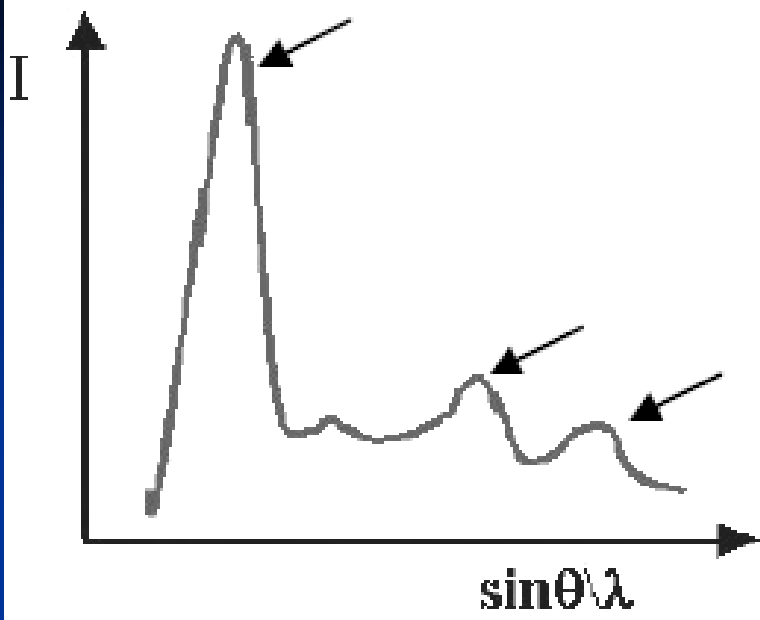




Crystalline



Amorphous



در واقع می توان اینگونه فرض نمود که اتمهای مایع دائما در حال جنب و جوش و نوسان بوده، هر از چند گاهی تعدادی از آنها در نقطه ای متمرکز شده و مجددا از هم پاشیده می شوند.

تئوریهای ارائه شده برای توجیه ساختار مایعات

۱- مدل شبکه ای: بر اساس این مدل مایعات جامداتی دارای شبکه ای پر از نقص هستند.

۲- تئوری تراکمی: مایعات گازهای پر دانسیته اند. در واقع در این مدل مایعات مانند گازها بی نظم در نظر گرفته می شوند و سعی می شود ساختار آن را با توجه به فرمولی مانند فرمول واندروالس توجیه کنند.

۳- مدل هندسی: مایعات عبارتند از توده ای از اتمها یا ملکولها که روی هم انباشته شده اند، هیچ فضای خالی برای اضافه شدن اتم دیگر وجود ندارد و اساسا بی نظم هستند. این تئوری ساختار مایعات را بهتر توجیه می کند.

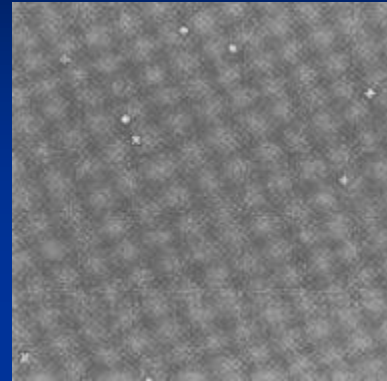
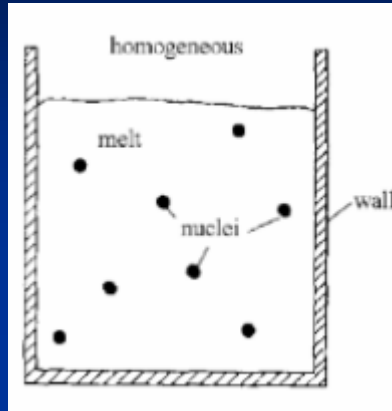
می توان بادکنکی را در نظر گرفت که داخل آن را تا حد ممکن توسط ساچمه های فولادی پر می نماییم و سپس داخل آن رنگ می ریزیم تا کلیه منافذ موجود پر گردد. حال اگر ساچمه ها را خالی کنیم دیواره بعضی از ساچمه ها رنگی است (یعنی همسایه نداشته اند) و دیواره برخی دیگر رنگی نیست (یعنی این ساچمه ها همسایه داشته اند) بنابراین نظم کم دامنه وجود دارد.

