www.prozhe.com

به نام خدا

انجماد فلزات

منابع :

۱ – دگرگونی فازها در فلزات و آلیاژها ؛ پورتر – استرلینگ

۲ – انجماد فلزات ؛ منشی – مرادی ؛ انتشارات اردگان

۳ – انجماد و ریختگری ؛ رئیس زاده (ترجمه کتاب دیویس)

٤ – solidification processing ; M.fleming,۱۹۷٤

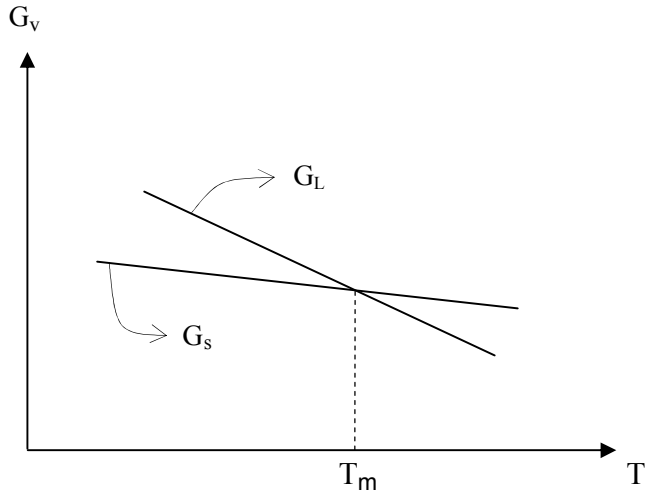
٥ – fundamentals of solidification ; Kurz & Fisher ; ۱۹۸٤

مقدمه :

به دلیل تأثیر مستقیم فرآیند انجماد روی خواص مکانیکی و فیزیکی فلزات و آلیاژها ، بررسی نحوهٔ انجماد فلزات و آلیاژها بسیار مهم به نظر می رسد. در این جزوه تنها سعی می شود که موارد مهم و ضروری مبحث انجماد مورد بررسی قرار گیرد. مطالعه روی خواص فیزیکی و مکانیکی و انتقال حرارت برای شروع این مبحث ضروری به نظر می رسد. توصیه می شود که به این جزوه و یا هر کتابی در مورد انجماد اکتفا نشود و چندین کتاب را مطالعه و با هم مقایسه کنید.

جوانه زنی فاز جامد در مذاب :

تغیرات انرژی آزاد مایع و جامد بر حسب دما به صورت زیر است.



www.prozhe.com

از این نمودار چه چیزی استنباط می شود؟

اولاً : با توجه به فرمول $G = H - TS$ با توجه به مثبت بودن آنتروپی، مقدار G در نمودار با افزایش دما کاهش می یابد.

اما چرا شیب نمودار جامد کمتر است؟

چون آنتروپی مادهٔ چگالتر پایین تر بوده و در نتیجه شیب نمودار جامد کمتر است. همچنین همانگونه که ملاحظه می شود، در دمای صفر میزان انرژی درونی (H) در مایع بالاتر از جامد است، که این حالت به علت انرژی جنبشی بالاتر مایع نسبت به جامد است.

همانطور که در شکل ملاحظه می شود، در دمای T_m میزان انرژی آزاد جامد و مایع برابر می شود. در دمای بالای T_m مقدار G_L کمتر از G_S بوده و درنتیجه فاز مایع در این دما (در صورتی که فشار ثابت باشد) پایدارتر از جامد است. در زیر دمای T_m هم حالت برعکس است.

بر اساس نمودار بالا، در صورتی که در دمایی کمتر از T_m باشیم باید فاز جامد داشته باشیم و در بالاتر از T_m فاز مایع. حتماً در صورتی که به مقدار ε از دمای T_m پایین تر رویم، باید فاز مایع به جامد تبدیل شود، در صورتی که در ادامه می بینیم که این حالت اتفاق نمی افتد.

در صورتی که در این نمودار بخواهیم با کاهش یک ε از میزان T_m تغیرات انرژی آزاد را محاسبه کنیم داریم :

$$\Delta G_v = G_L - G_v$$

منظور از ΔG_v تغیرات انرژی آزاد در اثر تغیر یک حجم از مایع به جامد است.

$$G = H - TS \longrightarrow \begin{cases} G_s = H_S - TS_S \\ G_L = H_L - TS_L \end{cases} \Longrightarrow \Delta G_v = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S)$$

چون فرض کردیم فقط به اندازه یک ε دما را کم کرده ایم، تغیرات انرژی درونی برابر گرمای نهان ذوب (با نهان انجماد فرقی ندارد) می باشد.

$$H_L - H_S = L_M$$

با فرض ناچیز بودن ΔG_v در دمای ذوب T_m فرض می کنیم $G_L = G_s$ است.

$$L_m - T_m (S_L - S_S) = ۰ \qquad \Longrightarrow \qquad S_L - S_S = L_m / T_m$$

$$\Delta G_v = L_m - T(L_m / T_m) = L_m [۱ - (T/T_m)] = L_m [(T_m - T) / T_m]$$

$$\Delta G_v = L_m . \Delta T / T_m$$

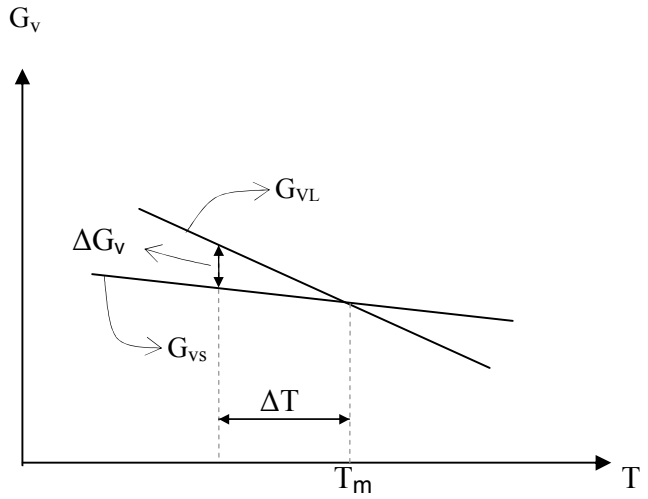
تحت تبرید

همانطور که در نمودار زیر نیز مشا هده می شود کاهش دما (یعنی افزایش ΔT) مقدار ΔG افزایش می یابد،

که با فرمول $\Delta G_v = L_m . \Delta T / T_m$ مطابقت دارد.

www.prozhe.com

سؤال: G_v یعنی چه ؟ (در نمودار روبرو)



شکل ۳-۴ کتاب پورتر

الف- جوانه زنی همگن

همانگونه که در قسمت قبل دیده شد؛ در صورتی که انرژی آزاد در نظر گرفته شود باید در دمای T_m جامد از فاز مایع تشکیل شود. اما چرا؟ فرض کنید که مایعی را در دمای T_m آن نگه داشته ایم به صورتی که با هیچ سطحی تماس نداشته باشند؟ یعنی در فضای بدون هوا معلق باشد (یعنی بدون فصل مشترک). اگر این مایع را در این دما به مدت چندین میلیون سال هم نگه داریم جامد نمی شود مگر به صورت اتفاقی. حتی اگر چندین درجه هم دما را از T_m کم کنیم باز هم احتمال جامد شدن مایع بسیار کم است. یعنی اگرچه در دمای T_m و یا حتی زیر آن از نظر ترمودینامیکی امکان وجود جامد وجود دارد اما ترمودینامیک شرط لازم است ولی کافی نیست. شرط کافی سینتیک واکنش است. برای مثال گرافیت از نظر انرژی آزاد بسیار بالاتر از الماس است. (چرا؟) اما اگر گرافیت را سالها در دمای محیط قرار دهید به الماس تبدیل نمی شود. چون ها فرآیندی نیاز به زمان دارد و افزایش و کاهش درجه حرارت این زمان را تغیر می دهد.

در مایع که در دمای T_m قرار دارد اگر چند اتم مایع طوری در کنار هم قرار گیرند که حالت منظم بلوری به خود بگیرند؛ چون فاصلهٔ اتم های مایع و اتم های بلور تشکیل شده مساوی باشند، هیچ انرژی فصل مشترکی حاصل نمی شود. حتی به دلیل ایجاد پیوندهای منظم، انرژی سیستم به اندازهٔ تعداد پیوندهای منظم کاهش می یابد. در این صورت مایع باید برای کاهش انرژی خود به سرعت به جامد تبدیل شود، اما چرا این گونه نمی شود؟ چون فاصلهٔ اتم های بلور کمتر از فاصلهٔ اتم های مایع است. این کاهش فاصله چه اثری دارد؟ وقتی فاصلهٔ پیوندهای اتم در دو طرف یک سطح یکسان نباشد همهٔ اتم های دو طرف سطح نمی توانند با هم پیوند بر قرار کنند و یک سری اتم ها به صورت بدون پیوند باقی می مانند که موجب زیاد شدن انرژی سیستم می شود. این انرژی که در نتیجهٔ پاره شدن پیوندهای مواد در فصل مشترک دو فاز اتفاق می افتد، انرژی فصل مشترک گویند.

این انرژی با افزایش تعداد پیوندهای بریده شده افزایش می یابد. در نتیجه این انرژی با دو پارامتر متناسب است : ۱- نوع صفحهٔ ماده از نظر اندیس: چون با بریدن یک ماده در صفحات مختلف تعداد پیوندهای بریده شده به ازای هر اتم متفاوت است. برای مثال در فلزات fcc بریدن ماده در صفحهٔ ۱۱۱ تنها به قطع شدن سه پیوند به ازای هر اتم می انجامد. در صورتی که بریدن ماده در صفحهٔ ۱۰۰ و ۱۱۰ به ترتیب باعث بریدن چهار پیوند و پنج پیوند به ازای هر اتم می شود. (چرا؟)

www.prozhe.com

به همین دلیل است که نابجایی ها در fcc در صفحهٔ ۱۱۱ حرکت می کنند. به این ترتیب اگر یک مادهٔ fcc را در سه صفحهٔ ۱۱۱، ۱۱۰و۱۰۰ مقطع بزنیم، چون صفحهٔ ۱۱۰ انرژی سطحی بالاتری دارد در صورتی که سه نمونه را درون محلول اچ کنیم، قطعهٔ بریده شده در صفحهٔ ۱۱۰ سیاه تر شده و قطعهٔ بریده شده در جهت ۱۱۱ سفیدتر می شود. به همین دلیل است که دانه های کنار هم در متالوگرافی رنگ های متفاوت دارند. همچنین چون صفحهٔ ۱۱۰ فعال تر است (در fcc) میزان نفوذ در این صفحه بالاتر است. (habit– plan)

پارامتر مؤثر دوم روی انرژی فصل مشترک میزان سطح است. مشخص است که در یک صفحهٔ کریستالی مشخص هر چقدر میزان سطح بالاتر رود تعداد پیوندهای قطع شده بالاتر می رود. انرژی فصل مشترک را با γ نشان می دهیم.

با توجه به موارد ذکر شده میزان γ در هر صفحهٔ اتمی با صفحهٔ دیگر متفاوت است.

حال فرض کنید از یک مایع در دمای T_m یک سری اتم ها به صورت تصادفی به صورت منظم کنار هم قرار گیرند. در این حالت چون فاصلهٔ پیوند بین اتم های مایع و بلور متفوت است یک انرژی فصل مشترک در اثر تشکیل ایجاد این بلور به وجود می آید. اگر بلور ایجاد شده دارای انرژی فصل مشترک کاملاً مساوی (همسانگرد) در همه جهت ها باشد سعی می کند برای کاهش این انرژی سطح خود را مینیمم کند. برای یک حجم مشخص کمترین سطح در حالتی ایجاد می شود که شکل به صورت کره باشد. اما در صورتی که انرژی های فصل مشترک بلور در صفحه های مختلف متفاوت باشد، بلور سعی می کند به صورتی تشکیل شود که صفحه های با انرژی کمتر در اطراف آن قرار گیرند. برای مثال در مورد فلزات وfcc کمترین انرژی فصل مشترک برای صفحهٔ ۱۱۱ است. بنابراین در فلزات fcc شکل بلور اولیه به صورت دو هرم چسبیده به هم است که صفحات هرم صفحات ۱۱۱ هستند. نزدیک ترین حالت بلور fcc به کره در شکل ۲-۷ کتاب منشی آمده است.

حال فرض کنید انرژی فصل مشترک در همهٔ صفحات مساوی و شکل بلور اولیه یا جوانه به صورت کره است. در این صورت در اثر ایجاد جوانه به شعاع r انرژی سطحی به اندازهٔ $۴\pi r^2\gamma_{LS}$ زیاد می شود. توجه شود که γ انرژی در واحد سطح است (J/mm^2).

