

دانشگاه تبریز- گروه مهندسی مواد



مدرس: دکتر رسولی



PRINCIPLES OF SOLIDIFICATION IN METALS

Ali Rasooli, Abolfazl Azarniya, Farzin Salatin

isbn 978600720427-6



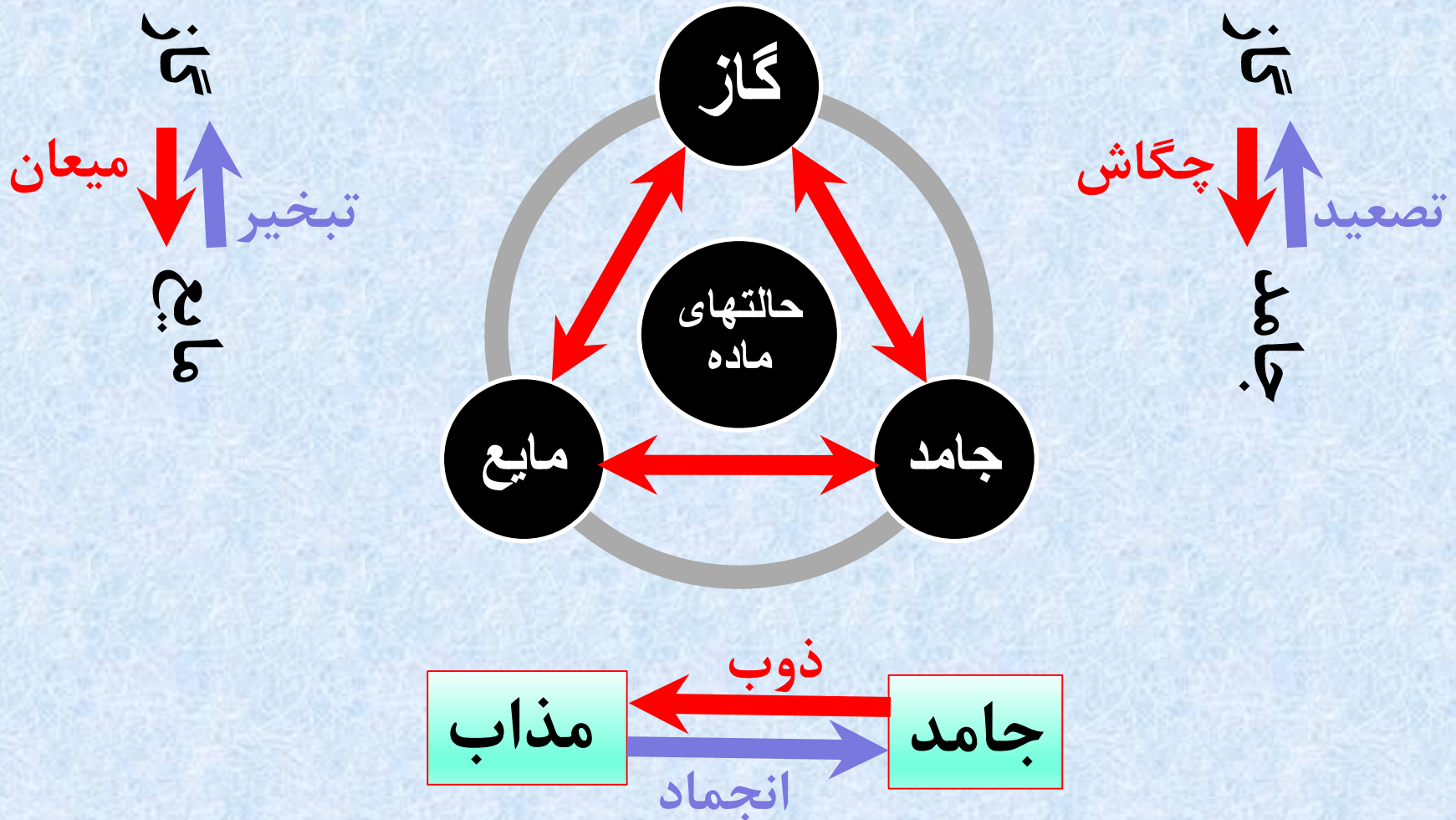
978600720427-6



اصول ومبانی انجماد فلزات

علی رسولی (عضو هیات علمی دانشگاه تبریز)
ابوالفضل آذرینیا (کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی شریف)
فرزین سلاطین (کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی سهند)

آشنایی با انجماد فلزات و اهمیت آن در مهندسی مواد



انجماد فلزات

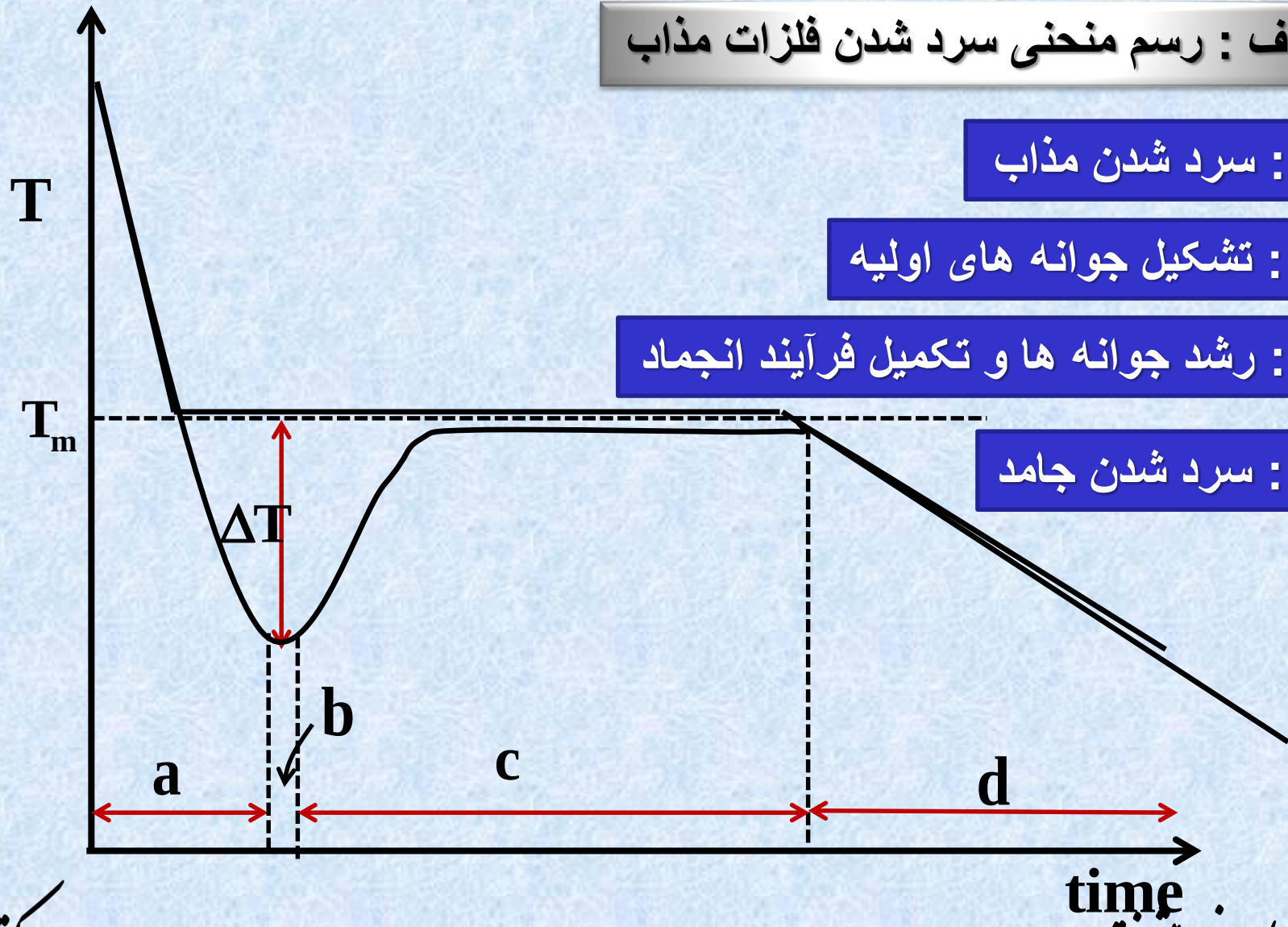
هدف : رسم منحنی سرد شدن فلزات مذاب

a : سرد شدن مذاب

b : تشکیل جوانه های اولیه

c : رشد جوانه ها و تکمیل فرآیند انجماد

d : سرد شدن جامد



آشنایی با انجماد فلزات و اهمیت آن در مهندسی مواد



۱- ویژگیهای مذابها

۲- سیالات و خواص آنها

۳- ویسکوزیته مذاب

۴- روشهای مطالعه مذابها

۵- ساختار مذابها

۱- جامدات بلوری مولکولی

۲- جامدات کووالانسی

۳- جامدات یونی

۴- جامدات فلزی

۵- جامدات آمورف

آشنایی با مذابها و ساختار آن

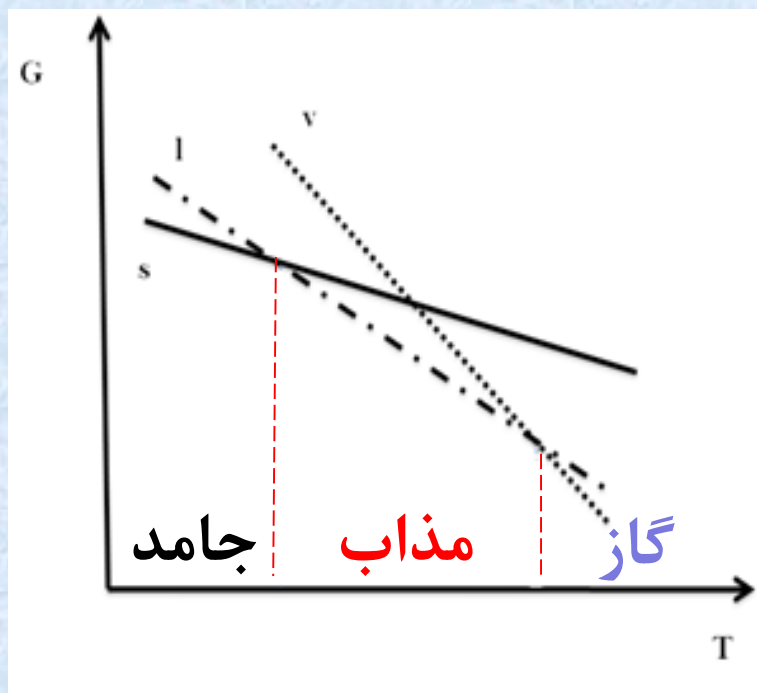
مذاب، یک سیال متراکم است که از ذوب متجانس (Congruent) یا غیر متجانس (Incongruent) یک جامد بلوری به وجود می آید.

(ساختار مذاب)

آشنایی با مذابها و ساختار آن

ساختار مذاب؛ باور عمومی این است که مذاب شامل توده‌هایی از اتم‌ها است که در جای جای مذاب به هم پیوسته و حجم‌هایی موسوم به خوشه‌ها (Clusters) را در مقیاس اتمی تشکیل می‌دهند به گونه‌ای که ساختار اتمی هر خوشه، دارای درجه‌ای از نظم بلوری است، در حالی که مذاب مابین خوشه‌ها از نظم خاصی پیروی نمی‌کند. به همین دلیل، گفته می‌شود مذاب دارای نظم کوتاه دامنه است که دامنه این نظم به قطر خوشه‌ها (برابر با چند نانومتر) می‌رسد.

آشنایی با مذابها و ویژگیهای آن



۱- پایداری در دماهای بالا

۲- نظم کم دامنه

۳- عدم مقاومت در برابر نیروهای برشی

۴- عدم شیب غلظت در مذاب

ویژگیهای مذابهای فلزی

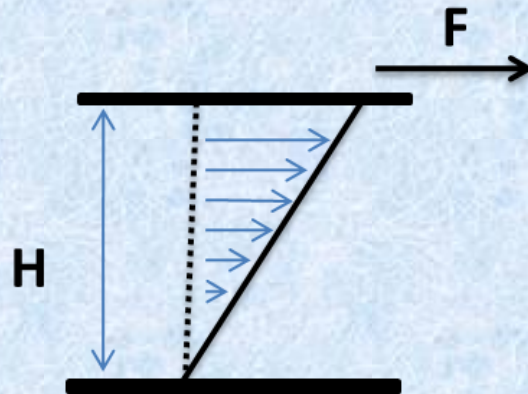
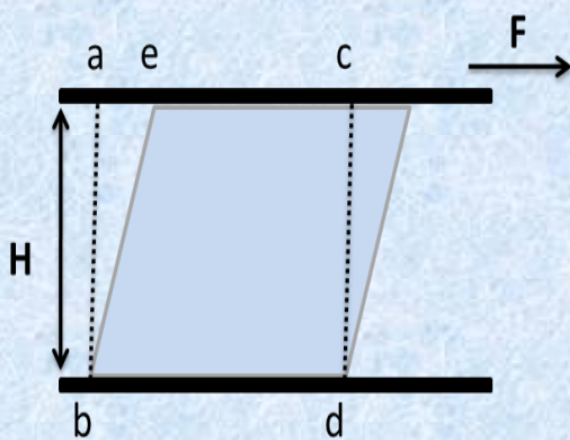
مدرس: دکتر رسولی

آشنایی با سیالها و خواص آنها

«**سیال**؛ ماده‌ای است که در برابر تغییر شکل، مقاومتی از خود نشان نداده و با سیلان خود، تنش‌های اعمالی را آزاد می‌کند.»

خواص سیالات }
 ۱- خواص انتقالی (ویسکوزیته و انتقال حرارت)
 ۲- خواص فیزیکی (فشار)

ویسکوزیته



$$\left. \begin{aligned} F &\propto \frac{1}{H} \\ F &\propto \frac{A v}{h} \end{aligned} \right\} F = \mu \frac{A \cdot V}{h}$$

$$\bar{\tau} = \mu \frac{dv}{dh}$$

ویسکوزیته

ویسکوزیته (از نقطه نظر مهندسی)

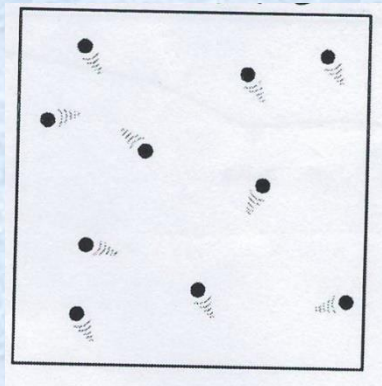
از دیدگاه مهندسی، ویسکوزیته معادل واژه «اصطکاک داخلی» است. به عبارت دیگر، هرگاه گفته می‌شود سیالی ویسکوز است بدین معنی است که سیال، میل به چسبیدن به سطح و عدم رغبت به سیلان دارد و نمی‌تواند به سهولت روی یک سطح جریان یابد.

«مقاومت سیال در برابر تغییر شکل»

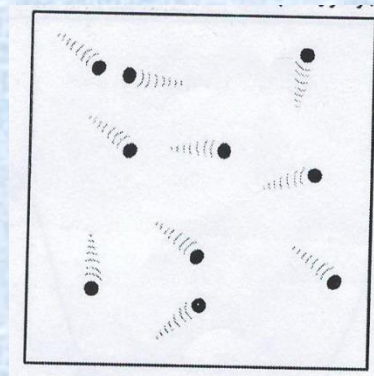
رفتار ویسکوزیته مایعات و گازها با تغییر دما

۱- مایعات ؛ دما ↑ ویسکوزیته ↓

۲- گازها ؛ دما ↑ ویسکوزیته ↑



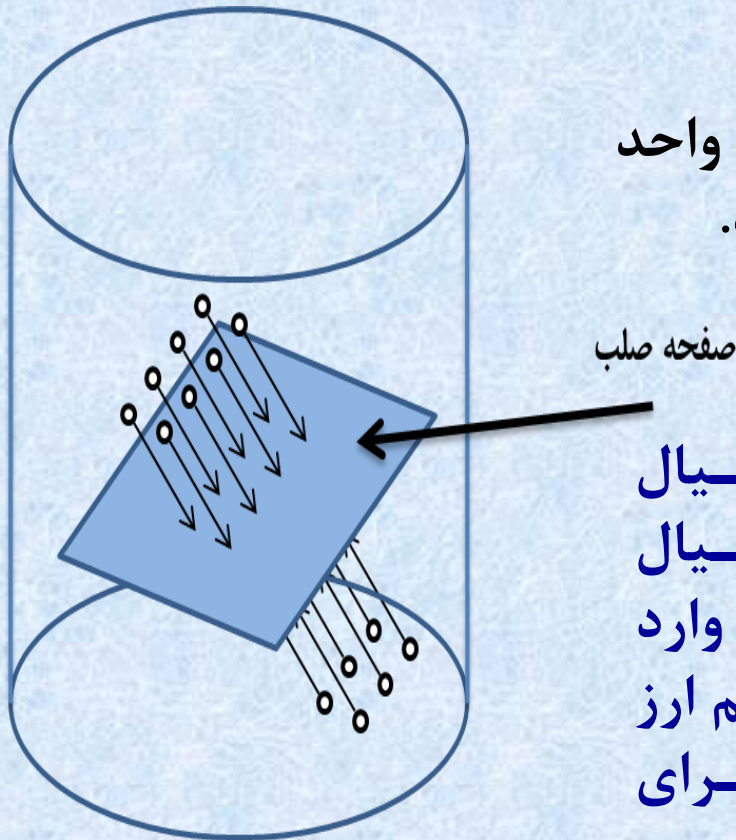
افزایش دما



فشار

$$P = \frac{2}{3} n K_{av}$$

P فشار داخلی سیال، n تعداد ذرات سیال در واحد حجم و K_{av} انرژی سینتیکی هر ذره می باشد.



فشار، ناشی از حرکت تصادفی خود ذرات سیال است و نبایستی این مفهوم را با فشاری که سیال متحرک در جبهه حرکت خود به اجسام وارد می کند، یکسان در نظر گرفت. این مفهوم هم ارز با واژه هیدروستاتیک در مکانیک سیالات برای آب است.

مذابها از دیدگاه سیالات

۱- در یک دمای ثابت با افزایش فشار حتی تا 10^4 bar ویسکوزیته برشی مذاب‌های فلزی به میزان بسیار جزئی افزایش می‌یابد، ولی سیالات در اثر افزایش فشار، ویسکوزیته افزایش قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند.

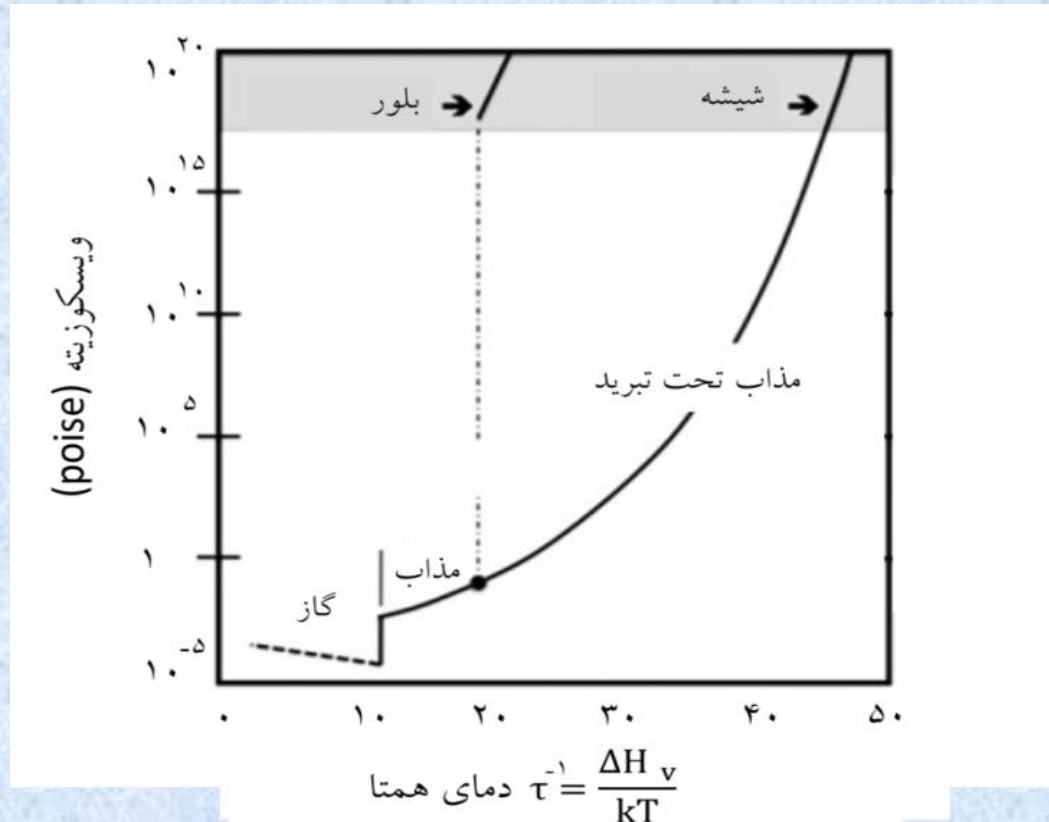
۲- مذاب‌ها از یک سری خوشه‌هایی با درجه‌ای از نظم بلوری تشکیل شده‌اند و به طور پیوسته حذف و تولید می‌شوند. ولی در یک سیال اجزاء سازنده اتم‌ها یا مولکول‌ها و یا یون‌ها هستند که بدون هیچ نظم قابل توجهی در حجم به راحتی حرکت می‌کنند.

۳- در سیالات و مذاب‌ها، نفوذ جرمی و همگن‌سازی ترکیبی به راحتی انجام می‌گیرد. همچنین رفتار نفوذی هر دو، از قوانین فیک تبعیت می‌کند.

۴- در اکثر مذاب‌های فلزی با افزایش دما، ویسکوزیته به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، در حالی که ویسکوزیته برخی از سیالات با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

تفاوتها و شباهتها
مذابها و سیالات

ویسکوزیته مذابها و تغییرات آن با دما



ویسکوزیته، مطابقت خوبی با ضریب خودنفوذی داشته، به عبارتی سیلان از برهم کنش نامنظم اتم‌های ماده و تحرکات حرارتی آن‌ها مشابه با پدیده خود نفوذی اتم‌ها یا مولکول‌ها ناشی می‌شود. لذا هر چه فاصله بین اتمی در ماده بیشتر و استحکام پیوندهای اتمی کمتر باشد، تحرک اتمی و نفوذ جرمی در ماده افزایش می‌یابد و به تبع آن، اتم‌های ماده آزادی عمل بیشتری جهت نفوذ و آزادسازی تنش برشی اعمالی خواهند داشت. در نتیجه ویسکوزیته ماده کمتر خواهد شد.

درس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای اجماع‌یافته

روشهای مطالعه مذابها

۱- اختلاف آنالیز حرارتی (DTA)

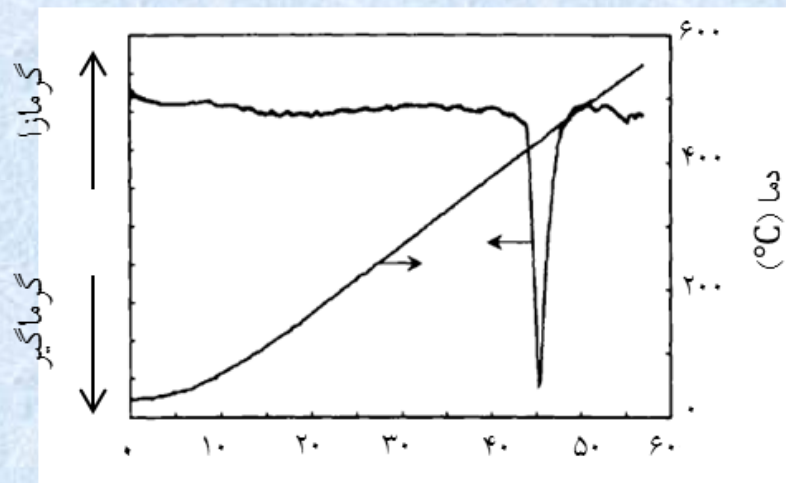
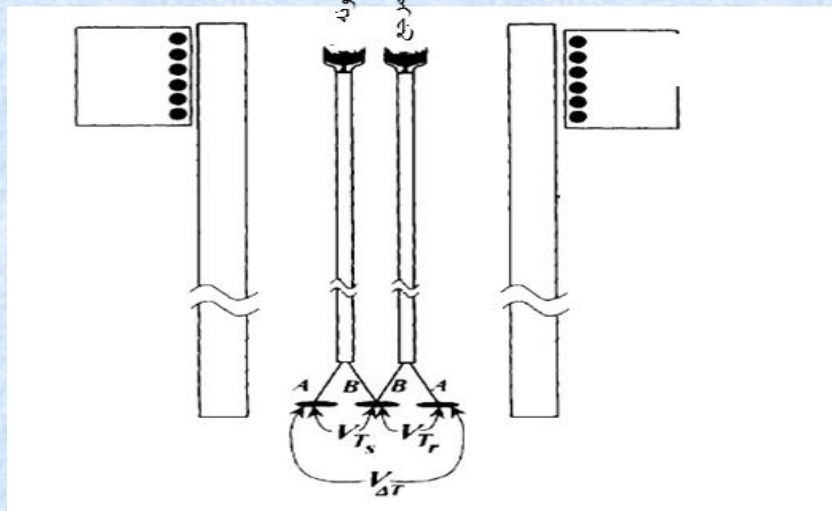
۲- روش نوری

۳- پراش الکترونی

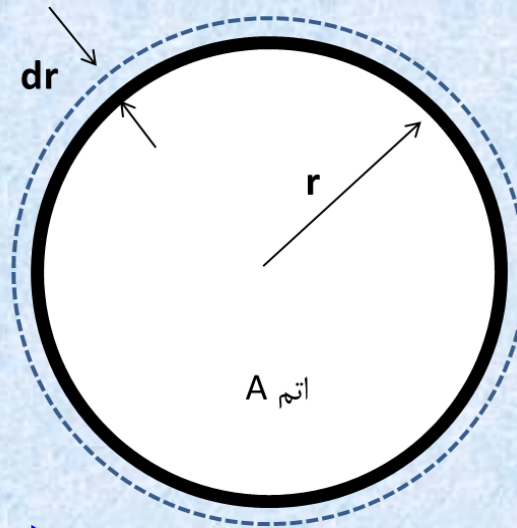
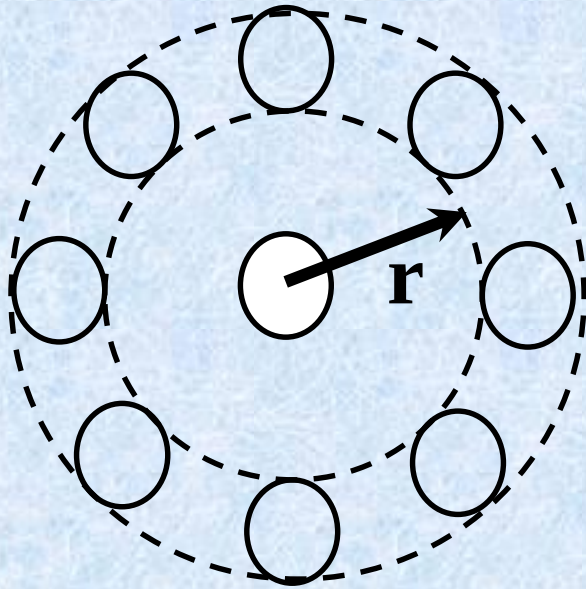
۴- پالس لیزری

۵- تابع توزیع شعاعی (RDF)

روشهای مطالعه
مذابهای فلزی



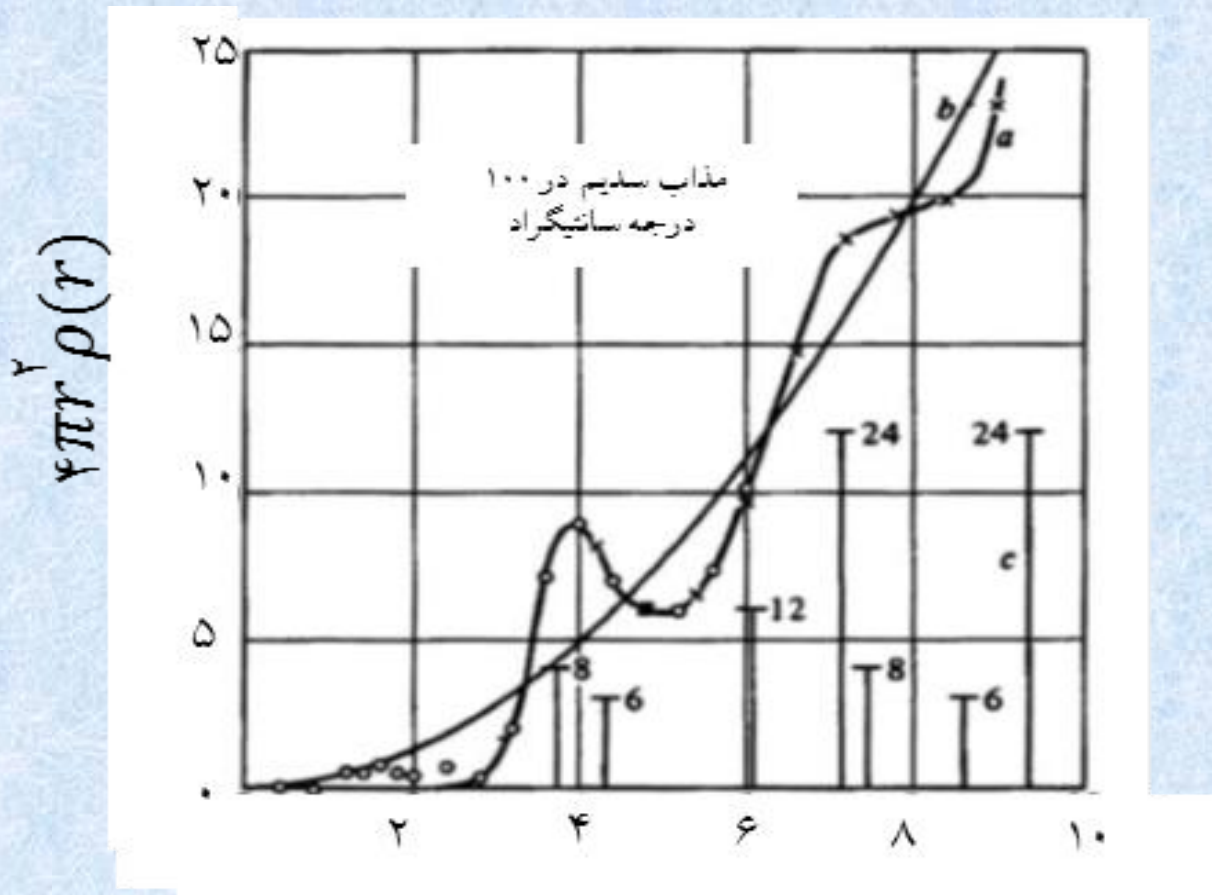
تابع توزیع شعاعی RDF (Radial Distribution Function)



چگالی موضعی این پوسته برابر خواهد بود با:
$$\rho(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 \cdot dr}$$

هدف از تابع توزیع شعاعی محاسبه میانگین عدد همسایگی برای مذابها است. بنابراین $n(r)$ عبارتست از تعداد نزدیکترین اتمها در اطراف اتم مرجع را که مشابه با عدد همسایگی در جامدات است. برابر است با:
$$n(r) = 4\pi r^2 \cdot dr \times \rho(r)$$

تابع توزیع شعاعی RDF (Radial Distribution Function)



فاصله از مرکز اتم مرجع، r

تابع توزیع شعاعی RDF (Radial Distribution Function)

با استفاده از نتایج RDF یک ماده می‌توان تغییرات و انحرافات از چگالی بالک ماده را اندازه گرفت. مساحت زیر این منحنی‌ها نشانگر تعداد اتم‌های قرار گرفته در شعاع مورد بررسی است. نتایج حاصل بررسی RDF عبارتست از:

۱- در اکثر مذاب‌های فلزی رایج؛ فاصله بین اتم‌ها برابر با ۱ تا ۳ آنگستروم است.

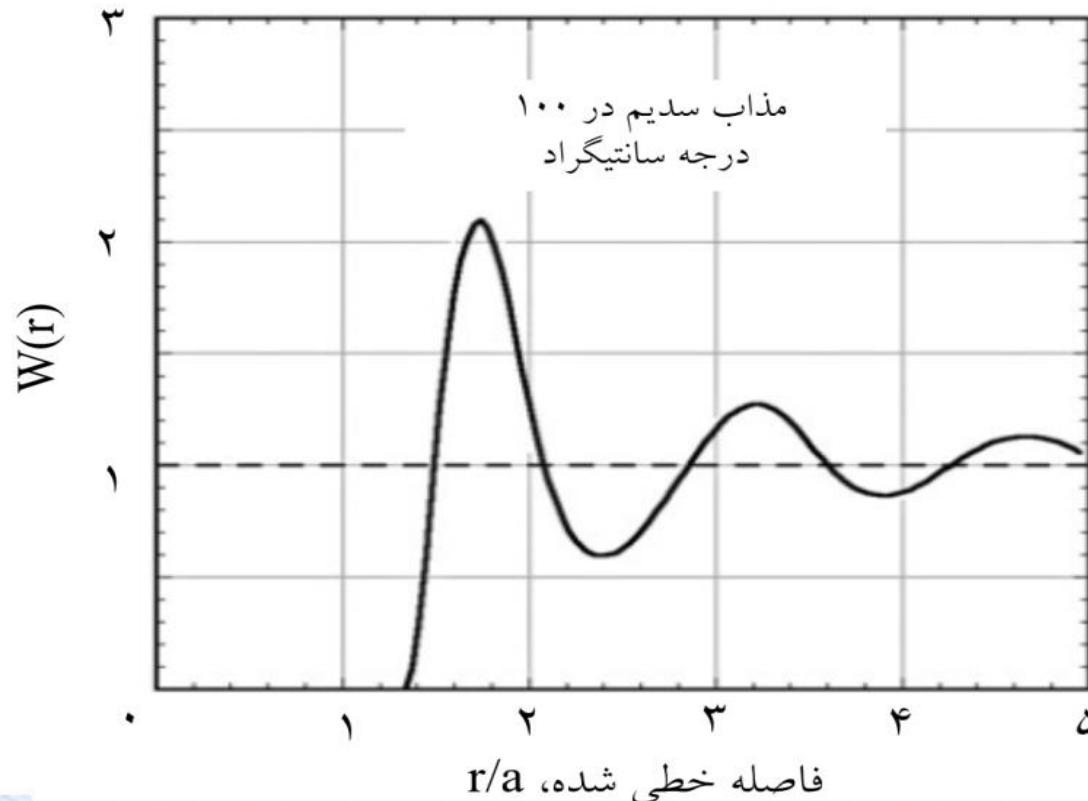
۲- از آنجایی که در محاسبات تابع $\rho(r)$ چگالی اتم مرجع منظور نمی‌شود، تابع $\rho(r)$ تا فاصله‌ای معادل شعاع ذره مرجع برابر صفر خواهد بود.

۳- طبق منحنی RDF مذاب سدیم؛ منحنی RDF مذاب به منحنی b که بیانگر چگالی مذاب $\rho(r)$ است همگرا می‌گردد. این بدین معنی است که با دور شدن از اتم مرجع انحراف از چگالی مذاب کاهش یافته و چگالی موضعی به چگالی مذاب نزدیک‌تر می‌شود.

تابع توزیع شعاعی RDF (Radial Distribution Function)

$$W(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_L}$$

برای درک عمیق‌تر انحراف از تغییرات چگالی بر حسب فاصله و همچنین استفاده از آن در محاسبات ترمودینامیکی نیاز است که تابعی بدون بعد معرفی شود که در بردارنده تغییرات چگالی باشد، بدین منظور تابع $W(r)$ به صورت روبرو تعریف می‌گردد:



تابع توزیع شعاعی RDF (Radial Distribution Function)

بر اساس منحنی‌های RDF برخی از فلزات رایج و مذابهایشان، مشاهده میشود که؛

فلز	مذاب		جامد	
	فاصله بین اتمی	عدد همسایگی	فاصله بین اتمی	عدد همسایگی
Al	۲/۹۶	۱۰ - ۱۱	۲/۸۶	۱۲
Zn	۲/۹۴	۱۱	۲/۶۵	۶
			۲/۹۴	۶
Cd	۳/۰۶	۸	۲/۹۷	۶
			۳/۳۳	۶
Au	۲/۸۶	۱۱	۲/۸۸	۱۲

۱- فواصل اتمی در حالت مذاب تنها اندکی از حالت جامد بیشتر است

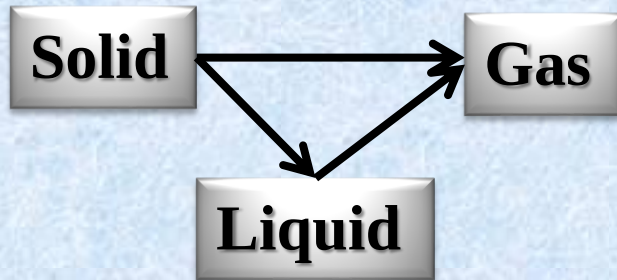
۲- معمولاً عدد همسایگی در حالت مایع از حالت جامد اندکی کمتر بوده و بین

۸ - ۱۱ است.
درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

مدرس: دکتر رسولی

جنبه های ترمودینامیکی مذابهای فلزی

۱- تغییر حجم در اثر ذوب ← افزایش حجم 3 تا 5 درصد



۲- گرمای نهان ذوب

۳- آنتروپی ذوب

جنبه های
ترمودینامیکی
مذابهای فلزی

$$\Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_b$$

$$\Delta H_b \gg \Delta H_m$$

Metal	ΔH_m	ΔH_b	$\Delta H_m / \Delta H_b$
Al	2.5	69.6	1/27.8
Fe	3.6	81.3	1/22.4
Mg	2.1	32	1/15.4

جنبه های ترمودینامیکی مذابهای فلزی

۳- آنتروپی ذوب

آنتروپی ذوب ؛ $(\Delta S_m > 0)$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$$

$$\text{if } \Delta G_m = 0 \Rightarrow \Delta H_m = T_m \Delta S_m \Rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

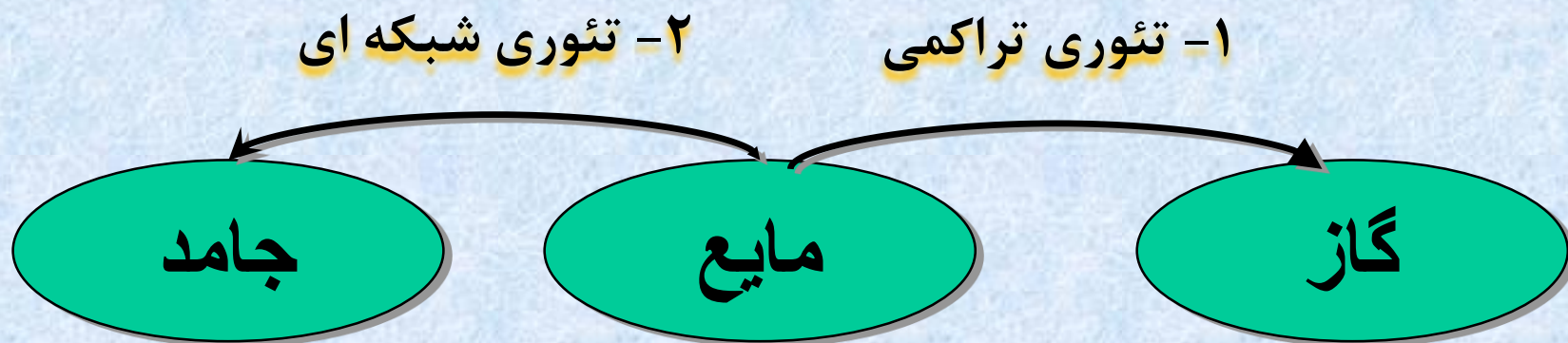
$$\Delta S_m = 2 - 3 \text{ kCal / mol.K}$$

$$\frac{\Delta S_{\text{solid}}}{\Delta S_m} = 0.3 \Rightarrow \Delta S_{\text{solid}} \ll \Delta S_m$$

بی نظمی در مذاب ناشی از چیست؟

تئوری های ساختار مذابهای فلزی

- اهداف
- ۱- توصیف ساختار مذاب
 - ۲- ایجاد ارتباط کمی بین ساختار مذاب و خواص آماری قابل اندازه گیری



۳- تئوری هندسی

۴- مدل واکنش منظم - نامنظم یا مدل بین نشینی

۵- تئوری اندازه دانه

۶- تئوری «مدل نابجایی»

تئوری تراکمی (Condensation Theory)

هدف کلی از تئوری تراکمی، ارائه معادلات حالت برای فاز مذاب است. در این تئوری سعی می‌شود با استفاده از اصلاح نیروهای بین‌مولکولی یا بین‌اتمی فاز مذاب (همانند معادله واندروالس برای گازها) معادله حالتی ارائه شود.