جوانه زنی

Nucleation

فاز نخست هر استحاله جوانه زنی است. در واقع با کاهش دمای مذاب و رسیدن دما به نقطه ذوب/انجماد، استحاله مذاب به جامد با شکل گیری جوانه های جامد آغاز می شود. به این فرایند جوانه زنی گفته می شود. ادامه انجماد نیز فاز رشد این جوانه ها تا خاتمه انجماد است. جوانه زنی بر دو نوع است: همگن (Homogenous) و غیر همگن (Heterogeneous)

جوانه زنی همگن



چنانچه برای سادگی مطلب فرض شود که اتمهای مذاب توده ای کروی شکل به شعاع r درون مذاب تشکیل دهند، تغییرات انرژی آزاد کل سیستم را می توان بصورت زیر نمایش داد:

$$\Delta G_r = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma_{sl}$$

در این رابطه ΔG_r تغییرات انرژی آزاد کل بر حسب شعاع (r)

ΔG_v تغییرات انرژی آزاد ناشی از تشکیل حجم جدید در سیستم

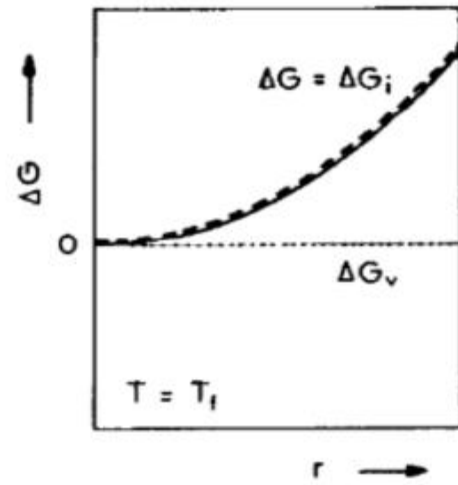
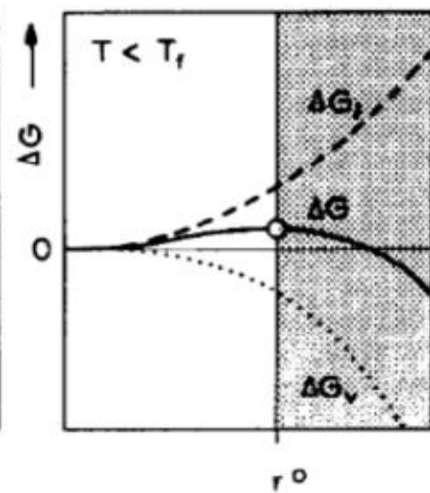
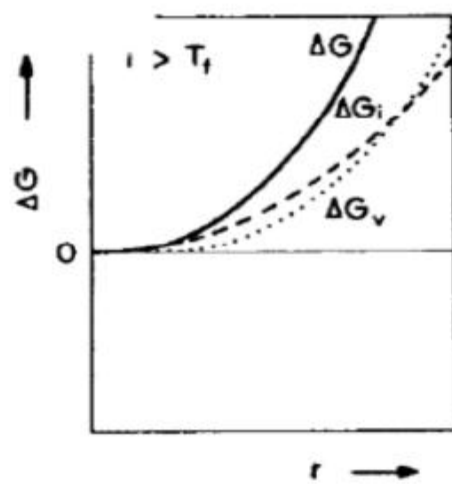
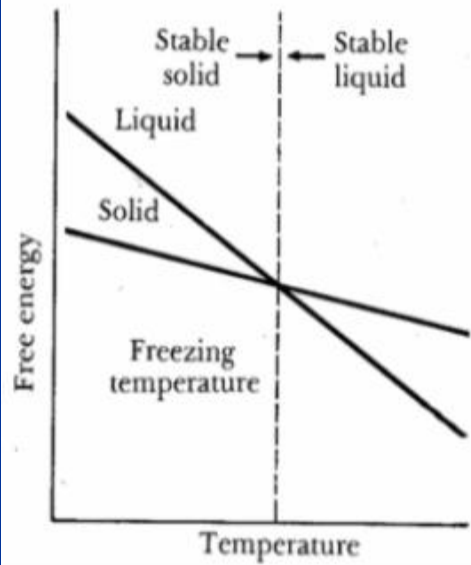
γ_{sl} تغییرات انرژی آزاد بواسطه تشکیل سطح جدید در سیستم