و برای به دست آوردن انرژی یک سطح باید آن را در میزان سطح ضرب کرد. دراین حالت با تشکیل کره به شعاع r ، انرژی سیستم به اندازه $۴\pi r^2\gamma$ زیاد می شود. همچنین مطابق نمودار انرژی آزاد بر حسب دما از T_m و تبدیل به جامد، یک کاهش انرژی ΔG_v متناسب با ΔT ایجاد می شود. این کاهش انرژی از چیست؟

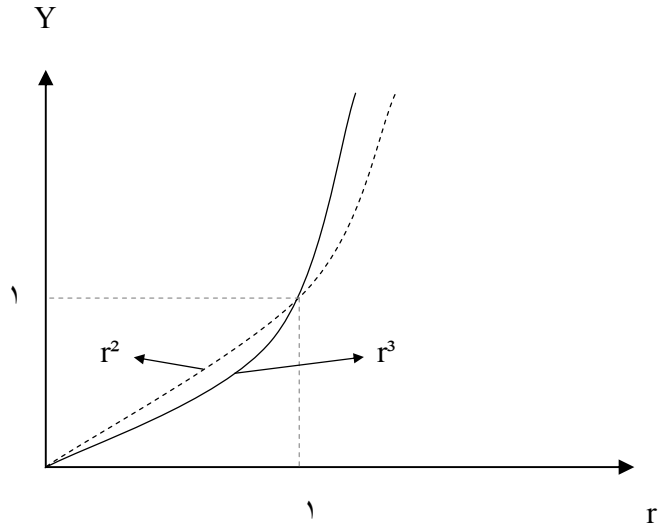
چون اتم های جامد با ایجاد پیوند دارای انرژی پایین تری می شوند، میزان کاهش انرژی متناسب است با تعداد پیوندهای ایجاد شده به ازای هر اتم. بنابراین این کاهش انرژی متناسب است با حجم ذرات ایجاد شده (چون پیوندهای ایجاد شده در همهٔ ابعاد ایجاد می شوند دیگر با یک حجم سروکار داریم). چون انرژی ΔG_v کاهش انرژی در اثر ایجاد یک حجم واحد است، کاهش انرژی به ازای تولید یک کره به شعاع r به اندازهٔ $۴/۳\pi r^3\Delta G_v$ است. بنابراین تغیرات انرژی آزاد سیستم به ازای تشکیل یک کره جامد به شرح زیر است :

$$\Delta G = + ۴\pi r^2\gamma_{LS} - ۴/۳\pi r^3\Delta G_v$$

(توجه: γ_{LS} یعنی انرژی فصل مشترک جامد – مایع)

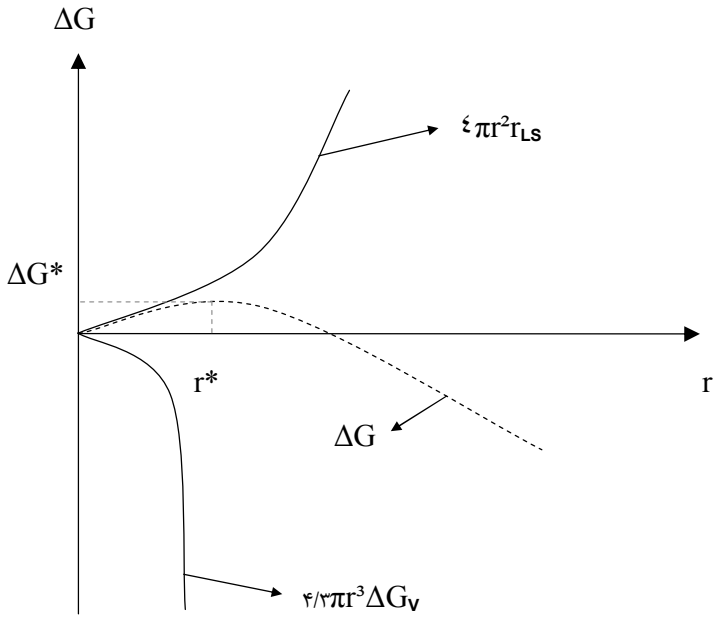
توجه داشته باشید که مقدار کلی انرژی سطحی با r^2 و مقدار کلی انرژی حجمی با r متناسب است (طبق فرمول).

اگر نمودار r را با r مقایسه کنید، ملاحظه می شود که در مقدار r_1 مشخصی این دو نمودار مساوی بوده، در مقادیر کمتر r مقدار r بزرگتر بوده و در مقدار بالاتر r، مقدار r بزرگتر است.



اگر نمودار فرمول ذکر شده را رسم کنیم شکل زیر را خواهیم داشت.توجه داشته باشید که با زیاد شدن r مقدار انرژی فصل مشترک زیاد شده و انرژی حجمی ناشی از پیوند جامد – جامد کاهش می یابد (چون علامت منفی دارد).

در شکل، جمع این انرژی ها به صورت خط چین نشان داده شده است.



در مقدار r^* شیب نمودار ΔG صفر می شود. این شعاع را به عنوان شعاع بحرانی تشکیل جوانه معرفی می کنیم. به صورتی که خوشه هایی که شعاع کمتر از r^* داشته باشند از بین می روند و خوشه هایی که شعاع بزرگتر از r^* داشته باشند، به رشد خود ادامه می دهند. برای بدست آوردن r^* کافی است از فرمول ذکر شده نسبت به r مشتق گرفته و برابر صفر قرار دهیم.

$$\partial(\Delta G) / \partial r = ۰ \quad ===> \quad ۸\pi r\gamma_{LS} - ۴\pi r^2\Delta G_V = ۰ \quad ===> \quad r^* = ۲\gamma_{LS} / \Delta G_V$$

با قرار دادن r^* به جای r در معادلهٔ ΔG ، مقدار ΔG^* که حد بحرانی انرژی محرکه جوانه زنی است بدست می آید.

$$\Rightarrow \quad \Delta G^* = ۴\pi(۲\gamma_{LS} / \Delta G_V)^2 \gamma_{LS} - (۴/۳)\pi(۲\gamma_{LS} / \Delta G_V)^3\Delta G_V$$
$$= (۱۶ \pi\gamma_{LS}{}^3/۳\Delta G_V{}^2)$$

اگر در فرمول های بالا به جای ΔG_V مقدار $L_m\Delta T/T_m$ را قرار دهیم داریم:

$$r^* = (۲\gamma_{LS} . T_m)/(L_m . \Delta T) \qquad و \qquad \Delta G^* = (۱۶\pi\gamma_{LS}{}^3\ T_m{}^2) / ۳(L_m . \Delta T)^2$$

با توجه به این فرمولفلزات و آلیاژهای با دمای ذوب بالا دارای شعاع بحرانی بالاتر و فلزات و آلیاژهای با گرمای نهان ذوب بالاتر دارای شعاع بحرانی کمتر است.

مثال : با توجه به داده های سؤال، مقدار r^* را برای آهن و نیکل بدست آورده و از روی آن حجم و وزن بحرانی جوانه را محاسبه کنید.

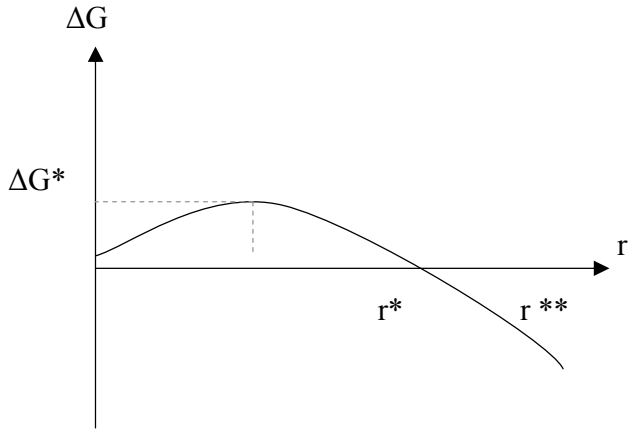
$$Fe \longrightarrow \begin{cases} \gamma_{LS} = ۲۰۴ \times ۱۰^{-۷}\ (j/cm^2) \\ T_m = ۱۵۳۸\ ^oc \\ \Delta T = ٤۲۰\ ^oc \\ L_m = ۱۷۳۷\ (j/cm^3) \end{cases} \qquad Ni \longrightarrow \begin{cases} \gamma_{LS} = ۲۵۵ \times ۱۰^{-۷}\ (j/cm^2) \\ T_m = ۱۴۵۳\ ^oc \\ \Delta T = ٤۸۰\ ^oc \\ L_m = ۲۷٦٥\ (j/cm^3) \end{cases}$$

در صورتی که برای یک فلز FCC با ثابت شبکه a، جوانهٔ اولیه به صورت هرم باشد مقدار حجم بحرانی را برای جوانه زنی حساب کنید.

تمرین: مقدار ΔG^* مثبت است (طبق شکل صفحهٔ قبل). چرا با وجود مثبت بودن انرژی آزاد استحاله مایع به جامد واکنش در r^* انجام می شود و نه در جایی که ΔG صفر می شود. یعنی جایی که مطابق فرمول زیر:

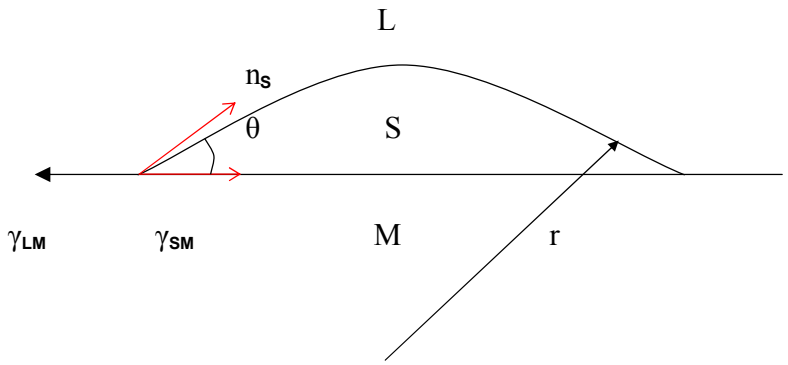
$$\Delta G = ۰ = ۴\pi r^2\gamma_{LS} + ۴/۳\pi r^3\Delta G_V$$

$$\longrightarrow \quad r^{**} = ۳\gamma_{LS} / \Delta G_V$$



ب- جوانه زنی نا همگن:

هیچگاه امکان ندارد فلز مذابی با قالب تماس نداشته باشد. بنابراین هیچگاه انجماد به صورت همگن انجام نمی شود. انجماد همگن هم اگر انجام شود نیاز به تحت تبریدهای زیادی دارد (برای آهن حدود ٤٢٠^oc)در اکثر موارد انجماد به صورت نا همگن است. اگر فرض کنیم به صورتی اتفاقی حجمی از مذاب به صورت بلور منظم روی دیواره بنشیند با فرض همسانگرد بودن انرژی سطحی مشکل زیر را خواهیم داشت.



با توجه به شکل و از تعادل نیروها داریم:

$$\gamma_{LM} = \gamma_{SM} + \gamma_{LS}\cos\theta \Longrightarrow \mathrm{Cos}\theta = (\gamma_{LM} - \gamma_{SM}) / \gamma_{LS}$$

γ_{LM}: انرژی فصل مشترک قالب – مذاب

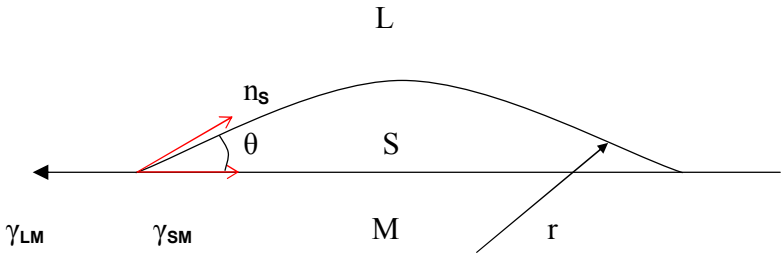
γ_{SM}: انرژی فصل مشترک جامد – قالب

γ_{LS}: انرژی فصل مشترک جامد – مذاب

حجم عرقچین : $V = (۱/۳)\pi r^3(۲ - ۳\cos\theta + \cos^3\theta)$

مساحت رویهٔ عرقچین : $A_۱ = ۲\pi r^۲(۱ - \cos\theta)$

مسحت پایین عرقچین : $A_۲ = \pi r^۲(۱ - \cos^۲\theta)$



در شکل فصل مشترک قالب مذاب به اندازهٔ $A_۲$ کم شده و فصل مشترک قالب – جامد به اندازهٔ $A_۱$ زیاد شده است. همچنین انرژی سیستم به اندازهٔ حجم عرقچین کم شده است، بنابراین داریم:

$$\Delta G = -(۱/۳)\pi r^۳(۲ - ۳\cos\theta + \cos^۳\theta)\Delta G_V + ۲\pi r^۲(۱ - \cos\theta)\gamma_{LS} + \pi r^۲(۱ - \cos^۲\theta)\gamma_{SM} - \pi r^۲(۱ - \cos^۲\theta)\gamma_{LM}$$

با داشتن $\gamma_{LM} - \gamma_{SM} = \gamma_{LS}\cos\theta$ و با اعمال $\partial(\Delta G)/\partial r = ۰$ داریم:

$$\Delta G^* = ۴\pi\gamma_{LS}^{\,۳}(۲ - ۳\cos\theta + \cos^۳\theta)/۳\Delta G_V^۲ \quad \text{و} \quad r^* = ۲\gamma_{LS}/\Delta G_V$$

با توجه به فرمولهای بالا داریم :

$$r^*_{Hom} = r^*_{Het} \quad \text{و} \quad \Delta G^*_{Het} = \Delta G^*_{Hom} \cdot (۲ - ۳\cos\theta + \cos^۳\theta)/۴ \longrightarrow S(\theta)$$

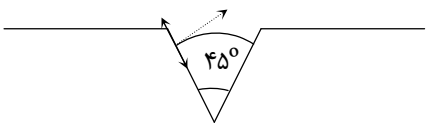
بنابراین در $\theta = ۰$ مقدار ضریب $S(\theta) = (۲ - ۳\cos\theta + \cos^۳\theta)/۴$ برابر صفر می شود، ΔG^*_{Het} صفر شده، یعنی نیروی محرکهٔ مورد نیاز برای انجماد صفر شده است. در حالیکه $\theta = ۱۸۰$ باشد، $S(\theta)$ برابر یک می شود. یعنی ΔG^*_{Het} برابر ΔG^*_{Hom} می شود و نیروی محرکه به ماکزیمم مقدار خود می رسد. اما همانگونه که از فرمول بالا دیده می شود، مقدار r^* ثابت است و به نوع جوانه زنی وابسته نیست.

با توجه به فرمولهای r^* و ΔG^* می تون مشاهده کرد که همیشه رابطهٔ زیر برقرار است:

$$\Delta G^* = ½V^*\Delta G_V$$

چون ΔG_V مستقل از نوع جوانه زنی است و فقط به نوع ماده مربوط است، مقدار ΔG^* فقط با V^* متناسب است.

تمرین: در صورتی دو جوانه مذاب درون یک شیار با زاویه ۴۵ درجه و ۶۰ باشند درجه میزان شعاع بحرانی، حجم بحرانی و ΔG^* بحرانی را نسبت به حالتی که بحث شد (زاویه شیار ۱۸۰°) مقایسه کنید.



www.prozhe.com

۱۸۰°

*اما چگونه میتوان حجم بحرانی جوانه را کاهش داد . با توجه به فرمول زیر:

$$\cos\theta = (\gamma_{LM} - \gamma_{SM}) / \gamma_{LS}$$

چون برای کاهش حجم بحرانی باید θ کوچک شود، بنابراین باید $\cos\theta$ بزرگ شود در نتیجه باید γ_{SM} و γ_{LS} کوچک شود و مقدار γ_{LM} بزرگ گردد.

برای بزرگ شدن γ_{LM} باید میزان سطح قاب را بالا برد . یعنی هر چه سطح قالب خشن تر باشد، جوانه زنی راحت تر می شود. مقدار γ_{LS} چندان در دمای ثابت T_m قابل تغییر نیست، اما مقدار γ_{SM} را می توان با نزدیک کردن فاصلهٔ اتم های قالب (یا مواد جوانه زا) و اتم های جامد کوچک کرد. به این منظور باید از مواد جوانه زا با کمترین ناهمسانی شبکه ای با جامد تشکیل شده داشته باشد.