اساس این نظریه‌ها، در نظر گرفتن مذاب به عنوان یک گاز متراکم و تحلیل ساختار مذاب با استفاده از تئوری سینتیک مواد و مکانیک آماری است.

به عبارت دیگر، رفتار مذاب‌ها تنها به وسیله یک سری تقریب‌ها و تحلیل‌های آماری از جمله توابع توزیع مولکولی شبیه‌سازی می‌شود.

تئوری تراکمی توسط افراد مختلفی مانند کیرک‌وود (Kirkwood) و مونر (Monroe) سال ۱۹۴۱، گرین و بورن (Green و Born) سال ۱۹۴۶ و مایر (Mayer) سال ۱۹۴۷ مطرح و گسترش پیدا کرده‌اند.

تئوری تراکمی (Condensation Theory)

مزیت مهم این تئوری این است که تخمین‌ها و فرضیات به کار رفته در آن بسیار کم است. ولی دو اشکال مهم بر این تئوری وارد می‌شود.

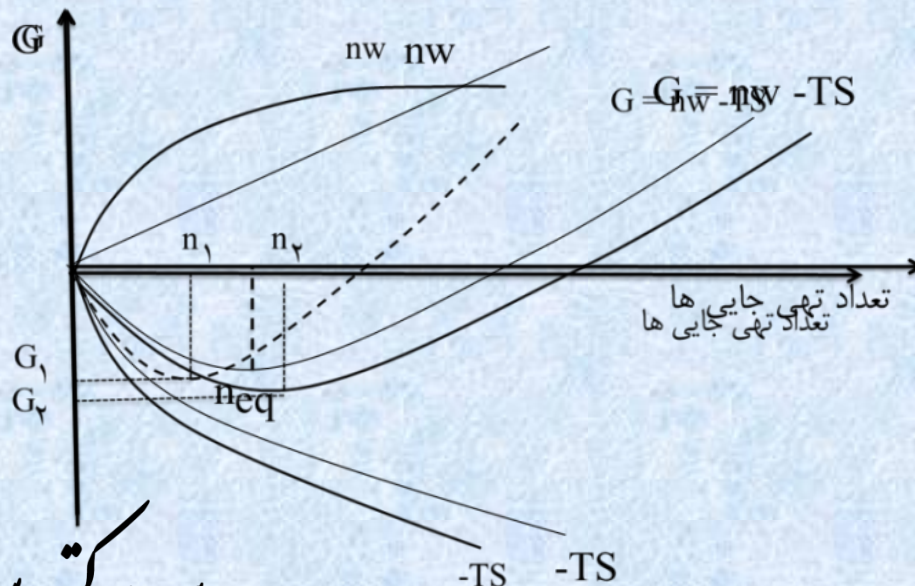
۱- چون این سری از تئوری‌ها بر مبنای تحلیل‌ها و ریاضیات آماری پی ریزی شده‌اند، معمولاً بسیار پیچیده بوده و در حل معادلات خطاهای زیادی ایجاد می‌شود به طوری که حل معادلات را غیر ممکن می‌کنند.

۲- این دسته از تئوری‌ها با پدیده فیزیکی مذاب‌های حقیقی مانند جوانه‌زنی جامد از مذاب سازگاری مناسبی ندارند.

تئوری شبکه ای (Lattice Theory)

این تئوری، مذاب را به صورت **شبکه بلورینی** در نظر می گیرد که حاوی غلظت بالای نقص های شبکه ای است. این نقص ها می توانند **جاهای خالی**، **نابجایی ها** و یا **هر نوع عیب بلوری** دیگر باشد.

اما سؤال اساسی که مطرح می شود این است که **اگر ساختار مذاب را جامدی با غلظت بالایی از جاهای خالی در نظر گرفته شود اصولاً می بایست سطح انرژی فاز مذاب بسیار بیشتر از فاز جامد باشد** که از نظر انرژی منطقی به نظر نمی رسد، زیرا در این حالت فاز مذاب در محدوده دمایی $T_m - T_b$ پایدار نبوده و به جای آن فلز جامد به پایداری می رسد.



تئوری هندسی (Geometrical Theory)

این تئوری اولین بار توسط **برنال Bernal** (۱۹۵۹) مطرح گردید. نظریه او مبتنی بر این فرض بود که یک مذاب، اجتماع الزاماً نامنظمی از اتم‌ها و مولکول‌هاست و تنها شامل **حفراتی** است که اندازه آن‌ها کوچک‌تر از یک اتم یا مولکول بوده به طوری که اتم‌ها و یا مولکول‌های دیگر مذاب نتوانند داخل حفرات جای بگیرند.

مزیت مهم تئوری هندسی، ارائه تابع توزیع شعاعی است که باعث شده این مدل تطبیق خوبی با داده‌های تجربی داشته باشد.

اهمیت تئوری‌های هندسی مذاب، درک ملموس شبیه‌سازی رفتار مذاب و توجیه برخی از استحاله‌ها و پدیده‌های انجماد از جمله نحوه جوانه‌زنی و رشد در فرآیند انجماد است.

مدل واکنش منظم – نامنظم یا مدل بین نشینی

این تئوری در سال ۱۹۳۹ توسط جونز (Jones) و لnard (Lennard) ارائه شد. بر مبنای این مدل فرآیند ذوب نوعی تحول منظم به نامنظم محسوب می‌شود به عبارتی فرض می‌شود نظم اتمی جامد در طی فرآیند ذوب به هم خورده و ساختاری بی‌نظم به نام مذاب به وجود می‌آید.

اساس این مدل بدین صورت است که برای اتم‌ها در داخل یک ماده، علاوه بر مواضع اتمی **نرمال و تعادلی**، یک سری مواضع بین‌شبه‌ای اضافی (**غیر تعادلی**) نیز در نظر گرفته می‌شود.

به گونه‌ای که اتم‌ها در حالت جامد تنها محدود به مواضع **نرمال و تعادلی** هستند اما در حالت مذاب می‌توانند به طور تصادفی در هر نوع موضع اتمی مستقر شوند. به این تئوری مدل بین‌نشینی (**Interstitial theory**) هم گفته می‌شود

با توجه به این که این مدل تا حدودی **غیر واقعی** به نظر می‌رسد بنابراین محققین مختلف سعی کردند این مدل را اصلاح کنند

درس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجماد و شرفه

تئوری اندازه دانه (Crain Size Theory)

در این تئوری، مذاب جامدی با **اندازه دانه بسیار کوچک** در نظر گرفته می‌شود که از دیدگاه کریستالوگرافیکی در جهات مختلف بلوری و مشابه با شرایط دانه در یک فلز پلی کریستال آرایش یافته‌اند،

به طوری که نظم بلند دامنه، تنها در درون دانه‌ها و در فواصل چند اتم وجود دارد. این در حالی است که **اتم‌های موجود در مرز دانه‌ها**، نظم خود را از دست داده و فاقد ساختار بلوری هستند.

مات (Mott) (۱۹۵۳) نشان داد که اگر تئوری جای خالی صحیح باشد، **گرمای نهان ذوب معرف انرژی صرف شده برای ایجاد تعداد زیادی جای خالی در ساختار مذاب خواهد بود؛** ولی در تئوری اندازه دانه، گرمای نهان ذوب معرف انرژی اضافی مرز دانه‌های ساختار مذاب می‌باشد.

تئوری اندازه دانه (Crain Size Theory)

می‌دانیم که انرژی یک مرزدانه متناسب با مقدار مدول برشی ماده (μ) می‌باشد. مات ثابت کرد که نسبت گرمای نهان بیشتر مواد به مدول برشی ماده، عددی تقریباً ثابت است. بنابراین نتیجه گرفت که **مدل مرز دانه‌ای بیشتر از مدل جای خالی، نتایج آزمایشگاهی را تأیید نمی‌کند.**

۴ سال بعد ترنبال (Turnbull) (۱۹۵۶) اعتبار تئوری اندازه دانه ارائه شده توسط مات را زیر سؤال برد و پیشنهاد کرد که بزرگی انرژی فصل مشترک جامد/مذاب بدست آمده با **نتایج آزمایشگاهی با این برداشت ساده لوحانه که مذاب شامل دانه‌هایی با اندازه قطر ۲ تا ۳ اتم است، مغایرت دارد.**

وی نشان داد اگر تئوری اندازه دانه صحیح باشد، انرژی سطحی دانه‌های کوچک بایستی کمی کوچک‌تر از نصف انرژی سطحی مذاب باشد. این در حالی است که در عمل، انرژی سطحی مذاب به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از انرژی سطحی فاز جامد است. بدین طریق، نظریه اندازه دانه نیز اعتبار خود را از دست داد.

تئوری نابجایی (Dislocation Theory)

یکی از ایرادات مهمی که بر نظریه‌های **جای خالی** و **مدل بین‌نشینی** وارد شده است، ضعف این مدل‌ها در از بین بردن نظم بلند دامنه شبکه بلوری در طی فرآیند ذوب و تبدیل فاز جامد به مذاب است. به عبارتی، این مدل‌ها برای مذاب نظم بلند دامنه در نظر می‌گیرند، هرچند درجه نظم، اندکی کمتر از نظم بلند دامنه شبکه جامد است. این حقیقت باعث شده تا این دو مدل، داده‌های ترمودینامیکی مربوط به **آنتروپی** و **آنتالپی ذوب** را تائید و توجیه نکنند.

به همین دلیل، جهت اصلاح ایراد دو نظریه مذکور، تئوری «مدل نابجایی» برای شبیه‌سازی ساختار مذاب توسط رادمن (Rudman) (۱۹۶۷) ارائه گردید.

رادمن پیشنهاد کرد که برای توجیه داده‌های ترمودینامیکی استحاله ذوب؛ مذاب می‌توان ساختاری شامل شبکه فضایی از نابجایی‌ها در نظر گرفته شود که در آن، **فاصله متوسط نابجایی‌ها، حدود ۴ قطر اتمی است.**

جانسون (Jenson) و همکارانش (۱۹۷۳)، فرآیند ذوب را شبیه‌سازی کرده و نشان دادند که فرآیند ذوب، با جوانه‌زنی خود به خودی تعداد زیادی از نابجایی‌ها آغاز می‌شوند و داده‌های شبیه‌سازی، هم‌خوانی خوبی با تئوری نابجایی‌ها دارد.

فرآیند ذوب (Melting Process)

واقعیت این است که بین سینتیک دو فرآیند ذوب و انجماد یک فلز، تقارن مشخصی وجود ندارد. بدین معنی که همه مواد مذاب، جهت انجماد به فاز جامد بایستی تحت تبریدی را تجربه کنند وگرنه انجمادی رخ نخواهد داد.

در حالی که در فرآیند عکس آن (یعنی ذوب) نیازی به **فوق گرمایش** مشاهده نمی‌شود به عبارتی در شرایط معمول نمی‌توان جامدی را بالاتر از T_m خود گرم کرد به طوری که فاز جامد باقی بماند.

اهداف بررسی فرآیند ذوب

- ۱- بررسی مدل‌های اتمی ارائه شده در مورد فرآیند ذوب
- ۲- بررسی ماهیت استحاله ذوب (همگن یا ناهمگن بودن)

اساس تئوری‌های ارائه شده برای تشریح فرآیند ذوب، همان تئوری‌های شبکه‌ای و هندسی ساختار مذاب است

مدلها

- ۱- مدل لیندمن (Lindeman)
- ۲- مدل شبکه‌ای

درس: فرآیندهای انجماد و ذوب

مدرس: دکتر رسولی

مدل لیندمن (Lindeman Model)

مدل **لیندمن** (Lindeman) (۱۹۱۰)، بر این یافته تجربی استوار است که هر چه دمای یک جامد افزایش یابد، دامنه ارتعاش اتم‌های آن حول مواضع تعادلی خود در شبکه بلوری افزایش می‌یابد.

لیندمن فرض کرد که هرگاه دامنه ارتعاش حرارتی اتمی به کسر معینی از فاصله تعادلی شبکه بلوری جامد برسد جامد ناپایدار شده و به مذاب تبدیل می‌شود.

طبق تئوری انیشتین، اگر اتم‌ها بتوانند به طور مستقل از هم در مواضع تعادلی خود در شبکه بلوری نوسان و ارتعاش کنند، انرژی ارتعاشی متوسط اتم‌ها در دمای معین T و در جهت مشخص x برابر با $\langle \epsilon_x \rangle = KT$ خواهد بود. بر این مبنا، اتم‌های فلز در دمای ذوب دارای انرژی ارتعاشی برابر با KT_m خواهند بود.

اگر دما به T_m برسد، انرژی ارتعاشی اتم‌ها به مقدار قابل ملاحظه KT_m رسیده و در نتیجه، دامنه ارتعاشی اتم‌ها کسر معینی از فاصله تعادلی بین اتمی شبکه بلوری جامد خواهد شد و جامد در یک لحظه پایداری خود را از دست داده و به مذاب تبدیل می‌شود.

مدل شبکه ای (Lattice Model)

مات (Mott) تغییر حالت جامد در طی فرآیند ذوب را به نقش برجسته نابجایی‌ها در ساختار جامد نسبت داده است. بر مبنای این مدل، **دانسیتته نابجایی‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد** تا جایی که بالاتر از یک دما معین (متناظر با T_m) دانسیته نقص‌ها، از یک حد بحرانی فراتر رفته و باعث ناپایداری ترمودینامیکی فاز جامد می‌شود و شروع به ذوب شدن می‌کند.

مدل ذوب فرانکل (Frenkel)، که ذوب یک بلور را با حضور حفرات در ساختار بلوری جامد توصیف می‌کند. با افزایش دمای جامد، غلظت حفرات نیز افزایش می‌یابد. لذا اگر غلظت حفرات فاز جامد از یک حد بحرانی معینی فراتر رود باعث ناپایداری فاز جامد شده و استحاله جامد به مذاب انجام می‌شود.

ماهیت استحاله ذوب

یکی دیگر از روش‌های مطالعه فرآیند ذوب و انجماد، بررسی **ماهیت همگن** یا **ناهمگن بودن** این استحاله است.

فرآیند **ذوب** و **انجماد**، جزء آن دسته از تحولاتی هستند که با **جوانه‌زنی** و **رشد** انجام می‌شوند.

اما نکته مهم این است که استحاله ذوب و انجماد به طور همگن انجام می‌شوند یا ناهمگن؟

در واقع بررسی‌ها نشان می‌دهند که به **سه دلیل** زائر ابعاد بلور بر نقطه ذوبیر استحاله ذوب در فلزات به صورت ناهمگن در **سطوح خارجی بلور** و یا در **مرزدانه‌های** آن انجام می‌شود.

۱- محاسبات دقیق ترمودینامیکی

۲- مغایرت پیش‌بینی نظریه جوانه‌زنی همگن با داده‌های تجربی

۳- اثر ابعاد بلور بر نقطه ذوب

مدرس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجماد و ذوب

مشاهده فوق گرمایش در فرآیند ذوب

۱- حذف اثر مرزدانه‌ها ؛

جامدات تقریباً کامل تک‌بلور استفاده کردند که تا حدودی فاقد عیوبات بلوری و مرز دانه‌ها می‌باشند

۱- پوشش کاری سطح ؛

پوشش کاری سطح جامد با یک لایه همدوس از یک ماده با نقطه ذوب بسیار بالا (پوشش ذرات نقره با طلا مشاهده فوق گرمایش تا ۲۴ درجه)

۲- حذف اثر سطوح

خارجی بلور ؛

۲- نگه داشتن سطح بلور در دماهای پایین‌تر

نگه داشتن سطح بلور در دماهای پایین‌تر از درون آن، به گونه‌ای که استحاله ذوب نتواند همزمان در سطح آن انجام شود. کایکین (Khaikin) و بنت (Benet) نمونه‌های قلع را با یک جریان الکتریکی بزرگ حرارت داده و به طور همزمان سطح آن را سرد کردند به گونه‌ای که مرکز نمونه 12°C گرم‌تر از سطح آن باشد.

راهکارها

درس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجام‌شده

مشاهده فوق گرمایش در فرآیند ذوب

به طور کلی می توان نتیجه گرفت که **ذوب یک فرآیند ناهمگن** است که به خاطر اثر مثبت سطوح آزاد نیازی به فوق گرمایش ندارد.

سوال ؛ چرا ذوب از سطح بلور آغاز میشود؟

البته برخی از محققین سعی کردند نقش سطح در تسهیل استحاله ذوب را با استفاده از تئوری لیندمن توجیه کنند. بر طبق این تئوری، دامنه ارتعاش اتم ها در سطح آزاد جامد بلوری، حدود $5/1$ تا 2 برابر بیشتر از دامنه ارتعاشی اتم های درون آن است. لذا با افزایش دمای بلور، دامنه ارتعاش اتم های بلور زودتر از اتم های درونی به مقدار بحرانی رسیده و ساختار مذاب در سطوح آزاد بلور تشکیل می شود و ذوب از سطح آغاز می گردد.

کریستالهای مایع (Liquid Crystals)

کریستال‌های مایع؛ گروهی از مواد هستند که برخی از خواص آنها مشابه با خواص کریستال‌ها بوده و برخی دیگر مشابه با مذاب‌ها و سیالات می‌باشند.

کریستال مایع یک حالت **بینابینی از کریستال و مایع** است. بدین معنی که کریستال‌های مایع، برخی از مشخصه‌های یک مایع از جمله سیالیت، نداشتن توانایی تحمل تنش و تشکیل قطرات را به همراه برخی دیگر از ویژگی‌های کریستال‌ها از جمله انیزوتروپی یا وابستگی خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی به جهت و آرایش متناوب مولکول‌ها در یک جهت فضایی دارا می‌باشند.

اطلاق عبارت «کریستال مایع» برای این مذاب‌ها گمراه کننده باشد. زیرا در یک کریستال مایع، خبری از کریستال و شبکه بلوری منظم آن وجود ندارد. به همین دلیل بهتر است عبارت «**مایعات انیزوتروپ** (Anisotropic liquids)» را در مورد آنها به کار برد.

کریستالهای مایع (Liquid Crystals)

کریستال‌های مایع؛ گروهی از مواد هستند که برخی از خواص آنها مشابه با خواص کریستال‌ها بوده و برخی دیگر مشابه با مذاب‌ها و سیالات می‌باشند.

کریستال مایع یک حالت **بینابینی از کریستال و مایع** است. بدین معنی که کریستال‌های مایع، برخی از مشخصه‌های یک مایع از جمله سیالیت، نداشتن توانایی تحمل تنش و تشکیل قطرات را به همراه برخی دیگر از ویژگی‌های کریستال‌ها از جمله انیزوتروپی یا وابستگی خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی به جهت و آرایش متناوب مولکول‌ها در یک جهت فضایی دارا می‌باشند.

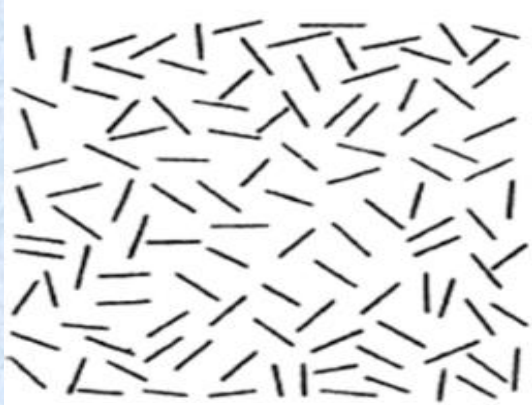
اطلاق عبارت «کریستال مایع» برای این مذاب‌ها گمراه کننده باشد. زیرا در یک کریستال مایع، خبری از کریستال و شبکه بلوری منظم آن وجود ندارد. به همین دلیل بهتر است عبارت «**مایعات انیزوتروپ (Anisotropic liquids)**» را به کار برد.

کریستال‌های مایع در دماهای پایین‌تر از T_m خود به صورت فاز جامد انیزوتروپ وجود دارند. به محض رسیدن دمای آنها به T_m جامد مذکور به فاز کریستال مایع تبدیل می‌شوند که ظاهرشان **شبیه آب گل‌آلود** است.

انواع کریستالهای مایع

ساختار داخلی کریستال مایع توسط **بوز** (Bose) شبیه‌سازی شده است. بر مبنای این تئوری، در یک کریستال مایع، مولکول‌ها به شکل‌های موازی با هم در دسته‌های مختلف، جهت‌گیری می‌کنند.

کریستال مایع در واقع، شامل ترکیبات آلی با مولکول‌های طویل و کشیده شده در یک جهت خاص هستند.



مایع ایزوتروپ



مایع انیزوتروپ

ساختار کریستالهای مایع

مهم ترین ویژگی های ساختاری مولکول های کریستال های مایع عبارتند از:

۱- مولکول ها شکل انیزوتروپیک دارند؛ یعنی در یک جهت خاصی کشیده شده اند

۲- مولکول ها دارای محورهای طویل هستند که معمولاً شامل پیوندهای دوگانه می باشند

انواع کریستالهای مایع

- ۱- فاز نماتیک (Nematic phase)
- ۲- فاز کلستریکس (Smectic phase)
- ۳- فاز اسمکتیک (Cholesterics phase)

فاز نماتیک (Nematic phase)

مشخصه اصلی این فاز، نظم بلند دامنه جهت دار آن است. بدین معنی که محور
طویل مولکول‌های موجود در فاز تمایل زیادی به ردیف شدن در یک جهت
ترجیحی و ایجاد یک نظم جهت دار دارند. ریز ساختار این فاز به صورت نخ‌هایی
که در جهت خاص کشیده شده‌اند دیده می‌شود



فاز کلستریکسی (Cholesterics phase)

این فاز از حیث دارا بودن نظم بلند دامنه جهت دار مولکولی مشابه با فاز نماتیک است و تنها وجه تمایز آن با فاز نماتیک در جهتی است که مولکول‌های طویل فاز در امتداد آن جهت‌گیری کرده‌اند. در این فاز، دسته‌های مختلفی از مولکول‌های موازی هم، حول محور مشخصی چرخیده شده است

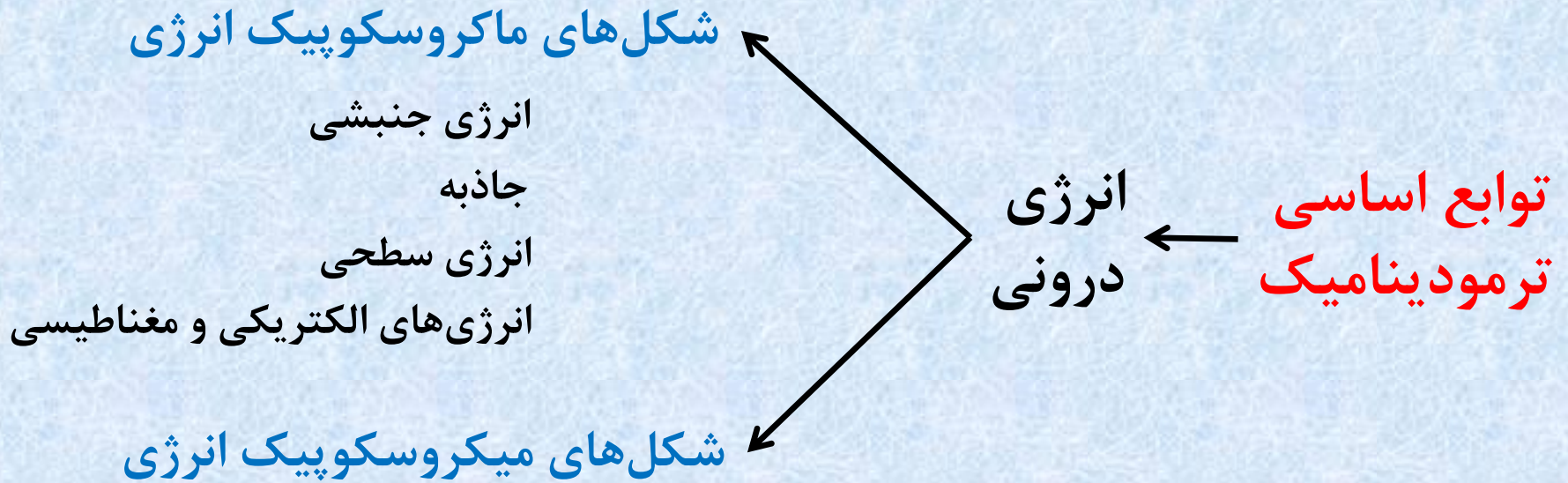


فاز اسمکتیک (Smectic phase)

ویژگی مهمی که این فاز را از فاز نماتیک متمایز می‌کند لایه‌بندی آن است. مولکول‌ها در این فاز به صورت لایه‌های کاملاً موازی یکدیگر آرایش یافته‌اند و یک فاز بسیار منظم جهت‌دار تشکیل داده‌اند. این لایه‌ها به طور آزادانه قادر به لغزش روی یکدیگر هستند. این فاز دارای تقارن دو محوری در جهت امتداد مولکول‌های خود است.

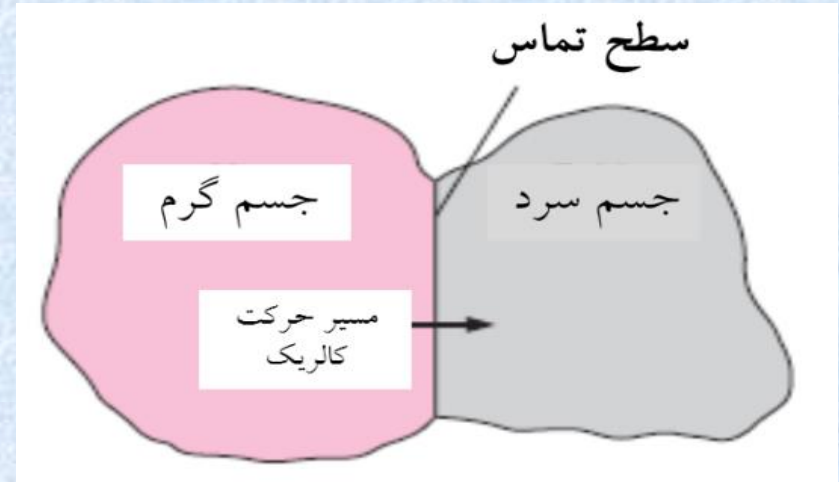
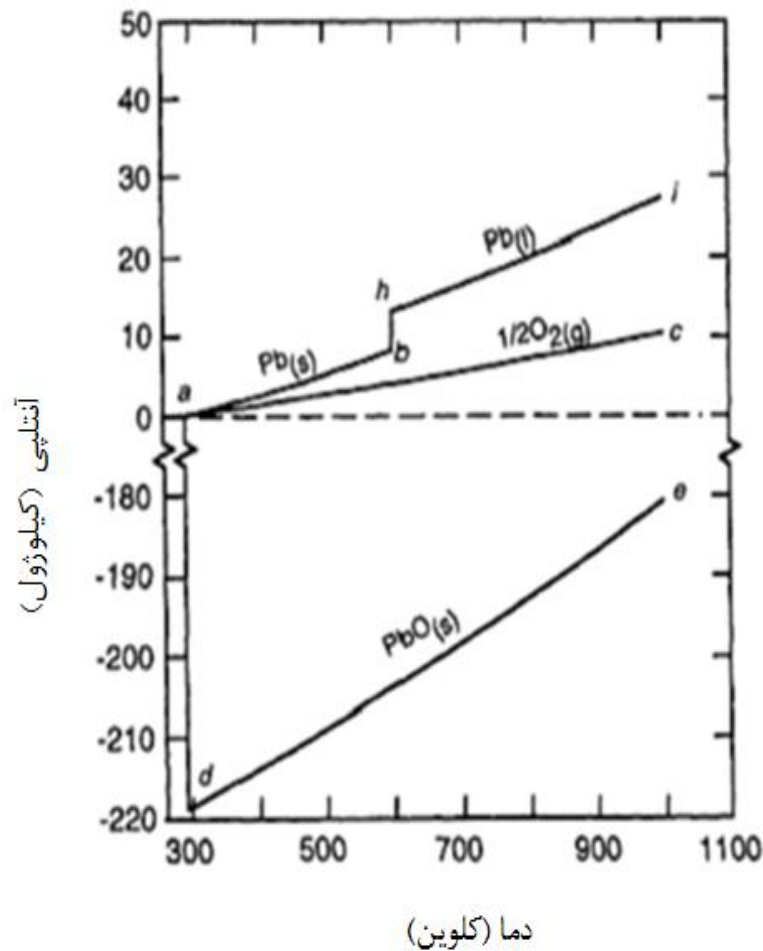


ترمودینامیک انجماد

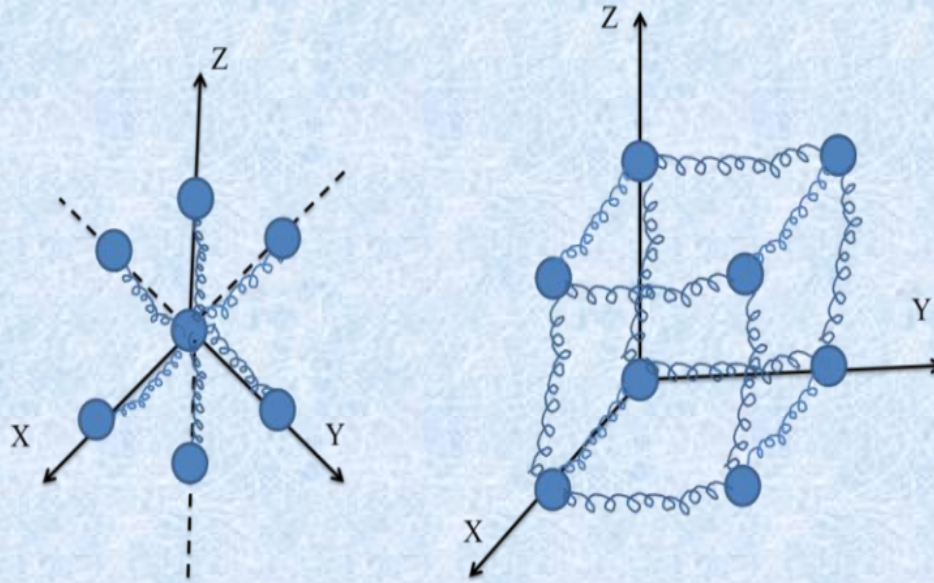


انرژی درونی یک ماده به همه انرژی‌های میکروسکوپی ذخیره شده در ماده اطلاق می‌شود که به ساختار مولکولی (**Molecular Structure**) و میزان **فعالیت اتمی** (**Atomic activity**) اتم‌ها یا مولکول‌های سازنده آن بستگی دارد. به عبارت دیگر انرژی درونی حاصل جمع انرژی سینتیکی و پتانسیل اتم‌ها یا مولکول‌های تشکیل‌دهنده ماده است.

انتالپی و انتقال حرارت

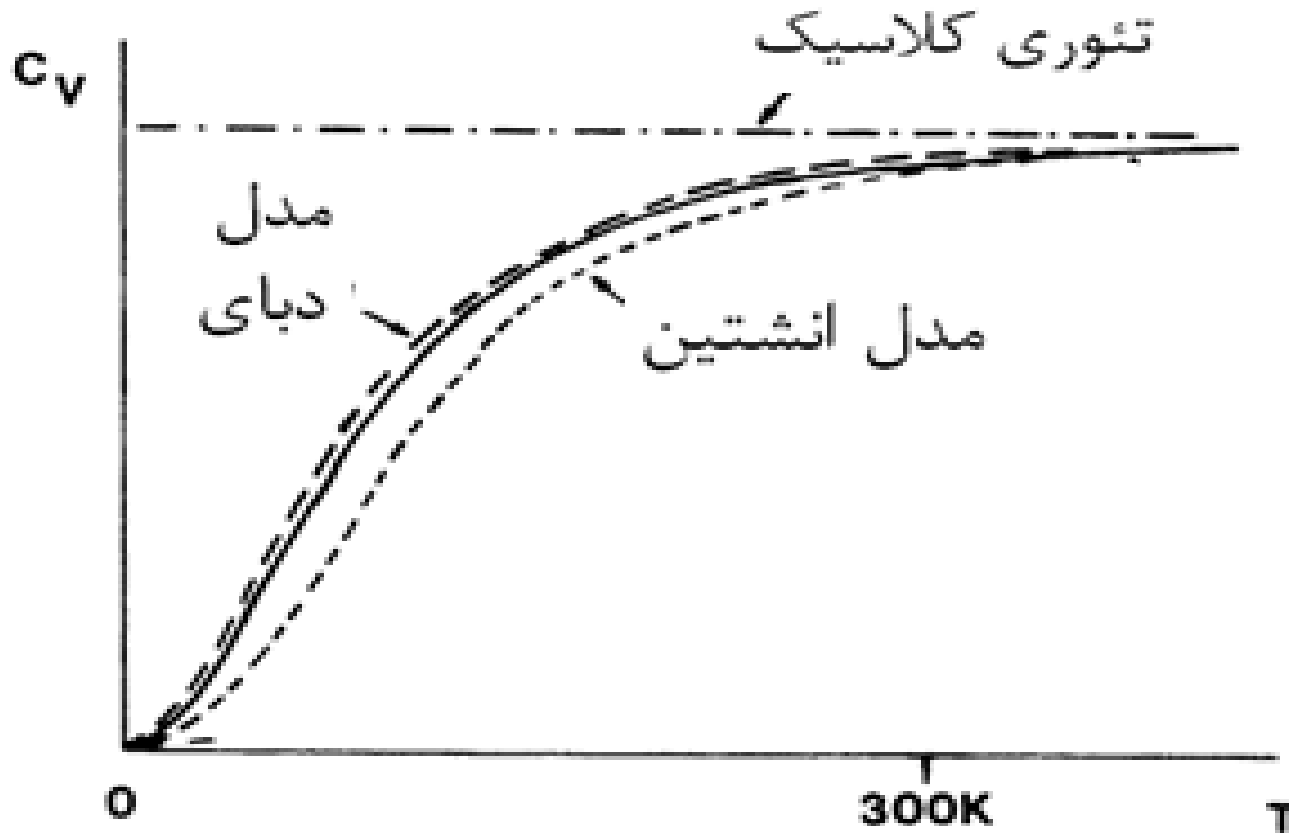


ظرفیت حرارتی و مفهوم آن

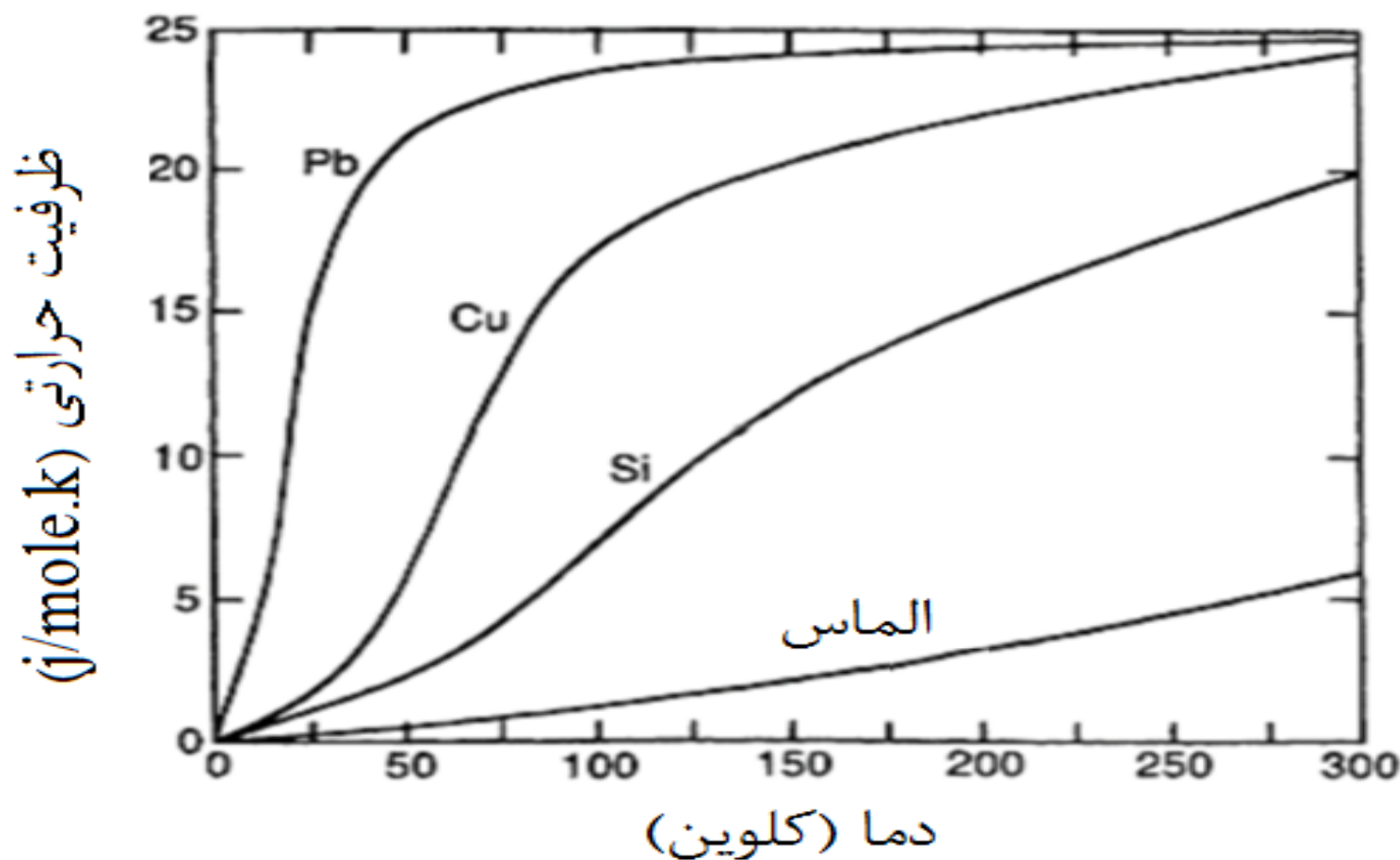


هر چه دمای انیشتن جسمی بزرگ‌تر باشد، فرکانس ارتعاش اتم‌های ماده و به تبع آن، ثابت نیروی ارتعاش اتم‌های نوسانگر بیشتر خواهد بود. همچنین هرچه ثابت نیروی ارتعاشی اتمی بیشتر باشد بدین معنی است که نیروی بزرگ‌تری برای به ارتعاش درآوردن اتم نوسانگر مورد نیاز است. به عبارت دیگر، **موادی که دمای انیشتن بالاتری دارند، مواد بسیار سخت، با پیوندهای اتمی بسیار قوی هستند که ظرفیت حرارتی نسبتاً پایینی نیز دارند.**