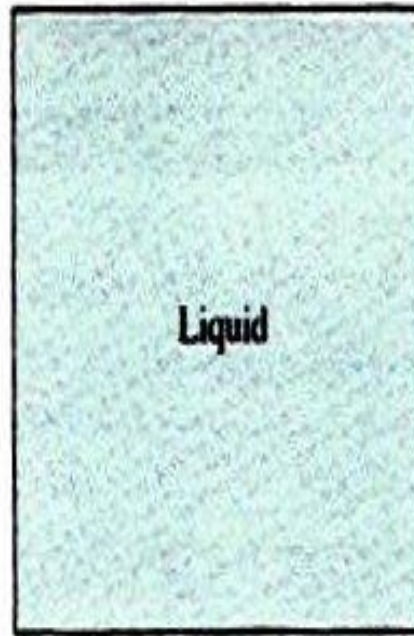
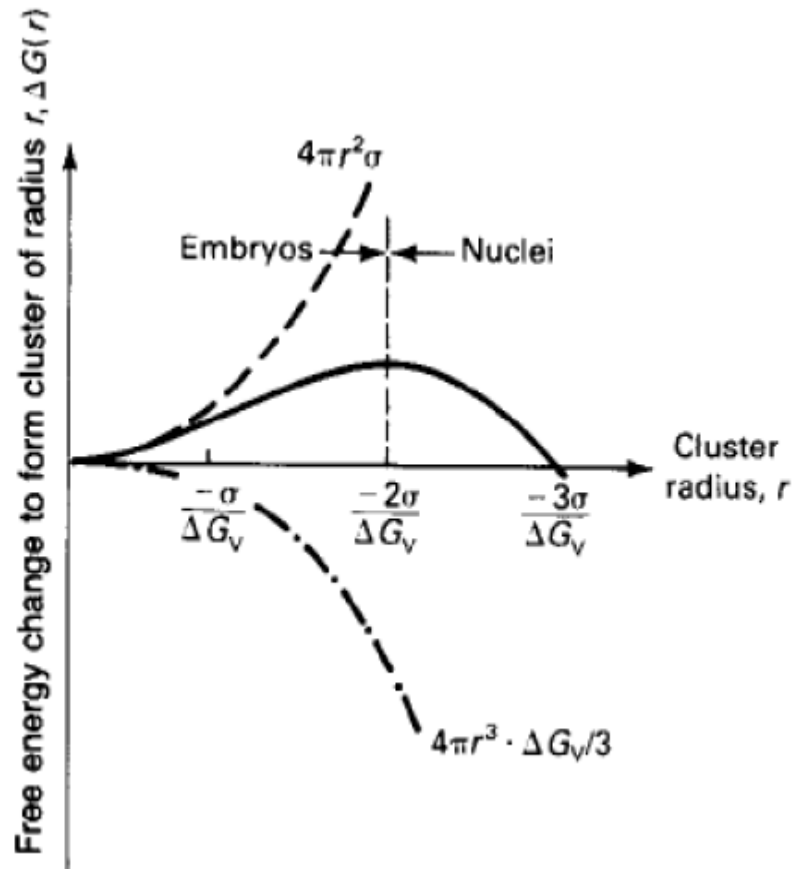
و V و A به ترتیب حجم و سطح کره می باشند. بنابراین داریم:

$$\Delta G_r = (4/3)\pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{sl}$$

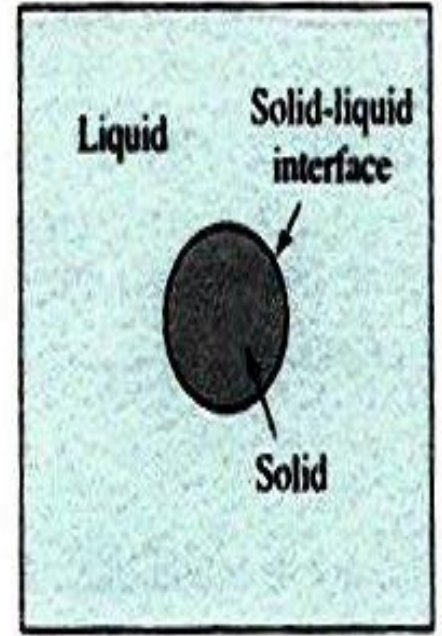
(1)

$$\Delta G_r = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{sl}$$





(a)



(b)

$$\Delta G_r = (4/3)\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{sl}$$

$$d(\Delta G_r)/dr = 0 \quad \Delta G_T = (L_m \cdot \Delta T) / T_m$$

$$r^* = (-2\gamma T_m / L \cdot \Delta T), \quad \Delta T = T - T_m$$

$$\Delta G_r = (4/3)\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{sl}$$

$$\Delta G^* = \left\{ \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot T_m^2}{3(L \cdot \Delta T)^2} \right\}$$

شرایط لازم برای جوانه زنی همگن

۱- فلز باید کاملاً خالص باشد

۲- هر چه حجم مذاب کمتر باشد احتمال جوانه زنی همگن بیشتر می شود
زیرا احتمال حضور ناخالصی کاهش می یابد

۳- از جوانه زنی بر روی دیواره قالب جلوگیری شود (مثلاً از قالبهای دارای خاصیت ترشوندگی بسیار ضعیف با مذاب استفاده شود و یا ذوب به روش تعلیقی Levitation melting انجام شود).