میزان نا همسانی شبکه به صورت زیر محاسبه می شود :

$$\delta = (a_S - a_M) / a_S$$

که a_S مقدار ثابت شبکه جامد و a_M مقدار ثابت شبکهٔ مواد جوانه زاست. در جدول۲-۲ کتاب منشی جوانه زاهای معروف را نوشته که اکثراً آنهایی که شبکه کریستالی منظم دارند دارای عدد نا همسانی زیر ۰,۱ می باشند. اگر دقت شود همهٔ این مواد ترکیبات کاربید و بورید هستند.

دلیل استفاده از این ترکیبات به جای پودر عناصر خالص، دمای ذوب بالای این مواد می باشد.

چون معمولاً دمای ریخته گری بالا تر از دمای T_m است (به دلیل سیالیت) دمای ذوب مواد جوانه زا باید بالاتر از دمای ذوب مواد بوده در حین جوانه زنی حاصل نشود.

* سرعت جوانه زنی

اگر فاز مایع دارای C_0 اتم در واحد حجم باشد. تعداد خوشه هایی که می توانند از شعاع r^* فراتر رفته و تشکیل جوانه دهند به صورت

$$N_{Hom} = f.C_0 \exp(-\Delta G^*/KT)$$

است که f_0، تابع فرکانس می باشد و تقریباً مقداری ثابت است. درصورتی که به جای ΔG^* مقدار آنرا از فرمولهای بالا قرار دهیم ، داریم :

$$N_{Hom} \alpha \exp(-A/\Delta T^2)$$

اما اگر همین C_0 اتم در سیستم ناهمگن قرار گیرند چون فقط در مکان های خاصی جوانه زنی وجود دارد (فقط روی دیوار و یا اطراف مواد جوانه زا) تنها C_1اتم می توانند در جوانه زنی نقش داشته باشند. یعنی داریم:

$$N_{Het} = f_1 C_1 \exp(-\Delta G^*_{Het} / KT)$$

که با قرار دادن ΔG^*_{Het} خواهیم داشت:

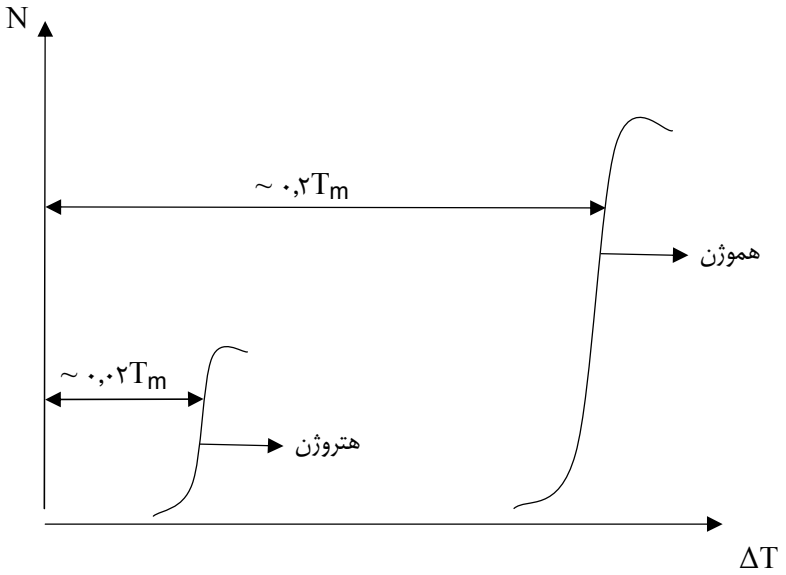
$$N_{Het} \alpha \exp(-B / \Delta T^2)$$

www.prozhe.com

A و B در فرمول های بالا و صفحهٔ قبل مستقل از دما بوده و اما با توجه به اختلاف ΔG^* همگن و نا همگن خواهیم داشت :

$$B = A\, S(\theta)$$

چون $S(\theta)$ همیشه کوچکتر از یک است بنابراین $B<<A$ در سرعت های جوانه زنی یکسان، میزان ΔT برای حالت هتروژن بسیار کمتر است.(مانند شکل زیر)



اما چرا نمودار همگن با وجود ΔT بالاتر دارای ماکزیمم بالاتری هم هست. برای بررسی این موضوع فرمول های سرعت هسته گذاری هر دو را بررسی می کنیم. اگر سرعت هسته گذاری همگن را بر ناهمگن تقسیم کنیم داریم:

$$N_{Hom} / N_{Het} = (f_۰C_۰ / f_۱C_۱)\exp\,[۱/KT(\Delta G^*_{Het} - \Delta G^*_{Hom})]$$

با توجه به مساوی بودن $f_۰$ و $f_۱$ داریم:

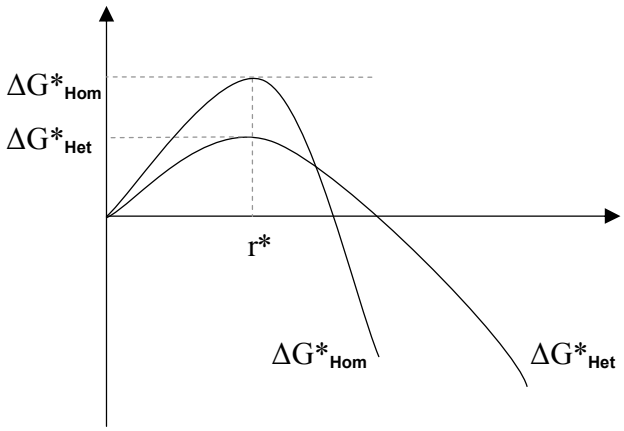
$$N_{Hom} / N_{Het} = (C_۰ / C_۱)\,\exp[(\Delta G^*_{Hom}/KT)(S(\theta) - ۱)]$$

چون $S(\theta)$ از یک کوچکتر است مقدار تابع نمایی کوچکتر از یک است اما چون تعداد مکان های جوانه زنی ناهمگن ($C_۱$) خیلی کمتر از جوانه زنی همگن است؛ مقدار $C_۰ / C_۱$ خیلی بزرگتر بوده و موجب می شود که N_{Hom} / N_{Het} بسیار بزرگتر از یک گردد در نتیجه مقدار N_{Hom} بسیار بزرگتر از N_{Het} است. یعنی سرعت جوانه زنی همگن بسیار بالاتر از ناهمگن است. اما دلیل فیزیکی این پدیده چه عاملی می تواند باشد ؟! شاید در ابتدا این موضوع که سرعت جوانه زنی همگن بالاتر از نا همگن باشد قدری مبهم به نظر برسد. چرا که در اکثر موارد برای بالا بردن تعداد جوانه ها، جوانه زا اضافه شده تا ساختاری با دانه های ریزتر و با استحکام و چقرمگی بالاتر تولید شود. اما باید توجه شود که در اینجا ما دو حالت جوانه زنی را در دو ΔT مختلف بررسی کرده ایم. اگر در خواص فیزیکی ۲ هم ملاحظه نموده باشید، با کاهش دما همیشه سرعت جوانه زنی بالار رفته و سرعت رشد کاهش می یابد. این حالت را در انجماد هم می توان ملاحظه کرد. در حالت همگن چون ΔT بالاست تعداد اتم هایی که توانایی پیوستن به جوانه را دارند (منظور $C_۰$) خیلی بالاست، یعنی به علت ΔT بالا، تعداد مواضع جوانه زنی بالا می رود اما در حالت غیر همگن انجماد در ΔT خیلی کم (تقریباً یک دهم حالت همگن)

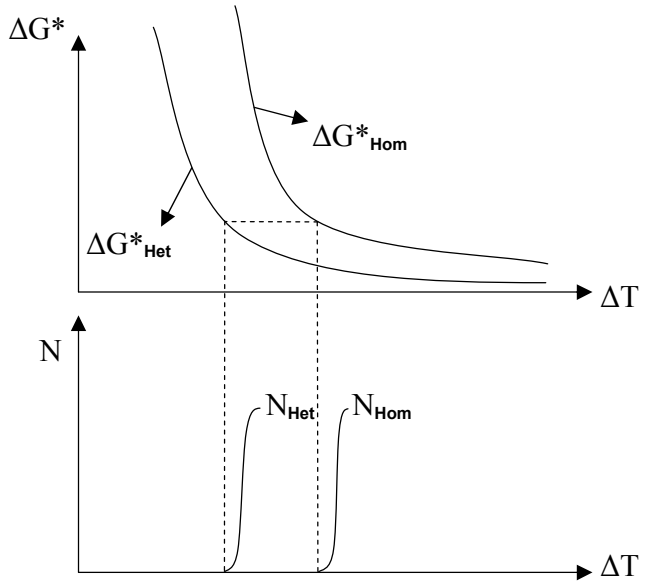
اتفاق می افتد. در این حالت تعداد اتم هایی که بتوانند خودشان جوانه تشکیل دهند خیلی کم است و تعداد مواضع جوانه زنی یعنی مکان های مناسب روی قالب و سطوح مواد جوانه زا کم است. این حالت را با حالتی مقایسه کنید که مذاب را به صورت همگن کوئنچ می کنیم. در این حالت به علت ΔT بسیار بسیار بالا مقدار r^* بسیار جزئی می شود و به اندازهٔ چند اتم می باشد. بنابراین از هر مکانی درون مذاب امکان جوانه زنی وجود دارد.

مقایسه دو جوانه زنی همگن و ناهمگن

نمودار رو به رو این مسئله را نشان می دهد که مقدار r^* در دو حالت همگن و ناهمگن یکسان بوده و ΔG^*_{Het} کمتر از ΔG^*_{Hom} است.



نمودار رو به رو فرمول $\Delta G^* \alpha \ 1/\Delta T$ را نشان می دهد.



دقت کنید که به علت عامل $S(\theta)$ مقدار ΔG^*_{Het} در ΔT های مساوی بسیار کمتر از ΔG^*_{Hom} می باشد، همچنین دقت شود که با بالا رفتن ΔT این دو مقدار به هم می رسند. چرا؟ این حالت به علت بالا رفتن احتمال جوانه زنی همگن و نیاز کمتر به نیرو محرکه ΔG^*_{Hom} در ΔT های بالاتر

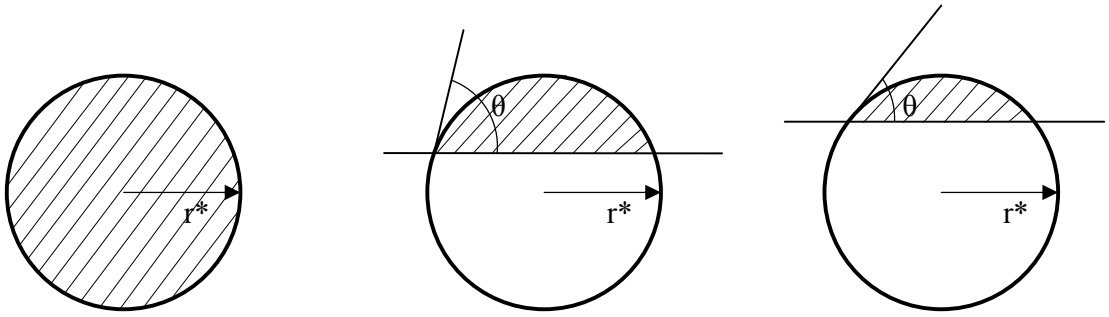
www.prozhe.com

است. از شکل پایین نیز می توان دید در جایی که فرض کنیم ΔG^* در دو حالت همگن و نا همگن مساوی باشد و سرعت جوانه زنی هم مساوی فرض شود، باز هم ΔT برای حالت نا همگن بسیار پایین تر است.

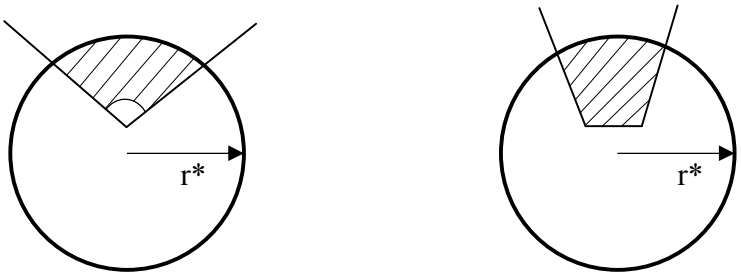
*تأثیر زاویهٔ شیار روی جوانه زنی

زاویهٔ شیار روی شعاع بحرانی جوانه زنی هیچ تأثیری ندارد. اما چون در زوایای کوچکتر حجم بحرانی کوچکتر می شود (چون شعاع بحرانی ثابت است)، مقدار ΔG^* را خیلی کم می کند. این حالت به این معنی است که سد انرژی در مقابل انجماد کاهش یافته است. اما با توجه به فرمول $\Delta G^* \alpha \ 1/\Delta T$ به نظر می رسد که میزان تحت تبرید در این حالت باید افزایش زیادی پیدا کند. آیا این یک تناقض نیست؟

خیر چرا که این تحت تبریدی که فرض می شود در اثر جوانه زنی غیر همگن ایجاد شده است بدون اینکه کاهش دمایی از طرف خارج اعمال شده باشد. توجه داشته باشید که زاویهٔ شیار اگر از حدی کمتر شود با اینکه جونه زنی راحت تر می شود اما با رسیدن جوانه به دهانه شیار امکان خروج جوانه وجود ندارد.