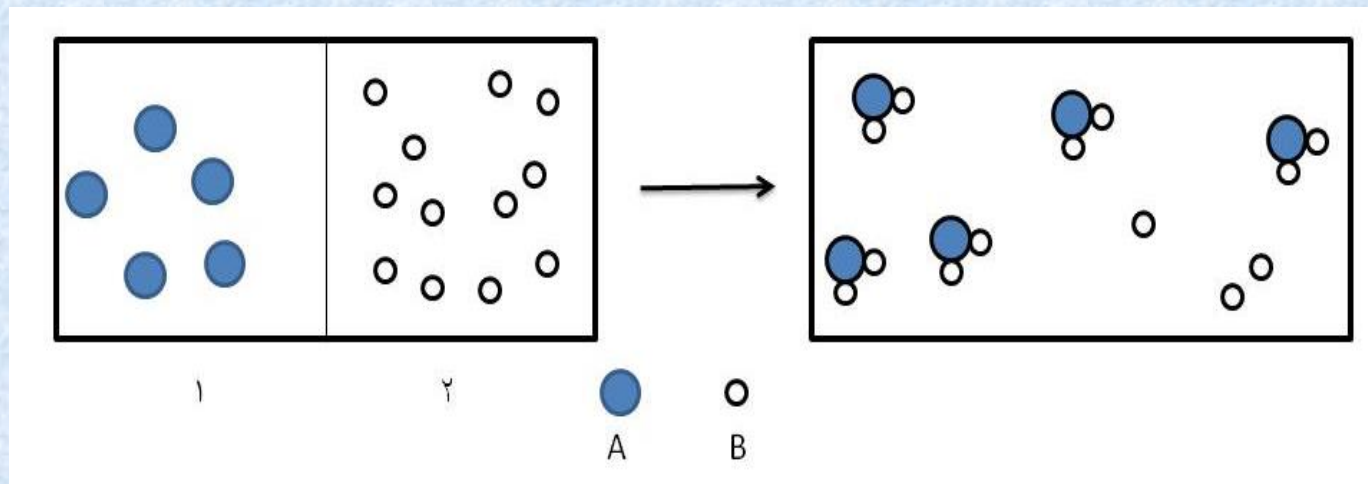
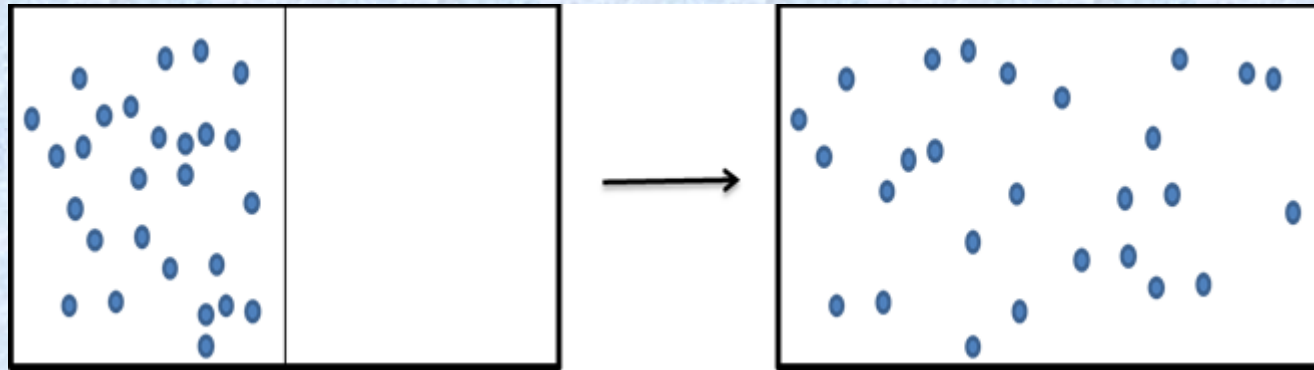
ظرفیت حرارتی و مفهوم آن



ظرفیت حرارتی تعدادی از مواد در حجم ثابت



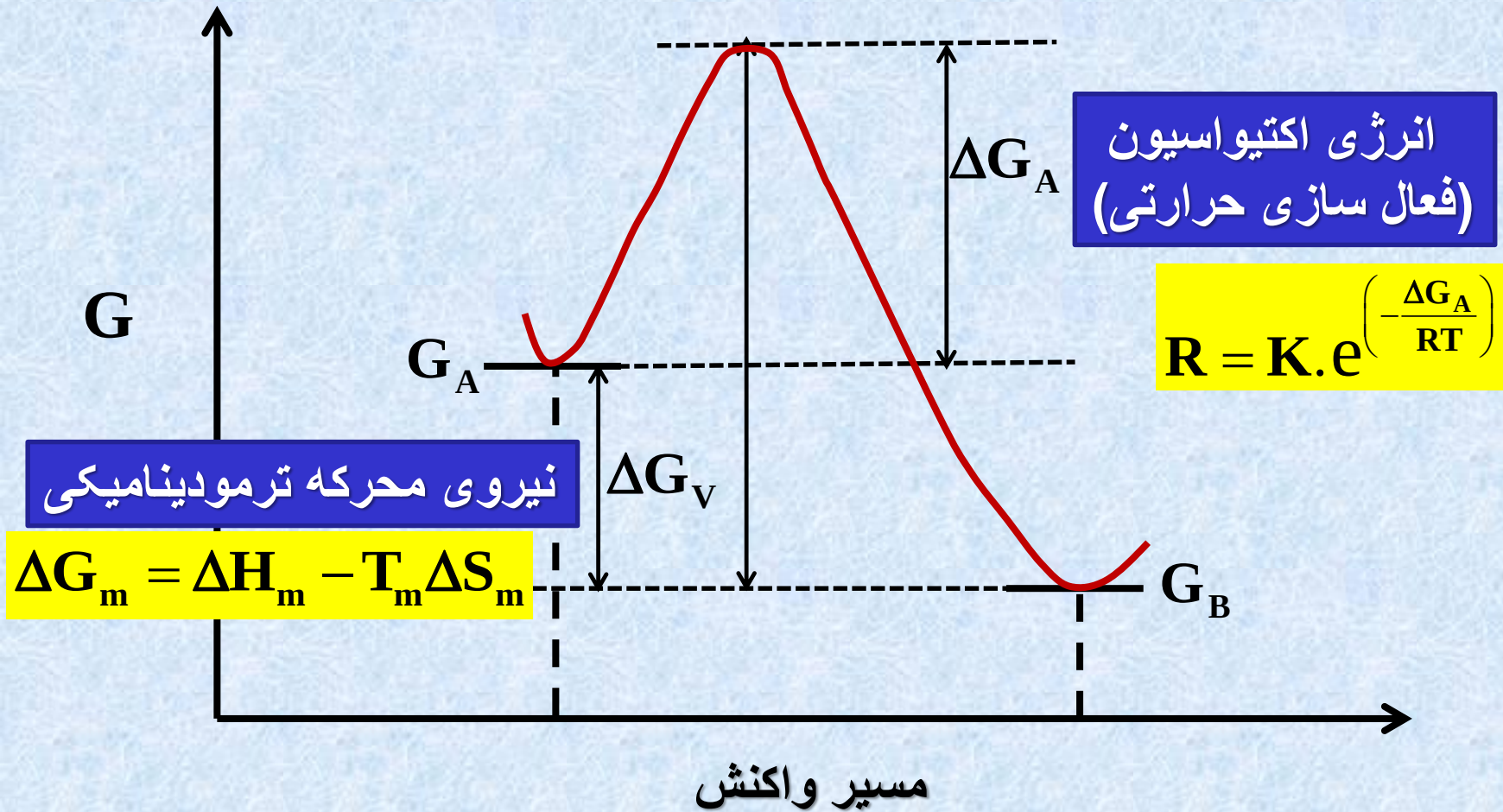
انترپی



نظریه اخیری که نسبت به نظریه‌های فوق جدیدتر بوده و داده‌ها و پدیده‌های زیادی را توانسته توجیه نماید نظریه اطلاعات (**Information Theory**) است که صورت تکامل یافته‌تری از نظریه بی‌نظمی است. در این نظریه، به جای اینکه گفته شود با افزایش دما یا حجم، بی‌نظمی افزایش می‌یابد گفته می‌شود توانایی شناسایی موقعیت و مختصات ذره از دست می‌رود یا به عبارتی، اطلاعات ما از ذره کاهش می‌یابد.

ترمودینامیک انجماد

هدف : توصیف نیروی محرکه انجماد (ΔG_v)



ترمودینامیک انجماد

محاسبه تغییرات G بر حسب دما

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

محاسبه آنتروپی

$$dS = C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$$

محاسبه آنتالپی

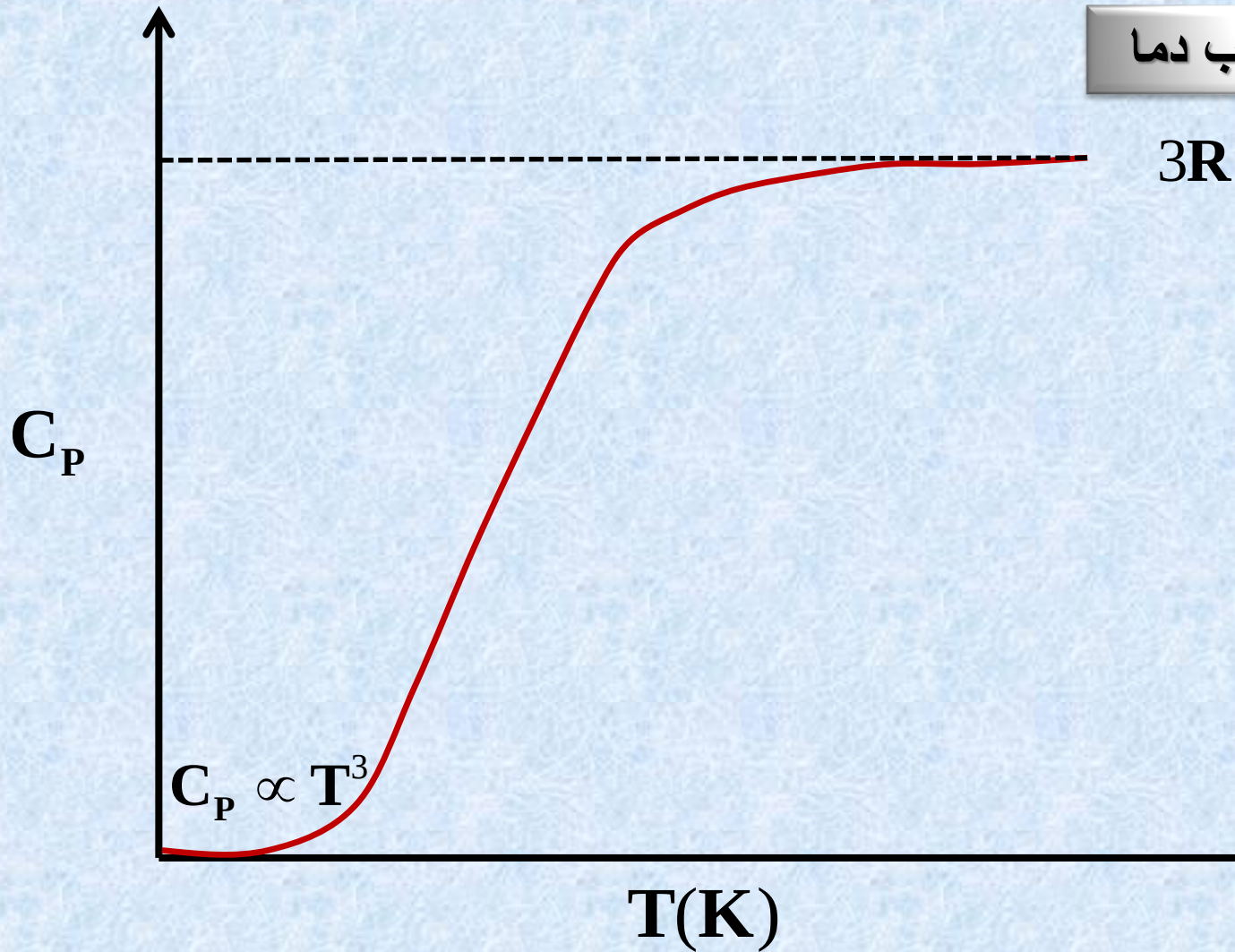
$$dH = C_p \cdot dT$$

$$\Delta H = \Delta H_{298K} + \int_{298}^T C_p \cdot dT$$

بنابراین با داشتن Cp می توان تغییرات G را محاسبه کرد

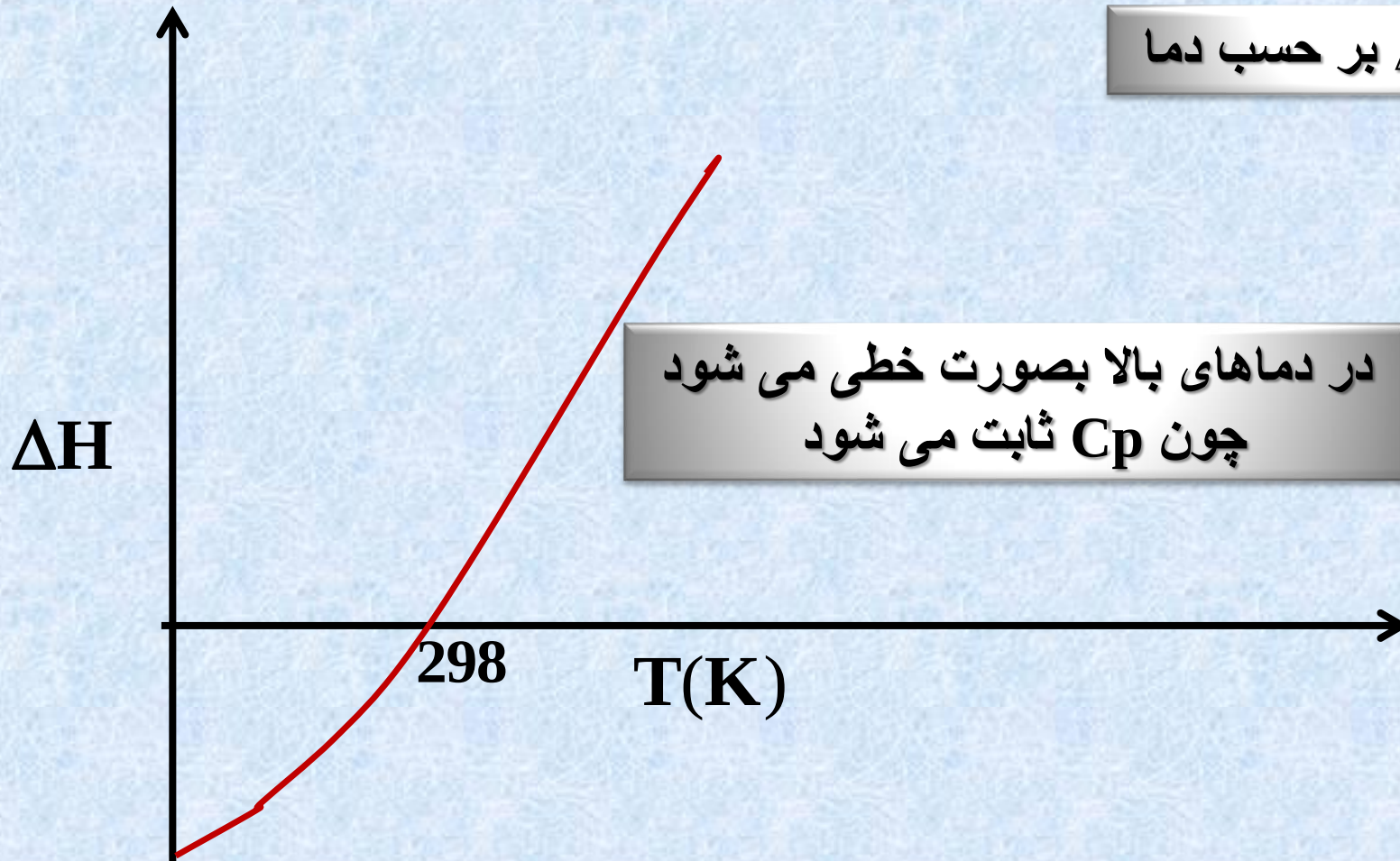
ترمودینامیک انجماد

نمودار C_p بر حسب دما



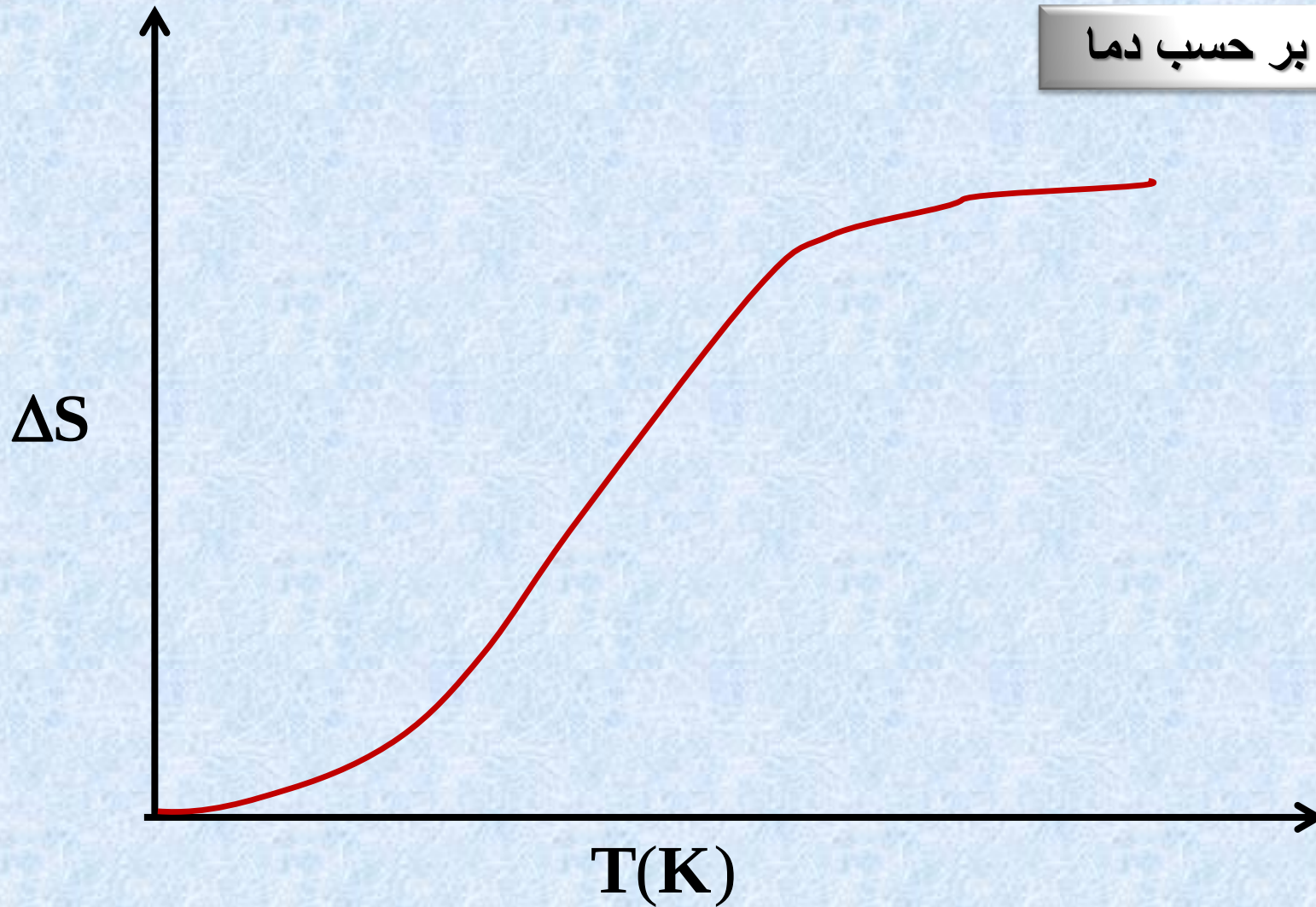
ترمودینامیک انجماد

نمودار ΔH بر حسب دما

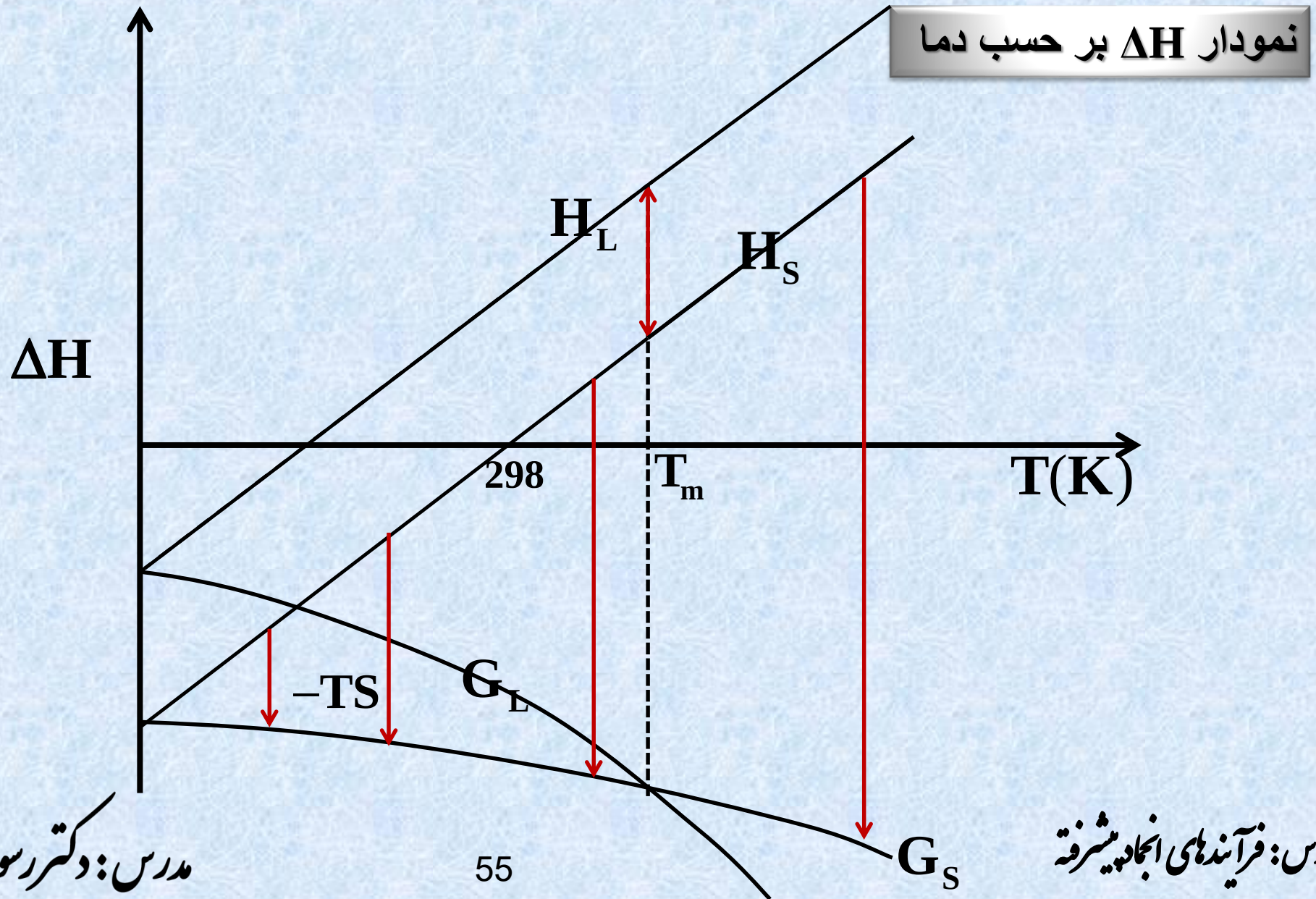


ترمودینامیک انجماد

نمودار ΔS بر حسب دما

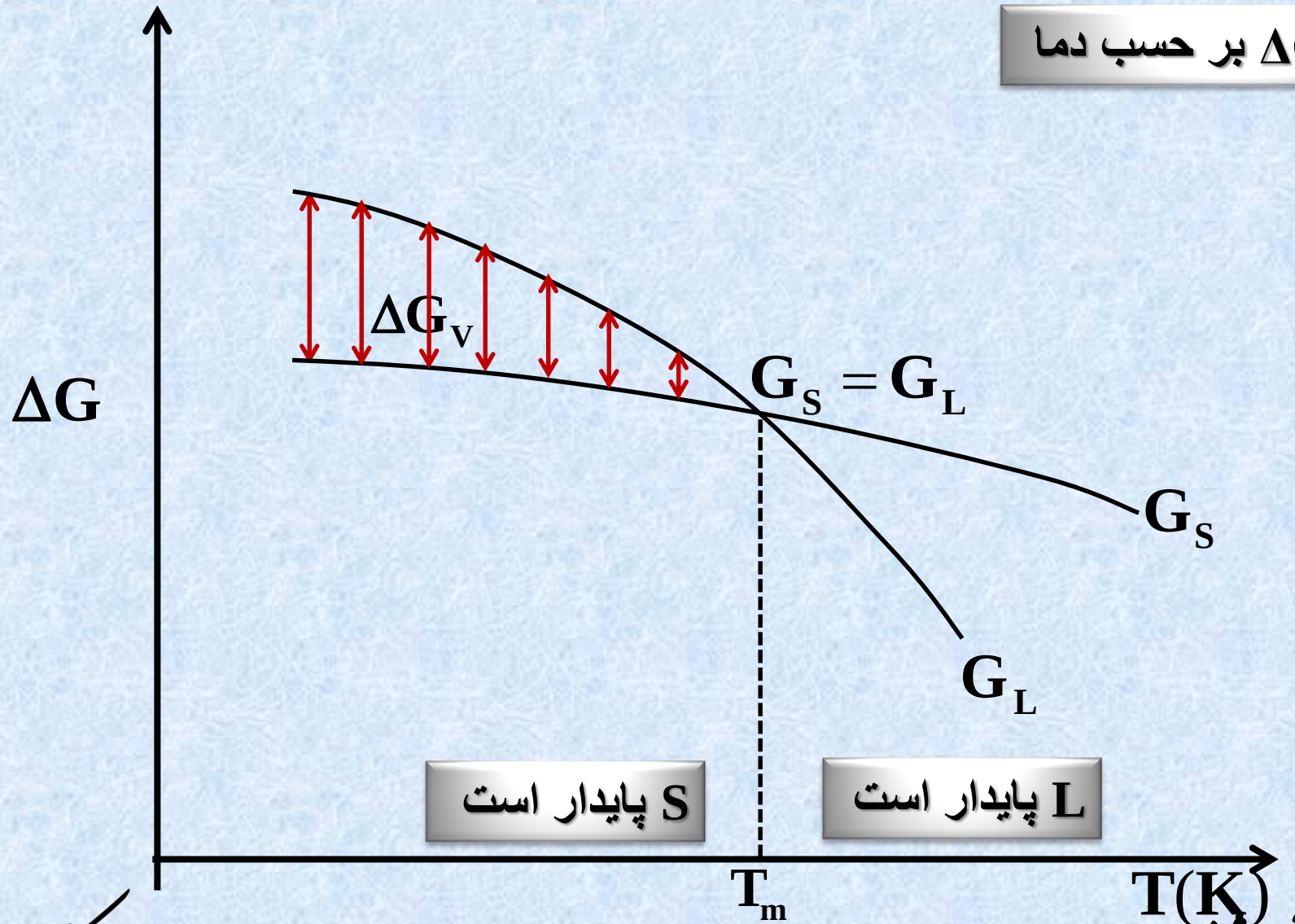


ترمودینامیک انجماد



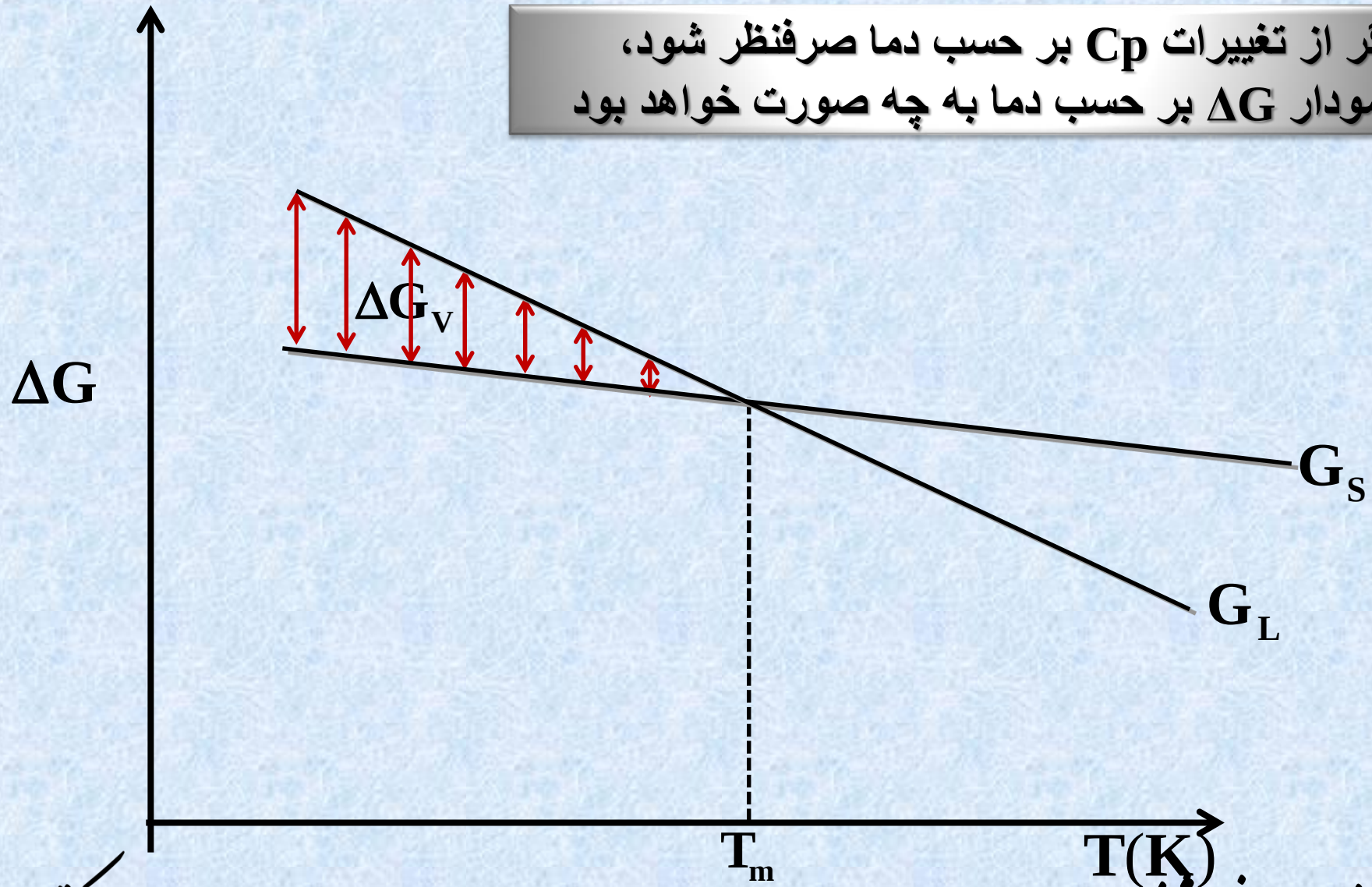
ترمودینامیک انجماد

نمودار ΔG بر حسب دما



ترمودینامیک انجماد

اگر از تغییرات C_p بر حسب دما صرف نظر شود،
نمودار ΔG بر حسب دما به چه صورت خواهد بود



ترمودینامیک انجماد

برای تحول $l \rightarrow s$ ، اگر $T \sim T_m$ باشد

$$C_p^s = C_p^l \Rightarrow \Delta C_p = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_m$$

$$\Delta S = \Delta S_m$$

$$\text{if } T \approx T_m \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H_m - T \Delta S_m = 0$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

$$\Delta G = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m} \right)$$

$$\Delta G = \Delta H_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right)$$

ترمودینامیک انجماد

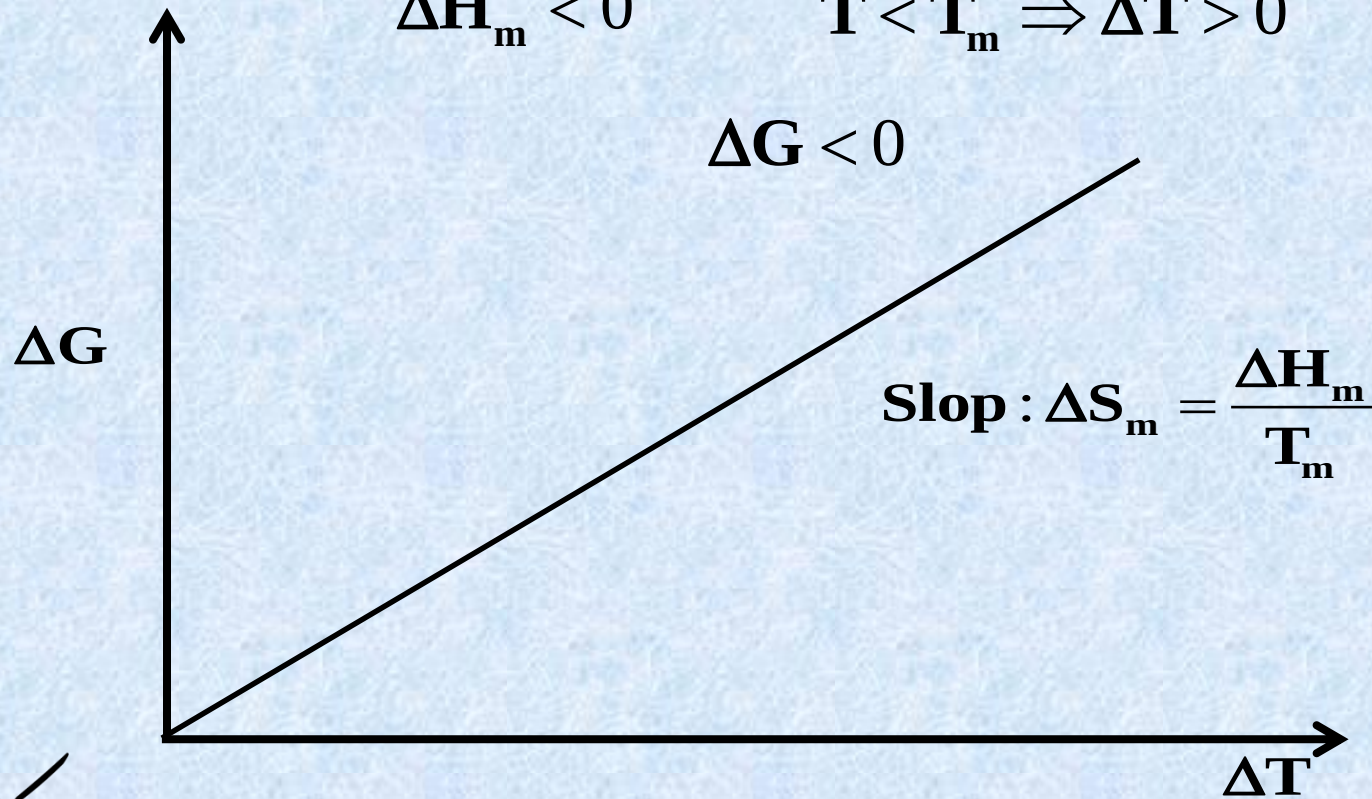
برای تحول $l \rightarrow s$ تغییر انرژی آزاد گیبس عبارتست از:

$$\Delta G = \Delta H_m \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)$$

$$\Delta H_m < 0$$

$$T < T_m \Rightarrow \Delta T > 0$$

$$\Delta G < 0$$



آنالیز حرارتی (Thermal Analysis)

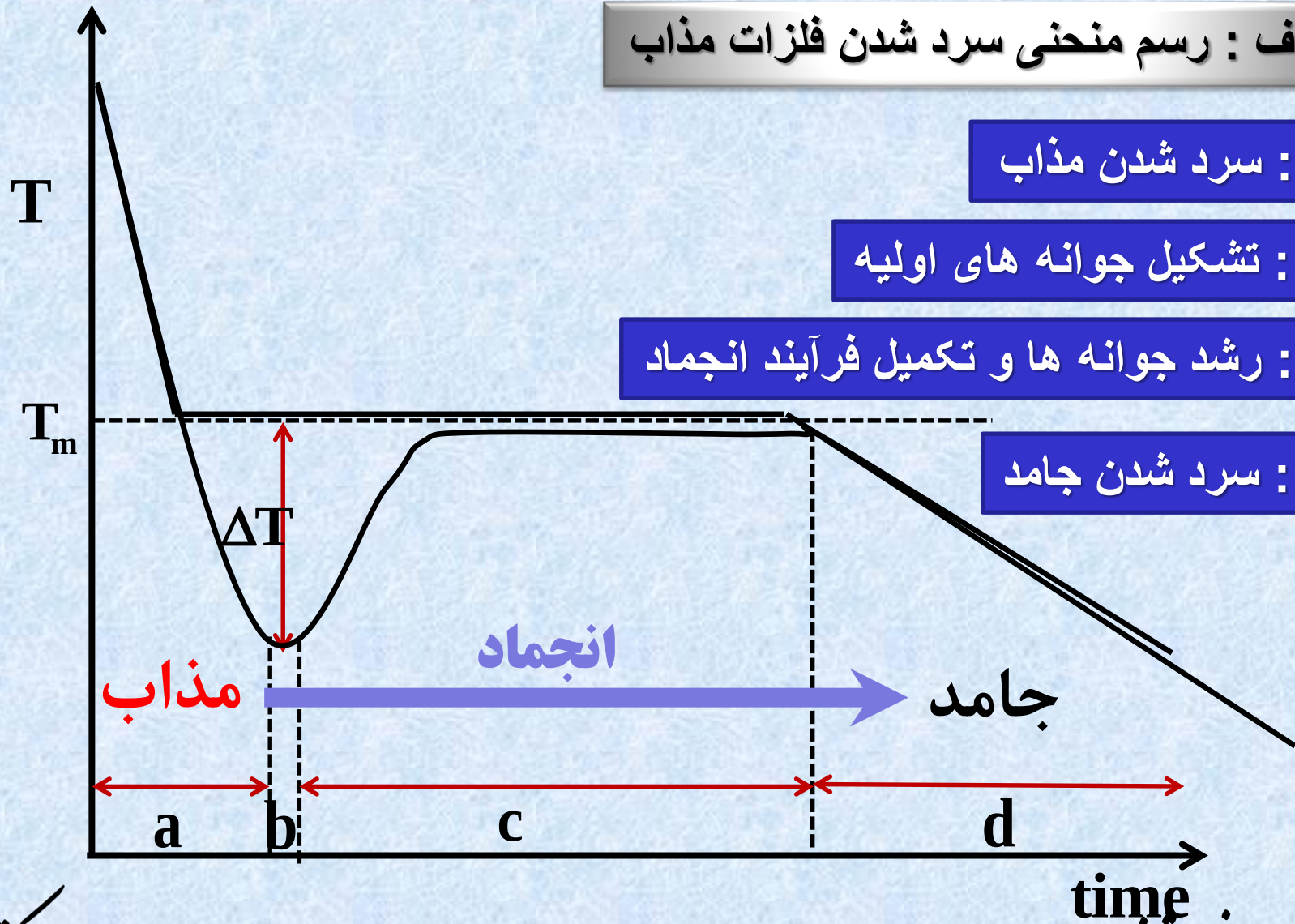
هدف: رسم منحنی سرد شدن فلزات مذاب

a: سرد شدن مذاب

b: تشکیل جوانه های اولیه

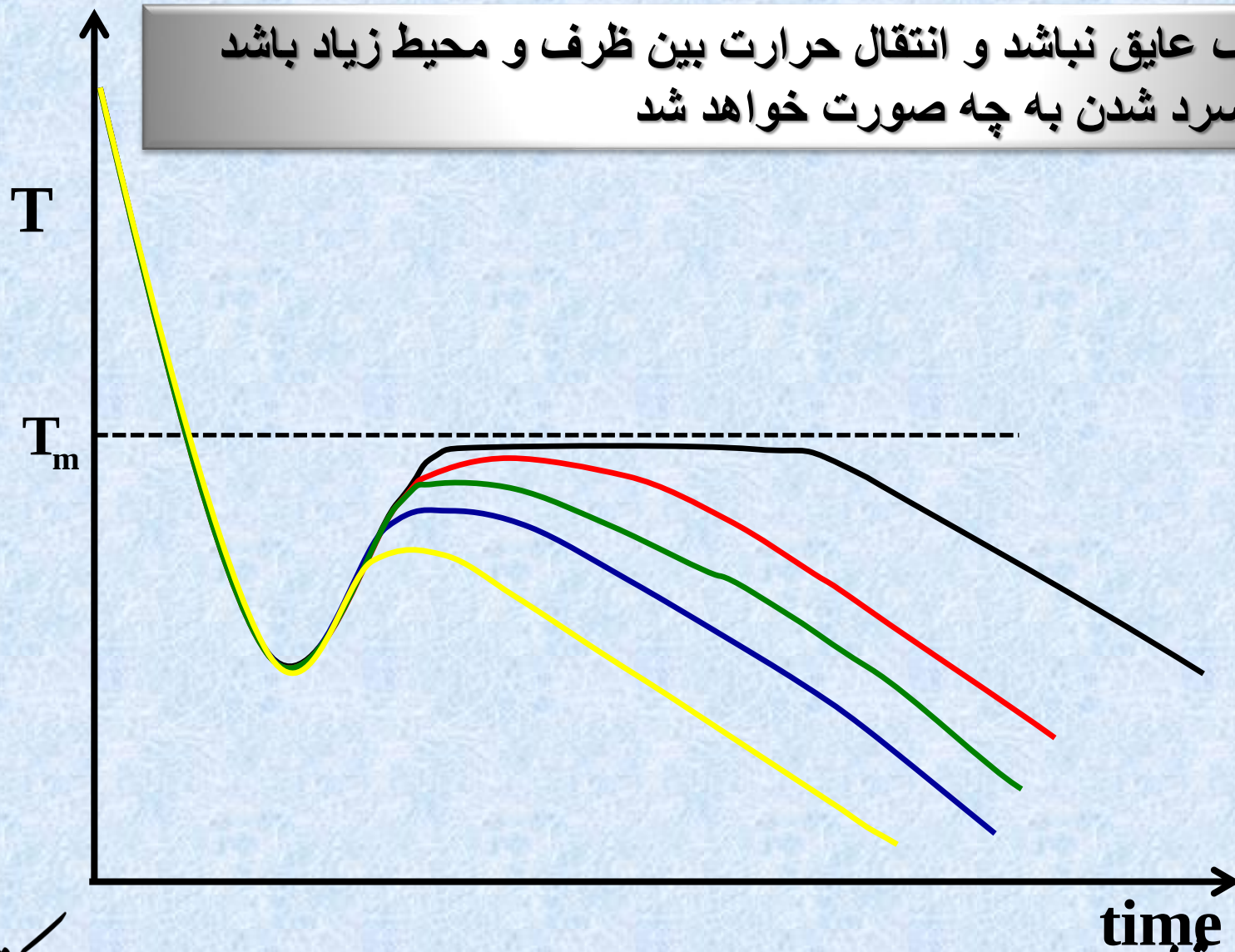
c: رشد جوانه ها و تکمیل فرآیند انجماد

d: سرد شدن جامد



آنالیز حرارتی (Thermal Analysis)

اگر ظرف عایق نباشد و انتقال حرارت بین ظرف و محیط زیاد باشد
نمودار سرد شدن به چه صورت خواهد شد



تاخیر در انجماد (تئوری جوانه زنی)

علت تاخیر در انجماد (لزوم رسیدن به ΔT) علیرغم وجود نیروی محرکه ترمودینامیکی چیست؟

طبق **روابط ترمودینامیکی** می توان ثابت کرد که اگر هسته های تشکیل شده، از یک شعاع بحرانی خاصی کوچک تر باشند، در اثر نوسانات حرارتی مذاب به راحتی متلاشی می شوند، در حالی که اگر هسته ها یا خوشه های اتمی موجود در یک دمای معین، از یک شعاع بحرانی خاصی بزرگ تر باشند، از دیدگاه انرژی، به حالت پایدار درآمده و به رشد و بزرگ شدن در طی انجام فرآیند انجماد قادر خواهند بود. به هسته هایی که شعاع آن ها بزرگ تر از شعاع بحرانی باشد «**جوانه (Nuclei)**» گفته می شود.

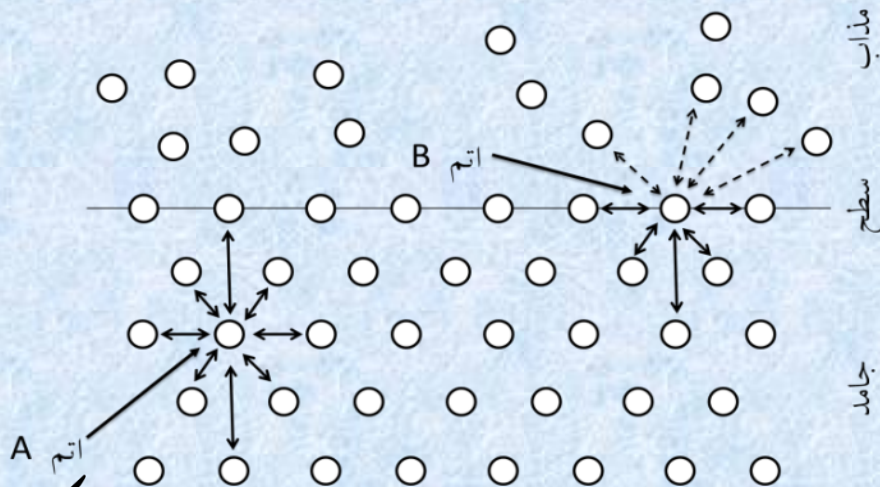
برای بررسی جوانه زنی از دو دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی، قبل از ارائه **نظریه جوانه زنی**، معرفی **انرژی سطحی** و **ماهیت سطح مواد**، بسیار سودمند خواهد بود.

انرژی سطحی (Surface Energy)

ایجاد یک **مرز** در داخل یک سیستم و گسترش آن باعث **تغییر سطح انرژی کل** سیستم می‌شود.

از همین رو هنگامی که در داخل یک مذاب، **جوانه‌ای** به وجود می‌آید، می‌توان **سطحی** را بین مذاب و جامد به وجود آمده، در نظر گرفت.

در یک طرف این مرز یا **سطح نظم بلند دامنه جامد** و در طرف دیگر **ساختار مذاب با نظمی کمتر** وجود دارد. به عبارت دیگر، **سطح مرزی فرضی از دو ناحیه با نظم متفاوت است** که همین نامتقارنی در نیروهای وارد شده، باعث به وجود آمدن انرژی به اصطلاح «**انرژی سطحی**» می‌گردد



نظریه جوانه زنی

نظریه **جوانه زنی و رشد**، برای توجیه و تفسیر نمودارهای سرمایشی واقعی مواد و همچنین توصیف فرآیندهای مختلف فازی از قبیل ذوب، تبخیر و میعان مطرح شد.

اولین تلاش‌ها برای ارائه نظریه جوانه زنی و رشد، توسط **ولمر (Volmer)** و **وبر (Weber)** برای توجیه و توصیف فرآیند تشکیل قطرات آب در طی تقطیر بخار آب انجام شده است.

بعدها این مدل توسط **بیکر (Becker)** و **دورینگ (Doring)** توسعه پیدا کردند، به طوری که به دنبال آن **فیشر (Fisher)** و **ترنبال (Turnball)** برای اولین بار توانستند به طور موفقیت آمیزی رفتار استحاله فازی انجماد فلزات را با مفاهیم پایه‌ای این نظریه توصیف کنند.

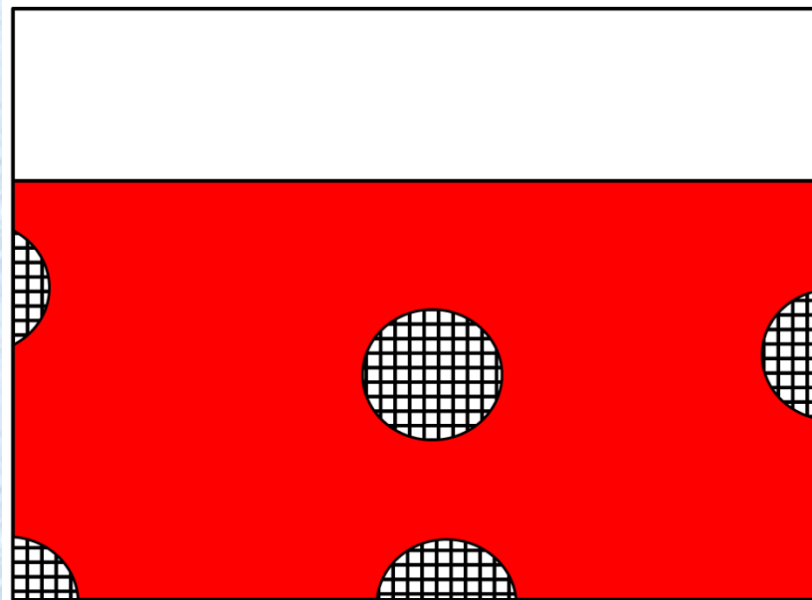
بر طبق این نظریه، نوسانات حرارتی مذاب، زمینه ساز اصلی شروع فرآیند انجماد مذاب‌های فلزی است.

انواع جوانه زنی

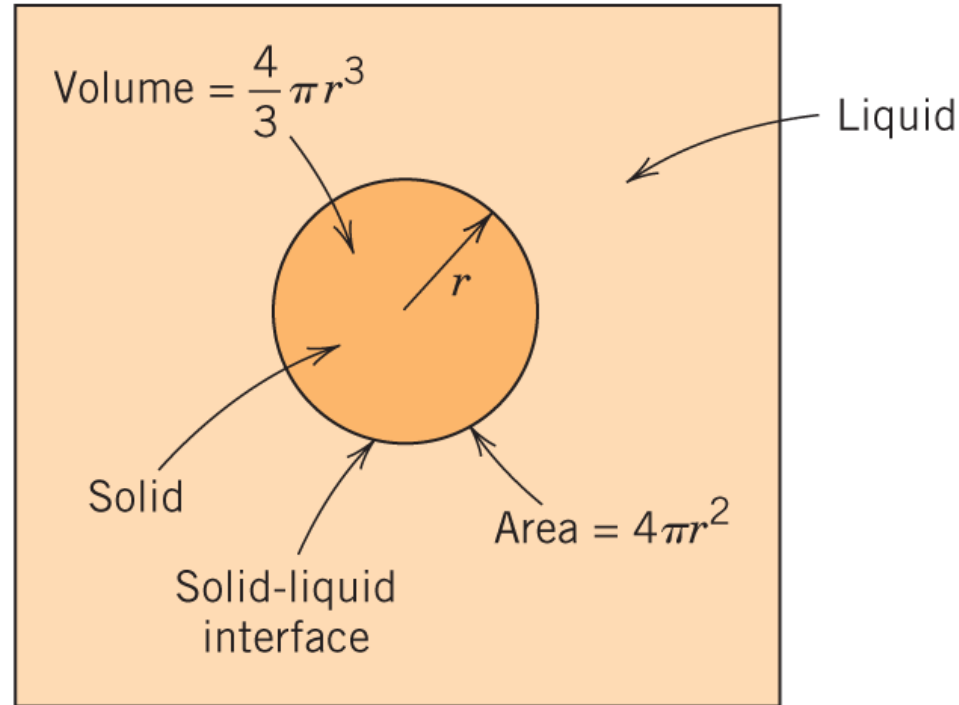
انواع
جوانه
زنی

1- جوانه زنی همگن (Homogeneous Nucleation)

2- جوانه زنی ناهمگن (Heterogeneous Nucleation)



بررسی علت تاخیر در انجماد در جوانه زنی همگن



1- حجم کره از مایع به جامد تبدیل شده است: ΔG_V

$$\Delta G_V = G_S - G_L$$

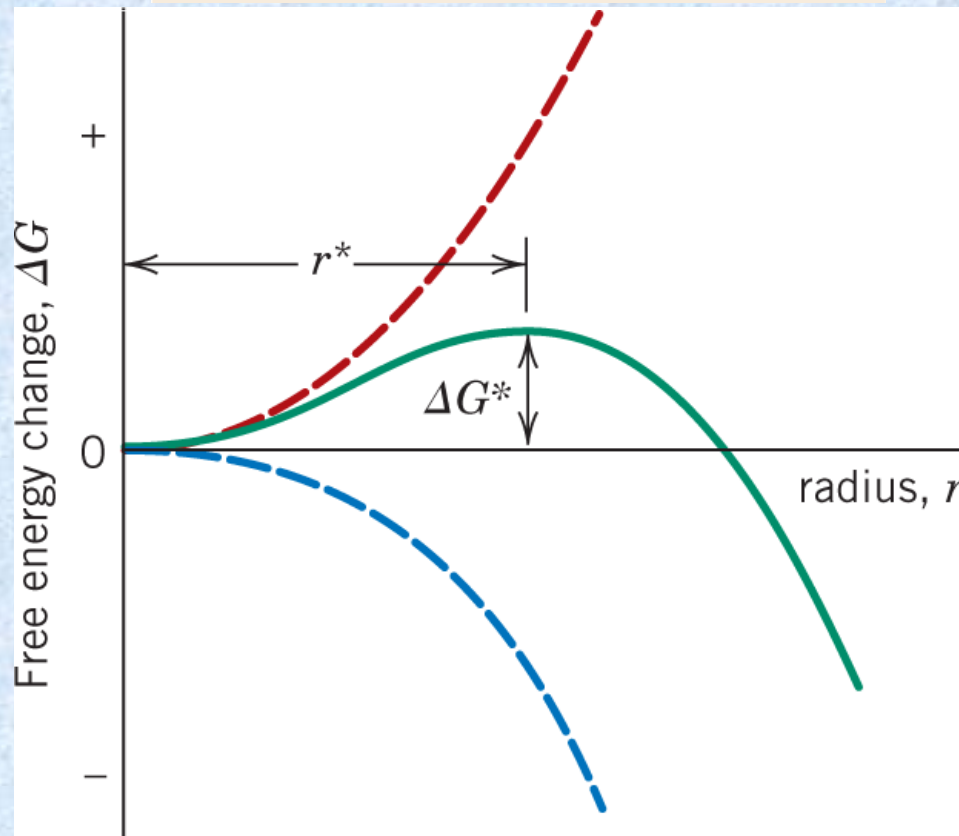
2- ایجاد فصل مشترک جامد – مذاب : γ_{LC}

بررسی علت تاخیر در انجماد در جوانه زنی همگن

تغییر انرژی آزاد کل جوانه زنی همگن: ΔG_t

$$\Delta G_t = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma_{IC}$$

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$



محاسبه شعاع و انرژی آزاد بحرانی

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3}\pi \Delta G_v(3r^2) + 4\pi\gamma(2r) = 0$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

انرژی آزاد بحرانی :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

شعاع بحرانی:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f(T_m - T)}{T_m}$$

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f}\right) \left(\frac{1}{T_m - T}\right)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2}\right) \frac{1}{(T_m - T)^2}$$

سؤال : رابطه فوق تبرید با شعاع بحرانی و انرژی آزاد بحرانی چگونه است؟

رابطه فوق تبرید با شعاع و انرژی آزاد بحرانی

$$\Delta T = T_m - T$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{\Delta T} \right)$$

سد انرژی برای
تشکیل جوانه
کاهش می یابد

↓ ΔG^*

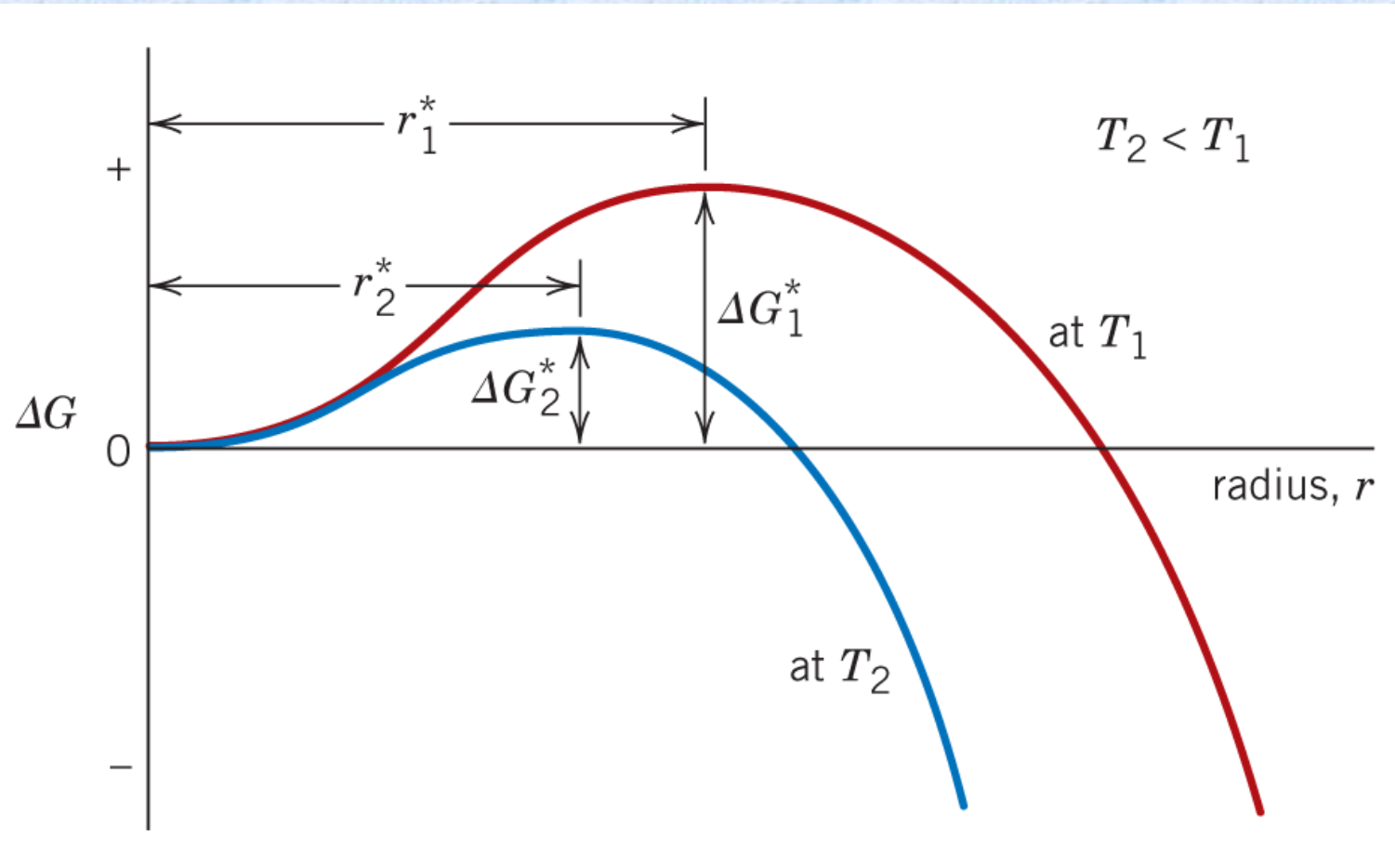
↑ ΔT

اگر T ↓

هسته ها در شعاع
کوچکتری پایدار
می شوند

↓ r^*

رابطه فوق تبرید با شعاع و انرژی آزاد بحرانی



با افزایش فوق تبرید با شعاع بحرانی و انرژی آزاد بحرانی کاهش می یابد در نتیجه جوانه زنی راحت تر صورت می گیرد و اندازه دانه ها کوچک می شود

اندازه شعاع بحرانی و تعداد اتمها در هسته بحرانی

مثال ؛ اندازه شعاع بحرانی و تعداد اتمهای تشکیل دهنده یک هسته بحرانی را در فلز خالص مس که به صورت جوانه زنی همگن، منجمد می شود، محاسبه کنید.

$$r_{hom}^* = \left(\frac{2\gamma_{sl} T_m}{\Delta H_f} \right) \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{2(177 \times 10^{-7})(1358)}{(1628)(236)} = \frac{12}{51} \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a_0 = 0.3615 \text{ nm} = 3.615 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$v_{\text{سلول}} = (a_0)^3 = (3.615 \times 10^{-8})^3 = 47.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$v_{r^*} = \frac{4}{3} \pi (r^*)^3 = \left(\frac{4}{3} \pi \right) (12/51 \times 10^{-8})^3 = 8200 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\frac{v_{r^*}}{v_{\text{cell}}} = \frac{8200 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{47.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} = 174 \text{ سلول واحد}$$

$$\left(\frac{4 \text{ اتم}}{\text{سلول}} \right) \left(\frac{174 \text{ سلول}}{\text{خوشه}} \right) = 696 \text{ اتم / خوشه}$$

سرعت جوانه زنی همگن

$$I = f \cdot n^*$$

سرعت جوانه زنی همگن :

I : تعداد جوانه ها در واحد زمان در حجم مورد نظر از مذاب
 n^* : تعداد جوانه ها با شعاع بحرانی در حجم مورد نظر
f : فاکتور فرکانس

$$n^* = n_t \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right)$$

n_t : تعداد کل اتمها در حجم مورد نظر از مذاب
 ΔG^* : انرژی آزاد تشکیل جوانه های بحرانی
K : ثابت بولتزمن
T : دمای مطلق

سرعت جوانه زنی همگن

$$f = \frac{KT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{KT}\right)$$

h : ثابت پلانک

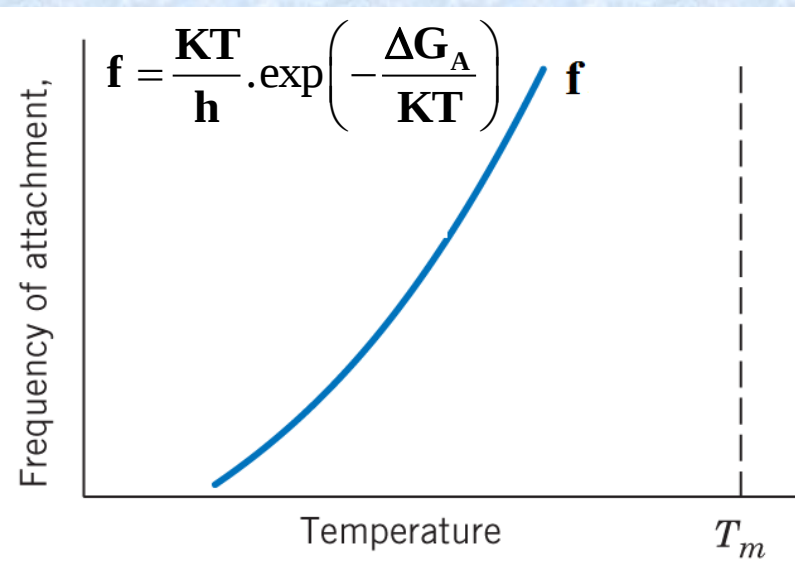
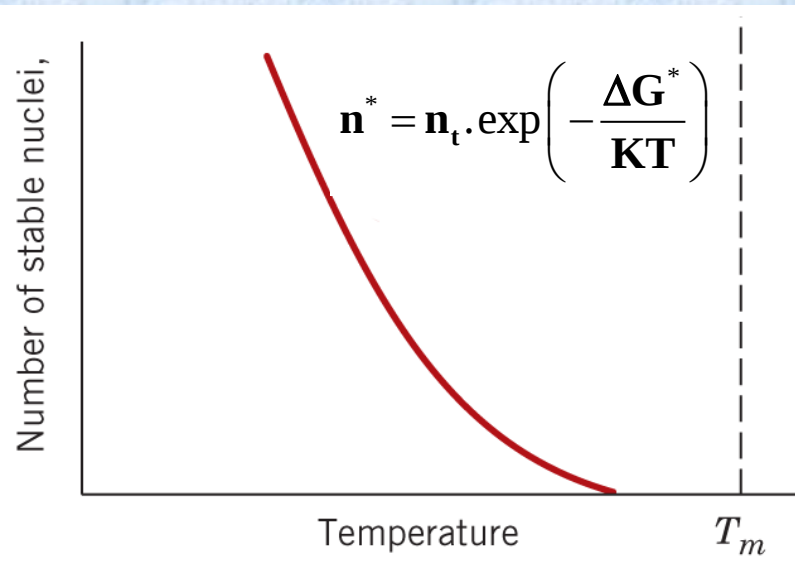
ΔG_A : انرژی آزاد پُرش اتمها از مذاب به جامد و بالعکس

K : ثابت بولتزمن

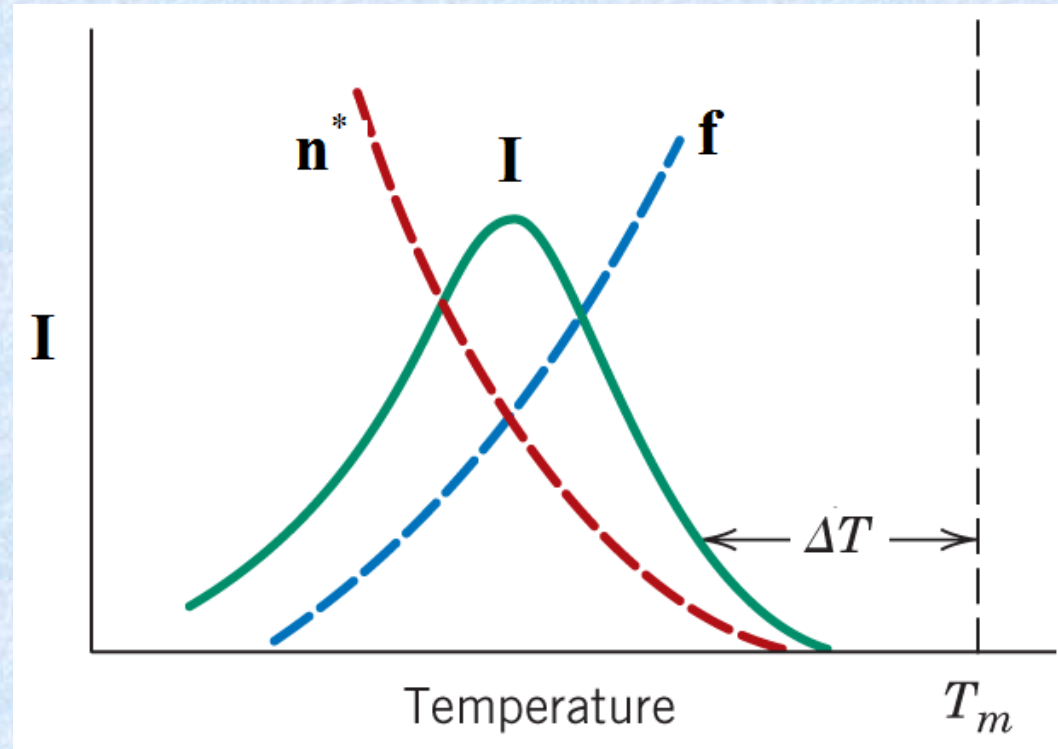
T : دمای مطلق

$$I = f \cdot n^* = \frac{KT}{h} \cdot n_t \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{KT}\right)$$

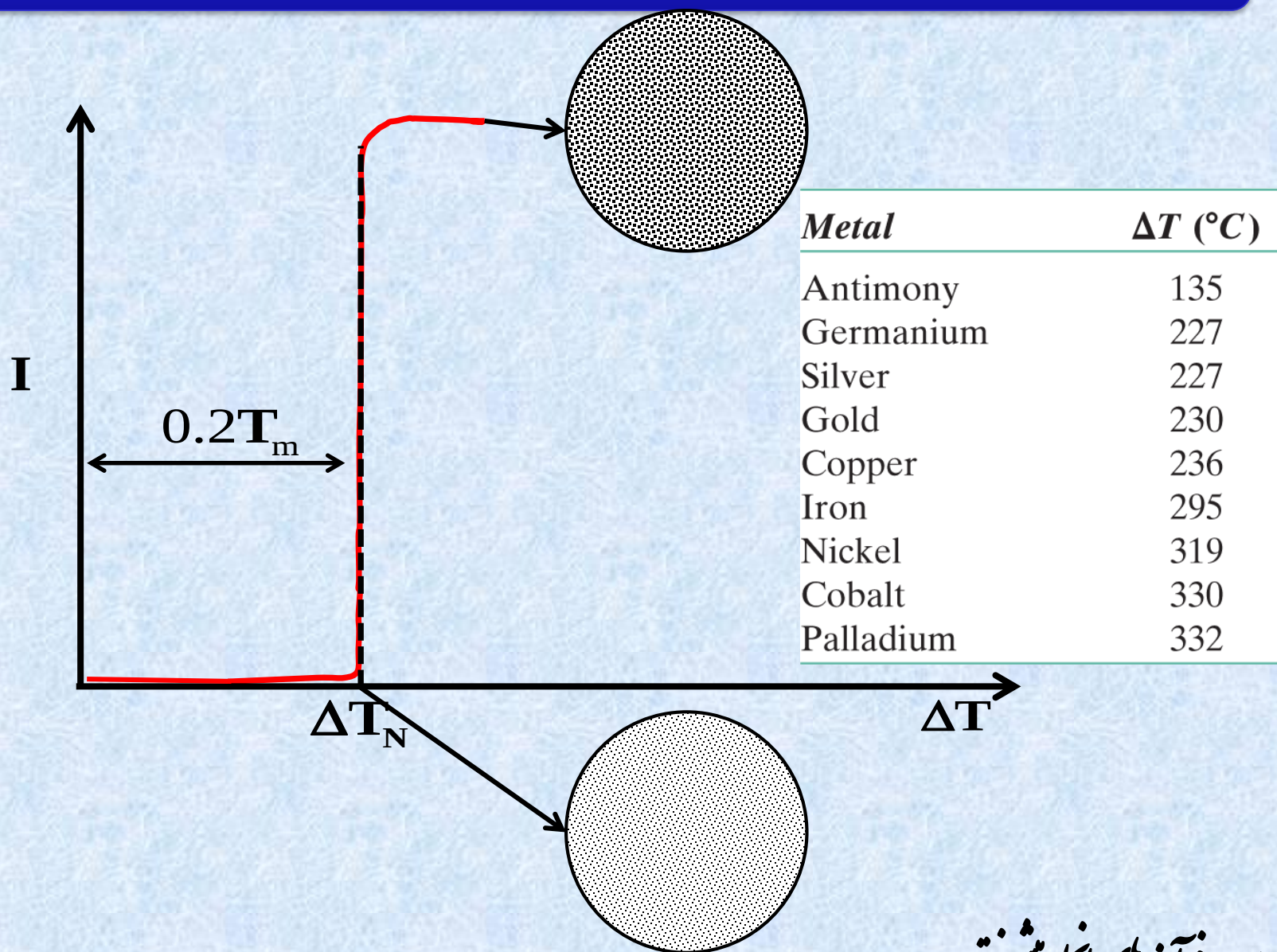
نمودار سرعت جوانه زنی همگن



$$I = f \cdot n^* = \frac{KT}{h} \cdot n_t \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{KT}\right)$$

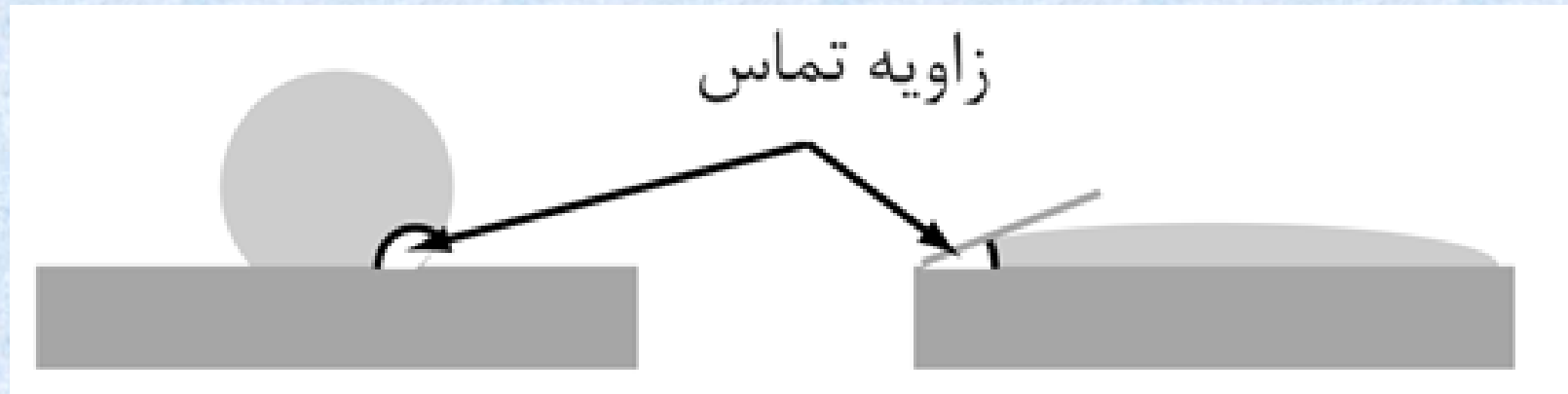


نمودار سرعت جوانه زنی همگن در عمل



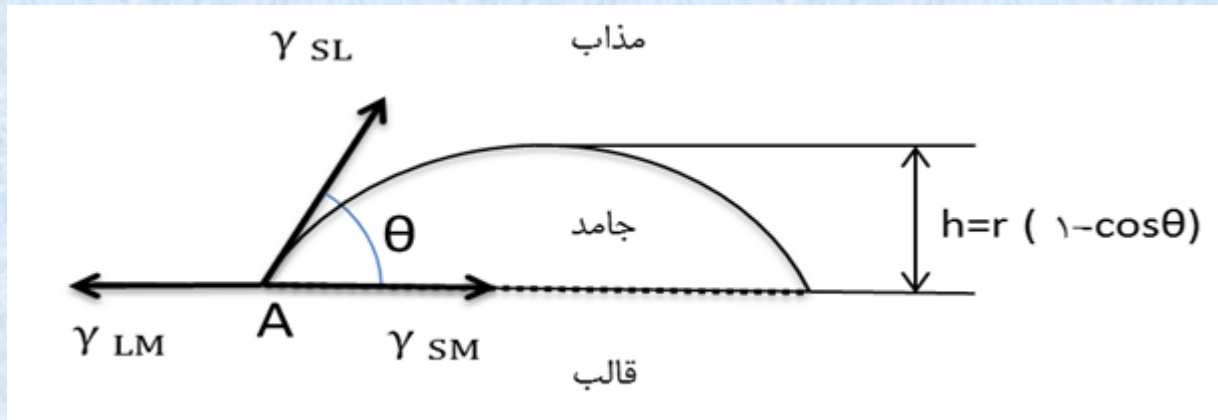
جوانه زنی ناهمگن

اولین مطالعات بر روی شکل هندسی فاز دوم، که بر روی سطح جامد تشکیل می‌شود، توسط «یانگ» در سال ۱۸۰۵ انجام شده است. یانگ شیشه کاملاً تمیز را در داخل یک محفظه حاوی بخار آب قرار داد و مشاهده کرد که با کاهش دمای بخار، قطره‌های آب بر روی سطح شیشه تشکیل می‌شوند. این قطرات پس از قرارگیری بر روی سطح، کاملاً روی سطح پخش می‌شوند. وی مشاهده کرد که اگر قبل از قرار گرفتن قطره بر روی شیشه، سطح شیشه کاملاً روغنی اندود شود، قطره دیگر تمایلی به پخش شدن بر روی سطح نخواهد داشت.