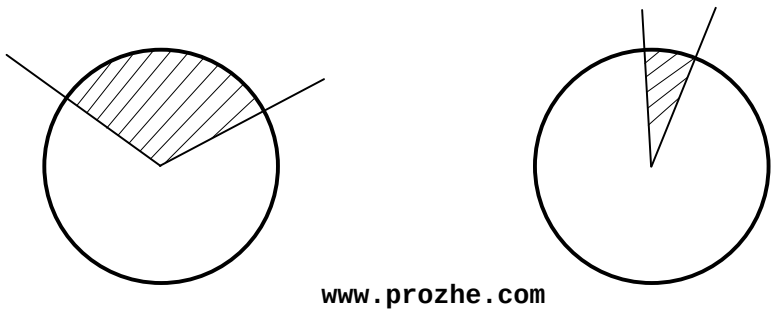


همگن — ناهمگن با زاویهٔ θ زیاد — نا همگن با زاویهٔ θ خیلی کمتر(تر شدگی بالا)



جوانه زنی درون شیار با حجم بحرانی کمتر — جوانه زنی درون شیار با زاویهٔ کمتر و حجم بحرانی خیلی کمتر

این حالت به این دلیل است که در زوایای کم با نشستن ک اتم روی سطح جوانه امکان دارد که شعاع جوانه از r^* کمتر شود. اما در صورتی که زاویهٔ شیار از حدی بزرگتر باشد نشستن اتم جدید نمی تواند میزان شعاع هسته را از r^* کم کند در نتیجه جوانه به رشد خود ادامه می دهد.



www.prozhe.com

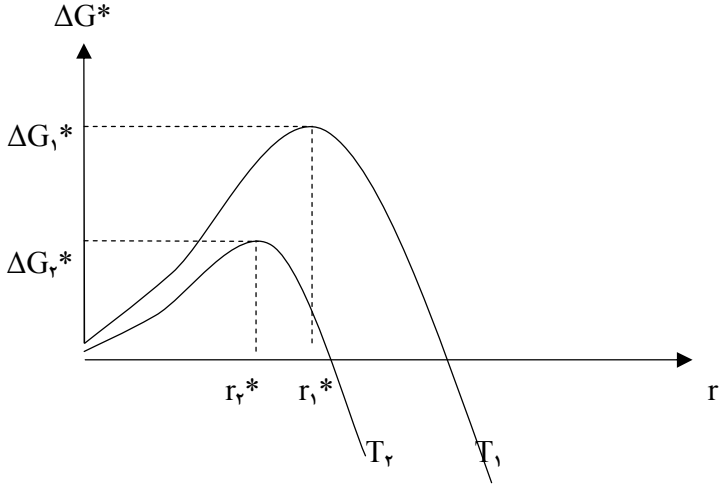
زاویهٔ بیشتر r^* ↘

زاویه کم r^* ↗

*تأثیر ΔT روی ΔG^* و r^*

در صفحهٔ ۱۸ کتاب منشی نمودار تغییرات ΔG^* با دماهای مختلف آمده است. اگر $T_m > T_1 > T_2$ باشد، دیده می شود که در دماهای کمتر (تحت تبریدهای بالاتر) میزان ΔG^* و r^* کاهش یافته است. که با فرمولهای زیر تطابق دارد:

$\Delta G^* \alpha\ 1/\Delta T$ و $r^* \alpha\ 1/\Delta T$



همچنین با توجه به روابط بالا میزان کاهش ΔG^* با افزایش ΔT خیلی بالاتر از کاهش r^* است. این به این معناست که با زیاد شدن ΔT سد انرژی کمتری سر راه جوانه زنی وجود دارد.

* رشد جوانه

اما وقتی یک جوانهٔ پایدار تولید شد با توجه به کاهش ΔG^* با افزایش شعاع، سعی می کند برای کاهش انرژی سیستم رشد کند. مکانیزم رشد یعنی انتقال اتم از مایع به جامد. اگر این انتقال باعث بالا رفتن r شود، انجام شده و اگر در جهت کاهش r باشد متوقف می شود. سه مکانیزم برای رشد جوانه معرفی شده است:

الف- رشد طبیعی (پیوسته) : در صورتی که یک اتم به صورت تنها روی یک سطح بنشیند، به دلیل افزایش سطح فصل مشترک، انرژی سیستم را بالا برده و بنابراین تمایل سیستم برای رفتن این اتم به مایع وجود دارد. با این فرض نباید هیچ اتمی روی جوانه نشسته و نباید هیچ رشدی اتفاق افتد. اما در اکثر فلزات انرژی فصل مشترک جامد – مایع به حدی به هم نزدیک است (به دلیل نزدیکی ساختار جامد و مایع فلزات) که نشستن اتم جدید روی فصل

www.prozhe.com

مشترک نمی تواند به مقدار زیادی موجب افزایش انرژی فصل مشترک شود. در این حالت فصل مشترک مایع – جامد به صورت ناصاف در می آید (در مقیاس میکروسکوپی) و سرعت رشد با رابطهٔ زیر بیان می شود.

$$R = K_1 \Delta T$$

مقدار K به اندازه ای بزرگ است که در اغلب فلزات در ΔT های کوچک سرعت رشد بسیار بالاست. با توجه به فرمول بالا مشاهده می شود که سرعت رشد با ΔT رابطهٔ خطی دارد یعنی با افزایش ΔT سرعت رشد هم افزایش می یابد و حتی در ΔT های نزدیک صفر هم سرعت رشد وجود دارد. اگر این حالت را با سرعت جوانه زنی مقایسه کنیم می توانیم ببینیم که سرعت جوانه زنی در ΔT های خیلی کوچک و خیلی بزرگ صفر است (به ازای ΔG^* مشخص) اما این حالت هیچگاه در سرعت رشد صفر نمی شود. اما باید توجه داشت تا جوانه ای ایجاد نشود رشدی هم نخواهیم داشت.

ب– رشد توسط جوانه زنی سطحی:

فرض کنید ماده ای داشته باشیم که انرژی فصل مشترک بالایی داشته باشد. در این حالت نشستن یک اتم روی سطح انرژی سطحی را به مقدار زیادی افزایش می دهد. بنابراین این اتم دوباره به مذاب بر می گردد. حتی اگر فرض کنیم که بخواهیم از بخار یک فلز، جامد آن را تولید کنیم باز هم این حالت ایجاد می شود چون انرژی سطحی جامد – بخار بسیار بالا است. حال فرض کنید یک سری اتمهای مذاب به طور اتفاقی با هم روی یک سطح نشسته و یک قرص (دیسک) تولید کنند. در این حالت اگر شعاع قوس از حدی بالاتر رود، این قرص به دلیل غلبه انرژی حجمی به سطحی باقی خواهد ماند. این شعاع بحرانی نیز با افزایش ΔT کاهش می یابد. در صورت باقی ماندن این قرص اتمهای دیگر می توانند کنار این قرص نشسته و بدون افزایش انرژی فصل مشترک، به فاز جامد انتقال یابند. در این حالت سرعت رشد به صورت زیر است:

$$R = K_2 \exp(-b/\Delta T)$$

که K_2 و b ثوابت ماده هستند.

مشخص است که در این حالت فصل مشترک به صورت صاف است.

ج– رشد روی نواقص شبکه ای

اگر روی سطح فصل مشترک یک نابجایی پیچی داشته باشیم این نابجایی چون روی سطح یک پله ایجاد می کند، اتمها با نشستن کنار این پله بدون افزایش انرژی سطحی می توانند به فاز جامد بپیوندند. سرعت رشد در این حالت به صورت زیر است:

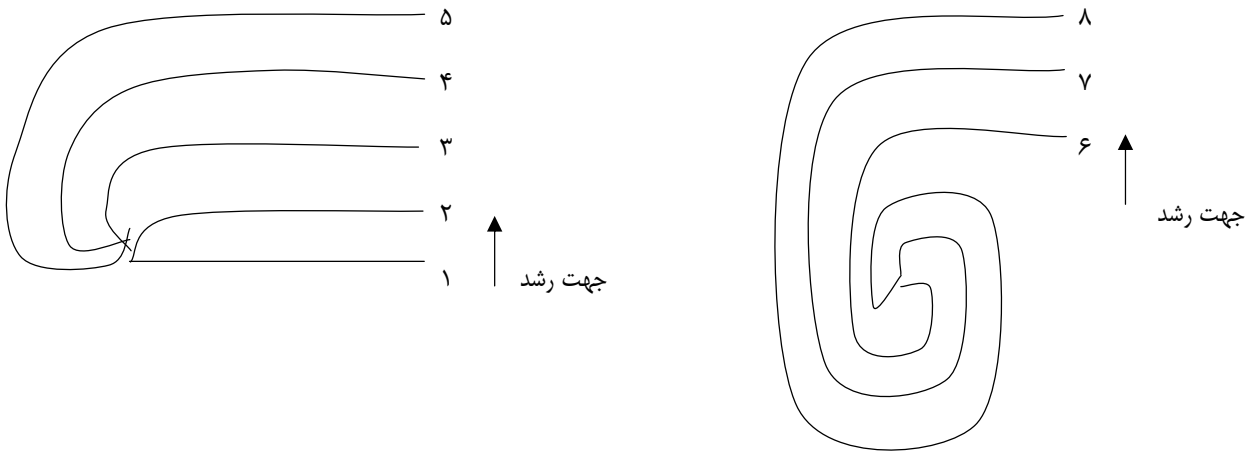
$$R = K_3 \Delta T^3$$

همانطور که در شکل ۳–۵ کتاب منشی ملاحظه می شود، سطوح ناشی از رشد بلور SiC به صورت شش ضلعی هستند (چرا؟). چون ساختار این ماده به صورت الماسی است. در این حالت برخی از پیوندها بسیار ضعیف تر از بقیهٔ پیوندها هستند. نابجایی یعنی خطی که پیوندها را قطع کرده و پیوندهای جدید ایجاد می کند. بنابراین خود نابجایی برای راحتی کار خودش سعی می کند پیوندهایی را قطع کند که ضعیف ترند. به همین خاطر نابجایی در صفحات خاصی حرکت خواهد کرد.

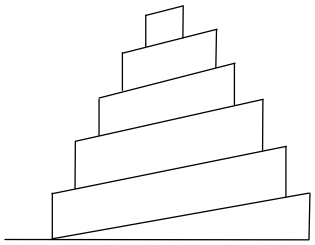
www.prozhe.com

www.prozhe.com

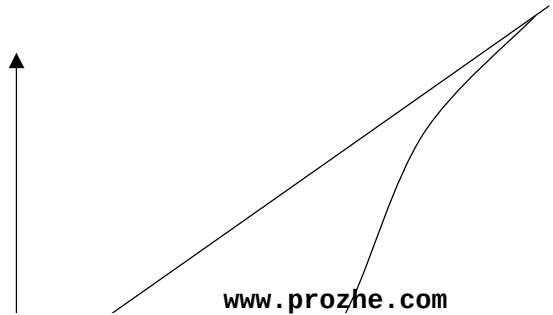
نکتهٔ دیگری که باید به آن توجه شود این است که در صورتی که اتمها با مقدار مساوی روی نابجایی بنشینند شکل نابجایی از خط صاف به صورت منحنی در می آید. (چرا؟) چون وقتی یک خط حول یک محور حرکت می کند، نقاط دور از محور مسافت بالاتری را در مقایسه با نقاط نزدیک محور می پیمایند. در صورتی که نشستن اتم ها به گونه ای باشد که در نزدیک محور کمتر و به تدریج در نقاط دورتر بیشتر بنشیند، خط نابجایی به صورت صاف باقی می ماند. این در صورت مساوی بودن نرخ نشستن اتمها حالت مارپیچی به وجود می آید. چون با نشستن اتمها، سرعت نسبی فصل مشترک در نزدیک به محور زیادتر است، حالتی ایجاد می شود که ثعاع قرص از شعاع بحرانی کمتر شده و امکان نشستن اتمهای جدید در این نقاط وجود ندارد و به همین دلیل رشد به صورت مارپیچ اتفاق می افتد.



این حالت در شکل ۳ – ۵ کتاب منشی هم دیده می شود. توجه داشته باشید که شماره های نشن داده شده نشانگر حرکت فصل مشترک در یک زمان مشخص است و همهٔ شماره ها مربوط به یک نابجایی است. اگر از طرف ضخامت به این سطوح نگاه شود به صورت زیر هستند:

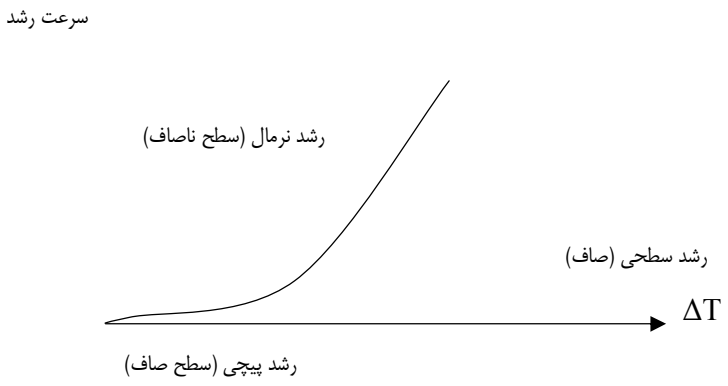


شکل زیر مقایسهٔ انواع حالتهای رشد را نشان می دهد. همانطور که دیده می شود در یک ΔT مشخص سرعت رشد نرمال (پیوسته) بالاتر است. همچنین رشد مارپیچ بالاتر از رشد سطحی است. این به خاطر کم بودن احتمال نشستن هم زمان یک سری اتم به صورت سطحی روی فصل مشترک جامد مایع است.



www.prozhe.com

www.prozhe.com



* سطح فصل مشترک صاف و ناصاف

همانطور که در قسمت قبل دیده شد با توجه به میزان انرژی فصل مشترک، سطح فصل مترک به صورت صاف facet و یا ناصاف non facet تقسیم بندی می شود. در حالت فصل مشترک ناصاف که اکثراً در مورد فلزات که انرژی فصل مشترک کمی دارند اتفاق می افتند، نشستن اتمها روی سطح به صورت افقی و در مکانهای تصادفی انجام می شود. در این حالت فصل مشترک در مقیاس میکروسکوپی به صورت ناصاف است. انتقال جامد به مایع به صورت تدریجی است و بین فاز مایع و جامد یک سری اتمها با نظمی بالاتر از مایع و کمتر از جامد قرار می گیرند.

فصل مشترک در این حالت در مقیاس ماکروسکوپی به صورت تخت دیده می شود که در اثر نشستن اتمها و به صورت اتفاقی روی فصل مشترک است.

در حالت ناصاف که بیشتر در مورد ترکیبات غیر فلزی با پیوندهای کووالانسی و یونی ایجاد می شود به دلیل بالا بودن انرژی فصل مشترک نشستن یک اتم روی سطح فصل مشترک به افزایش بیش از حد انرژی فصل مشترک انجامیده و اتم دوباره به حالت مایع برمی گردد. در این حالت اتمها فقط در مواضعی می نشینند که منجر به افزایش کمتر انرژی فصل مشترک شود. در این صورت رشد فصل مشترک فقط در صفحات خاصی انجام می شود. در این حالت بین فاز مایع و جامد هیچ منطقهٔ انتقالی وجود نداشته و فصل مشترک کاملاً مشخص است. در مقیاس میکروسکوپی این سطح به صورت صاف و در مقیاس ماکروسکوپی به صورت رخ دار می باشد. سطح رخ دار به صورت قله ها و دره هایی است که سطوح این قله ها و دره ها سطوح با انرژی فصل مشترک پایین اند.

* تأثیر انتقال حرارت روی رشد فصل مشترک جامد مایع

در قسمت قبل تأثیرات انرژی فصل مشترک را روی چگونگی رشد سطوح بررسی کردیم. اما فرض کنید که نوع ماده مشخص است (یعنی انرژی فصل مشترک مشخص است). حال باید بررسی کنیم که انتقال حرارت در فصل مشترک چه تأثیری روی رشد دارد. فرض کنید مطابق شکل زیر یک فصل مشترک جامد مایع داریم. همچنین فرض کنید، انجماد در دمای T_m انجام گرفته و دمای فصل مشترک T_m باشد. با توجه به غیر همگن بودن انجماد و انجام آن روی سطح قالب هرچه از فصل مشترک به سمت داخل جامد رویم دما پایین می آید. اگر فرض کنیم مایع در حالت فرا گداز باشد با دور شدن از فصل مشترک به سمت داخل مایع دما افزایش می یابد. این حالت در شکل زیر دیده می شود.

.....

www.prozhe.com

در این حالت گرادیان انتقال حرارت جامد $K_s\ dT_s/dx$ و گرادیان انتقال حرارت مایع $K_L dT_L/dx$ به صورت مثبت است. (K ضریب انتقال حرارت است). اما علاوه بر این گرادیان های انتقال حرارت یک قسمت گرمایی ناشی از گرمای نهان ذوب داریم که موجب تولید گرما می شود. اگر این منبع حرارت را نداشته باشیم حالت زیر را خواهیم داشت: $K_s\ dT_s/dx = K_L dT_L/dx$

....

یعنی به همان اندازه که حرارت از درون مایع به فصل مشترک می رسد همان اندازه حرارت از فصل مشترک در داخل جامد وارد می شود.

اما چون مقداری هم در اثر حرکت فصل مشترک به سمت مایع و تبدیل مایع به جامد وجود دارد، مقداری حرارت از سمت مایع توسط گرمای نهان ذوب تولید می شود. هر چقدر مقدار این حرکت زیادتر باشد مقدار حرارت تولید شده بالاتر می رود. بنابراین مقدار حرارت تولید شده در این حالت مساوی RL_m است که R سرعت حرکت فصل مشترک جامد مایع است و رابطه به صورت زیر است:

$$K_s\ dT_s/dx = K_L dT_L/dx + RL_m$$

در شکل صفحهٔ قبل اگر فصل مشترک به سمت مایع حرکت کند شیب حرارتی درون مایع زیادتر شده و شیب حرارتی درون جامد کمتر می شود. یعنی حرارت بیشتری از مایع به سطح جامد نزدیک شده و حرارت بیشتری از سطح فصل مشترک به داخب جامد وارد می شود یعنی ورودی گرمای بالاتر و خروجی گرمای کمتری از فصل مشترک به داخل جامد وجود دارد. در نتیجه دمای فصل مشترک از دمای T_m بالاتر می رود. در نتیجه منطقه ای که به صورت موضعی درون مایع پیشرفته دوباره به حالت مایع برمی گردد و دوباره سطح فصل مشترک صاف می شود.

....

حال به شکل روبه رو توجه کنید. اگر مایع را به صورت تحت تبرید قرار دهیم با رفتن از فصل مشترک به سمت داخل مایع دمای مایع کاهش می یابد در این صورت در صورت به وجود آمدن یک برآمدگی شیب حرارتی درون مایع منفی تر می شود یعنی حرارت ورودی از مایع به فصل مشترک جامد- مایع کمتر می شود در نتیجه هرچه جامد به درون مایع حرکت کند این حرارت ورودی کمتر می شود. با توجه به اینکه اقلب برای جوانه زنی مقداری تحت تبرید روی فلز مذاب اعمال می شود در اکثر اوقات رشد به این صورت در فلزات دیده می شود. در این حالت روی سطح برآمدگی هایی ایجاد می شود و این برآمدگی ها کم کم رشد می کنند. اما چرا برآمدگی و چرا رشد به صورت یکسان در کل سطح اتفاق نمی افتد؟ باید توجه داشته باشید که به وجود آمدن هر سطح جدید روی فصل مشترک، موجب آزاد شدن گرمای نهان ذوب می شود. یعنی مقداری گرما در اثر این برآمدگی در اطراف این سطح پخش می شود. بنابراین اطراف برآمدگی گرم تر شده و امکان رشد جامد وجود ندارد. اما برای یک فلز تشخیص انرژی فصل مشترک در صفحات مختلف متفاوت است. اگر یک فلز مکعبی fcc را در نظر بگیریم، انرژی فصل مشترک مینیمم در این ساختار در صفحهٔ {۱۱۱} است. بنابراین برآمدگی های ایجاد شده تمایل دارند دارای صفحات ۱۱۱ باشند. اگر چهار سلول واحد را کنار هم قرار دهیم و صفحات ۱۱۱ این چهار سلول را رسم کنیم هرمی به وجود می آید.

.....

با قرار دادن این هرمها روی هم رشد فصل مشترک جامد- مایع انجام می شود. اگر سلول مکعبی bcc را در نظر بگیریم کمترین انرژی فصل مشترک در این حالت صفحهٔ {۱۱۰} است.

www.prozhe.com

اگر دو سلول واحد را مانند شکل زیر رسم کنیم و صفحات ۱۱۰ را ترسیم کنیم روی هم گذاردن این صفحات موجب رشد بر آمدگی در صفحات ۱۱۰ و جهت ۱۰۰ می شود. جهت و صفحهٔ رشد در هگزاگونال < ۰۰ ̄۱۱ > و {۰۰۰۱} است. چگونه؟ توجه کنید که از هر کدام از برآمدگی های ایجاد شده می تواند برآمدگی های دیگر رشد کند. به این نوع رشد، رشد دندیریتی گویند. به دلیل تأثیر انتقال حرارت روی تشکیل این دندیریت ها به این شاخه ها دندیریت های حرارتی گویند. اما در حالت اول که گرادیان حرارتی درون مذاب مثبت بود رشد تنها در حالتی انجام می گیرد که یک لایه نازک روی سطح جامد – مایع را بپوشاند. به این حالت رشد صفحه ای گویند. در این حالت چون فقط صفحات خیلی نازک، تغییرات گرادیان کمی را ایجاد می کنند امکان رشد دارند.

* انجماد آلیاژهای تک فاز

در قسمت قبل فقط به بررسی انجماد فلزات خالص پرداختیم. اما یک آلیاژ تک فاز که در این مباحث از دو عنصر A و B تشکیل شده است به چه شکل منجمد می شود. برای این حالت تئوری های زیادی مطرح شده است. اما قبل از همه چیز باید چند تعریف را بررسی کنیم.

گرادیان حرارتی: همان طور که قبلاً گفته شد به میزان شیب حرارت درون ماده می گویند و با G نشان می دهند. مقدار گرادیان حرارتی درون ماده ای به صورت K dT /dx که K ضریب انتقال حرارت است. برای مثال مقدار G در حالت انجماد دندیریتی برای مذاب منفی و در حالت انجماد صفحه ای مثبت بود.

۲- سرعت رشد: سرعت حرکت فصل مشترک جامد مایع را گویند و با R نشان می دهند. (dx/dt)

۳- ضریب نفوذ (D) : همانطور که در مبحث نفوذ داشتیم این پارامتر سرعت حرکت اتم ها درون ماده را گویند. مشخص است که این میزان در مایع بالاتر از جامد است.

۴-ضریب توزیع تعادلی ($K_۰$) : با توجه به تغییرات درصد عنصر آلیاژی در هنگام رشد در جامد و مذاب این ضریب را در نظر می گیرند. مقدار این ضریب نسبت عنصر آلیاژی در جامد به مذاب است. در شکل زیر با توجه به اینکه درصد عنصر آلیاژی در آلیاژ برای اولین جامد ایجاد شده C_S و برای مذاب C_L است و $C_S < C_L$ است داریم:

for exaple for C_S = ۱۰٪ و C_L = ۴۰٪ ➔ $K_۰$ = ۰,۲۵

$K_۰ = C_S / C_L < ۱$

گاهی به این دلیل که میزان نفوذ در مذاب خیلی بالاست فرمول ضریب توزیع مؤثر را انتخاب می کنند. به صورت :

K_E = (درصد عنصر حل شده در جامد) / (درصد عنصر حل شده مانگین در مذاب)

مشخص است که اگر در شکل بالا عنصر A را عنصر آلیاژی در نظر می گرفتیم مقدار $K_۰$ و K_E بزرگتر از یک می شد، همیشه عنصری را به عنوان عنصر آلیاژی در نظر می گیریم که درصد کمتری دارد.

www.prozhe.com

۵- شیب خط مذاب (لیکوئیدوس) : این شیب را با m نشان داده و به صورت $m = -dT/dc$ نشان می دهند. استفاده از علامت منفی در این فرمول قراردادی است و دلیل خاصی ندارد.

.....

* در حالت انجماد فلز خالص هیچ تغییری در ترکیب شیمیایی مذاب و جامد در حین انجماد اتفاق نمی افتد اما اگر انجماد در یک آلیاژ را در نظر بگیریم که ترکیب شیمیایی C_0 را داراست، جامد اولیه دارای ترکیب C_0K بوده و در نتیجه درصدی عنصر آلیاژی از جامد به سمت مذاب پس زده می شود. این حالت تا انتهای انجماد ادامه داشته و موجب افزایش درصد عنصر آلیاژ در جامد از مرکز جوانه به اطراف می شود. برای توجیه انجماد آلیاژهای تکفاز تئوری های متنوعی داده شده است که به شرح زیر می باشند.

.....

۱- انجماد تعادلی (بسیار آهسته) : در این حالت فرض می شود که سرعت سرد کردن مایع به اندازه ای آهسته است که نفوذ به طور کامل می تواند در هر دو فاز مایع و جامد انجام گردد. در این حالت اگر جبههٔ مذاب جامد را در سه دمای T_1 و T_2 و T_3 در نظر بگیریم، اشکال زیر را در این دماها خواهیم داشت

.....

همانطور که از شکل می بینیم، در دمای T_1 درصد فاز جامد بسیار جزئی و ترکیب شیمیایی آن C_0K است. در دمای T_2 تقریباً ۵۰٪ مایع و ۵۰٪ جامد داریم. در T_3 هم درصد جزئی فاز مایع با ترکیب C_0/K و درصد زیادی جامد با ترکیب C_0 خواهیم داشت. توجه داشته باشید که همیشه ترکیب کلی سیستم C_0 است. یعنی همیشه سطح هاشور خورده در دو طرف جامد مایع دارای مساحت یکسان است. بعد از جامد شدن همهٔ سیستم ترکیب شیمیایی در تمام جامد C_0 است.

۲- توزیع مجدد توسط نفوذ (منظور حالتی که نفوذ در جامد نداریم ولی در مایع نفوذ وجود دارد).

در اینجا فرض می کنیم که نفوذی در جامد نداریم ولی در مذاب نفوذ وجود دارد. در اینجا فرض می کنیم که سرعت خروج عنصر فصل مشترک به وسیلهٔ نفوذ در داخل مایع برابر سرعت ورود عنصر آلیاژی از جامد درون مایع است. طبق فرمول نفوذ داریم :

$dc/dt = - D (d^2c/dx^2)$ و $dc/dt = (dc/dx) (dx/dt) = R (dc/dx)$

$$\rightarrow D(d^2c/dx^2) + R(dc/dx) = 0 \rightarrow C^2 + (R/D)C = 0 \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} C = 0 \\ C = -R/D \end{cases}$$

$$\rightarrow C = A + B\exp[(-R/D)x]$$

www.prozhe.com

برای قسمت مذاب تغییرات ترکیب شیمیایی بر حسب فاصله به صورت زیر است :

For $x = ۰$ ➔ $C = C_۰ / K_۰$ ➔ $A + B = C_۰ / K_۰$

For $x = \infty$ ➔ $C = C_۰$ ➔ $A = C_۰$

➔ $B = (C_۰ / K_۰) - C_۰ = C_۰ [(۱/K_۰) - ۱] = C_۰ [(۱-K_۰)/K_۰]$

➔ $C = C_۰ + C_۰ [(۱-k_۰)/K_۰]\exp[-(R/D)\, x]$

این معادله تغییرات ترکیب شیمیایی در مایع را ارائه می دهد. برای حالتی که $K_۰ <۱$ باشد این نمودار به صورت زیر می شود:

برای ساده کردن شکل منطقهٔ جلوی فصل مشترک را به صورت یک مثلث در نظر می گیرند که وتر مثلث مماس بر نمودار غلظت است. برای بدست آوردن این مقدار از معادله مشتق می گیریم.

* انجماد آلیاژها

در قسمت قبل تنها با یک فلز خالص سروکار داشتیم. به طوری که در هنگام انجماد ترکیب شیمیایی ماده در جامد و مایع تغییر نمی کرد. اما همانطور که از درسهای قبل مطلع شده اید با انجماد در آلیاژها درصد عناصر در مذاب و جامد متفاوت خواهد شد. برای انجماد آلیاژها چند حالت در نظر می گیرند که در زیر به آنها می پردازیم.

الف– انجماد تعادلی:

اگر نمودار فازی شکل زیر را در نظر بگیریم، با توجه به درصد آلیاژ می توان مشاهده کرد که با کاهش درجه حرارت، عنصر آلیاژی در جامد و مایع تغییر خواهد کرد. علاوه بر این به جای داشتن یک دمای انجماد مشخص که در حالت خالص داشتیم با یک محدودهٔ انجمادی روبرو هستیم که در ابتدا مقدار کمی جامد تولید می شود و در پایین، مقدار کمی مایع باقی می ماند. اگر سیستم $A - ٪۱۵B$ را در نظر بگیریم جامد اولیه که در دمای $T_۱$ به وجود می آید دارای درصد تقریبی ۱۰٪ است. با ادامهٔ انجماد و کم شدن دما به زیر دمای $T_۱$ درصد عنصر آلیاژی جامد منجمد شده بالاتر می رود.

.....

اگر فرصت نفوذ (زمان کافی) به جامد داده نشود، جامد به صورت لایه لایه دارای درصدهای مختلف از عناصر آلیاژی است و مانند شکل زیر دارای لایه های با درصد عناصر مختلف است.

.....

www.prozhe.com

www.prozhe.com

اما اگر زمان کافی به ماده داده شود، یعنی زمان بیشتری در دمای بالا قرار داشته باشد نفوذ از بیرون به سمت داخل موجب کاهش اختلاف شده و درصد عنصر آلیاژی در کل جامد یکسان می شود. همانطور که در درس خواص فیزیکی ۲ داشتیم برای نفوذ کامل در ماده باید $D\,t >> L^2$ باشد که D ضریب نفوذ، t زمان و L فاصله نفوذ است. بنابراین باید زمان انجماد بسیار زیاد باشد (یا سرعت انجماد کم باشد) تا حالت تعادلی اتفاق افتد. در اکثر مایعات ضریب نفوذ بسیار بالا بوده و در سرعتهای انجماد بالا هم نفوذ کامل مایع را داریم. اما در جامدات نفوذ بسیار کم است و نیاز است برای داشتن انجماد تعادلی سرعت سرد کردن بسیار کم باشد. اما چون نفوذ عناصر بین نشینی (مانند کربن، بور در فولاد) بسیار بالاست در سرعتهای انجماد بالاتر هم می توان به حالت همگن رسید. اگر یک ستون مایع را که از یک ظرف جوانه زنی و رشد انجام می شود را در دماهای نشان داده شده در شکل صفحهٔ قبل در نظر بگیریم، خواهیم دید که پس از انجماد کامل به صورت تعادلی درصد عنصر آلیاژی در جامد برابر درصد آلیاژ ماده است.