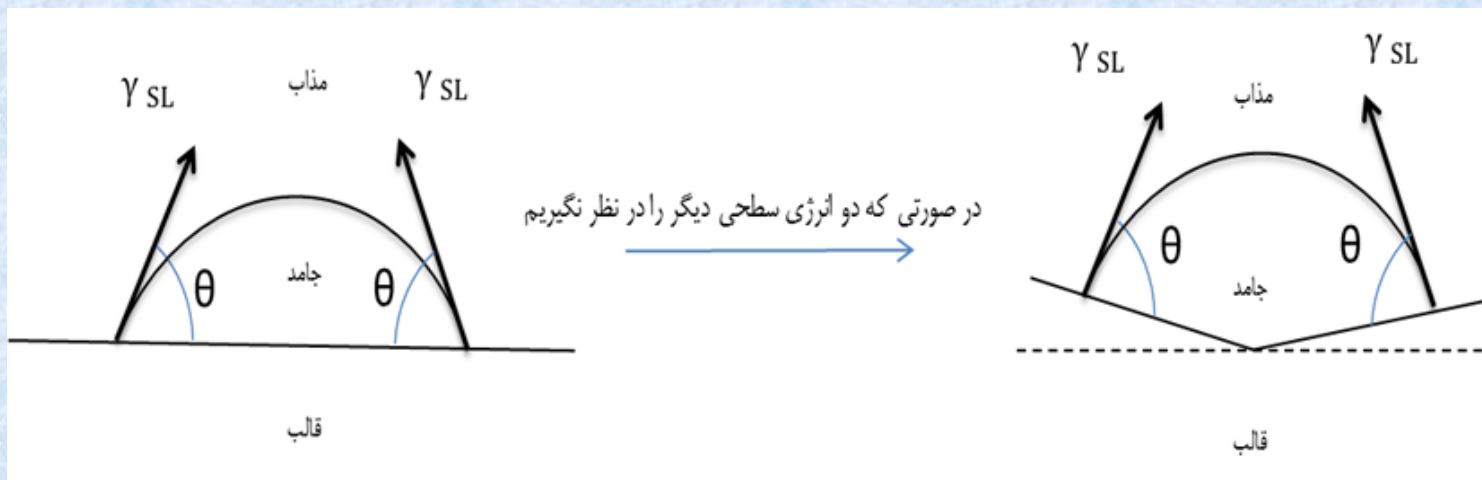


جوانه زنی ناهمگن

تصویر جوانه زنی ناهمگن روی سطح و نیروهای کشش سطحی

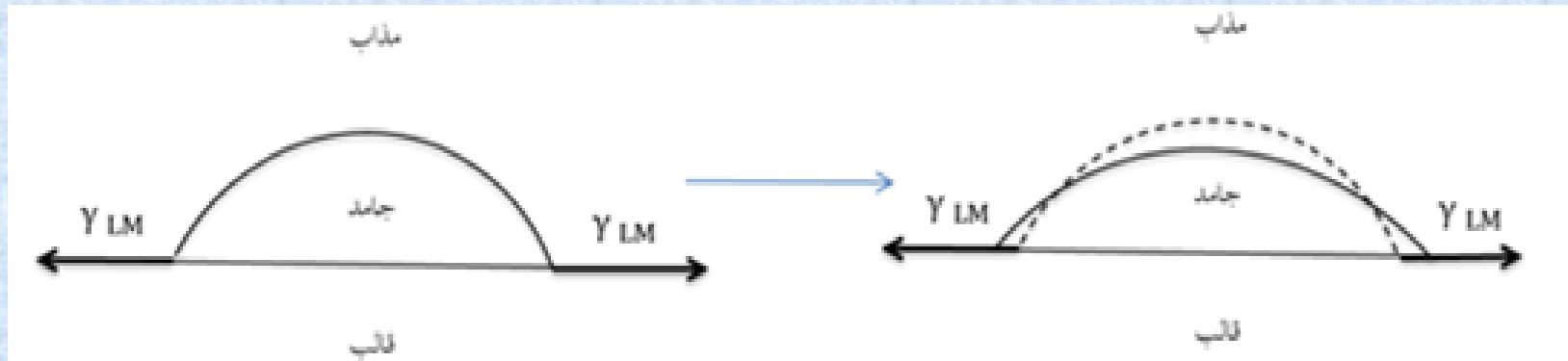


اگر فقط کشش سطحی مذاب / جامد وجود داشته باشد

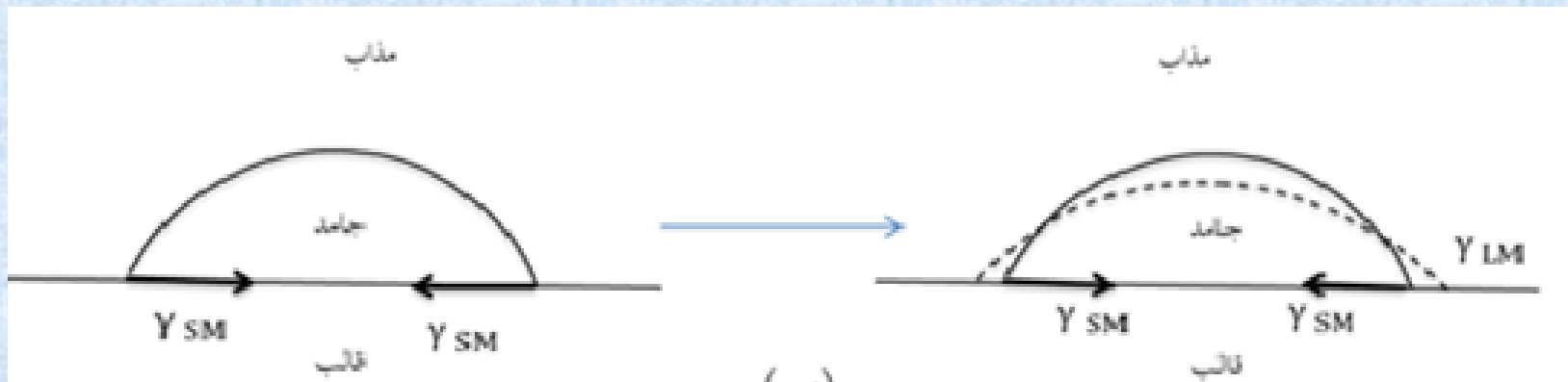


جوانه زنی ناهمگن

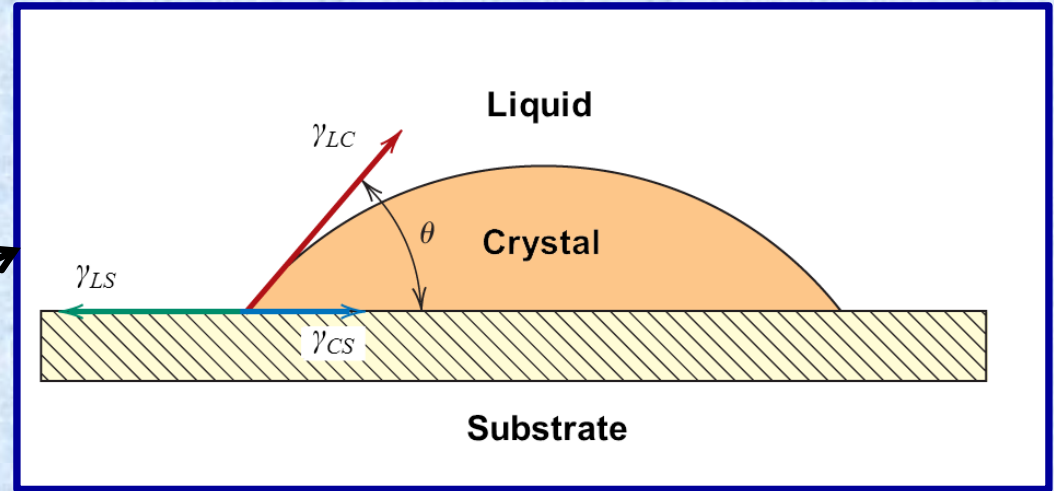
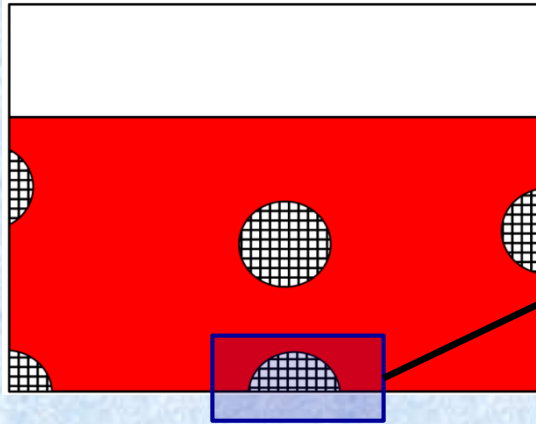
اگر فقط کشش سطحی مذاب / قالب وجود داشته باشد



اگر فقط کشش سطحی قالب / جامد وجود داشته باشد



جوانه زنی ناهمگن



$$\gamma_{LS} = \gamma_{CS} + \gamma_{LC} \times \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{CS}}{\gamma_{LC}}$$

$$\gamma_{LS} = \gamma_{CS}$$

$$\cos \theta = 0$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$$

$$\gamma_{LS} - \gamma_{CS} = \gamma_{LC}$$

$$\cos \theta = 1$$

$$\theta = 0^\circ$$

تأثیر زاویه ترشوندگی (θ) بر شکل جوانه ناهمگن

$$\theta = 0^\circ$$

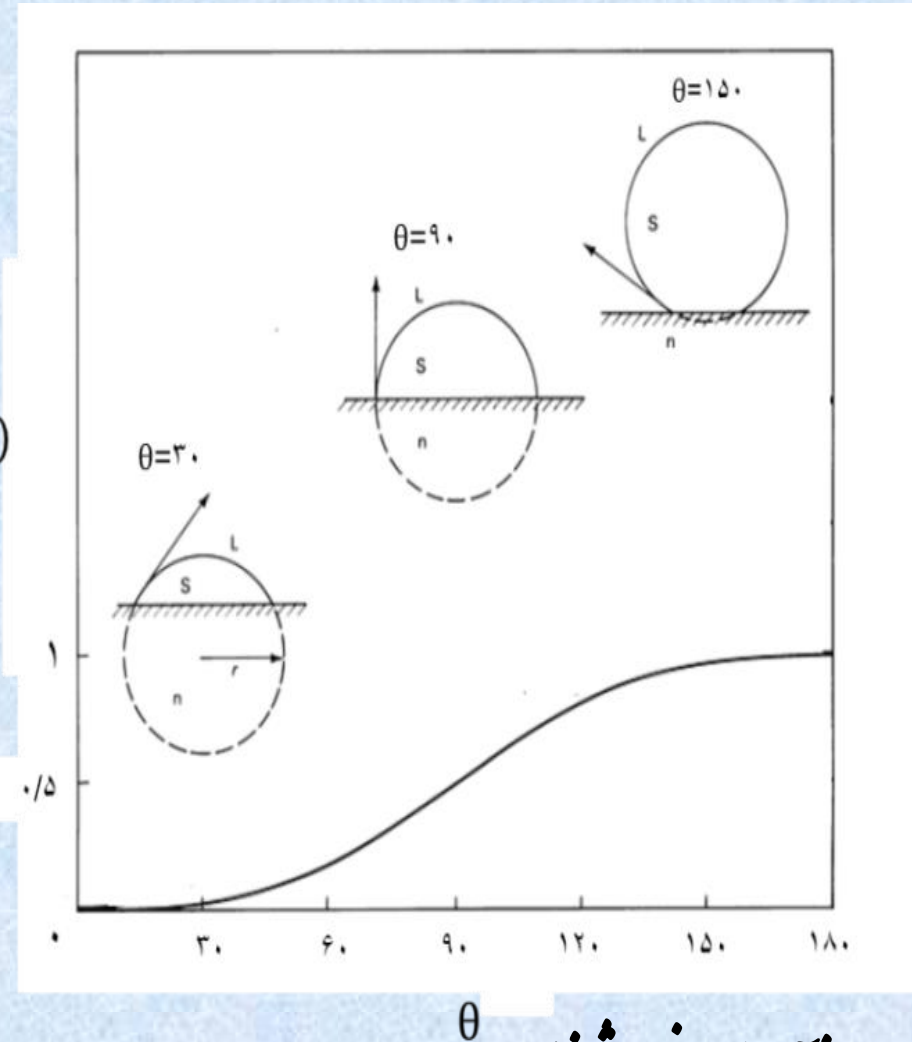
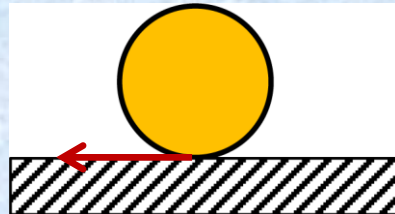


$$\theta = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$$

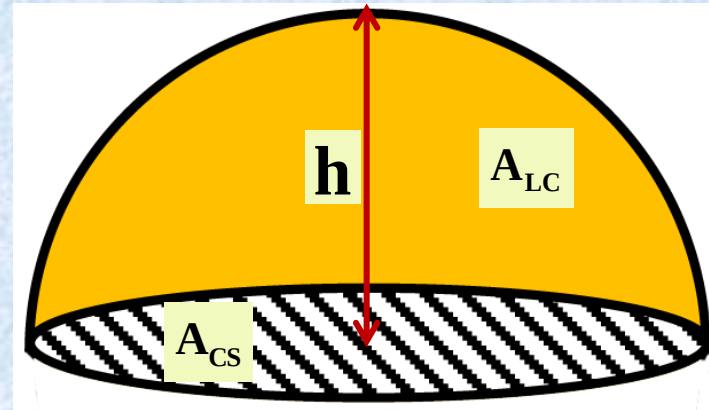
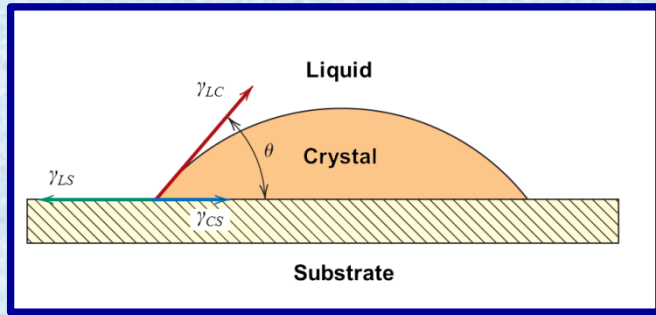


$f(\theta)$

$$\theta = \pi = 180^\circ$$



محاسبه شعاع و انرژی آزاد بحرانی در جوانه زنی ناهمگن



$$\Delta G_t^{\text{Het}} = V \cdot \Delta G_v + A_{LC} \cdot \gamma_{LC} + A_{CS} \cdot \gamma_{CS} - A_{CS} \cdot \gamma_{LS}$$

$$\Delta G_t^{\text{Het}} = V \cdot \Delta G_v + A_{LC} \cdot \gamma_{LC} + A_{CS} \cdot (\gamma_{CS} - \gamma_{LS})$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{CS}}{\gamma_{LC}} \longrightarrow \Delta G_t^{\text{Het}} = V \cdot \Delta G_v + A_{LC} \cdot \gamma_{LC} - A_{CS} \cdot (\gamma_{LC} \cos \theta)$$

$$\Delta G_t^{\text{Het}} = V \cdot \Delta G_v + \gamma_{LC} \cdot (A_{LC} - A_{CS} \cdot \cos \theta)$$

محاسبه شعاع و انرژی آزاد بحرانی در جوانه زنی ناهمگن

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 (3r - h)$$

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot r^3 (\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2)$$

$$h = r - r \cdot \cos \theta = r(1 - \cos \theta)$$

$$A_{LC} = 2\pi r h$$

$$A_{LC} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$A_{CS} = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

$$A_{CS} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

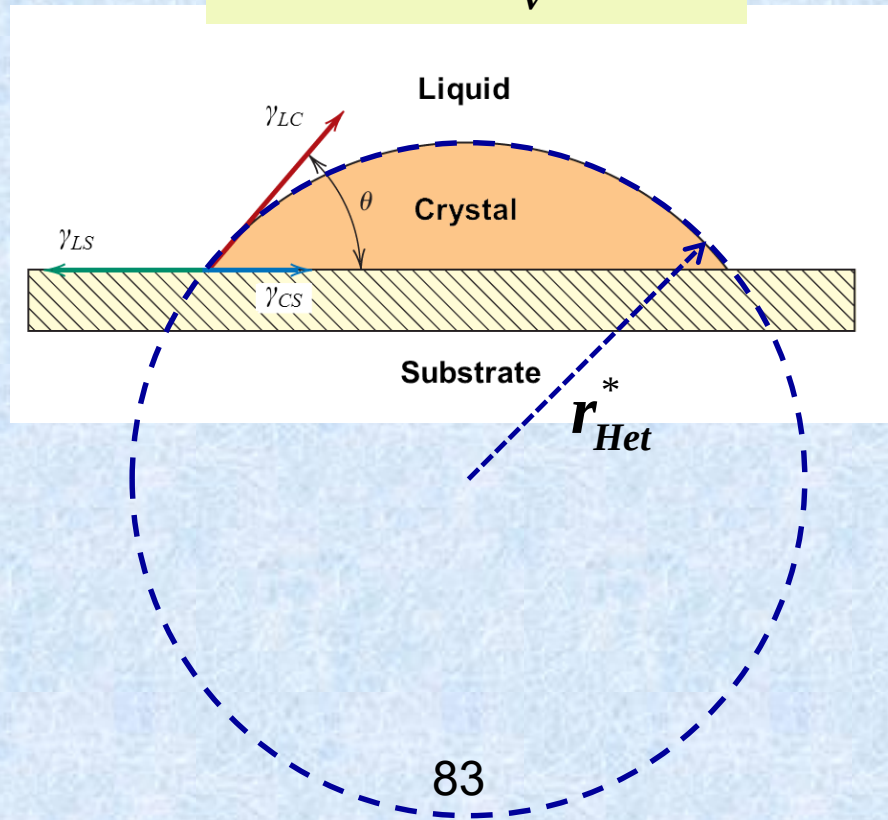
$$\Delta G_t^{\text{Het}} = V \cdot \Delta G_v + \gamma_{LC} \cdot (A_{LC} - A_{CS} \cdot \cos \theta)$$

$$\Delta G_t^{\text{Het}} = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{LC} \right) \cdot \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

محاسبه شعاع و انرژی آزاد بحرانی در جوانه زنی ناهمگن

$$\left. \frac{\partial(\Delta G_t^{\text{Het}})}{\partial r} \right|_{r=r_{\text{Het}}^*} = \frac{\partial(V \cdot \Delta G_v + \gamma_{\text{LC}} \cdot (A_{\text{LC}} - A_{\text{CS}} \cdot \cos \theta))}{\partial r} = 0$$

$$r_{\text{Het}}^* = -\frac{2\gamma_{\text{LC}}}{\Delta G_v} = r_{\text{Hom}}^*$$



محاسبه شعاع و انرژی آزاد بحرانی در جوانه زنی ناهمگن

$$S(\theta) = \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

$$\Delta G_{\text{Het}}^* = \left(\frac{4}{3} \pi \left(-\frac{2\gamma_{\text{LC}}}{\Delta G_{\text{v}}} \right)^3 \cdot \Delta G_{\text{v}} + 4\pi \left(-\frac{2\gamma_{\text{LC}}}{\Delta G_{\text{v}}} \right)^2 \cdot \gamma_{\text{LC}} \right) \cdot S(\theta)$$

$$\Delta G_{\text{Het}}^* = \Delta G_{\text{Hom}}^* \cdot S(\theta)$$

$$\theta = 0 \longrightarrow S(\theta) = S(0^\circ) = \frac{1}{4}(2 - 3 + 1) = 0$$

$$\theta = 90^\circ \longrightarrow S(\theta) = S(90^\circ) = \frac{1}{4}(2 - 0 + 0) = \frac{1}{2}$$

$$0 \leq S(\theta) \leq 1$$

$$\theta = 180^\circ \longrightarrow S(\theta) = S(180^\circ) = \frac{1}{4}(2 + 3 - 1) = 1$$

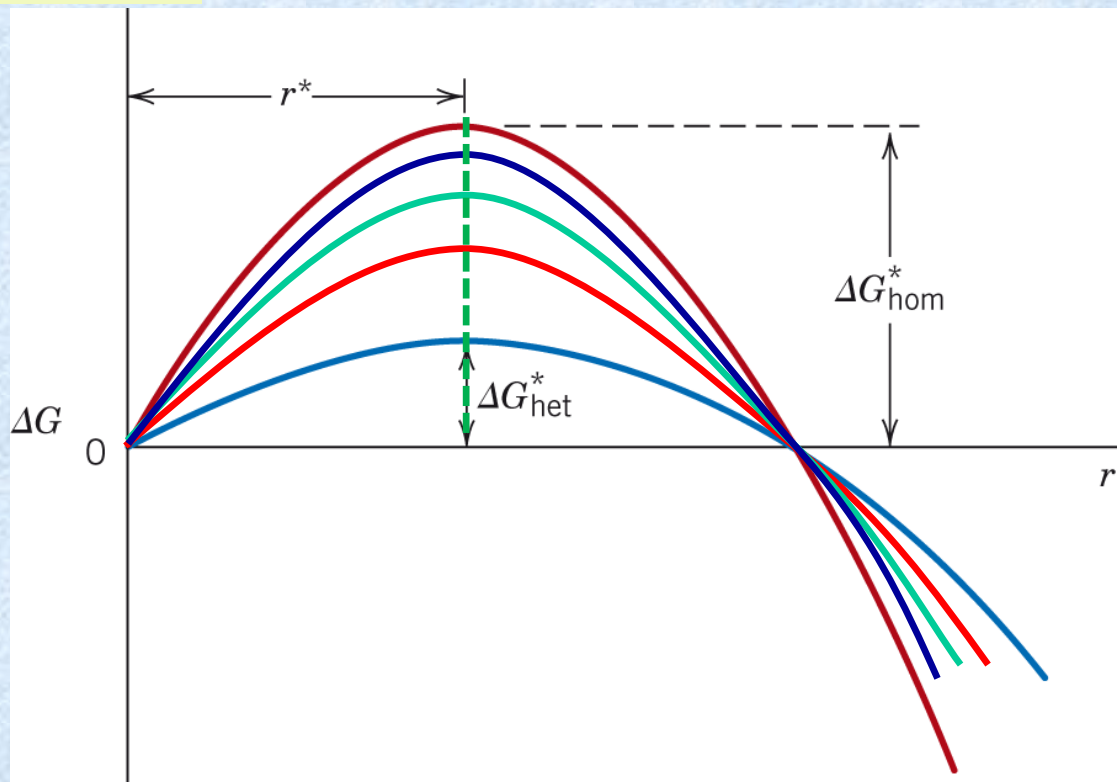
مقایسه شعاع و انرژی آزاد بحرانی در جوانه زنی همگن و ناهمگن

$$\Delta G_{\text{Het}}^* = \Delta G_{\text{Hom}}^* \cdot S(\theta)$$

$$0 \leq S(\theta) \leq 1$$

$$\Delta G_{\text{Het}}^* < \Delta G_{\text{Hom}}^*$$

$$r_{\text{Het}}^* = r_{\text{Hom}}^*$$



سرعت جوانه زنی ناهمگن

$$I = f \cdot n^*$$

سرعت جوانه زنی ناهمگن

I : تعداد جوانه ها در واحد زمان در حجم مورد نظر از مذاب
n* : تعداد جوانه ها با شعاع بحرانی در حجم مورد نظر
f : فاکتور فرکانس

$$n^* = n_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right)$$

n_s : تعداد اتمها در تماس با سطح قالب
ΔG* : انرژی آزاد تشکیل جوانه های بحرانی
K : ثابت بولتزمن
T : دمای مطلق

سرعت جوانه زنی ناهمگن

$$f = \frac{KT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{KT}\right)$$

h : ثابت پلانک

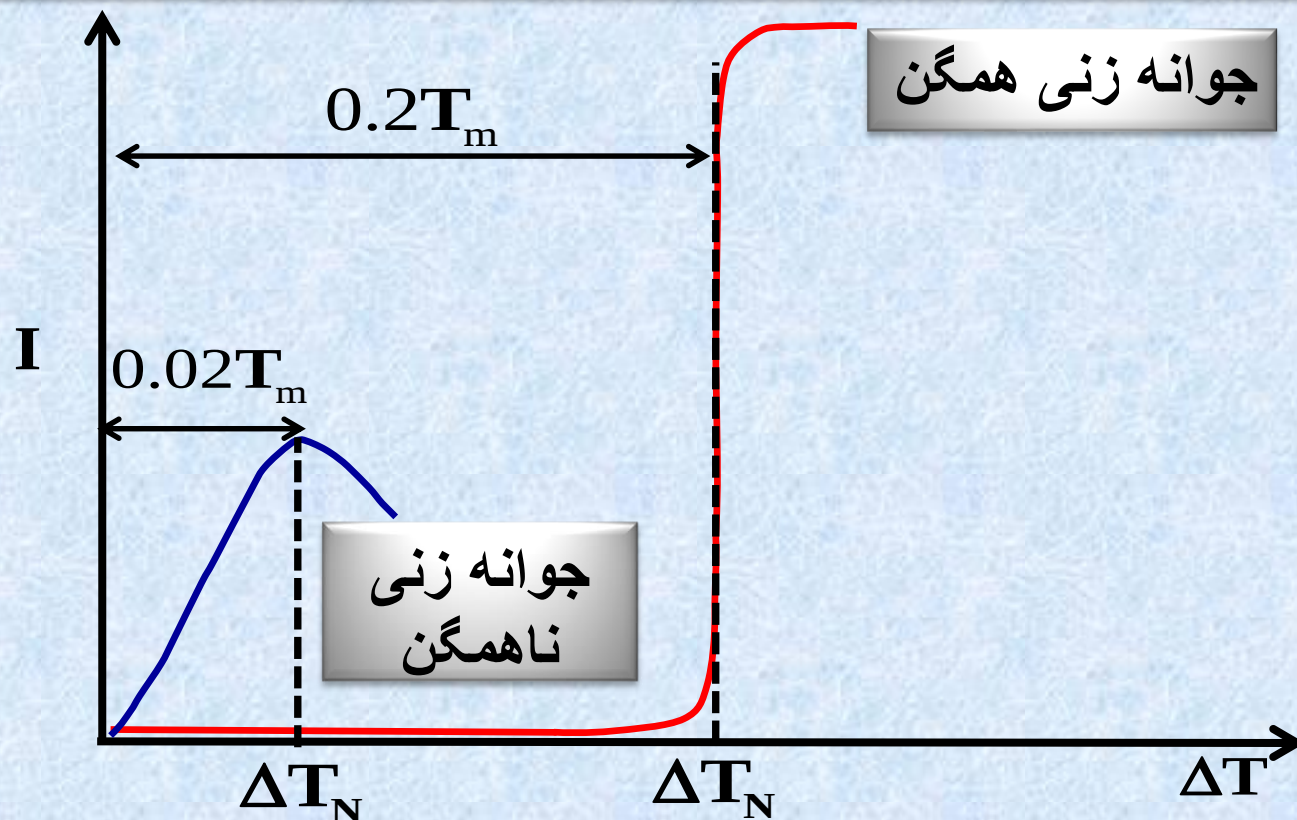
ΔG_A : انرژی آزاد پُرش اتمها از مذاب به جامد و بالعکس

K : ثابت بولتزمن

T : دمای مطلق

$$I = f \cdot n^* = \frac{KT}{h} \cdot n_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{KT}\right)$$

نمودار سرعت جوانه زنی ناهمگن در عمل



سؤال: تفاوت فوق تبرید موثر همگن و ناهمگن

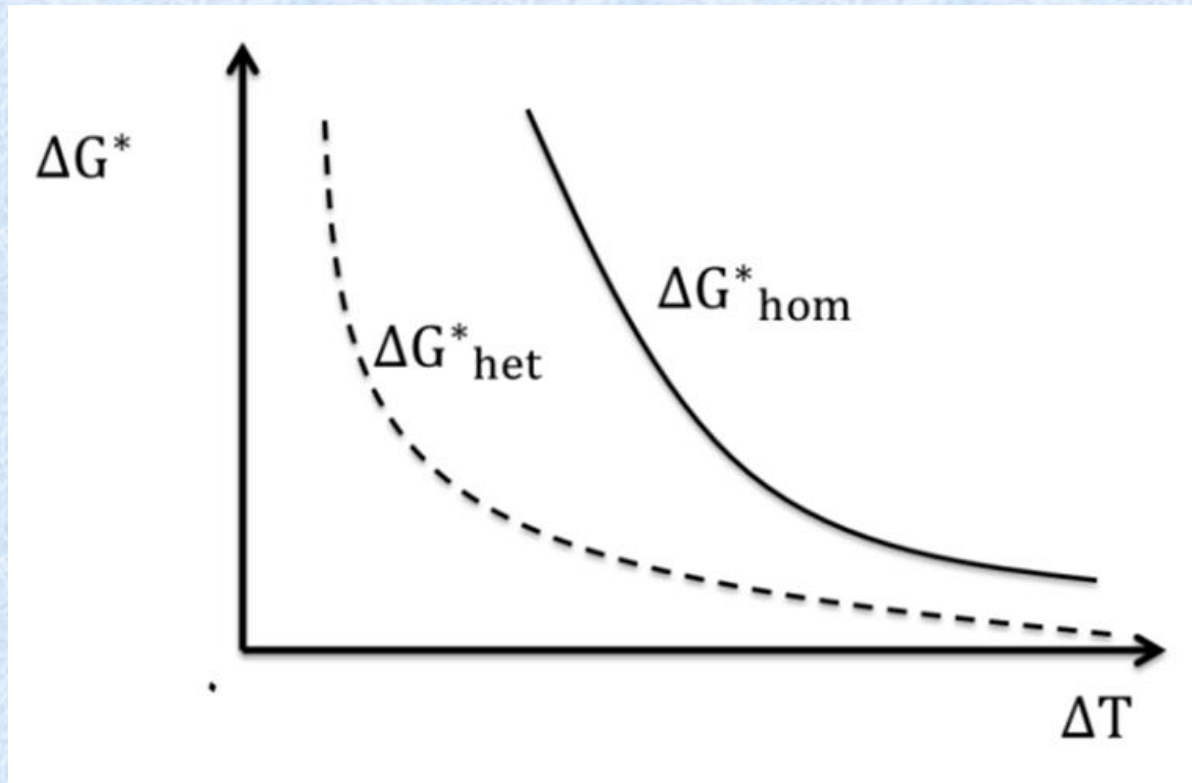
سؤال: چرا در جوانه زنی ناهمگن زمان نهفتگی وجود ندارد؟

سؤال: مقایسه سرعت جوانه زنی همگن و ناهمگن

رابطه و نمودار فوق تبرید با انرژی آزاد بحرانی

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

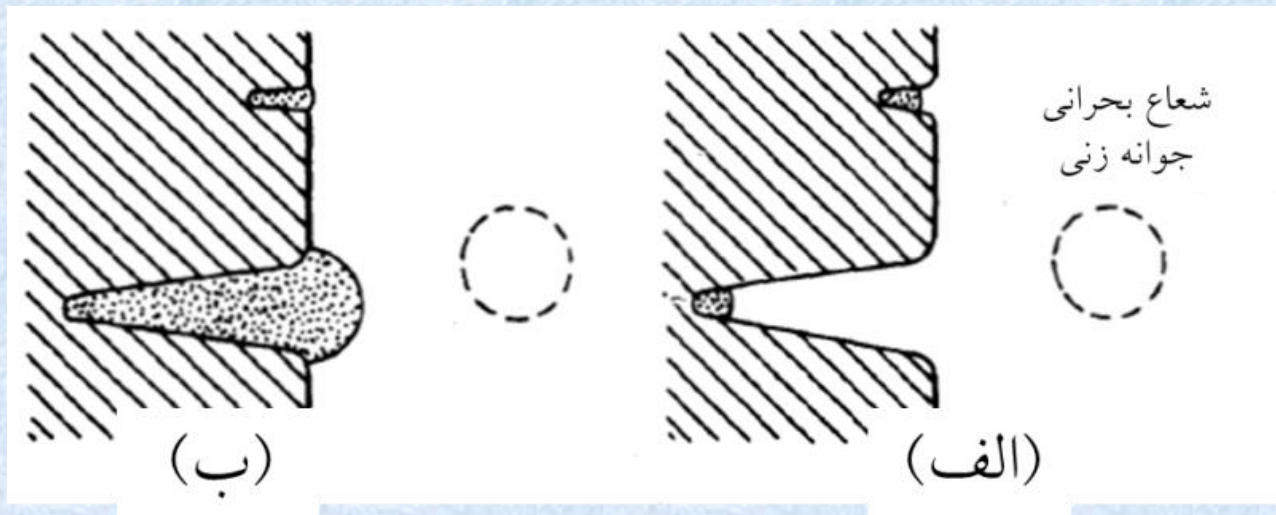
$$\Delta G_{\text{Het}}^* = \Delta G_{\text{Hom}}^* \cdot S(\theta) \quad 0 \leq S(\theta) \leq 1$$



جوانه زنی ناهمگن روی سطح ناصاف

تاکنون فرض بر این بود که سطوح خارجی ای که جوانه زنی ناهمگن روی آن تشکیل می‌شود، از لحاظ میکروسکوپی کاملاً مسطح است. اما در عمل احتمال اینکه سطوح مذکور، دارای ترک‌ها و درزهای میکروسکوپی بسیاری باشد، وجود دارد. برای هر نوع جوانه‌زنی همگن و ناهمگن می‌توان ثابت کرد که:

$$\Delta G^* = \frac{1}{2} v^* \Delta G_V \quad \text{؛ حجم هسته بحرانی (کره یا عرق چین)}$$



برای موثر بودن ترک، می‌بایست دهانه آن به اندازه کافی بزرگ باشد تا جامد بتواند به رشد خود ادامه دهد، بدون آنکه شعاع فصل مشترک S/L از کمتر شود.

جوانه زا

با مقایسه جوانه زنی همگن و ناهمگن مشخص می شود که جوانه زنی ناهمگن، سریع تر و آسان تر از جوانه زنی همگن انجام می شود. به عبارت دیگر، تحت تبرید مورد نیاز برای جوانه زنی ناهمگن بمراتب کمتر از جوانه زنی همگن است،

دیواره های داخلی قالب، مواد اکسیدی شناور و نیز آخال ها، چنین سطوحی را برای اتم های مذاب فراهم می کنند و احتمال وقوع جوانه زنی ناهمگن را افزایش می دهند.

اگر چه حضور آخال ها و ذرات اکسیدی شناور در مذاب می توانند نقاط مناسبی را برای تجمع اتم های مذاب فراهم کنند، اما دو دلیل عمده، باعث می شود تا انجماد متأثر از آخال ها، نامطلوب تلقی گردد:

- میزان سطوح فراهم شده توسط آخال ها و ذرات اکسیدی، به قدری نیست که در کل حجم مذاب، قسمت اعظم جوانه زنی، به صورت ناهمگن انجام شود.
- حضور آخال ها و ذرات ریز اکسیدی، موجب افت شدید خواص مکانیکی و متالورژیکی محصول ریختگی می شود

شرایط جوانه زا

1- قابلیت ترشوندگی مذاب

هر چه ذرات پودری مواد جوانه زا بتوانند توسط مذاب پیرامون خود تر شوند، اتم‌های مذاب به راحتی روی آنها تجمع می‌کنند و جوانه های پایدارتری را تشکیل می‌دهند.

2- عوامل شیمیایی (نفوذ و جذب سطحی)

هر چه میزان جذب سطحی جوانه زا بیشتر باشد، جوانه زا مؤثرتر خواهد بود. به طور کلی، زمانی جذب سطحی جوانه زا در حد مطلوبی خواهد بود که نسبت اندازه شبکه بلوری فاز جامد و جوانه زا کمتر از 20% باشد.

3- قرابت ساختار بلوری

این عامل، به نحوی تعیین کننده میزان کشش سطحی سطوح موجود در مدل جوانه زنی ناهمگن است و نسبت به عوامل شیمیایی مؤثر در ترکنندگی مذاب از اهمیت کمتری برخوردار است

4- حد حلالیت مذاب و هسته جامد

هر چه حد حلالیت مذاب و هسته جامد تشکیل شده به هم نزدیک تر باشد، جوانه زنی ناهمگن، ترغیب می‌شود.

5- ظرفیت گرمایی مواد جوانه زا

شرایط جوانه زا

درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

مدرس: دکتر رسولی

ظرفیت گرمایی جوانه زا

بررسی‌ها نشان می‌دهند که برخی از مواد علی‌رغم دارا بودن سایر شرایط، قابلیت هسته زایی مطلوبی را ندارند. دلیل آن مربوط به ظرفیت گرمایی مواد می‌شود.

هر چه نفوذ گرمایی مواد جوانه زا نسبت به مذاب بیشتر باشد و نفوذ دمایی آن نیز کمتر باشد، جوانه زا با ورود به مذاب، سریعاً به دمای مذاب می‌رسد و در اثر تحت تبرید بعدی، به آهستگی تا دمای مذاب تحت تبرید شده بر می‌گردد.

در نتیجه احتمال اینکه در دمای شروع جوانه زنی ناهمگن، دمای سطح جوانه زا بیشتر از مذاب تحت تبرید شده (و در حالت حدی آن، دارای دمای T_m و یا بالاتر از آن) باشد، وجود دارد و جوانه زنی ناهمگن بر روی آن، با مشکل روبه‌رو خواهد شد

مواد جوانه‌زا به دو دسته «ریزکننده دانه (Grain refiners)» و «به‌سازها (Modifiers)» تقسیم می‌شوند.

دسته اول با فراهم کردن سطوح مناسب برای جوانه زنی ناهمگن، باعث هسته زایی در مذاب می‌شوند، ولی دسته دوم عموماً شامل عناصری هستند که در طی عملیات کیفی مذاب، به آن افزوده شده و شکل فازهای تشکیل دهنده ماده را تغییر می‌دهند.

ویژگی جوانه زایاژهای آلومینیم و فولاد

در آلیاژهای آلومینیوم، از ذرات پودری TiC یا TiB_2 به عنوان جوانه زای استفاده می کنند. این ذرات، انطباق بسیار خوبی با مذاب های آلیاژ آلومینیوم دارند و می توانند به روند جوانه زنی ناهمگن کمک کنند.

این در حالی است که ترکیب پودری TiAl_3 با وجود اینکه انطباق خوبی با مذاب آلیاژهای Al دارد، اما از نظر ترمودینامیکی به ازای غلظت های معمولی Ti (معمولاً از غلظت های $0.05-0.1\%$ تیتانیوم استفاده می کنند)، ناپایدار است و به راحتی در مذاب حل می شوند و در نتیجه نمی تواند به عنوان جوانه زای استفاده شود.

همچنین جکسون (Jackson) مواد بسیاری را به عنوان جوانه زای برای فولاد نام برده است. به عنوان مثال، پودر FeCr به همراه خاکروبه های کف کارگاه ریخته گری و یا سیانامید کلسیم (CaCN_2) موجب اصلاح و بهبود دانه های فولاد و باعث بهبود خواص مکانیکی فولادها می شوند.

نکات مهم در مورد استفاده از جوانه زا

1- زمان میرایی (Fading time)

مواد جوانه زا به دلیل قابلیت ترکنندگی بسیار خوب مذاب، در طی چندین دقیقه می‌توانند در مذاب حل شوند. لذا هر جوانه زایی، زمان میرایی مخصوص به خود را دارد.

2- اندازه ذرات جوانه زا

هر چه اندازه ذرات مواد جوانه زا کوچک‌تر باشد، به راحتی داخل مذاب حل می‌شوند. هر چه مواد جوانه زا، درشت‌دانه‌تر باشد، به دلیل عدم توزیع یکنواخت جوانه‌زاها در داخل مذاب، قطعه ریختگی نهایی، دارای ناهمگنی در اندازه دانه خواهد بود

3- عملیات کیفی مذاب (گاززدایی)

«گاز زدایی» می‌تواند موجب حذف جوانه‌ها شود.

4- مقدار جوانه زا

اگر مقدار جوانه‌زا، کمتر از میزان مورد نیاز باشد، قطعه ریختگی، باعث ناهمگنی در اندازه دانه‌ها می‌شود. اگر از مقدار جوانه‌زا بیش از حد مورد نیاز باشد به دلیل تصادم هسته‌ها، جوانه‌زاها احتمالاً عملکرد ضعیفی خواهند داشت و فقط قسمتی از آنها، هسته تشکیل می‌دهند و بقیه حد ناخالصی را در مذاب افزایش می‌دهند.

نکات مهم
جوانه زا

نکات مهم در مورد استفاده از جوانه زا

1- زمان میرایی (Fading time)

مواد جوانه زا به دلیل قابلیت ترکنندگی بسیار خوب مذاب، در طی چندین دقیقه می‌توانند در مذاب حل شوند. لذا هر جوانه زایی، زمان میرایی مخصوص به خود را دارد.