.....

توجه داشته باشید که X در بالا درصد حجمی جامد تولید شده است. این درصد را با f_s هم نشان می دهند. درصد حجمی مایع را هم با f_L نشان می دهند. با توجه به قانون اهرم که در انجماد تعادلی وجود دارد داریم :

$$f_s = (C_L - C_۰) / (C_L - C_s) \qquad \text{و} \qquad f_L = (C_۰ - C_s) / (C_L - C_s)$$

بنابراین داریم:

$$f_s + f_L = ۱$$

با توجه به فرمول $K = C_s / C_L$ داریم :

$$C_L = (C_۰) / [\, f_L + K(۱-f_L)]$$

توجه داشته باشید که در ادامه انجماد و افزایش X (یا همان f_s) و کاهش f_L میزان C_L کاهش می یابد (با توجه به فرمول) که صحیح می باشد، همچنین وقتی f_L خیلی نزدیک به صفر شود (یعنی در اواخر انجماد) میزان C_L به سمت $C_۰ / K_۰$ میل می کند. همچنین زمانی که در ابتدای انجماد هستیم و مقدار f_L نزدیک یک است، مقدار C_L به سمت $C_۰$ میل می کند. که در ابتدای انجماد ($f_s = ۱$) مقدار C_s برابر $KC_۰$ و در انتهای انجماد ($f_s = ۱$) مقدار C_s برابر $C_۰$ است.

$$C_s = (KC_۰) / [\, Kf_s + (۱ - f_s)]$$

ب- انجماد غیر تعادلی به صورت نفوذ کامل در مایع و عدم نفوذ در جامد.

به دلیل سرعت بالای انجماد در اکثر حالت ها زمان کافی برای نفوذ کامل در جامد وجود ندارد اما به دلیل تحرک بالاتر اتم های مایع و حالت آمیختگی و به هم زدن که در مذاب ایجاد می شود می توان در سرعت های انجماد کم حالت آمیختگی و نفوذ را در مذاب کامل فرض کرد.

www.prozhe.com

www.prozhe.com

در این صورت به دلیل نداشتن نفوذ در جامد، جامد به صورت لایه لایه دارای غلظت عناصر آلیاژی مختلف می باشد در این حالت چون سرعت انجماد از حالت تعادلی بالاتر است دیگر نمودار فاز به صورت تعادل صادق نیست و خط جامد پایین تر می آید. چرا ؟

در این حالت خط جامد به جای C_s به حالت $\overline{C_s}$ درمی آید. این حالت به این دلیل اتفاق می افتد که در ابتدا غلظت جامد اولیه $KC_۰$ است.

.....

اما با گذشت زمان و نشستن لایهٔ بعدی که دارای غلظت بالاتر از $KC_۰$ است، جمع عناصر آلیاژی این دو لایه از جمع عنصر آلیاژی تشکیل شده تعادلی در همین حجم جامد کمتر است. یعنی در دمای $T_۲$ به جای داشتن درصد عنصر C_s^* درصد $\overline{C_s^*}$ را خواهیم داشت که $\overline{C_s^*} < C_s^*$.

با کاهش دما و ادامهٔ انجماد همانطور که دیده می شود اختلاف بین C_s و $\overline{C_s}$ بیشتر هم می شود. اما مقدار C_L به دلیل کاهش میزان C_s افزایش می یابد اما به دلیل نفوذ زیاد در حالت مایع اختلافی بین مایع در فصل مشترک و مایع در مکان های دیگر وجود ندارد.

در شکل صفحهٔ بعد نحوهٔ انجماد را در این حالت مشاهده می کنید. توجه کنید که اگر انجماد تعادلی بود، در دمای $T_۲$ صد درصد جامد داشتیم و مایعی وجود نداشت. اما در حالت غیر تعادلی حتی در دمای $T_۳$ هم مذاب وجود دارد.

.....

اما قانون اهرم غیر تعادلی را در این حالت چگونه می توان بدست آورد؟ با توجه به اینکه در اشکال بالا جمع قسمتهای هاشور خوردهٔ مایع و جامد برابر است (چون میزان عنصر آلیاژی کم شده در جامد به مایع می رود) در شکل زیر در حالت ۱ و ۲ خواهیم داشت: مساحت ABCD برابر مساحت CGJK بوده و مساحت ABEF برابر مساحت ENJM است. با توجه به ادامه یافتن انجماد از حالت ۱ به ۲ باید مساحت GCNE برابر HNIJ باشد. یعنی :

HNIJ = GCNE

$$(۱ - f_s)dc_L = (C_L - C_s)df_s$$

اگر جایگذینی $C_s = KC_L$ را انجام داده و انتگرال بگیریم داریم:

$$\int_{C_۰}^{C_L} (dc_L)/[C_L(۱-k)] = \int_{۰}^{f_S} (df_S)/۱ - f_S$$

چون در $f_S = ۰$ میزان $C_L = C_۰$ است.

$$\left[\ln C_L\right]_{C_۰}^{C_L} = -\left[\ln(۱ - f_S)\right]_{۰}^{f_S} * (۱ - k)$$

$$\Rightarrow \ln C_L - \ln C_۰ = (k - ۱)\ln(۱ - f_S)$$

www.prozhe.com

www.prozhe.com

$$\rightarrow \ln(C_L / C_0) = (k-1)\ln(1 - f_S) \rightarrow C_L = C_0 (1 - f_S) \qquad 1$$

با فرض ثابت قانون K داریم:

$$C_S = KC_L = C_0 K(1 - f_S)^{(k-1)} \qquad 2$$

فرمولهای بالا به این معناست که در ابتدای انجماد ($f_S = 0$) مقدار C_S و C_L به صورت زیر است:

$$\text{If} \quad f_S = 0 \longrightarrow \begin{cases} C_L = C_0 \\ C_S = C_0 K \end{cases} \qquad \text{If} \quad f_S = 1 \longrightarrow \begin{cases} C_L \rightarrow C_E \\ C_S \rightarrow C_S(\text{Max}) \end{cases}$$

از معادلات داریم :

$$f_L = (C_L / C_0)^{[1/(k-1)]} = (C_0 / C_L)^{[1/(k-1)]} \qquad 1$$

مانند قانون اهرم تعادلی یک قانون اهرم غیر تعادلی به صورت زیر داریم :

$$f_S = (C_L - C_0)/(C_L - \overline{C_S})$$

همانطورکه گفته شد مقدار $\overline{C_S}$ به این دلیل ایجاد می شود کهمیزان غلظت هر لایهٔ جامد با لایهٔ بعدی تفاوت داشته و میانگین غلظت کل لایه ها به صورت $\overline{C_S}$ تعریف می شود. برای بدست آوردن این میانگین کافی است مقدار کل غلظت را انتگرال گرفته (در طول f_S) و بر طول انجمادی (f_S) تقسیم کرد.

$$\overline{C_S} = \left(\int_0^{f_S} KC_0 (1 - f_S)^{(k-1)} \, df_S \right) / f_S = C_0 [1 - (1 - f_S)^k] / f_S$$

با توجه به شکل زیر m_L که شیب خط مایع است، بنابراین این شیب به صورت زیر است.

.....

$$m_L = (T_L - T_m) / C_0$$

همچنین طبق شکل داریم:

$$(T_m - T_L) / (T_m - T) = C_0 / C_L$$

بنابراین طبق معادلهٔ (1) داریم :

www.prozhe.com

$$f_L = (۱ - f_S) = [(T_m - T_L) / (T_m - T)]^{[۱/(۱ - k)]} = [(-mC_۰) / (T_m - T)]^{[۱/(۱ - k)]}$$

در این معادله می توان در هر دما میزان f_S (درصد جامد) را بدست آورد.

ج– انجماد غیر تعادلی به صورت نفوذ جزئی در مایع – عدم نفوذ در جامد.

با اینکه نفوذ در مایع بسیار بالاتر از جامد است اما باز هم اگر سرعت انجماد بالا باشد معادلهٔ $Dt >> L^2$ نمی تواند ارضا شود. در این حالت در مایع نفوذ وجود دارد (در اثر تحرک بالای اتمها) ولی محدود است و تا منطقه ای جلوی انجماد بیشتر نمی تواند نفوذ انجام شود. در این حالت مانند دو حالت قبل ابتدا جامد کوچکی با غلظت $KC_۰$ تولید می شود. اختلاف $C_۰$ و $KC_۰$ که به سمت مذاب پس زده می شود به دلیل نفوذ نسبی در مذاب نمی تواند زیاد پخش شود. بنابراین افزایش غلظت در منطقهٔ جلوی فصل مشترک باقی می ماند بنابراین مذابی که تبدیل به جامد می شود دارای غلظت بالاتری (نسبت به حالت (ب)) می باشد و در ادامه غلظت جامد با سرعت بالاتری افزایش می یابد. به طوریکه $\overline{C_S}$ خیلی کمتر از حالت قبل از مقدار C_S کاهش می یابد. این حالت تا جایی ادامه می یابد که غلظت مذاب به $C_۰ / K$ برسد. در این حالت چون جامدی که تشکیل می شود نسبت $C_S = KC_L$ را رعایت می کند، غلظت جامد برابر $C_۰$ می شود. در این حالت غلظت عنصر جامد پس زده شده با میزان نفوذ آن در مایع برابر نمی شود. اگر سرعت حرکت جبههٔ انجماد R و ضریب نفوذ در مایع D_L باشد معادلهٔ نفوذ (معادلهٔ دوم فیک) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$D_L [(d^2C_L)/dx^2] + R(dC_L/dx) = ۰ \quad \xrightarrow{\text{حل}} \quad D_L C^2 + RC = ۰ \longrightarrow \begin{cases} C = ۰ \\ C = -R/D_L \end{cases}$$

Hint	$D_L [(d^2C)/dx^2] = -(dx/dt).(dc/dx) = -dc/dt$

$$\rightarrow C_L = A + B \exp(-R/D_L)X$$

توجه شود که X در فرمول بالا طول انجماد است.

$$\text{For initial condition} \longrightarrow \begin{cases} X = ۰ \longrightarrow C_L = C_۰ / K & (۱) \\ X = \infty \longrightarrow C_L = C_۰ & (۲) \end{cases}$$

(۱) → داریم $A + B = C_۰ / K$ (۲) → داریم $A = C_۰ \implies B = (C_۰ / K) - C$

$$\implies C_L = C_۰ + C_۰[(۱/K) - ۱]\exp(-R/D_L)X = C_۰ [۱ + (۱ - K)/K]\exp(-R/D_L)X$$

به این حالت، حالت steady state و یا حالت میانی گویند. در شکل زیر مرحلهٔ اول و دوم گفته شده نشان داده شده است.

www.prozhe.com

.....

برای اینکه تخمینی از مقدار منطقهٔ غلیظ آب بدست آورند، این منطقه را به صورت یک مثلث که وتر آن خط مماس بر منحنی مایع است در نظر می گیرند. اگر از معادلهٔ مذاب مشتق بگیریم و برابر $X = ۰$ قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\partial C_L/\partial X\Big|_{X=۰} = C_۰ [(۱ - K)/K](-R/D_L)\exp[(-R/D_L)(۰)] = C_۰ [(۱ - K)K](-R/D_L)$$

مقدار بدست آمده برابر تانژانت زاویهٔ تماس است بنابراین خواهیم داشت:

$$Tg\theta = [(C_۰/K) - C_۰] / H = C_۰[(۱ - K)/K](-R/D_L) \quad \Rightarrow \quad H = D_L / R$$

مرحلهٔ نهایی زمانی است که طول مایع باقی مانده برابر D_L/R می شود.

در این حالت چون دیگر جایی برای نفوذ اتمها درون مایع وجود ندارد و جدا شدن عنصر آلیاژی درون مایع نیز اتفاق می افتد، لایهٔ غنی مذاب با همان غلظت جامد می شود. اما این مرحلهٔ پایانی از مرحلهٔ پایانی حالت (ب) خیلی کوچکتر است چون در حالت قبل مقدار بالاتری از عنصر جامد درون مذاب وارد می شود.

.....

بنابراین اندازهٔ منطقهٔ دوم D_L/R است. می توان بدست آورد که اندازهٔ منطقهٔ اول D_L/KR است به این صورت اندازهٔ منطقهٔ دوم هم بدست می آید:

اندازهٔ منطقهٔ دوم $= ۱ - \{(D_L/R)[۱ - K]/K\}$

د- انجماد غیر تعادلی؛ عدم نفوذ در جامد نفوذ نسبی در مذاب

در اکثر حالتهای انجمادی حالتی بین دو حالت ب و ج اتفاق می افتد. اما بیشتر شبیه حالت ج است.

* تأثیر سرعت انجماد روی غلظت جامد.

چون در اکثر حالات انجماد، حالت ج اتفاق می افتد، ابتدا تأثیر سرعت روی این حالت را بررسی می کنیم. با توجه به اندازهٔ منطقهٔ نهایی D_L/R و اندازهٔ منطقهٔ اولیه D_L/KR اگر در دو سرعت $R_۱$ و $R_۲$ انجماد به صورت نفوذ جزئی (حالت ج) انجام گیرد، اندازهٔ منطقهٔ اول و آخر کمتر و منطقهٔ وسط بزرگتر می شود. بنابراین جدایش با افزایش سرعت کم می شود.

اما اگر سرعت به صورت موضعی کم و زیاد شود چگونه خواهد شد؟ اگر سرعت در زمانی از انجماد به مدت کوتاهی زیاد شود، چون D/R کم می شود و همچنین زمان لازم برای نفوذ عنصر در داخل مایع کم می شود، بنابراین غاظت مذاب از حد $C_۰/K$ بیشتر می شود. در صورت انجماد این مذاب غلظت جامد بالاتر می رود. اگر سرعت انجماد هم به صورت آنی کم شود باز هم عکس این حالت اتفاق می افتد. به این پدیده bonding گفته می شود. در شکل ۶ – ۱۶ کتاب متالورژی جوشکاری این دو حالت دیده می شود.

www.prozhe.com

www.prozhe.com

* تحت تبرید ترکیبی

در قسمت قبل در مورد نحوهٔ انجماد در حالت تعادلی و یا غیر تعادلی بحث کرده و نوع تغییرات غلظت جامد و مایع را بررسی کردیم. همانطورکه گفته شد در اکثر موارد به دلیل سرعت بالای انجماد، حالت غیر تعادلی به وجود آمد و میزان نفوذ در مایع هم چیزی بین کامل و جزئی است. اما آیا این تغییرات غلظت روی نحوهٔ انجماد هم تأثیر دارد؟ برای سادگی تنها حالت نفوذ جزئی را بررسی می کنیم:

فرض کنید آلیاژی با ترکیب شیمیایی $C_۰$ داریم. با توجه به شیب دمایی خط مایع m_L، فرمول خط مایع به صورت زیر می باشد:

.....