2- اندازه ذرات جوانه زا

هر چه اندازه ذرات مواد جوانه زا کوچک‌تر باشد، به راحتی داخل مذاب حل می‌شوند. هر چه مواد جوانه زا، درشت‌دانه‌تر باشد، به دلیل عدم توزیع یکنواخت جوانه‌زاها در داخل مذاب، قطعه ریختگی نهایی، دارای ناهمگنی در اندازه دانه خواهد بود

3- عملیات کیفی مذاب (گاززدایی)

«گاز زدایی» می‌تواند موجب حذف جوانه‌ها شود.

4- مقدار جوانه زا

اگر مقدار جوانه‌زا، کمتر از میزان مورد نیاز باشد، قطعه ریختگی، باعث ناهمگنی در اندازه دانه‌ها می‌شود. اگر از مقدار جوانه‌زا بیش از حد مورد نیاز باشد به دلیل تصادم هسته‌ها، جوانه‌زاها احتمالاً عملکرد ضعیفی خواهند داشت و فقط قسمتی از آنها، هسته تشکیل می‌دهند و بقیه حد ناخالصی را در مذاب افزایش می‌دهند.

نکات مهم
جوانه زا

جوانه زنی در آلیاژها

تمامی مباحثی که تاکنون در خصوص جوانه زنی همگن و ناهمگن مطرح گردید، تنها در مورد انجماد فلزات خالص، صادق است

در سیستم‌های آلیاژی، ترکیب شیمیایی، یکی از مهم‌ترین متغیرهای متالورژیکی موثر بر داده های ترمودینامیکی انجماد است، لذا در سیستم‌های آلیاژی، تمامی پارامترها، علاوه بر دما، به ترکیب شیمیایی نیز بستگی دارند

بنابراین در محاسبات مربوط به انجماد آلیاژها

➤ انرژی آزاد فصل مشترک، هر سطحی، به نوع و تعداد پیوندهای شکسته شده اتم‌های سطحی آن، بستگی دارد؛ لذا تغییر در ترکیب شیمیایی سطح، می‌تواند نوع و تعداد پیوندهای شکسته شده در سطح را تحت تأثیر قرار دهد و به تبع آن، انرژی آزاد سطح را نیز تغییر دهد.

➤ انرژی آزاد هر سیستم ترمودینامیکی، به پارامترهای متعددی از جمله دما، فشار، تعداد مول سیستم و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. از این حیث، می‌توان بر اساس تغییرات انرژی آزاد فازهای مختلف ترمودینامیکی، با غلظت، دیاگرام‌های G-X را در دماهای مختلف، برای مواد مهندسی رسم کرد.

نظریه های نوین جوانه زنی

تمام مباحث بر اساس **نظریه کلاسیک جوانه زنی** (Classical nucleation theory) مطرح شده است. این نظریه در توجیه برخی از رفتار مواد ناتوان بوده و گاهی در مبانی این نظریه، ساده سازی های ناشیانه و گاه اشتباه صورت گرفته است.

در این نظریه، شکل یک جوانه در بعد اتمی حاصل تعادل **دو انرژی آزاد حجمی و سطحی** است. در صورتی که **انرژی سطحی یک کمیت ماکروسکوپیک** است. بنابراین استفاده از آن در بعد اتمی اشتباهی بود که در مبانی این نظریه صورت گرفته است.

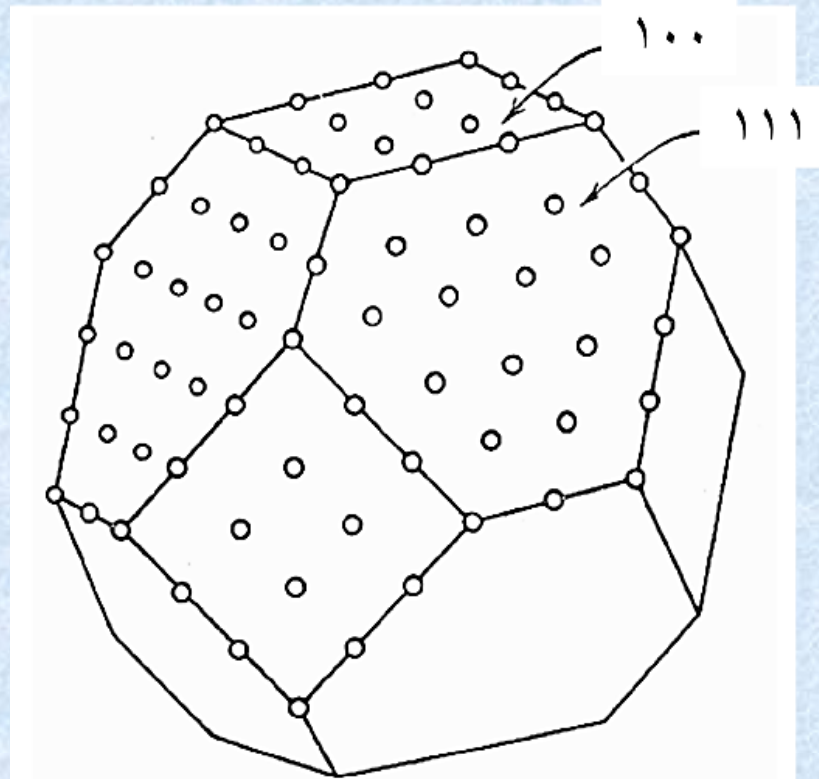
یکی دیگر از ایرادات نظریه کلاسیک جوانه زنی، **کاملاً کروی فرض کردن خوشه ها و جوانه های اولیه** است، لذا نمی توان انیزوتروپی رشد را توجیه کرد. چون رشد، همه جانبه و به صورت پیوسته انجام می پذیرد که در واقعیت چنین نیست.

ایراد دیگر این نظریه این است که در رابطه یانگ فرض شده که مذاب و جامد هیچ اندرکنشی با هم نداشته باشند، اما مطالعات نشان می دهد که تقریباً تمام مواد و عناصر درصدی قابلیت انحلال را در یکدیگر دارند

نظریه های نوین جوانه زنی

چالمرز (Chalmers) (۱۹۵۹)، شکل صحیح تری از یک هسته را ارائه داد.

بر اساس نظریه چالمرز، هسته های اولیه به جای کروی بودن، به صورت مجموعه ای از صفحات کریستالوگرافیکی در نظر گرفته شد و به دلیل تفاوت انرژی در صفحات مختلف یک سیستم کریستالی، رشد دانه ها در تمامی جهات انجام نخواهد گرفت.



نظریه های نوین جوانه زنی

هال (Hale) در سال ۱۹۸۶، **نظریه مقیاس (Scaling theory)** را مطرح کرد.

در نظریه مقیاس ثابت میشود که تنش سطحی یک ذره تابعی از **دمای کاسته (Reduced temperature)**، خواص مذاب در نقطه بحرانی و برخی ثوابت تجربی مواد بستگی دارد.

نظریه دیگری که اتفاقاً طرفداران بسیاری نیز در بین دانشمندان پیدا کرده است، نظریه تابع چگالی (**Density functional theory**) است. نظریه تابع چگالی بر اساس علم مکانیک آماری و در ارتباط تابع توزیع چگالی مطرح شد، بنا نهاده شده است. این نظریه به جای استفاده از خواص ماکروسکوپیک ماده، مانند انرژی سطحی از رفتار اندرکنشی مواد در بعد اتمی بهره جسته است.

رشد و مکانیزمهای فاز جامد

۱- تعریف رشد و مفاهیم انرژی و کشش سطحی

۲- انواع فصل مشترک مذاب و جامد (ساختار اتمی)

۳- فاکتور جاده‌ی و مکانیزمهای رشد

۴- پارامترهای موثر (تعیین کننده) بر ساختار فصل مشترک

۵- ارائه فرمول ها و قوانین سرعت رشد

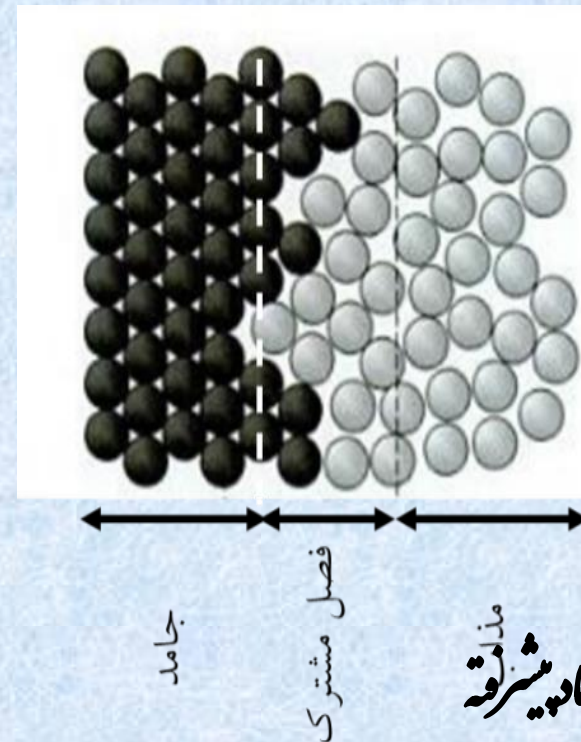
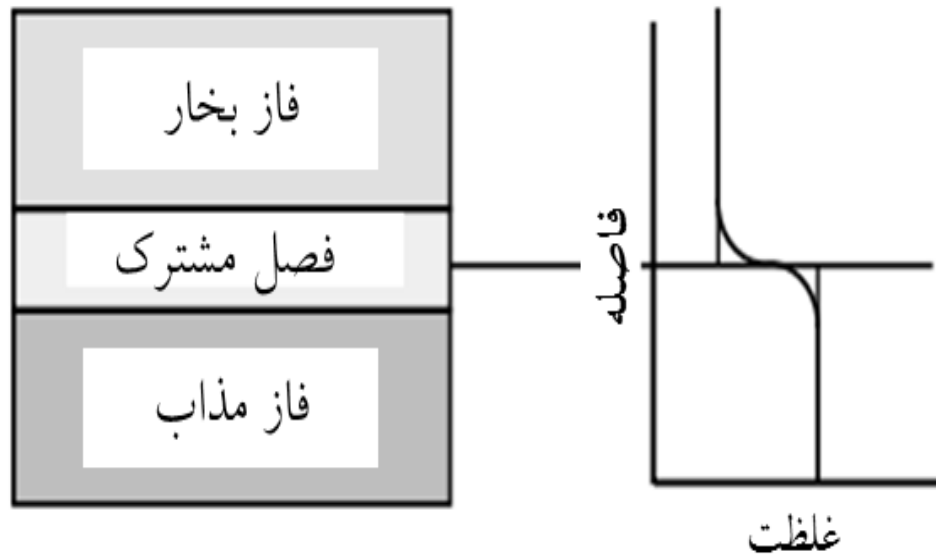
موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

تعریف رشد و مفاهیم انرژی سطحی و کشش سطحی

رشد، به معنی حرکت **فصل مشترک** و دور شدن آن از مراکز جوانه است.

فصل مشترک به صورت حد فاصل دو فاز مجاور تعریف می‌شود که هر کدام به تنهایی دارای ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی و متالورژیکی یکنواختی هستند.

فصل مشترک، منطقه‌ای است که با گذر از آن، تمامی خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم به طور ناگهانی تغییر می‌کند.

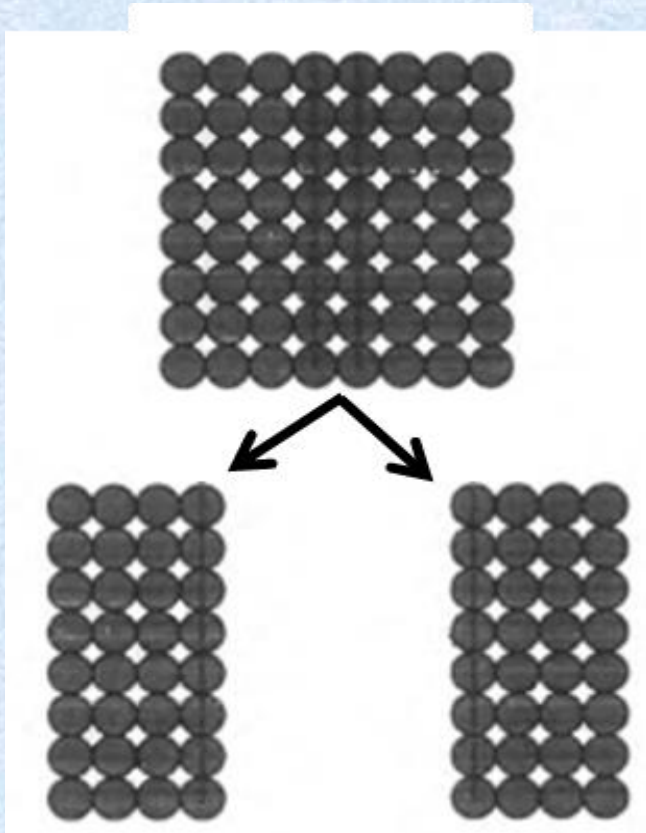


انرژی سطحی

مهم‌ترین پارامتری که تمامی پدیده‌های انجمادی را کنترل می‌کند، سطح است. از طرفی، رفتار سطوح و فصل‌مشترک‌های فازی نیز به طور قابل‌ملاحظه‌ای، با انرژی سطحی تعیین می‌شود؛

به مجموع انرژی پیوندهای شکسته شده اتم‌های موجود در واحد سطح یک ماده، **انرژی سطحی** گفته می‌شود؛ لذا می‌توان انرژی آزاد سطحی یک سطح را توسط «**مدل پیوند شکسته شده (Lost-Bond Model)**» به صورت کمی محاسبه نمود.

طبق مدل، اگر تعداد پیوندهایی که یک اتم حجمی، به واسطه قرارگیری در سطح فاز از دست می‌دهد، در انرژی هر پیوند شکسته شده ضرب شود، انرژی آزاد اضافی سطح مفروض به دست می‌آید. انرژی سطحی نشان داده و واحد آن ژول بر تعداد اتم‌های سطحی است.



مثال برای انرژی سطحی

مثال؛ بر اساس مدل پیوند شکسته شده، انرژی سطحی صفحات بلوری $\{111\}$ ، $\{100\}$ و $\{110\}$ در ساختار FCC را بر حسب شعاع اتمی و انرژی پیوندی تخمین بزنید.

$$\text{تعداد پیوندهای شکسته شده} = \frac{\text{صفحه } CN - \text{شبکه } CN}{2}$$

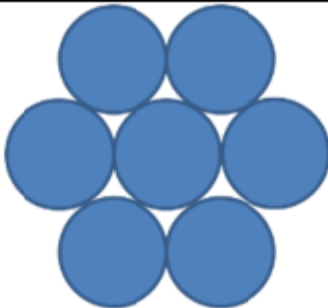
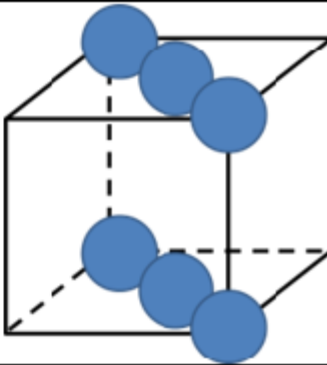
$$\text{انرژی سطحی} = (N_0) \times (\epsilon) \times (\text{تعداد پیوندهای شکسته شده})$$

$$\text{انرژی پیوند اتمی} \times \text{تعداد پیوند شکسته} = \frac{\text{انرژی آزاد سطحی در واحد سطح}}{\text{مساحت صفحه } hkl}$$

$$\gamma_{hkl} \left(\frac{mJ}{m^2} \right) = \frac{(CN_{\text{شبکه}} - CN_{\text{صفحه}}) \times \epsilon}{2 \times S_{hkl}}$$

مثال برای انرژی سطحی

ادامه مثال؛

صفحه {hkl}	{111}	{100}	{110}
ساختار صفحه مورد نظر			
تعداد پیوندهای شکسته شده	$(6-12)/2=3$	$(4-12)/2=4$	$(2-12)/2=5$
S_{hkl}	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2$	a^2	$\sqrt{2} a^2$
انرژی سطحی	$0.43 \frac{\epsilon}{R^2}$	$0.5 \frac{\epsilon}{R^2}$	$0.442 \frac{\epsilon}{R^2}$

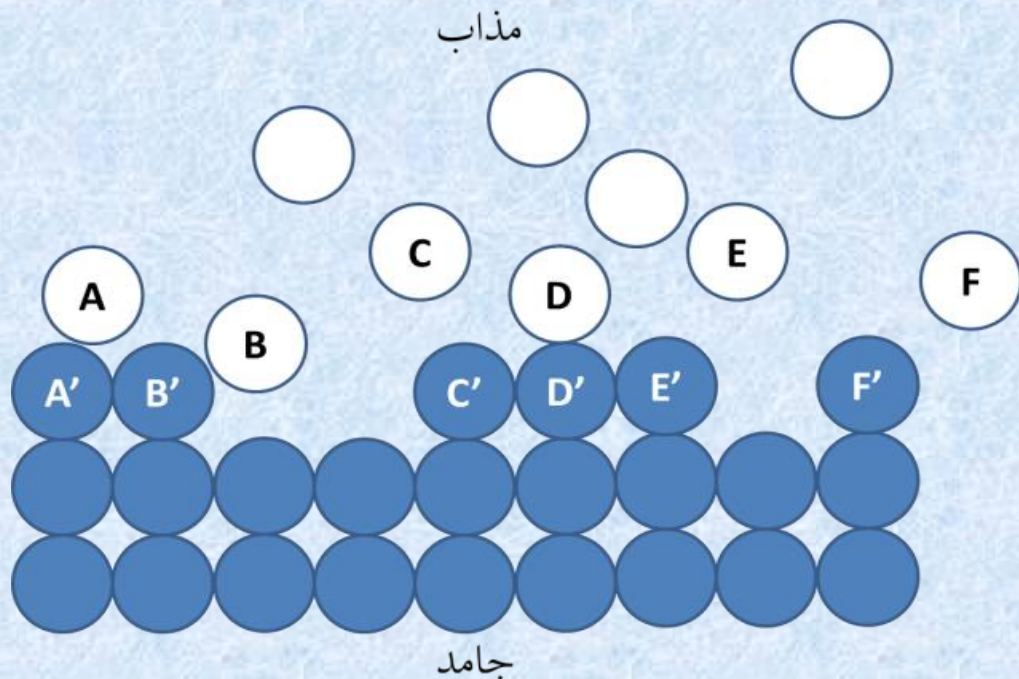
محدودیت‌های مدل پیوند شکسته شده

۱- مذاب‌های فلزی به دلیل نداشتن نظم بلند دامنه بلوری، ساختار مشخص و منحصر به فردی ندارند، عدد همسایگی اتم‌های مذاب، از اتمی به اتم دیگر تغییر کند. لذا تعیین دقیق تعداد پیوندهای شکسته شده (S/L) امکان پذیر نیست.

۲- فازهای گازی حتی نسبت به مذاب‌های فلزی محدودیت‌های بیشتری دارند؛ زیرا علاوه بر اینکه دما، یکی از عوامل موثر بر ساختار اتمی به هم ریخته فازهای گازی محسوب می‌شود، فشار و تراکم حجمی آن‌ها نیز می‌تواند چیدمان و دانسیته اتمی فصل مشترک گاز/فاز کندانس را بشدت تحت تأثیر قرار دهد. لذا نمی‌توان ساختار اتمی مشخصی را برای فصل مشترک‌های گازی تصور کرد.

۳- به دلیل بی‌نظمی اتمی زیاد که در مذاب‌ها و فازهای گازی وجود دارد، اتم‌های واقع در هر کدام از فصل مشترک‌های S/L ، L/V و V/L در فواصل متفاوتی از هم و اتم‌های فاز مقابل قرار می‌گیرند. لذا نمیتوان انرژی پیوندهای اتمی در مدل پیوندهای شکسته را برای مذاب‌ها و فازهای گازی، مقدار ثابتی در نظر گرفت؛ زیرا انرژی پیوندی، به طور قابل ملاحظه‌ای به فاصله بین اتمی بستگی دارد.

انرژی آزاد سطحی



فصل مشترک S/L در مقیاس میکروسکوپی کاملاً صاف نیست و دارای برآمدگی‌ها و فرورفتگی‌های موضعی است. همچنین آرایش اتمی فاز مذاب در مجاورت فصل مشترک، از نقطه‌ای به نقطه دیگر متفاوت است.

«انرژی آزاد سطحی، مقدار انرژی و یا کار برگشت‌پذیری است که برای ایجاد یک واحد مربع از سطح مورد نظر به کار می‌رود».

کشش سطحی

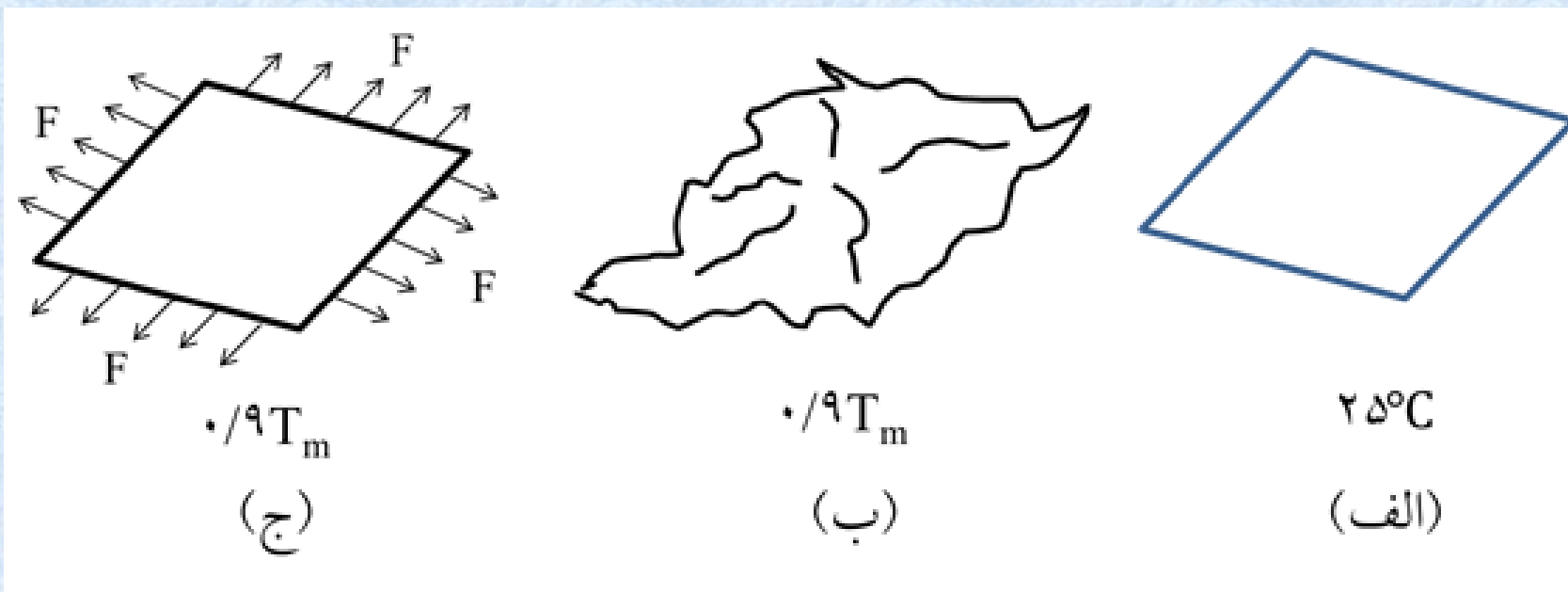
«تمامی سطوح فازی دارای انرژی اضافی موسوم به انرژی آزاد سطحی هستند که به صورت انرژی درونی و آنتروپی در اتم‌های واقع در سطوح مورد نظر ذخیره می‌شوند» همین انرژی سطحی موجب افزایش انرژی آزاد سیستم به میزان $\sum_{i=1}^n A_i \gamma_i$ می‌شود

در نتیجه سیستم برای کاهش انرژی کل خود، دو راه ذیل را پیش رو دارد

۱- سیستم با تغییر شکل سطوح فازی موجود، مساحت سطحی کل را به حداقل مقدار ممکن برساند. و ماده، شکل کره را به خود می‌گیرد. در فاز مذاب، تغییر شکل سرعت انجام میشود. ولی در مواد جامد به دلیل سرعت پایین نفوذ اتم‌های سطحی، تغییر شکل به کندی انجام شده و امکان تبدیل کامل فاز جامد به شکل کره وجود نخواهد داشت. (شکل بهینه فاز جامد، شبه کره خواهد بود.)

۲- سیستم به جای تغییر شکل سطوح فازی (که غالباً با مهاجرت فصل مشترک انجام می‌شود) سطوح موجود را فشرده و متراکم می‌کند و بدین وسیله، مساحت سطح کل خود را کاهش دهد.

کشش سطحی



نیروی F توسط نیروی مرموز دیگری که در جهت عکس جهت اعمال نیروی F به فویل وارد می شود، خنثی شده است. به این نیروی مرموز، نیروی **کشش سطحی** گفته می شود.

رشد و مکانیزمهای فاز جامد

۱- تعریف رشد و مفاهیم انرژی و کشش سطحی

۲- انواع فصل مشترک مذاب و جامد (ساختار اتمی)

موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

انواع فصل مشترک مذاب – جامد

۱- انرژی و کشش سطحی

سیستم با بهینه کردن انرژی سطحی فصل مشترک موجود، انرژی آزاد کل خود را به کمترین مقدار ممکن برساند. معمولاً فصل مشترک در بعد ماکروسکوپی به حالت صفحه‌ای می‌آید و انرژی آزاد سطحی و کشش سطحی خود را به مینیمم مقدار ممکن می‌رساند.

۲- گرادیانهای دمایی و غلظتی

وجود گرادیانهای تند دمایی و غلظتی (در آلیاژها) فصل مشترک فازی تغییر می‌دهند، به طوری که حتی می‌توانند موجب تغییر شکل موضعی فصل مشترک S/L شده و در نتیجه، به ایجاد انواع مختلف ریزساختارهای متالورژیکی (ریزساختارهای دندریتی) می‌شوند.

۳- سینتیک پیوستن اتمهای مذاب به فصل مشترک

سرعت رشد وابسته به اختلاف بین آهنگ پیوستن اتمهای مذاب به سطح فصل مشترک به نفوذ اتمی در مذاب (در صورتیکه سرعت جدا شدن اتمهای استقرار یافته از سطح، به تعداد نزدیک‌ترین اتم‌هایی بستگی دارد).

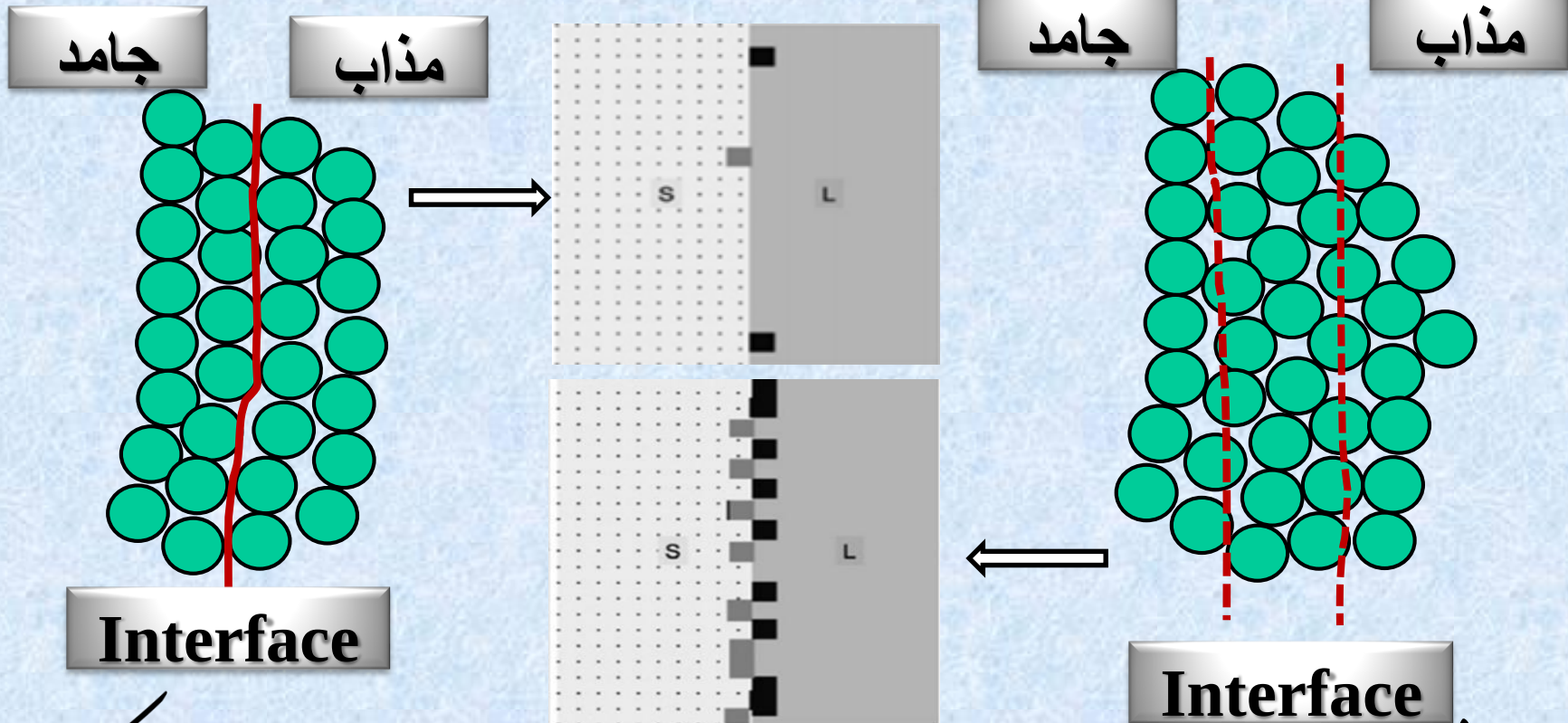
عوامل کنترل
کننده رشد
جوانه

فصل مشترک مذاب / جامد

1- فصل مشترک صاف (Smooth/Faceted Interface)

2- فصل مشترک ناصاف (Rough/Diffused Interface)

انواع فصل
مشترک



ویژگیهای فصل مشترکهای ناصاف

موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

۱- دارای چگالی بالایی از اتمهای سطحی منفرد و جاهای خالی مناسب در سطح فصل مشترک هستند.

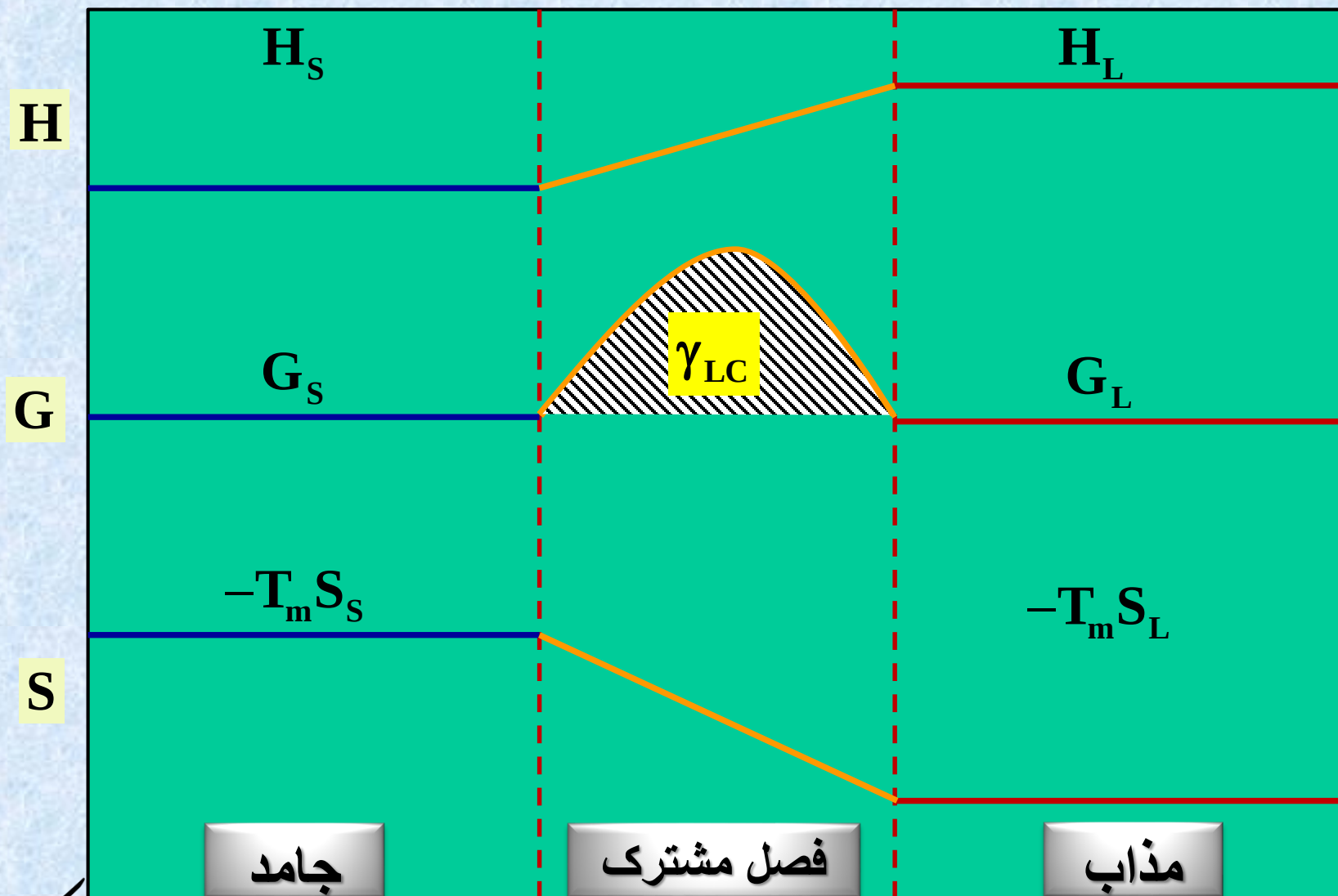
۲- به دلیل تمرکز بالای جاهای خالی و اتمهای سطحی در فصل مشترکهای ناصاف، تشخیص اتمهای سطحی از جاهای خالی موجود، بسیار دشوار است.

۳- ضخامت فصل مشترکهای ناصاف بین ۵ تا ۲۰ لایه اتمی متغیر است.

۴- سرعت پیشروی فصل مشترکهای ناصاف، بسیار بیشتر از فصل مشترکهای صاف است.

۵- انرژی سطحی فصل مشترکهای ناصاف بسیار کمتر از فصل مشترکهای صاف است

علت تشکیل فصل مشترک‌های مختلف (ترمودینامیک)



ترمودینامیک فصل مشترک مذاب / جامد

برای یک بلور با انرژی واحد سطح γ_{LC} و مساحت سطح A

$$G = G_0 + \gamma_{LC} \cdot A$$

در عمل ساختار فصل مشترک برای هر ماده طوری تنظیم می شود که انرژی آزاد گیبس (انرژی بالک + انرژی سطح) حداقل مقدار خود را داشته باشد که آن هم بستگی به تغییرات آنتالپی و آنتروپی با تعداد پیوندهای شکسته شده دارد.