(۱) $\longrightarrow T_m - T_L = mC \rightarrow T_L = T_m - mC_L$

که در این فرمول C_L غلظت مایع و T_m دمای ذوب می باشد.

چون غلظت مایع در جلوی جبههٔ انجماد برابر $C_۰/K$ است (البته در حالت مانا) دمای جبههٔ جامد را می نوان به صورت زیر نوشت:

(۲) $\longrightarrow T_i = T_m - m(C_۰/K)$

اما همانطورکه در قسمت نفوذ جزئی داشتیم: $C_L = C_۰\{۱ + [(۱ - K)/K]\exp(-RX/D)\}$

بنابراین در فرمول (۱) بالا می توان به جای C_L، از رابطهٔ بالا استفاده کرد. داریم:

$$T_L = T_m - mC_۰\{۱ + [(۱ - K)/K]\exp(-RX/D)\}$$

با توجه به فرمول (۲) صفحهٔ قبل داریم : $*T_L = T_i + [m\ C_۰(۱-K) / K]\ [۱-\exp(-RX/D)]$

فرمول بالا تغییرات دما در جلوی فصل مشترک انجماد در حالت نفوذ نسبی است.

اما اگر دمای مذاب در دور دست برابر T باشد و دمای مذاب در جبههٔ انجماد برابر T_i یک گرادیان حرارتی (شیب حرارتی) خواهیم داشت. اگر فاصلهٔ نقطهٔ با دمای T از دمای T_i ، X باشد داریم : $G_L = (T - T_i) / X$

که G_L گرادیان حرارت درون مایع است. بنابراین تغییرات دما درون مذاب در اثر دمای ریخته گری به صورت زیر است:

$$** \ T = G_L X + T_i$$

حال با دو فرمول * و ** روبه رو هستیم. یکی (*) دمای T_L است که دمای شروع تبدیل مایع به جامد است و دیگری دمایی است که در اثر دمای ریخته گری در جبههٔ انجماد در حالت واقعی وجود دارد. این دو نمودار در شکل زیر نشان داده شده است.

.....

با توجه به شکل بالا در فاصلهٔ H ، دمای واقعی فلز مذاب پایین تر از دمای T_L که دمای شروع انجماد است قرار گرفته است. مانند این است که یک فلز خالص را در دمایی پایین تر از دمای انجماد ببریم که موجب انجماد سریع آن فلز می شود. در حالت بالا هم در فاصلهٔ H آلیاژ در دمایی پایین تر از دمای انجماد خود قرار گرفته است. بنابراین انجماد به صورت سریع در این منطقه انجام می شود. همانطور که دیده می شود با حرکت از جبههٔ انجماد این تحت تبرید بالاتر می رود. این حالت دقیقاً مانند حالتی است که در مادهٔ خالص شیب منفی در جلوی جبهه داشتیم و دندریت از مادهٔ خالص تشکیل می گردید.

www.prozhe.com

اما اگر نمودار (**) بالاتر از نمودار (*) باشد چه حالتی اتفاق می افتد ؟

.....

مانند شکل روبه رو اگر چنین اتفاقی بیفتد انجماد به صورت صفحه تنها امکان رشد خواهد داشت. بنابراین برای داشتن تحت تبرید ترکیبی (یعنی حالتی که نمودار (**) پایین تر از نمودار (*) است) باید شیب نمودار(**) از شیب نمودار (*) در نقطهٔ $X=۰$ کمتر باشد یعنی :

$$G < (\partial T_L/\partial X)_{x=۰}$$

$$G < [mC.(۱ - K)/K] \times (R/D) \rightarrow \underline{G/R < [mC.(۱-K)] / KD}$$

شرط تحت تبرید ترکیبی

اگر به شکل ۲۲-۴ پورتر مراجعه کنید می بینید که نمودار T_L دقیقاً شبیه و معکوس نمودار C_L است و همان مثلث با قاعدهٔ D/R را خواهد داشت! اگر به این نمودار توجه کنید می توان مشاهده کرد که با توجه به این که دمای فصل مشترک T_i همان T_S است، تنها در صورتی تحت تبرید ترکیبی داریم که میزان گرادیان حرارتی اعمالی از شیب در نقطهٔ صفر کمتر باشد یعنی :

$$G < (T_L - T_S) / (D_L/R) = (R\Delta T) / D_L \quad \rightarrow \quad G/R < \Delta T / D_L$$

که دقیقاً همان رابطهٔ قبل است ولی ساده تر .

در این رابطه ΔT میزان تحت تبرید ترکیبی است. اما به صورت ریاضی هم می توان با توجه به دو نمودار * و ** و اختلاف آنها ΔT را حساب کرد.

$$\Delta T = [mC.(۱-K)/K]\,[۱-\exp(-RX/D)] - GX$$

که در فرمول بالا χ طول نقطه قرار گرفته در تحت تبرید است. برای بدست آوردن مقدار ماکزیمم تحت تبرید می توان از فرمول بالا مشتق گرفته و برابر صفر قرار داد :

$$\partial(\Delta T)/\partial x = ۰ = \{[mC.(۱-K)] / K\}\,(R/D)\exp(-RX/D) - G \rightarrow \exp(-RX/D) = (GKD_L) / [mC.(۱-K)R]$$

$$X = (D_L / R)\ln\{[mC.(۱-K)R] / GKD_L\}$$

که با قرار دادن x در فرمول ΔT ، میزان ΔT_{max} به صورت زیر است:

$$\Delta T_{max} = [mC.(۱-K) / K] - [(GD_L) / R]\,[\,۱+ \ln\{(mC.(۱-K)R) / GKD_L\}\,]$$

www.prozhe.com

اما به هر حال چه از فرمول ساده شده و یا اصلی تحت تبرید ترکیبی، در شرایط تحت تبرید افزایش می یابد که شیب حرارتی مایع پایین باشد (G پایین، یعنی فوق گداز مایع کم باشد) ، میزان سرعت انجماد بالا باشد اما مقدار نفوذ در مایع کم باشد، غلظت مایع بالا باشد(یعنی C_0 بالاتر باشد، مثلاً در Al-Cn وقتی که میزان غلظت Cn در مذاب Al یک درصد باشد، تحت تبرید کمتر از حالتی است که غلظت Cn چهار درصد است)، و میزان K خیلی کم باشد (البته برای حالتی که $K<1$ است، یعنی برای مثال اضافه کردن گوگرد به فولاد و چون گوگرد K خیلی پایین دارد موجب بالا رفتن تحت تبرید می شود.)

اگر نمودار های فصل مشترک انجماد حالت خالص را به یاد آوریم (حالت زیر)

.....

در حالت شیب منفی انجماد دندیریتی و در حالت شیب مثبت صفحه ای است. در حالت آلیاژی هم همین مورد را با تحت تبرید خواهیم داشت.

.....

همانطور که در شکل بالا دیده می شود در حالت G_1 که فوق گداز بالاست چون تحت تبرید نداریم، نوک زدن درون مایع نمی تواند انجام شده و رشد به صورت صفحه ای است. در حالت G_2 چون مقداری جزئی تحت تبرید وجود دارد، نوک زدن جامد انجام می شود، اما این برآمدگی ها کوچک بوده و همچنین نمی توانند خودشان شاخه شاخه شوند، در حالت G_3 که تحت تبرید بالاتر است، امکان به وجود آمدن ستون های دندریتی وجود خواهد داشت. در حالت G_4 تحت تبرید آنقدر بالاست که امکان دارد، دندریت ها در حالت رشد از هم جدا شده و داخل مذاب تحت تبرید به جلو روند یا مذاب به صورت همگن جوانه زده و دندیریت تولید کند: در حالت کلی نمودار زیر همه چیز را مشخص می کند یعنی با افزایش R به سمت دندیریت هم محور رفته و با افزایش G به سمت صفحه ای می رویم. یعنی صفحه ای با G/R بالا و دندریتی با G/R پایین.

.....

همانطور که شکل صفحهٔ قبل نشان می دهد با داشتن میزان G و R می توان نوع انجماد را مشخص نمود. با توجه به شکل دیده می شود که دمای فصل مشترک برابر T_2 بوده و در فواصل دور با رسیدن ترکیب مذاب به C_0 به T_1 می رسد. هماطور که گفته شد تنها در حالتی تحت تبرید ترکیبی داریم که مقدار G از شیب نمودار دمای مذاب در نقطهٔ صفر کمتر باشد یعنی :

$$G < Tg\theta = (T_1 - T_2) / (D_L / R) \quad \Rightarrow \quad G/R < (T_1 - T_2) / D_L$$

$T_1 - T_2$ همان برد انجماد است یعنی فاصلهٔ دمایی بین اولین جامد تولید شده تا آخرین مایع جامد شده. حال سوال این است که اگر سرعت انجماد بالا رود چه اتفاقی می افتد؟

اولاً با بالا رفتن سرعت و انجماد D_L/R کاهش یافته و در نتیجه منطقهٔ نمایی انجماد کوچک می شود. همچنین در اثر بالا رفتن سرعت چون خط C_S به $\overline{C}_S$ کاهش می یابد، مقدار K کاهش یافته و در نتیجه مقدار C_0 / K افزایش می یابد، یعنی با اینکه اندازهٔ جدایش منطقهٔ نهایی (D / R) کم شده، غلظت افزاش یافته است. همچنین در اثر پایین رفتن $\overline{C}_S$، میزان برد انجماد یعنی $(T_1 - T_2)$ افزایش می یابد. با توجه به این افزایش و افزایش R ، حالت تحت تبرید ترکیبی $G/R < (T_1 - T_2) / D_L$ ارضا می شود. بنابراین با افزایش سرعت انجماد میزان تحت تبرید ترکیبی بالاتر می رود.

www.prozhe.com

www.prozhe.com

اگر میزان تحت تبرید صفر باشد انجماد به صورت صفحه ای و در جهت مرجح (یعنی ۰۰۱ برای bcc و fcc) به صورت آهسته رشد می کند. (چون R خیلی کوچک است. چرا؟) با زیاد شدن تحت تبرید رشد صفحه ای نداشته و رشد به صورت سلولی خواهد بود. خروج اتم های محلول از برآمدگی جامد به اطراف موجب می شود که دمای ذوب کاهش یافته و قسمتی از جامد اطراف مذاب شود. در این حالت ایجاد برآمدگی های جدید راحت تر می شود و رشد به صورت سلولهای کشیده (ستونی) اتفاق می افتد (شکل ۴ – ۴ پورتر). با افزایش بیشتر تحت تبرید، امکان ایجاد برآمدگی های با R کوچک هم فراهم می شود. در این حالت چون سرعت رشد هم بالا رفته، میزان D/R کوچکتر و C./K بزرگتر می شود. در این صورت مایع اطراف جامد غلیظتر شده و دمای ذوب آن کاهش می یابد. در نتیجه فاصلهٔ شاخه های اصلی بالاتر رفته و امکان ایجاد شاخه های ثانویه و ثالثیه و ... فراهم می شود. اگر تحت تبرید خیلی زیاد شود حالتی اتفاق می افتد که اتم های مذاب جلوی فصل مشترک بسیار کم تحرک شده و تمایل دارند بدون توجه به فصل مشترک جوانه زده و رشد کنند. در این حالت دندریتهای هم محور تولید می شوند. به این منطقه، منطقهٔ خمیری می گویند. (mushy zone)

* بهبود ریزساختار با توجه به نوع کاربرد

هدف از دانستن علم انجماد فلزات دانستن روشهای تولید مواد برای کاربردهای خاص است.

برای مثال اگر ماده ای با استحکام و انعطاف پذیری بالا نیاز داریم باید ساختار را دانه ریز و به صورت هم محور (گرد) کنیم. و یا اگر بخواهیم ماده ای در مقابل خزش مقاوم باشد یا باید تک دانه باشد و دارای دانه های ستونی باشد (انجماد جهت دار). ابزار دست درس انجماد گرادیان حرارتی، سرعت انجماد، ضریب نفوذ و ترکیب شیمیایی آلیاژ است. علاوه بر اینها چیزی که در انجماد مهم است نرخ سرد شدن است. یعنی نرخ کاهش دما بر حسب زمان. با توجه به فرمول زیر این نرخ را می توان حاصل ضرب $G \times R$ در نظر گرفت.

$$\varepsilon = dT/dt = (dT/dx)(dx/dt) = G \times R$$

ε = نرخ سرد شدن G = گرادیان حرارتی R = سرعت رشد

دیده شده که فاصلهٔ بازوهای دندریت یا سلولها با زیاد شدن سرعت سرد شدن کاهش می یابد:

$$D = b(\varepsilon)^{-n}$$

که d فاصلهٔ ستون ها و b و n اعداد ثابت هستند. با توجه به این مورد با داشتن G و R اول می توانیم نوع انجماد را بدست آوریم و سپس از روی $G \times R$ ،اندازهٔ دانه نهایی را پیش بینی کنیم.

با توجه به این مورد می توان شکل مربوط به تأثیر G و R را به صورت زیر تکمیل کرد.

.....

جدایش

www.prozhe.com

www.prozhe.com

یعنی توزیع غیر یکنواخت عناصر در ماده، به صورت کلی دو نوع جدایش میکروسکوپی و ماکروسکوپی داریم. حالت میکروسکوپی، اختلاف عنصر در دامنهٔ کوتاه مانند یک دانه را گویند و حالت ماکروسکوپی برای تغییر غلظت در بردهای طولانی تر است. توضیحات بیشتر در کتاب Davis وجود دارد. تنها در اینجا به ذکر موارد اکتفا می شود.

۱- جدایش میکروسکوپی

الف- جدایش سلولی

حالتی که برای مثال برای $K<1$ غلظت در داخل سلول کمتر از روی مرز سلول است. که به دلیل پس زدن عناصر از داخل سلول به اطراف آن است.

چرا سلول به صورت شش گوش است؟

.....

دیده شده که بالاترین جدایش در محل تماس سه سلول است. چرا؟

ب- جدایش دندریتی

حالتی که بیشتر به Coring معروف است. این حالت هم مانند حالت قبل است با این تفاوت که جدایش به صورت تدریجی است. گفته شده که هرچه بازوهای دندریتی فاصلهٔ بالاتری با هم داشته باشند جدایش بالاتر است. بنابراین با زیاد شدن مقدار $G \times R$ یعنی نرخ سرد شدن و کاهش بازوها این جدایش کمتر می شود.

ج- جدایش مرزدانه ای

ابتدا باید به تفاوت دانه، سلول و دندریت پرداخت. دانه به اتمهای قرار گرفته در یک جهت خاص گویند که در مرزدانه به اتمهای دانه بعدی می رسند که دارای جهت گیری متفاوتند. حال اگر از یک جوانه چند دندریت و یا سلول رشد کنند که دارای جهت گیری مساوی اند، همهٔ این ها درون یک دانه قرار می گیرند. اما اگر به دلیل دندریت ها و یا سلولهای به وجود آمده در یک جهت نباشد تشکیل چند دانه را می دهند. اما در اکثر حالات چون رشد در جهت خلاف انتقال حرارت صورت می گیرد، همهٔ دندریت های به وجود آمده از یک جوانه هم جهت بوده و به یک دانه تعلق دارند. حال اگر عناصر باقی مانده بین دو سلول بتوانند خود را به مرزدانه برسانند، حالت جدایش مرزدانه ای اتفاق می افتد. این حالت در دندریت ها به علت سخت بودن عبور مذاب غلیظ در جریان بازوها کمتر اتفاق می افتد. حالت دیگری وجود دارد که دو دندریت و یا سلول از دو دانه به هم برسند. که در مرز بین آنها جدایش وجود خواهد داشت.

۲- جدایش ماکروسکوپی

الف- جدایش وزنی

شاید مواقعی پیش آمده که درصدی مس را به دلایلی به مذاب چدن اضافه کرده باشید. در هنگام پر کردن قالب دیده می شود که قالب هایی که در ابتدا توسط پاتیل پر شده اند دارای مس کمتر و قالب های انتهایی دارای مس بالاتری هستند. این حالت به این دلیل اتفاق می افتد که مس با چگالی ۸,۲۴ گرم بر سانتیمتر مکعب از آهن با چگالی ۷,۸ گرم بر سانتیمتر مکعب، سنگینتر بوده و در ته پاتیل جمع می شود. حال اگر یک شمش چدنی از آلیاژ حاوی مس داشته باشیم، مطمئناً در پایین شمش مس بالاتری وجود خواهد داشت.

www.prozhe.com

www.prozhe.com

مواقعی هم هست که برخی از دندریت ها با درصد عناصر آلیاژی کمتر (در حالت $K<1$) به علت چگالی بالاتر نسبت به مایع سقوط کرده و به ته قطعه می روند و مذاب غلیظ را از خود به جای می گذارند. در این حالت پایین قطعه دارای غلظت کمتر و بالای قطعه غلیظتر می شود.

ب- جدایش طبیعی

بیشتر موقعی ایجاد می شود که نوع انجماد ستونی – سلولی باشد. در این حالت انتهای شمش دارای غلظت بالاتری نسبت به ابتدای شمش است. در حالت انجماد دندریتی به دلیل گیر افتادن مایع غلیظ این حالت کمتر اتفاق می افتد.

ج- جدایش معکوس

حالتی است که دیوارهٔ قطعهٔ ریخته گری غنی تر از عناصر آلیاژی است. اگر انجماد به صورت دندریتی باشد چون کانال بین دندریت ها باریک است و امکان جریان راحت مذاب وجود ندارد و چون جامد شدن شاخه های دندریت با کاهش حجم همراه است، مذاب به درون مکان های بین دندریتی کشیده می شود. به این حالت جدایش معکوس می گویند.

د- نواری شدن banding

همانطورکه گفته شد در اثر تغییر ناگهانی سرعت رشد است.

* برطرف کردن جدایش ها

همانطورکه در پدیدهٔ جدایش زمان به اندازه ای کوتاه بود که حالت $Dt >> L^2$ ارضا نشده است. اگر ماده ای را که جدایش دارد حرارت داده و برای مدت زمان مناسب در آن دما نگه داریم، جدایش ها در اثر نفوذ از بین می روند. به این عمل همگن سازی گویند. هرچه سرعت انجماد بالاتر باشد زمان لازم برای همگن سازی کمتر است. چرا؟ ابتدا شاید به نظر برسد که با افزایش سرعت انجماد به علت کوچک شدن مقدار K (در حالت $K<1$) اختلاف بین بالاترین غلظت و پایین ترین غلظت عنصر حل شونده زیاد شود (یعنی اختلاف بین C_0/K و C_0K) ، میزان جدایش بالاتر می رود و در نتیجه زمان لازم برای رسیدن به حالت همگن بالا می رود (که البته نوع استدلال صحیح است) ، اما باید توجه داشت که با بالا رفتن سرعت انجماد، یعنی بالا رفتن میزان ΔT ، تعداد هسته های جوانه زنی بالاتر رفته و ریزساختار حاصل ریزتر می شود (این حالت را در قبل هم با بالا رفتن GR داشتیم) ، در نتیجه فاصلهٔ لازم برای نفوذ (یعنی L) کم می شود. در نتیجه در زمان کمتری هم می توان عمل همگن کردن را انجام داد (با توجه به فرمول $Dt >> L^2$).

* تخلخل گازی و انقباضی

به طور کلی دو نوع تخلخل (خالی ماندن) گازی و انقباضی در قطعهٔ ریخته گری اتفاق می افتد. تخلخل انقباضی در اثر اختلاف حجم جامد و مذاب حاصل می شود و مناطقی از جامد خالی مانده و نمی توان شکل کامل قطعه را داشته باشیم. البته این عیب را با تغذیه گذاری می توان حل کرد.

مشکل اصلی تر، تخلخل گازی است. این عیب به دلیل اختلاف درصد حلالیت گاز در مایع و جامد است. یعنی به دلیل اینکه جامد گاز کمتری را می تواند به صورت محلول در خود حل کند مقداری از گاز حل شده در مایع در هنگام تبدیل شدن به جامد باید از آن خارج شود. این گازها در صورتی که بتواند از طریق عبور از درون گاز از سیستم خارج شود دیگر تخلخل وجود نخواهد داشت. شرط اصلی این حالت کمتر بودن سرعت حرکت فصل مشترک

www.prozhe.com

www.prozhe.com

جامد – مایع از سرعت خروج گاز از درون مایع است. دقیقاً حالت پس زدن گاز مانند حالت پس زدن عنصر آلیاژی است. یعنی با حرکت فصل مشترک غلظت گاز در ظرف مایع به تدریج افزایش می یابد. اما این گاز به صورت اتمی است. برای ایجاد حباب گازی باید جوانه زنی انجام شود. به دلیل اضافه شدن یک سطح اضافه در اثر تولید حباب به یک انرژی محرکه نیازمندیم پس * حباب گاز برای کم کردن میزان سد انرژی سعی می کند در فصل مشترک جامد مایع به صورت هتروژن جوانه زنی کند. البته اگر فشار اعمالی بالاتر از حد تعادلی باشد، حد حلالیت جامد بالا رفته و امکان خروج گاز به صورت اتمی و تبدیل به مولکول و ایجاد تخلخل وجود ندارد (یک راه جلوگیری از تخلخل). زمانی که شعاع حباب به r^* رسید امکان رشد آن مهیا می شود. در اینجا سه حالت داریم.

۱- سرعت رشد و خروج حباب گازی بالاتر از سرعت انجماد است. در این حالت حباب از قطعه خارج شده و تخلخل ایجاد نمی شود.

۲- سرعت رشد و خروج حباب گاز کمتر از سرعت انجماد است. در این حالت حباب ها درون جامد به صورت تخلخل های کروی باقی می ماند.

۳- سرعت رشد و خروج حباب گازی مساوی سرعت انجماد است. در این حالت حباب ها به صورت کرمی شکل درون جامد گیر می افتند. چون سرعت رشدشان مساوی سرعت حرکت جامد بوده است.

* فرآیند ذوب شدن جامد

فرض کنید یک جامد در اختیار داشته و آنرا تا دمای ذوب آن حرارت دهیم. اولاً اگر این جامد خالص باشد، دمای آن در درجه حرارت انجماد ثابت می ماند تا همهٔ آن به مایع تبدیل شود. اما اگر آلیاژ باشد در حین حرارت دادن همینطور که ذوب می شود دمای آن بالا می رود (همان حالتی که در انجماد هم داشتیم). اگر جامد به صورت غیر تعادلی منجمد شده باشد ذوب آن در دمای پایین تر شروع می شود. اما فرآیند ذوب شدن هرطور که باشد و در هر حالتی باز هم نیاز به جوانه زنی و رشد دارد. یعنی مذاب اولیه چون ایجاد یک سطح جدید جامد مایع می کند انرژی سیستم را بالا برده و باید به یک شعاع r^* برسد تا بتواند رشد کند. برای رسیدن به شعاع r^* باید از یک سد انرژی ΔG^* بگذرد. برای گذر از سد انرژی ΔG^* نیاز به مقداری فوق گداز ΔT دارد. برای کاهش فوق گداز مایع سعی می کند در فصل مشترک جامد – قالب و یا جامد – گاز جوانه زنی را انجام دهد (مانند شکل زیر). با توجه به فرمول $\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ چون میزان γ_{LV} بسیار بزرگتر از مقادیر γ_{SV} و γ_{SL} است، زاویهٔ θ بسیار کوچک شده در نتیجه V^* کوچک شده در نتیجه ΔG^* کوچک شده یعنی ΔT لازم (فوق گداز) برای ذوب شدن بسیار کوچک است.

(ΔT برای غلبه بر سد انرژی است.)

.....

در به وجود آمدن دو فازی یوتکتیک یک تحت تبرید برای جوانه زنی لازم است. در صورتی که به صورت اتفاقی در جایی از مذاب غلظت اتمهای A بیشتر شود، فاز α به وجود آمده و در اطراف آن، فاز β و به همین شکل جوانه اولیه به وجود می آید. برای رشد این جوانه لازم است اتم های A در مذاب جلوی β به سمت منطقهٔ α نفوذ کرده و اتم های B در مذاب جلوی α به سمت فاز β نفوذ کنند. در صورتی که ضریب نفوذ اتم A از اتم B در مذاب بیشتر باشد، به دلیل تحرک بالاتر اتم های A ، فاز α ضخیمتر شده و به دلیل تحرک کمتر اتم های B فاز β نازکتر می شود.

.....

www.prozhe.com

www.prozhe.com

– در انجماد یوتکتیک، دو حالت regular و irregular را می توانیم داشته باشیم.

۱– حالت regular

در صورتی که $\gamma_{\alpha L} = \gamma_{\beta L}$ باشد، رشد کردن هردو فاز به یک اندازه انجام شده و ساختار به صورت لایه ای تولید می شود (البته برای حالتی که $\gamma_{\alpha\beta}$ پایین باشد) در صورتی که $\gamma_{\alpha\beta}$ خیلی بالا باشد سیستم سعی می کند برای کاهش سطح $\alpha\beta$ به حالت میله ای و یا در نهایت به صورت کروی تبدیل گردد.

با اضافه کردن منیزیم به چدن، انرژی فصل مشترک آستنیت – گرافیت افزایش پیدا می کند، ساختار به صورت کروی می شود. اما با اضافه کردن سیلیسیم انرژی فصل مشترک گرافیت – آستنیت کم شده و ساختار به صورت لایه ای می شود.

در صورتی که نسبت α به β در حدود ۰,۵ باشد، احتمال به وجود آمدن ساختار لایه ای بیشتر خوهد بود و در صورت پایین تر بودن نسبت α به β یا β به α از ۰,۲۸ ساختار احتمالاً به صورت میله ای تولید می شود.

۲– حالت irregular

در صورتی که $\gamma_{\alpha L}$ از $\gamma_{\beta L}$ کمتر باشد، سرعت رشد فاز α بالاتر رفته و لایه های β به صورت ناپیوسته ایجاد می شود. مانند حالت قبل در صورت بالا بودن $\gamma_{\beta L}$ حالت لوله ای به وجود می آید.

– در صورتی که نسبت α به β در حدود ۰,۵ باشد، احتمال به وجود آمدن ساختار لایه ای بیشتر خوهد بود و در صورت پایین تر بودن نسبت α به β یا β به α از ۰,۲۸ ساختار احتمالاً به صورت میله ای تولید می شود.

ساختار قطعات ریختگی

در قطعات ریختگی همیشه سه منطقه وجود خواهد داشت:

۱– منطقهٔ تبریدی Chill Zone : که دارای دانه های بسیار ریز در اثر برخورد مذاب با سطح قالب می باشد.

۲– منطقهٔ رشد ستونی : در این منطقه دانه ها به صورت ستونی به وجود آمده جهت گیری دانه ها همیشه در راستای مرجح کریستالی آنها و همچنین خلاف جهت انتقال حرارت می باشد. به طوری که ستون هایی که همراستایی بیشتری با جهت انتقال حرارت دارند به صورت رقابتی حرکت کرده و جلوی رشد سلولهای مجاور خود را می گیرند. در صورتی که یک قطعه به صورت ستونی منجمد شود، به دلیل همراستا بودن ستون ها، خواص قطعه به صورت ناهمسانگرد (ان ایزوتروپ) تبدیل می شود.

.....

www.prozhe.com

www.prozhe.com

در صورتی که دمای بار ریزی (فوق گداز) افزایش یابد، به دلیل بالا رفتن گرادیان حرارتی (G) احتمال افزایش طول ستون ها بالا می رود. در صورتی که دمای بار ریزی کم شود، طول ستون ها به دلیل کاهش گرادیان، کم می شود.

در صورتی که غلظت آلیاژ تحت باریزی بالا رود، به دلیل بالا رفتن تحت تبرید ترکیبی احتمال کوتاه شدن منطقهٔ ستونی و افزایش منطقهٔ محوری وجود خواهد داشت. در مواقعی که نیاز به استحکام و یا مقاومت به خزش بالاتری در قطعات وجود دارد، از مُبرد برای انجماد جهت دار و ستونی قطعات استفاده می گردد.

۳- منطقهٔ محوری : به دلیل کاهش درجه حرارت و افزایش غلظت میزان تحت تبرید ترکیبی در مرکز قطعه اقزایش پیدا کرده و جوانه زنی و رشد به صورت همگن امکان وقوع خواهد داشت. علاوه بر این رشد رقابتی ستون ها می تواند منجر به کنده شدن قسمتی از آنها و پرتاب شدن آن در مذاب گردد.

www.prozhe.com