رشد و مکانیزمهای فاز جامد

۱- تعریف رشد و مفاهیم انرژی و کشش سطحی

۲- انواع فصل مشترک مذاب و جامد (ساختار اتمی)

۳- فاکتور جاده‌ی و مکانیزمهای رشد

موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

فاکتور جاده‌ی

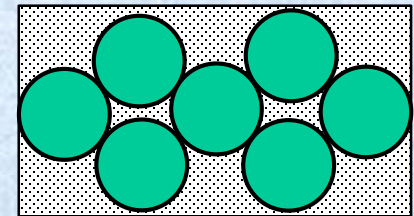
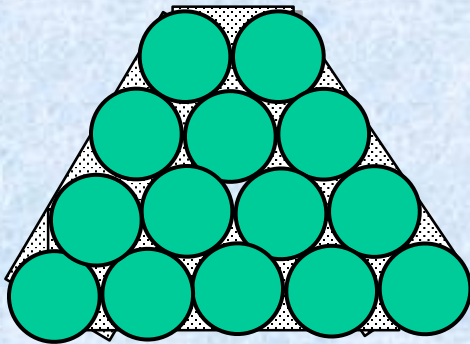
فاکتور جاده‌ی پایین دارند

سطوح کریستالی با دانسیته بالا

صفحات (111) و (110) را در بلور F.C.C را در نظر بگیرید

(111)

(110)



فاکتور جاده‌ی (111)

<

فاکتور جاده‌ی (110)

سرعت رشد در صفحه (111)

<

سرعت رشد در صفحه (110)

انیزوتروپی رشد

(111)

$$R_{\langle 111 \rangle} < R_{\langle 100 \rangle}$$

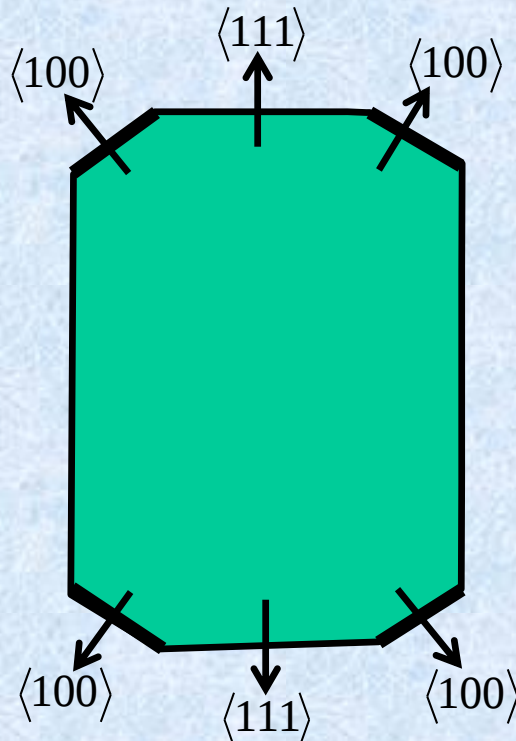
(100)

این اختلاف سرعت رشد به
انیزوتروپی رشد معروف است

بلورها در جهات مختلف سرعتهای
رشد مختلفی دارند

$R_{\langle 111 \rangle}$

$R_{\langle 100 \rangle}$



عوامل ایجاد انیزوتروپی

1- دانسیته صفحات کریستالی

2- فاکتور جاده‌ی

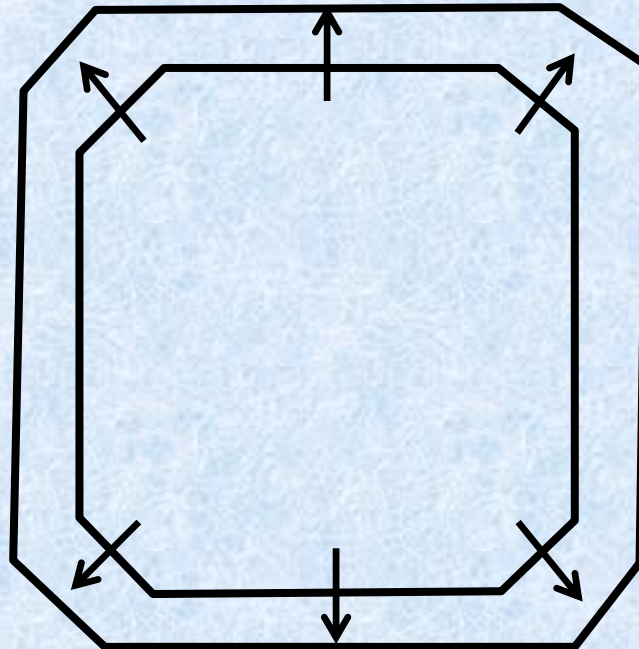
3- انرژی کل فصل مشترک

عوامل ایجاد
انیزوتروپی

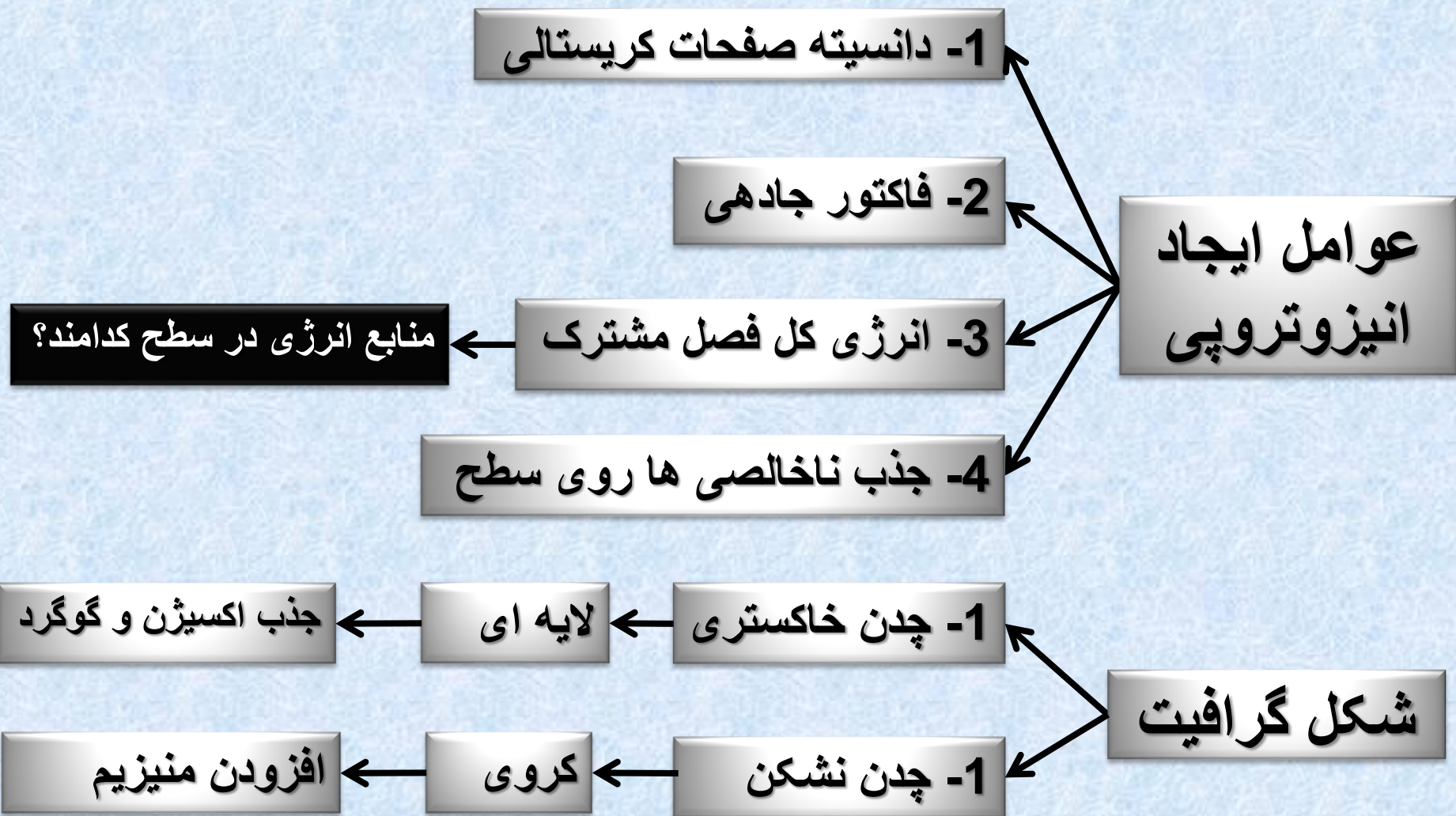
$$\sum A_i \gamma_i =$$

$$\gamma_{111} = \left[\text{Na} \times 12 \times \left(3 \times \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \times N_s$$

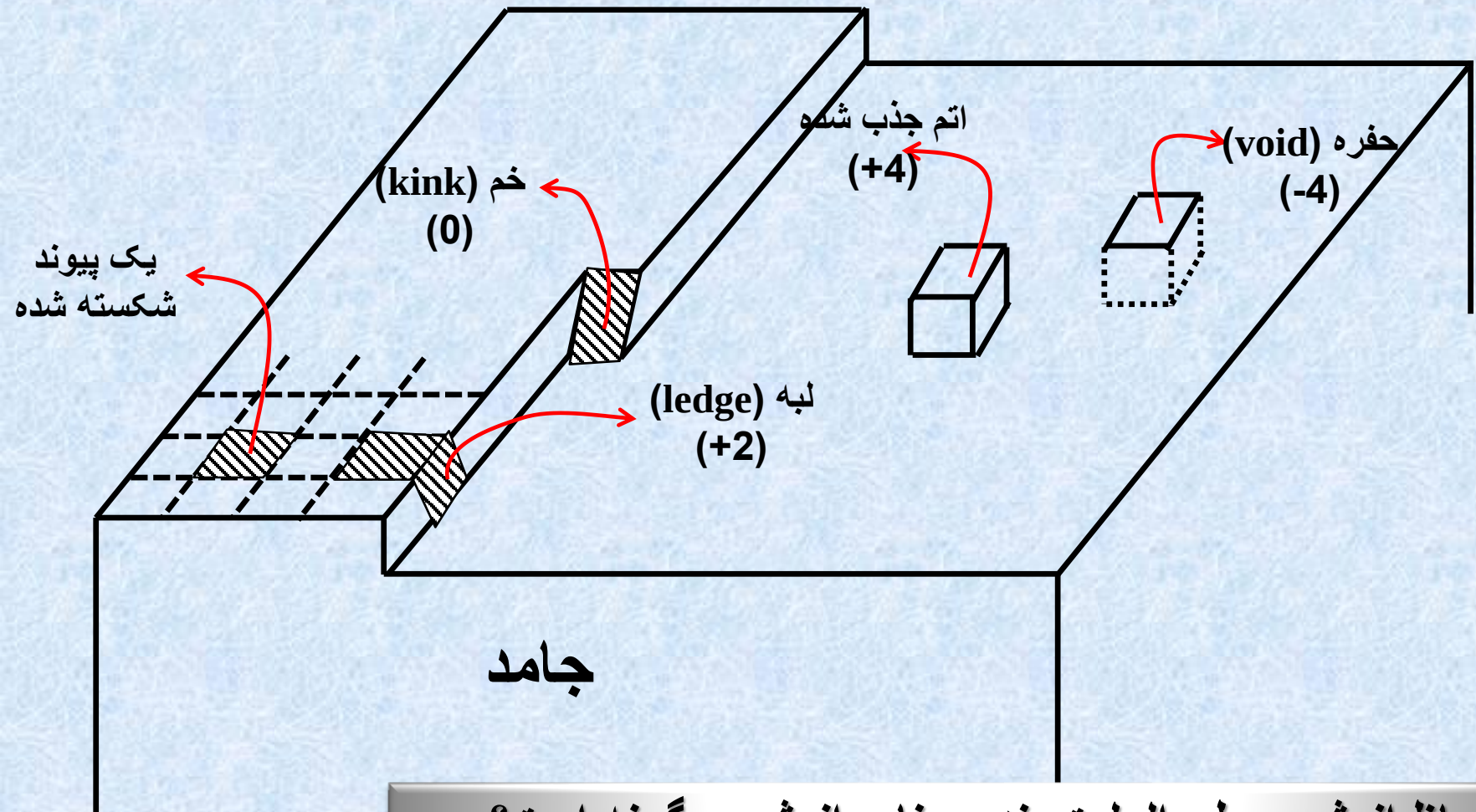
$$\gamma_{100} = \left[\text{Na} \times 12 \times 4 \times \frac{\varepsilon}{2} \right] \times N_s$$



عوامل ایجاد انیزوتروپی



منابع انرژی در سطح جامد



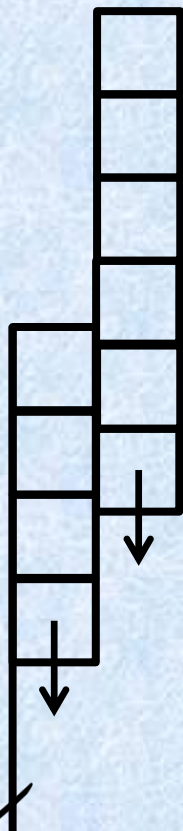
از لحاظ انرژی سطح اولیت بندی منابع انرژی چگونه است؟

جذب سطحی → لبه → خم → حفره

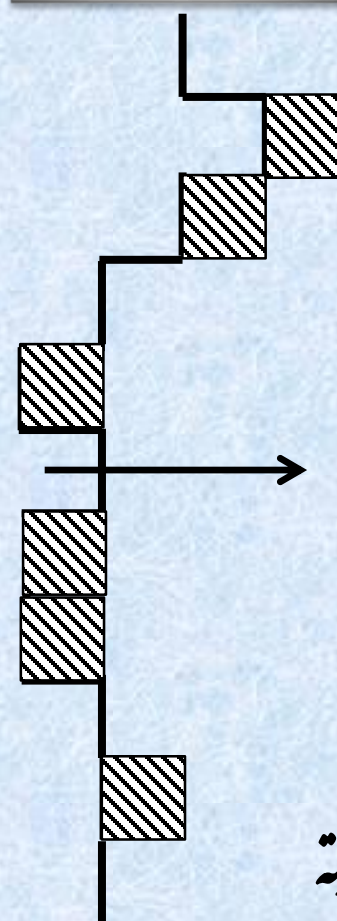
انواع رشد فصل مشترک

انواع رشد فصل مشترک

1- رشد جانبی



2- رشد نرمال



رشد و مکانیزمهای فاز جامد

۱- تعریف رشد و مفاهیم انرژی و کشش سطحی

۲- انواع فصل مشترک مذاب و جامد (ساختار اتمی)

۳- فاکتور جاده‌ی و مکانیزمهای رشد

۴- پارامترهای موثر (تعیین کننده) بر ساختار فصل مشترک

موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

پارامترهای موثر بر ساختار فصل مشترک

آنالیز جکسون (Jackson)

N : تعداد کل مکانهای شبکه ای در فصل مشترک

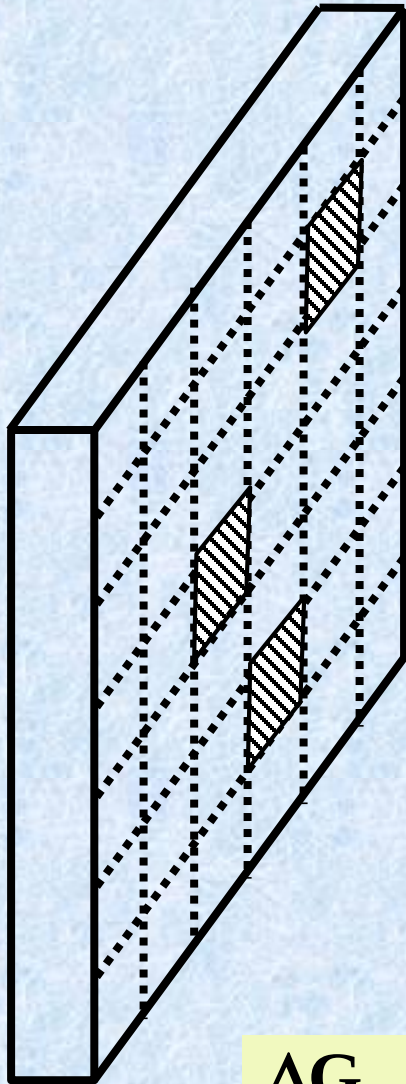
x : کسر مکانهای اشغال شده با اتمها

فصل مشترک صاف

$X \rightarrow 0$ یا $X \rightarrow 1$

فصل مشترک ناصاف

$X \rightarrow 0.5$



$$\frac{\Delta G_s}{NKT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)$$

مدرس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

پارامترهای موثر بر ساختار فصل مشترک

گرمای نهان ذوب اتمی

$$\alpha = \frac{L_m \cdot \xi}{K \cdot T_m}$$

فاکتور کریستالوگرافی

$$\xi \leq 1$$

دمای ذوب

ثابت بولتزمن

انرژی فصل مشترک

$$\frac{\Delta G_s}{NKT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)$$

گرمای نهان ذوب

$$L_m = \frac{\Delta H_m}{N_a}$$

عدد آووگادرو

تعداد کل مکانها

روی فصل مشترک

ثابت بولتزمن

دمای مطلق

کسر مکانهای اشغال شده توسط اتمها

مدرس: دکتر رسولی

پارامترهای موثر بر ساختار فصل مشترک

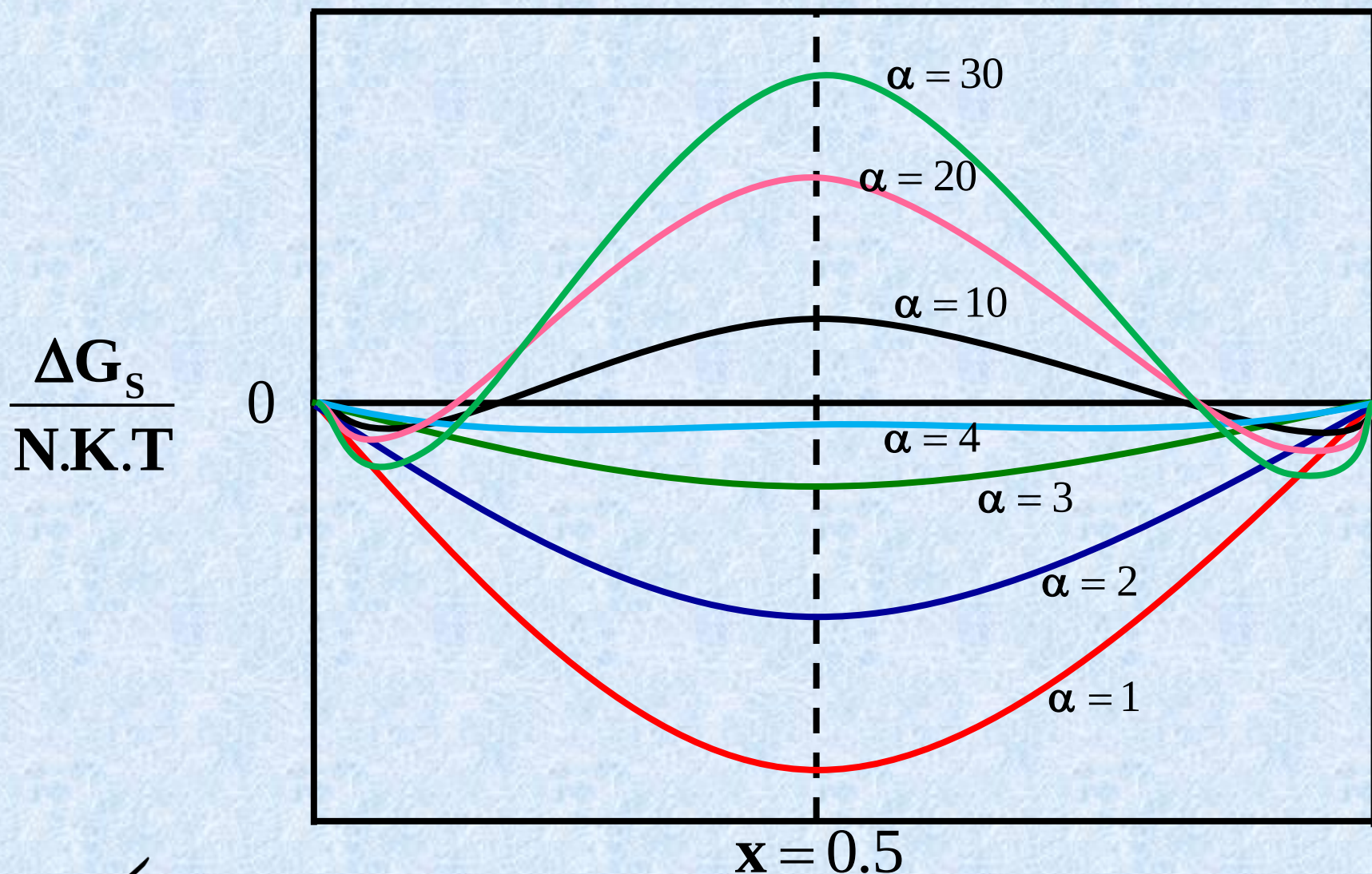
$$\xi = 1 \xrightarrow{\text{red}} \alpha = \frac{\frac{\Delta H_m}{N_a} \cdot 1}{K \cdot T_m} = \frac{\Delta H_m}{N_a \cdot K \cdot T_m}$$

$$\left. \begin{array}{l} R = N_a \cdot K \\ \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha = \frac{\Delta S_m}{R}$$

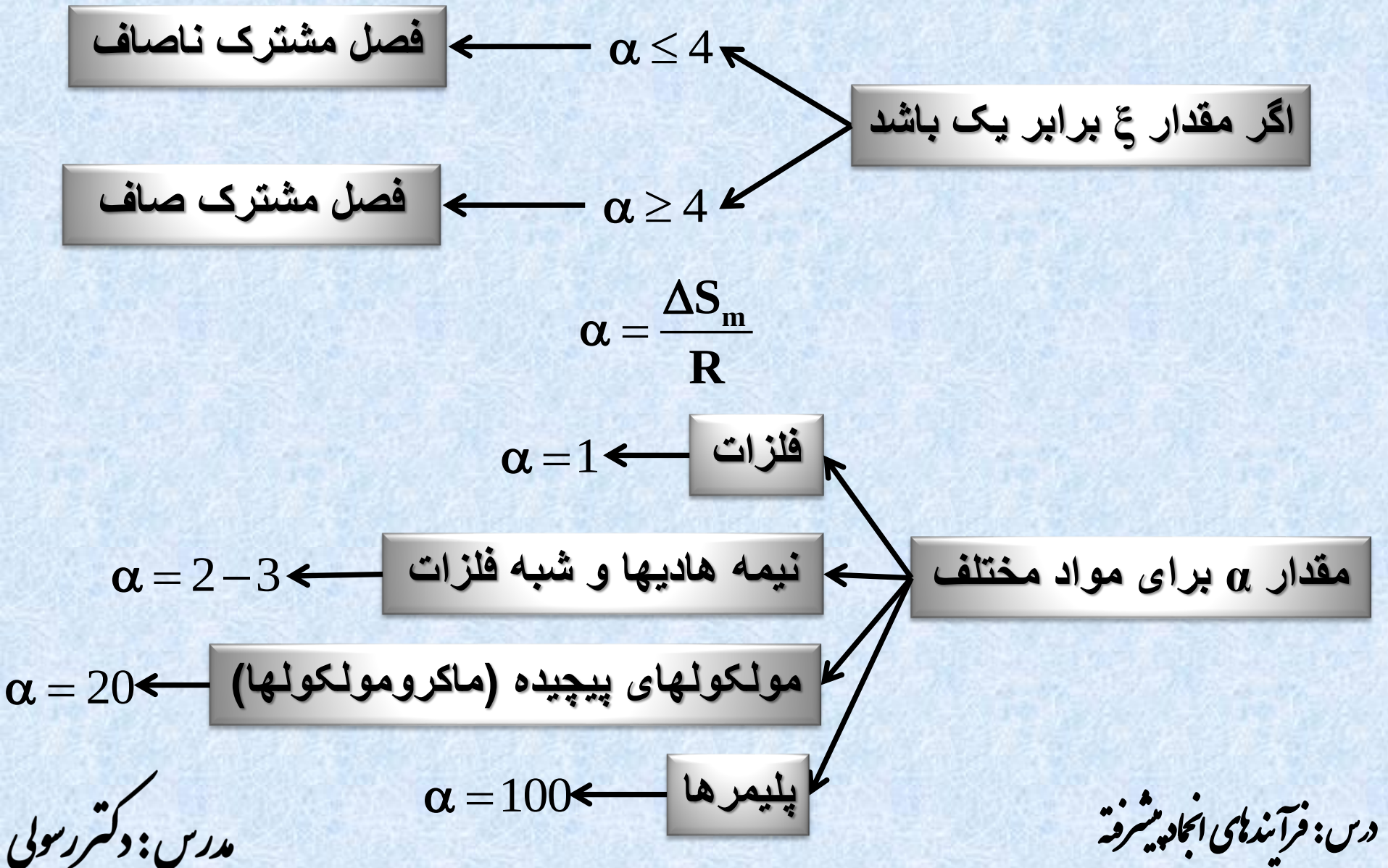
علت ایجاد فصل مشترکهای مختلف در مواد چیست؟

$$\frac{\Delta G_s}{NKT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)$$

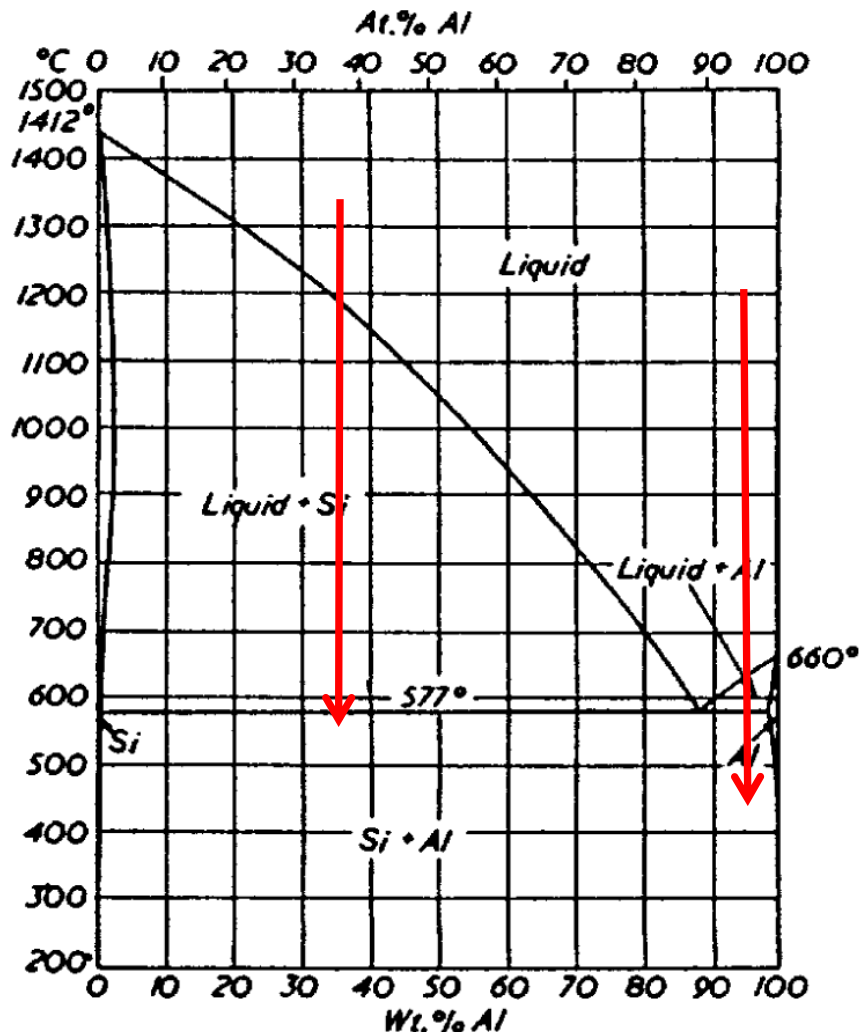
علت تشکیل فصل مشترکهای مختلف در مواد



نتایج حاصل از بررسی



آلیاژ آلومینیم – سیلیسیوم



آلیاژ هایپر

جوانه های آلومینیم
ایجاد می شود

$$\alpha \approx 1$$

فصل مشترک ناصاف ایجاد شود

آلیاژ هیپو

جوانه های سیلیسیم
ایجاد می شود

$$\alpha > 4$$

فصل مشترک صاف ایجاد شود

» صافی یا ناصافی ماکروسکوپی بر عکس ماهیت میکروسکوپی فصل مشترک می باشد

رشد فاز جامد

1- انواع فصل مشترک مذاب و جامد (ساختار اتمی)

2- فاکتور جاده‌ی و مکانیزم‌های رشد

3- پارامترهای موثر (تعیین کننده) بر ساختار فصل مشترک

4- ارائه فرمول‌ها و قوانین سرعت رشد

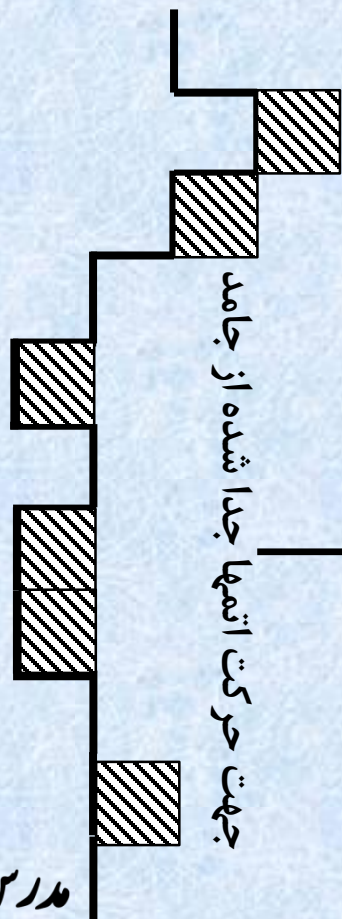
موارد مهم
در
رشد فاز
جامد

ارائه فرمولها و قوانین سرعت رشد

1- مکانیزم رشد نرمال (مخصوص فصل مشترکهای ناصاف)

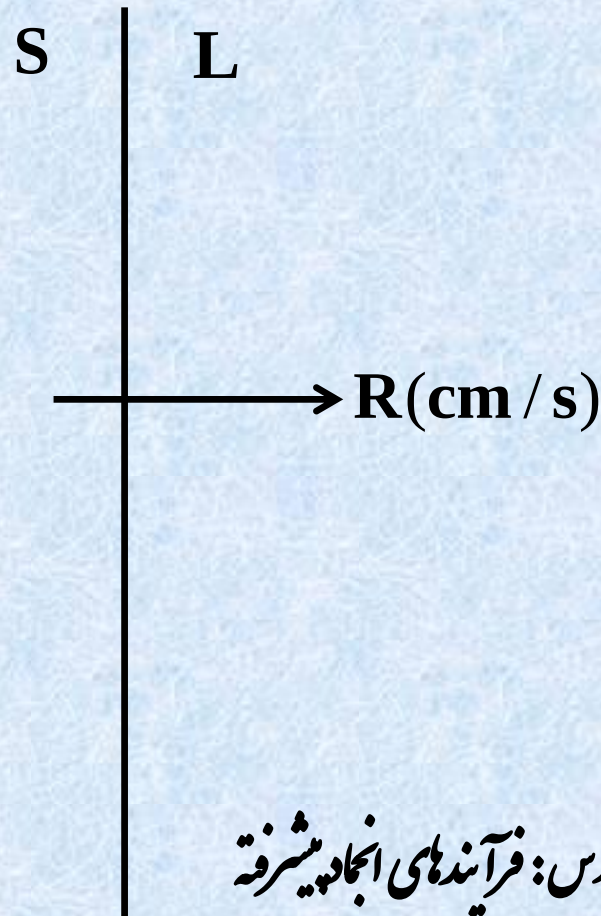
2- مکانیزم رشد جانبی (مخصوص فصل مشترکهای صاف)

انواع
مکانیزم رشد



موج از هم جدا شده از جامد

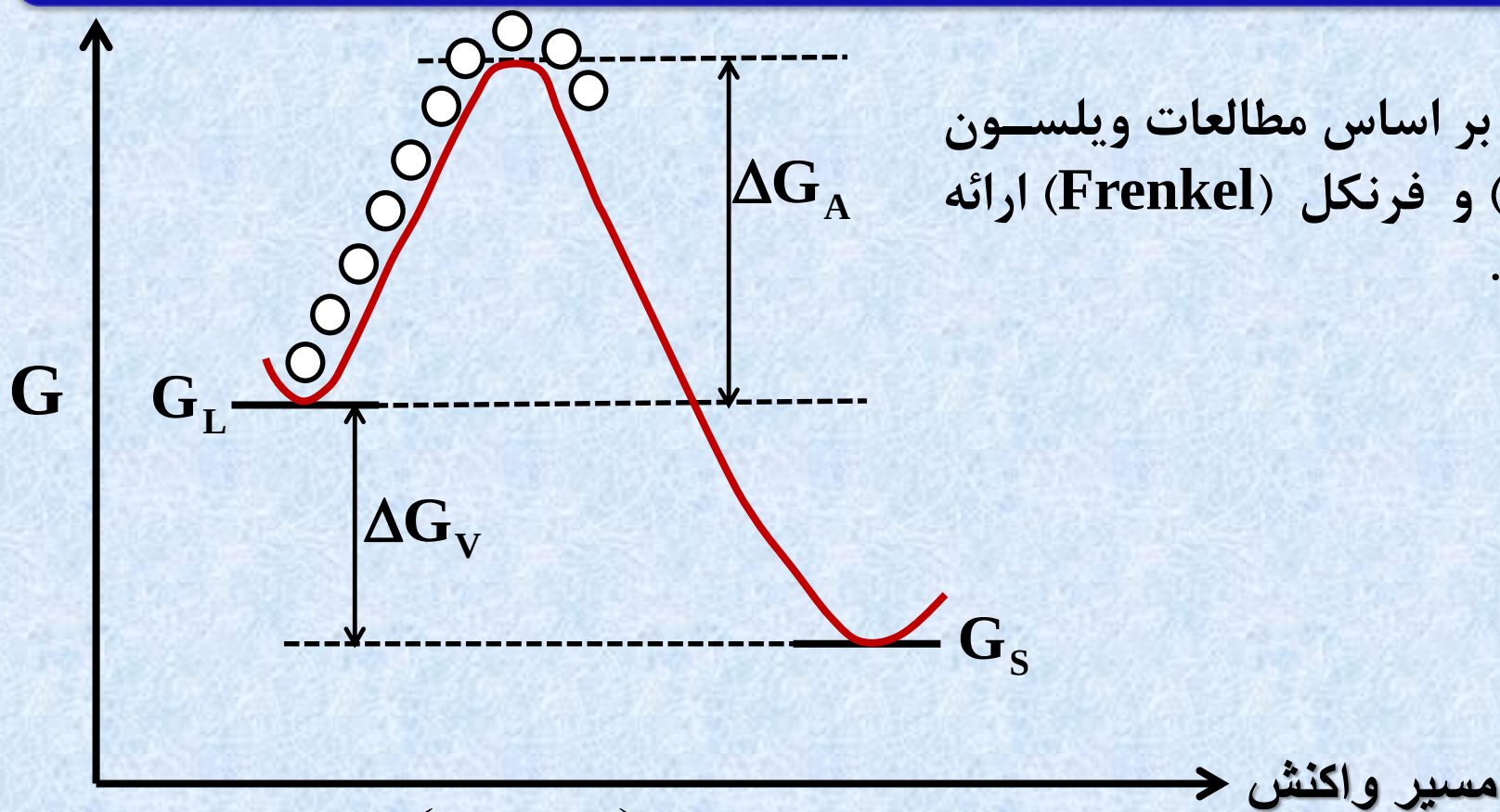
جهت حرکت اتمها از مذاب به طرف فصل مشترک



درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

مدرس: دکتر رسولی

مکانیزم رشد نرمال



$$f_{L \rightarrow S} = f_o^L \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)$$

$$f_{S \rightarrow L} = f_o^S \exp\left(-\frac{\Delta G_V + \Delta G_A}{RT}\right)$$

$f_{L \rightarrow S}$: نرخ انتقال اتمها از L به S

$f_{S \rightarrow L}$: نرخ انتقال اتمها از S به L

درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

مدرس: دکتر رسولی

معادلات سرعت مکانیزم رشد نرمال

$$f_{\text{net}} = f_{\text{LS}} - f_{\text{SL}}$$

$$f_{\circ}^{\text{L}} = f_{\circ}^{\text{S}} = f_{\circ}$$

$$f_{\text{net}} = f_{\circ} \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{A}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{V}} + \Delta G_{\text{A}}}{RT}\right) \right]$$

$$f_{\text{net}} = f_{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{A}}}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{V}}}{RT}\right) \right]$$

$$\left. \begin{aligned} D_{\text{L}} &= D_{\circ} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \\ D_{\text{L}} &= \lambda^2 \cdot f_{\circ}^{\text{L}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{A}}}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{D_{\text{L}}}{\lambda^2} = f_{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{A}}}{RT}\right)$$

$f_{\circ}^{\text{L}}$: فرکانس پرش اتمی

$\lambda(\text{cm})$: فاصله متوسط خطی شده به ازای هر پرش اتمی

درس: فرآیندهای انجام پذیرفته

مدرس: دکتر رسولی

معادلات سرعت مکانیزم رشد نرمال

$$\text{بسط تیلور : } e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$x \ll 1 \Rightarrow e^{-x} = 1 - x \Rightarrow x = 1 - e^{-x} \quad (\text{I})$$

$$T \approx T_m \Rightarrow \Delta G_v \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\Delta G_v}{RT_m} \leq 1 \quad (\text{II})$$

$$(\text{I}), (\text{II}) \Rightarrow 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) \approx \frac{\Delta G_v}{RT}$$

$$f_{\text{net}} = \frac{D_L}{\lambda^2} \cdot \frac{\Delta G_v}{RT}$$

معادلات سرعت مکانیزم رشد نرمال

با فرض اینکه هر پرش به اندازه a (پارامتر شبکه) پیشروی صورت بگیرد

$$R \propto a.f_{\text{net}}$$

$$R = \beta.a.f_{\text{net}}$$

$$\left. \begin{array}{l} R = \frac{\beta.a.D_L}{\lambda^2} \cdot \frac{\Delta G_v}{RT} \\ \Delta G_v = \frac{\Delta H_m \cdot \Delta T}{T_m} \\ \lambda = a \end{array} \right\} \Rightarrow R = \frac{\beta.D_L \Delta H_m}{a.R.T.T_m} \cdot \Delta T$$

سوال : آیا ΔT در معادله فوق همان فوق تبرید موثر (ΔT_N) است؟ یا خیر؟

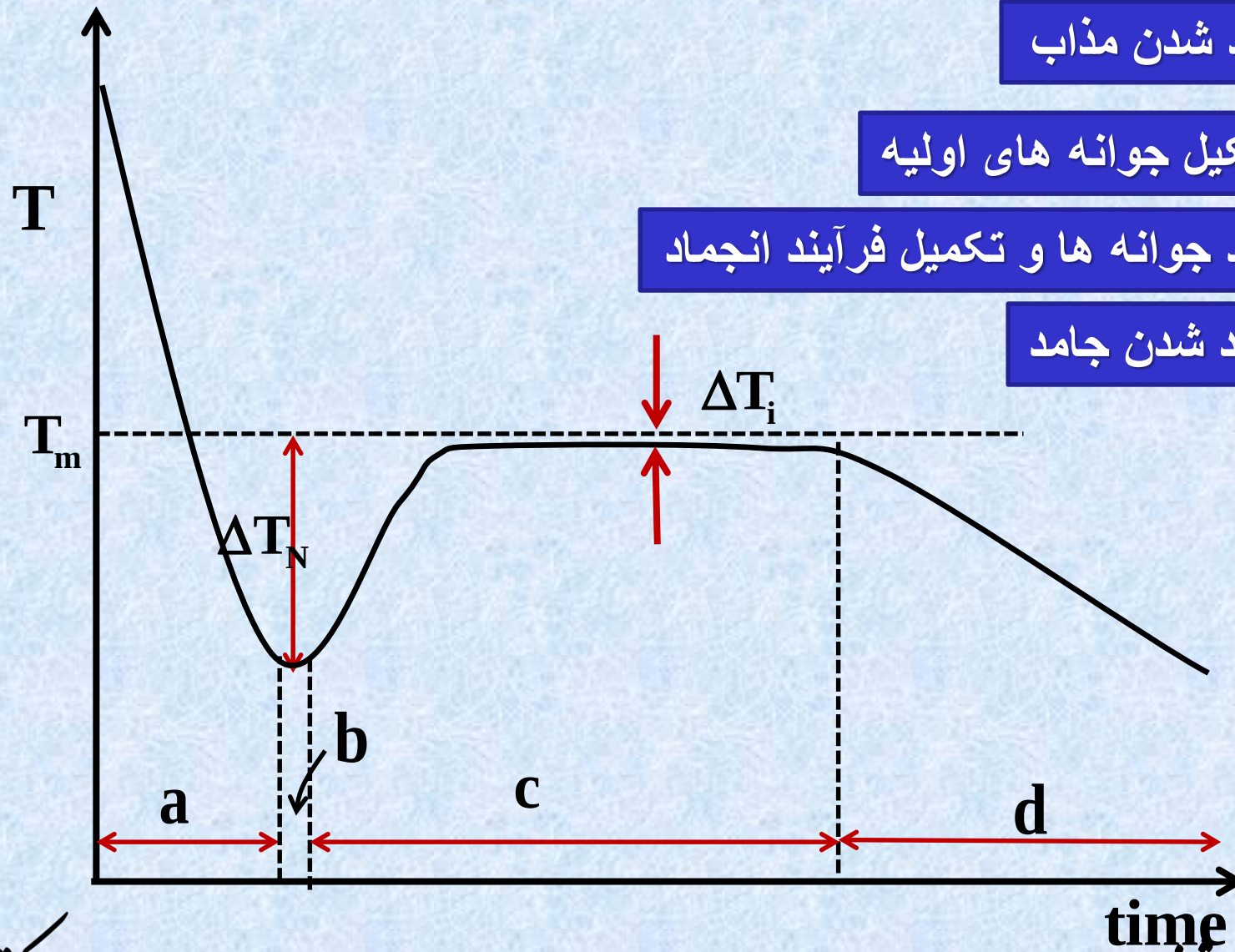
بررسی $T\Delta$ در معادله سرعت رشد

a : سرد شدن مذاب

b : تشکیل جوانه های اولیه

c : رشد جوانه ها و تکمیل فرآیند انجماد

d : سرد شدن جامد



فوق تبرید فصل مشترک (ΔT_i)

$$R = \frac{\beta \cdot D_L \Delta H_m}{a \cdot R \cdot T \cdot T_m} \cdot \Delta T_i \quad \left. \begin{array}{l} \\ T \approx T_m \end{array} \right\} \Rightarrow R = \frac{\beta \cdot D_L \Delta H_m}{a \cdot R \cdot (T_m)^2} \cdot \Delta T_i$$

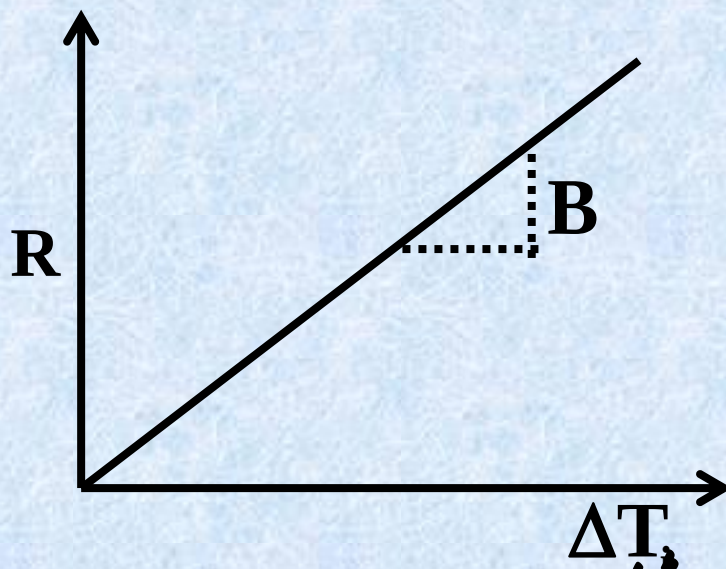
$$\Delta T_i = T_m - T_i$$

$$\frac{\beta \cdot D_L \Delta H_m}{a \cdot R \cdot (T_m)^2} = B$$

اگر فرض شود که:

$$R = B \cdot \Delta T_i$$

$$\Delta T_i \uparrow \Rightarrow R \uparrow$$



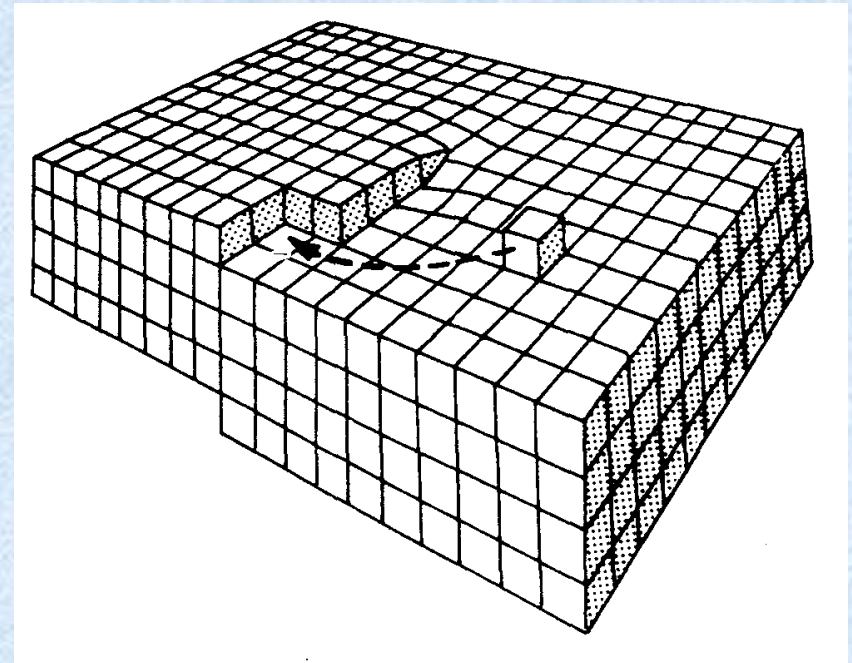
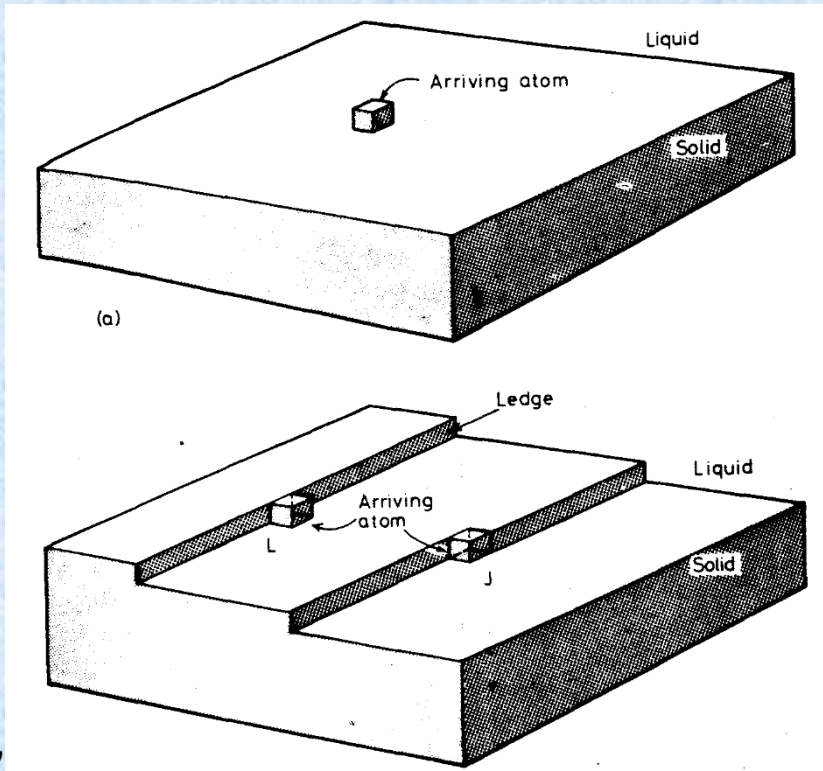
مکانیزمهای رشد جانبی (مخصوص فصل مشترک صاف)

این نظریه اولین بار توسط هلمن (Hollomon) و ترنبال (Trunball) ارائه شد.

1- جوانه زنی مکرر سطحی

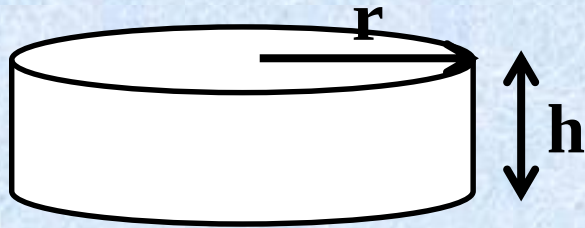
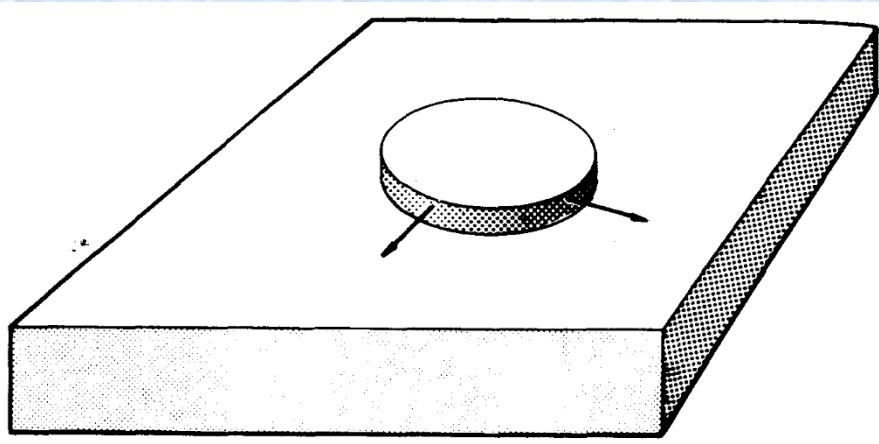
عوامل ایجاد
رشد جانبی

2- جوانه زنی مارپیچی (بر روی نابجایی های پیچی)



درس: فرآیندهای انجماد مشرفه

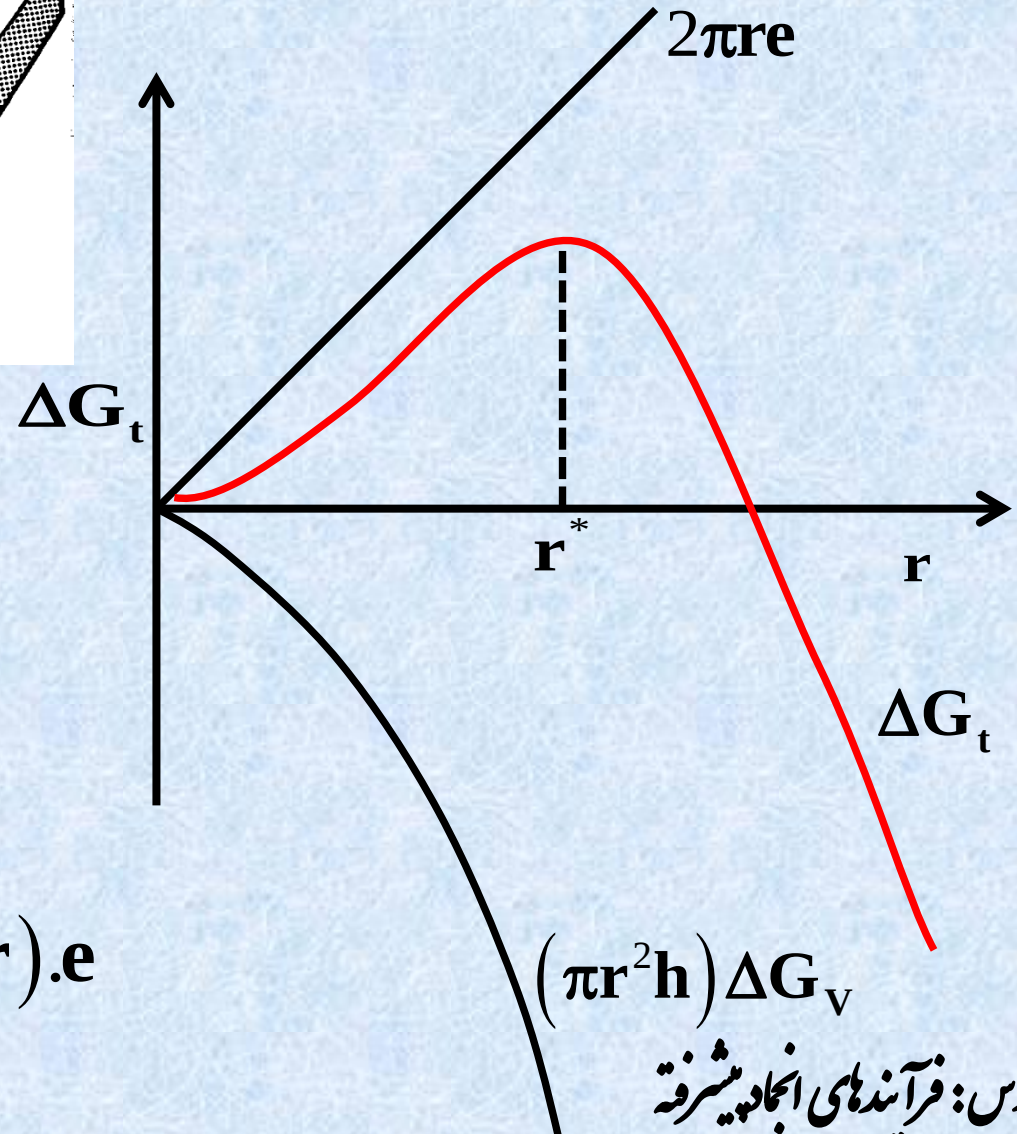
جوانه زنی مکرر سطحی



$$\Delta G_t = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma_{LC}$$

$$\Delta G_t = V \cdot \Delta G_v + l \cdot e$$

$$\Delta G_t = (\pi r^2 h) \cdot \Delta G_v + (2\pi r) \cdot e$$



جوانه زنی مکرر سطحی

$$\left. \frac{\partial(\Delta G_t)}{\partial r} \right|_{r=r^*} = (2\pi r h) \cdot \Delta G_v + (2\pi) \cdot e = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{e}{h \cdot \Delta G_v}$$

$$\Delta G|_{r=r^*} = \Delta G^* = \pi \left(-\frac{e}{h \cdot \Delta G_v} \right)^2 h \cdot \Delta G_v + 2\pi \left(-\frac{e}{h \cdot \Delta G_v} \right) e$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^* = -\frac{\pi e^2}{h \cdot \Delta G_v} \\ \Delta G_v = \frac{\Delta H_m \Delta T_i}{T_m} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G^* = \left(-\frac{\pi e^2 T_m}{h \cdot \Delta H_m} \right) \cdot \frac{1}{\Delta T_i}$$

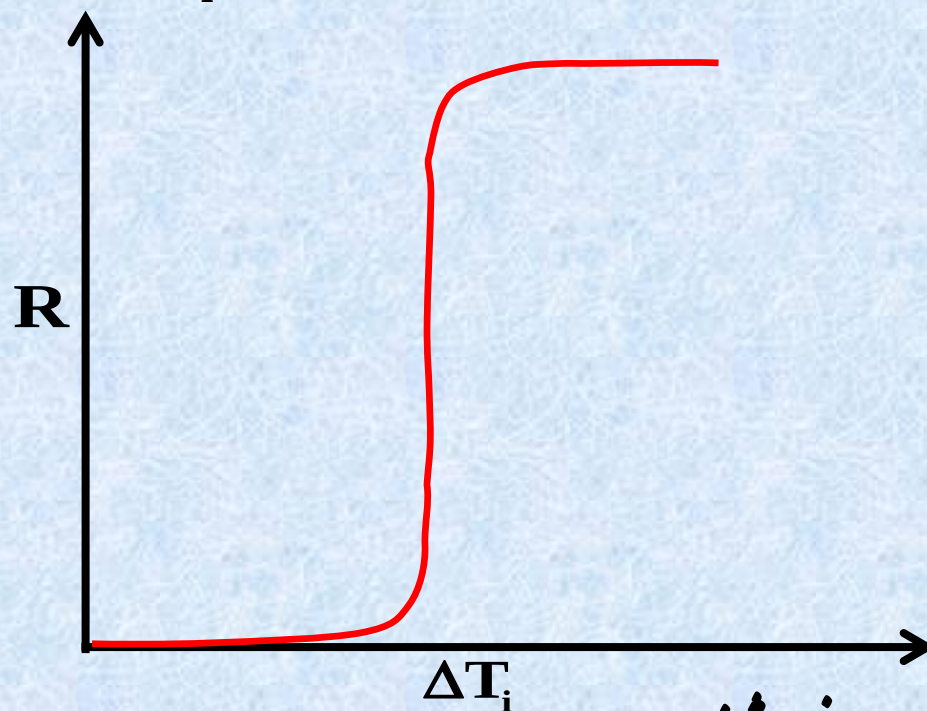
$$\Delta G^* = \frac{A}{\Delta T_i}$$

سرعت جوانه زنی مکرر سطحی

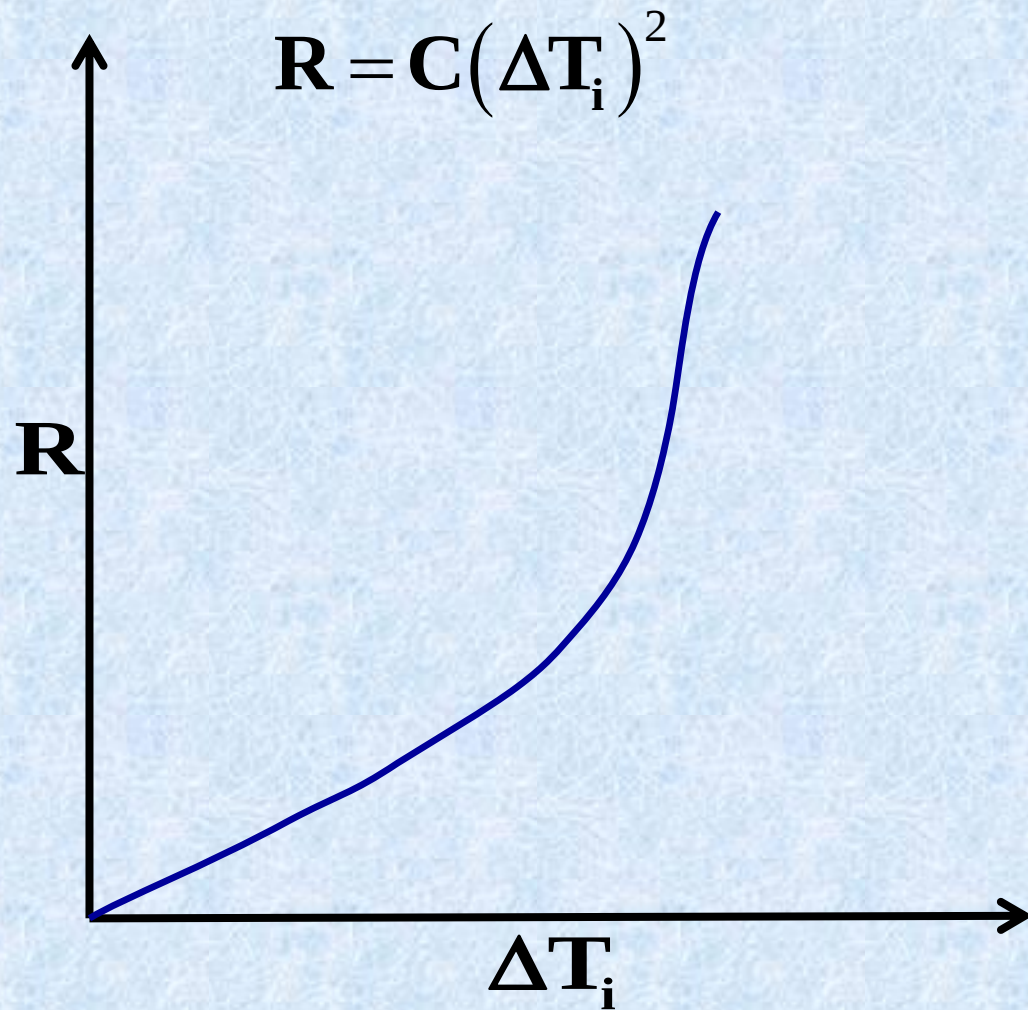
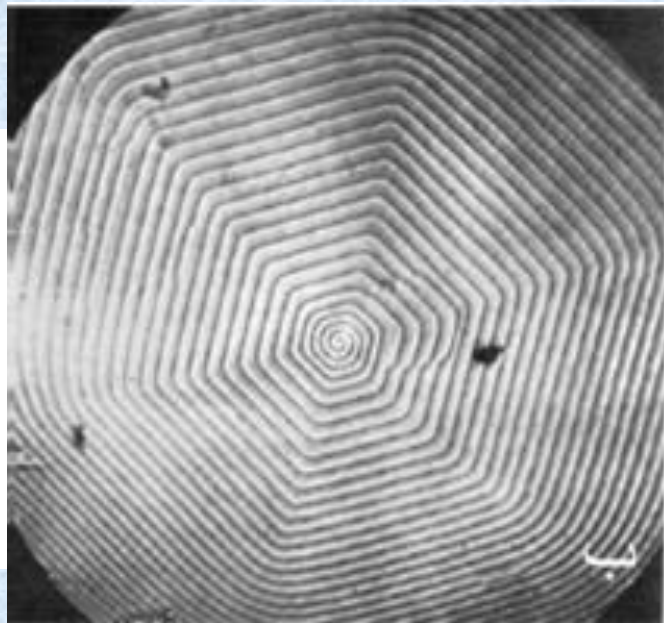
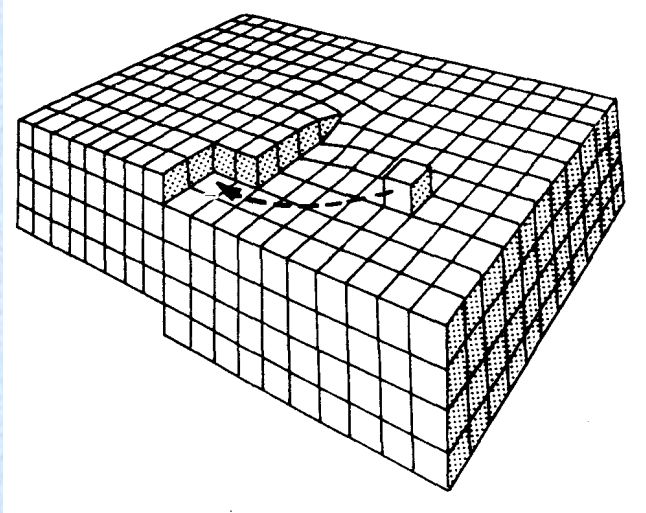
$$\left. \begin{array}{l} \text{سرعت جوانه زنی دوبعدی: } I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \\ \Delta G^* = \frac{A}{\Delta T_i} \end{array} \right\} \Rightarrow I \propto \exp\left(-\frac{A'}{\Delta T_i}\right)$$

$$R \propto I$$

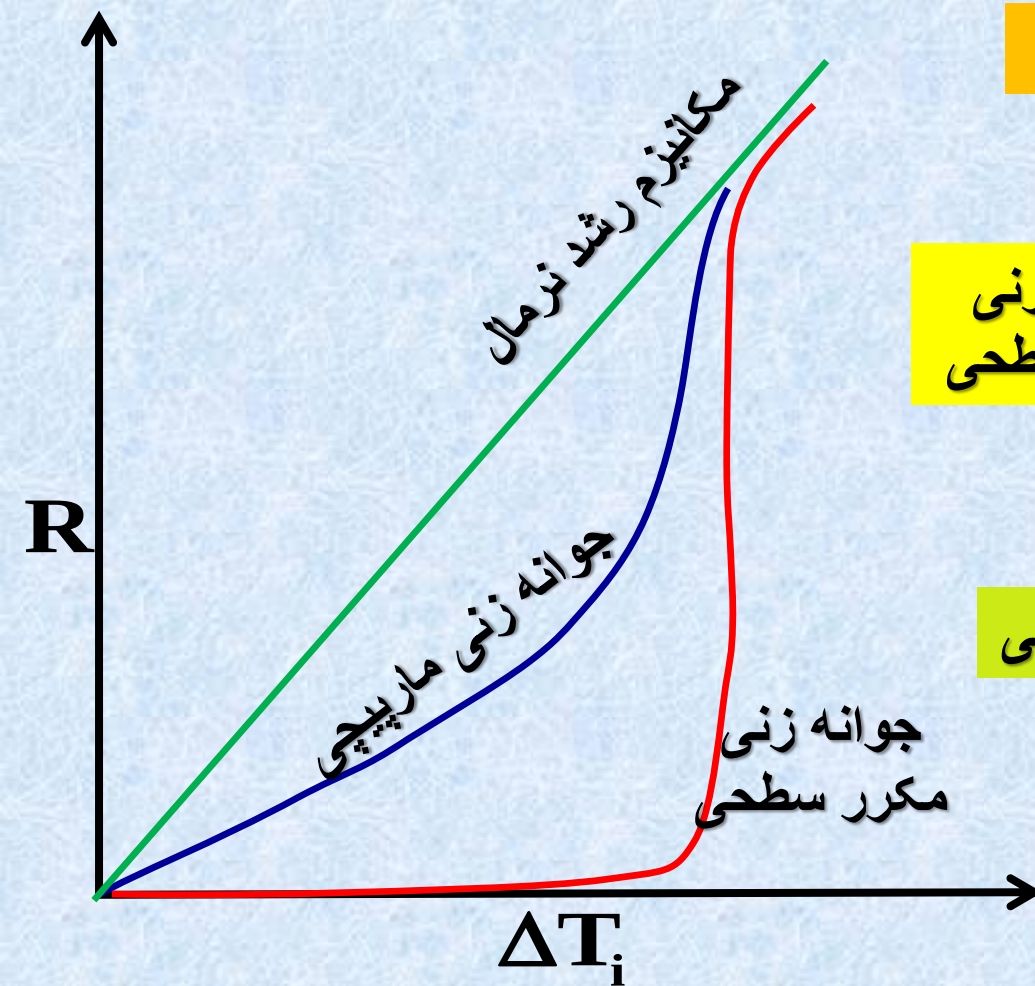
$$R = B \exp\left(-\frac{A'}{\Delta T_i}\right)$$



جوانه زنی ماریچی (رشد ماریچی)



مقایسه همه مکانیزمهای رشد جوانه



مکانیزم رشد نرمال

$$R = B \cdot \Delta T_i$$

جوانه زنی
مکرر سطحی

$$R = B \exp\left(-\frac{A'}{\Delta T_i}\right)$$

جوانه زنی مارپیچی

$$R = C(\Delta T_i)^2$$

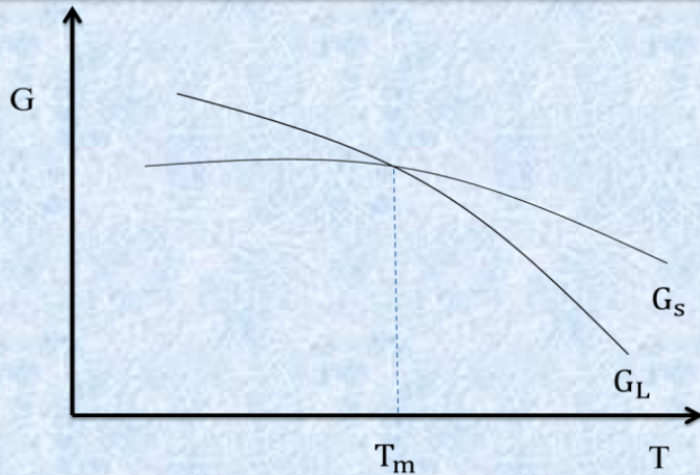
مورفولوژی رشد در فلزات خالص

نتیجه ارزشمندی که بررسی مکانیزمهای رشد بدست آمد این است که تمامی فصل مشترک‌های جامد/مذاب در مقیاس فرا اتمی و در حالت تعادل ترمودینامیکی، کاملاً مسطح و فاقد هرگونه فرورفتگی‌ها و برآمدگی‌های موضعی هستند. چنین برداشتی از تعادل فصل مشترکی، به تحلیل جکسون برمی‌گردد.

جکسون، حالت تعادل را با استفاده از تغییرات انرژی آزاد سطحی بر حسب دمای تعادلی (T_e) و تعداد مکان‌های اشغال شده، بررسی کرد. آرایش اتمی در فصل مشترک می‌بایست به گونه‌ای باشد که سیستم در دمای تعادلی، کمترین مقدار انرژی آزاد سطحی را داشته باشد. اما واقعیت این است که همواره با حرکت فصل مشترک در اثر تحت تبرید فصل مشترک (ΔT_i)، گرمای نهان انجماد (L_f) در فصل مشترک آزاد می‌شود و می‌تواند دمای آن را تا T_e و حتی مقادیر بالاتر از آن افزایش دهد.

بسته به نوع ناپایداری فصل مشترک، مورفولوژی‌های مختلفی در فلزات و آلیاژها ایجاد می‌شود که هر یک، از نظر خواص فیزیکی و مکانیکی اهمیت ویژه‌ای دارند.

تعادل فصل مشترک فلزات خالص



$$R_f = R_m$$

R_m و R_f به ترتیب سرعت پیوستن و سرعت جدا شدن اتم‌های موجود در ناحیه فصل مشترک است.

برای حالتی که اتم‌های مذاب میل به خارج شدن از مذاب و حضور در فاز جامد را بیابند.

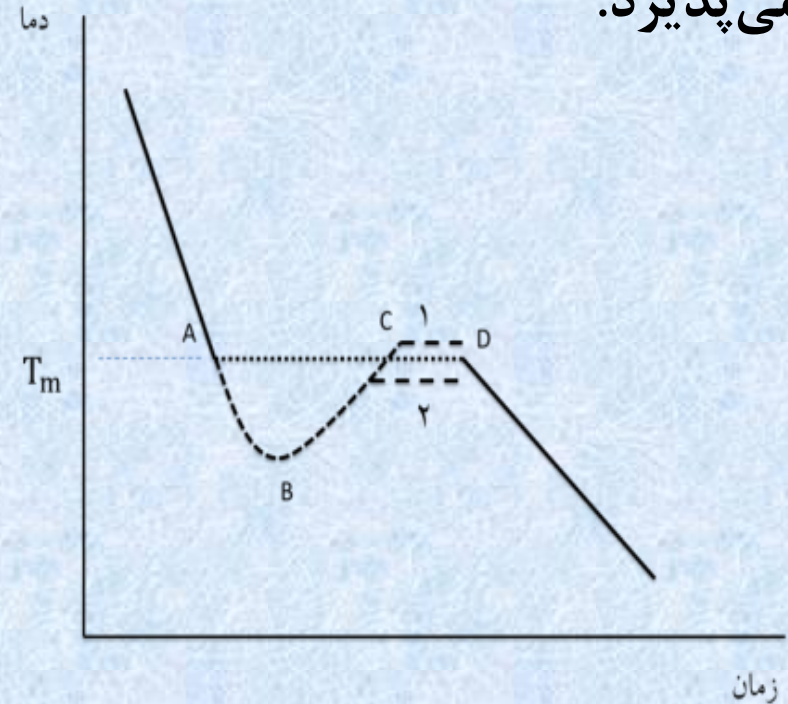
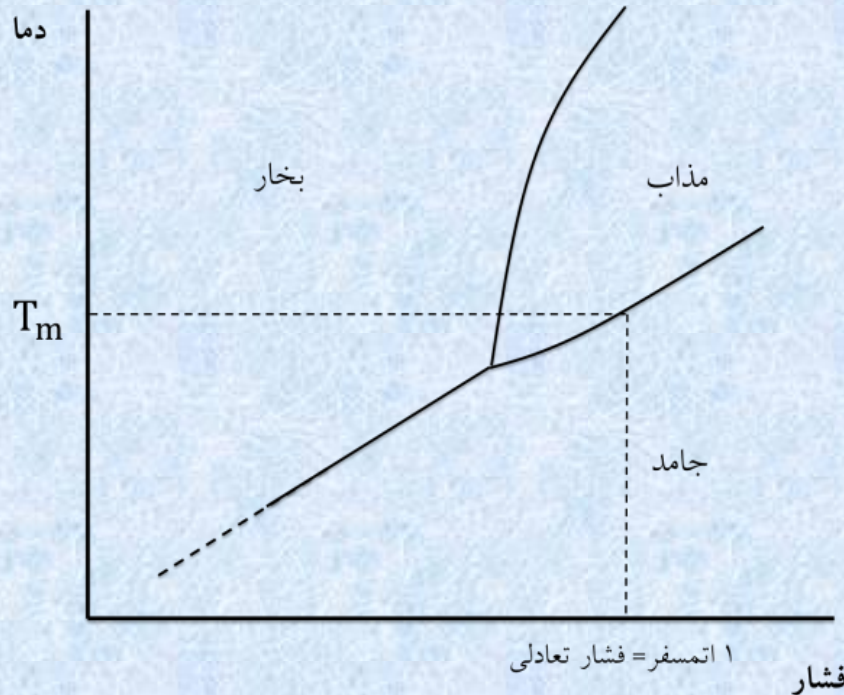
$$R_{total} = R_f - R_m > 0$$

بر اساس مقدار نیروی محرکه انجماد، دو نوع انجماد را تعریف می‌شود؛

- ۱- اگر تحت تبرید به قدری کوچک باشد که بتوان مسیر انجماد مذاب را به صورت مجموعه‌ای از مسیرهای برگشت پذیر نشان داد، می‌توان انجماد را «برگشت پذیر یا تعادلی» دانست.
- ۲- اگر تحت تبرید اعمالی به قدری باشد که افزایش دمای ناشی از آزاد شدن گرمای نهان انجماد را خنثی کند. باعث خروج سیستم از حالت تعادلی می‌شود. در این حالت اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است.

ناپایداری فصل مشترک فلزات خالص

در عمل، فرآیند ریخته‌گری و انجماد یک فلز خالص یا آلیاژها تحت فشار ثابت انجام می‌پذیرد.

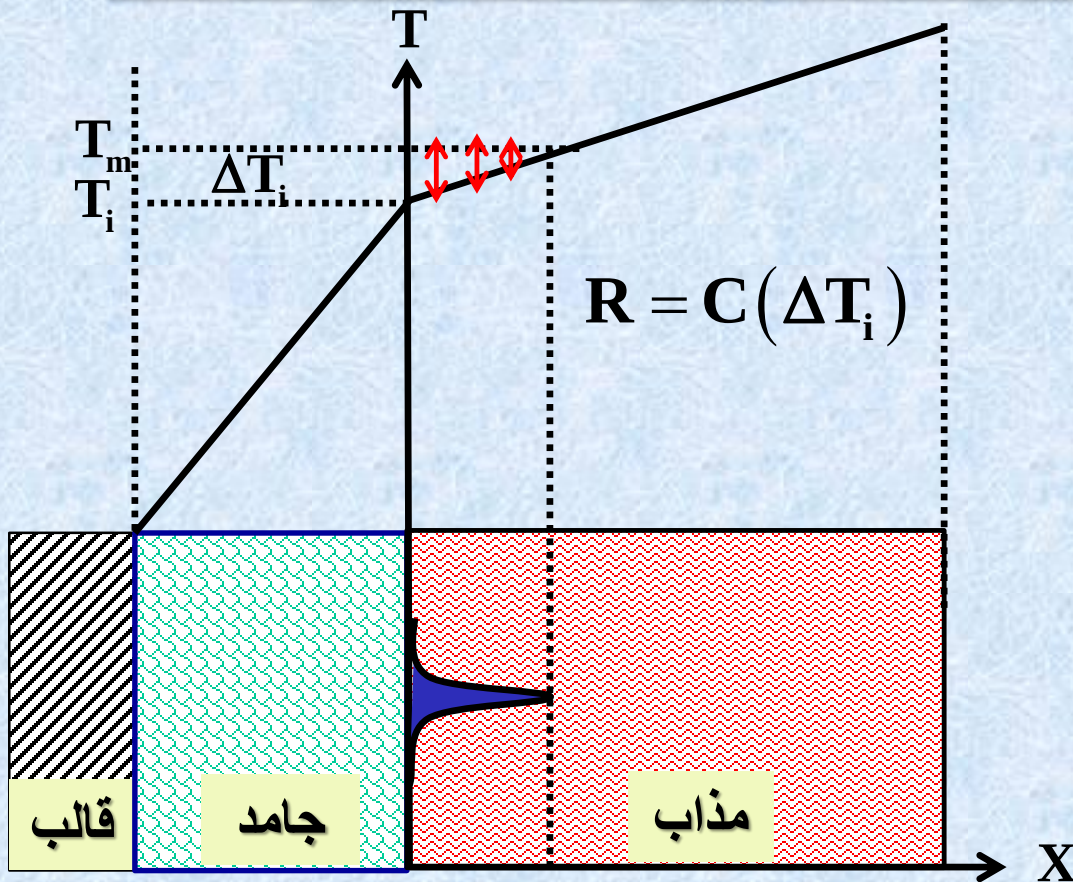


بنابراین توانایی قالب و حتی مذاب در جذب و انتقال گرمای سیستم، عامل اصلی در انجماد فلزات خالص است. (۱- قالب عایق؛ هدایت حرارتی کم، شیب دمایی مثبت در مذاب و ۲- قالب فلزی؛ هدایت حرارتی زیاد، شیب دمایی منفی در مذاب)

مورفولوژی رشد در فلزات خالص (شیب دمایی مثبت)

1- مذاب با فوق گذار بالا در داخل یک قالب عایق منجمد می شود.

رشد فلزات خالص

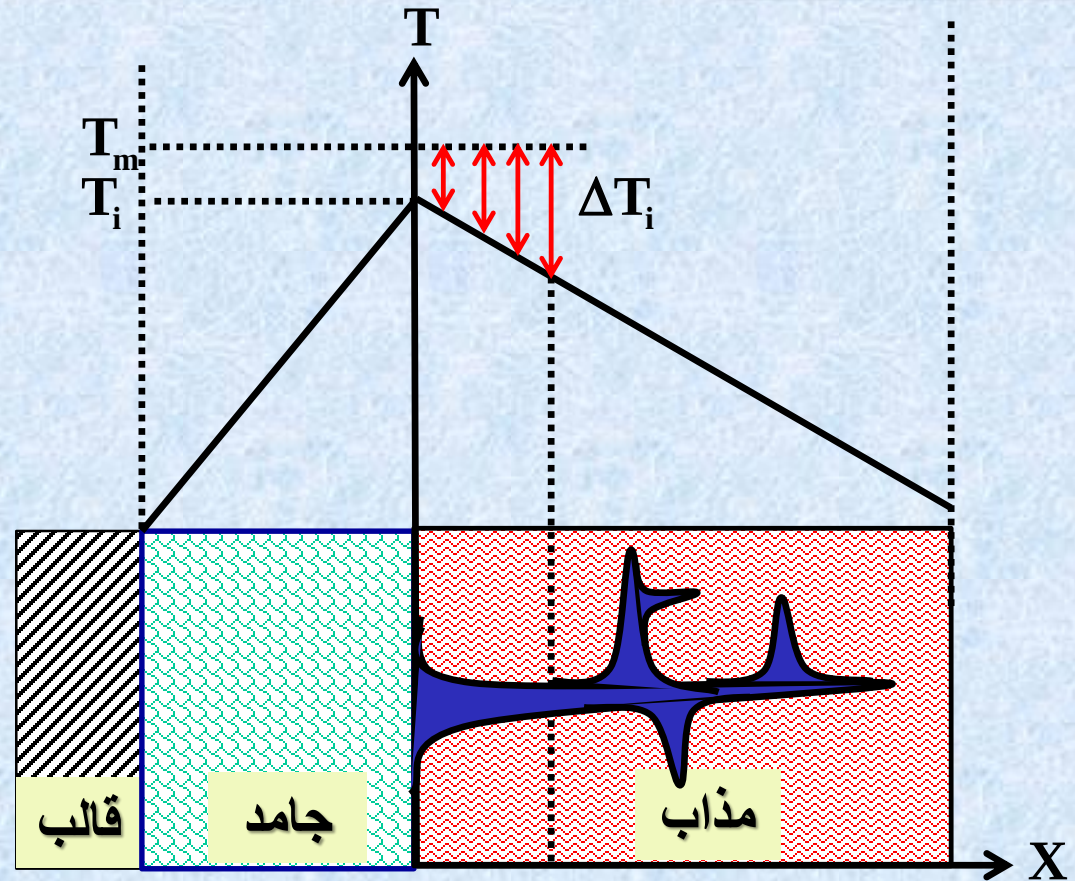
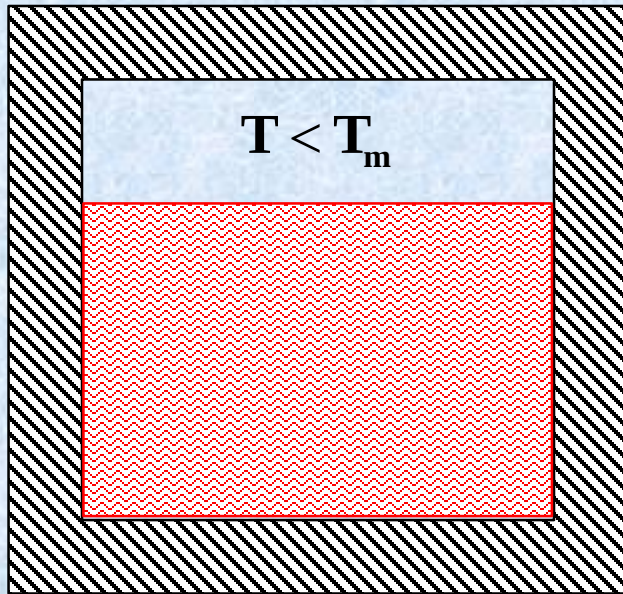


مورفولوژی رشد در فلزات خالص (شیب دمایی منفی)

2- مذاب در داخل قالب قبل از شروع انجماد به فوق تبرید زیادی رسیده است (مذاب سرد)

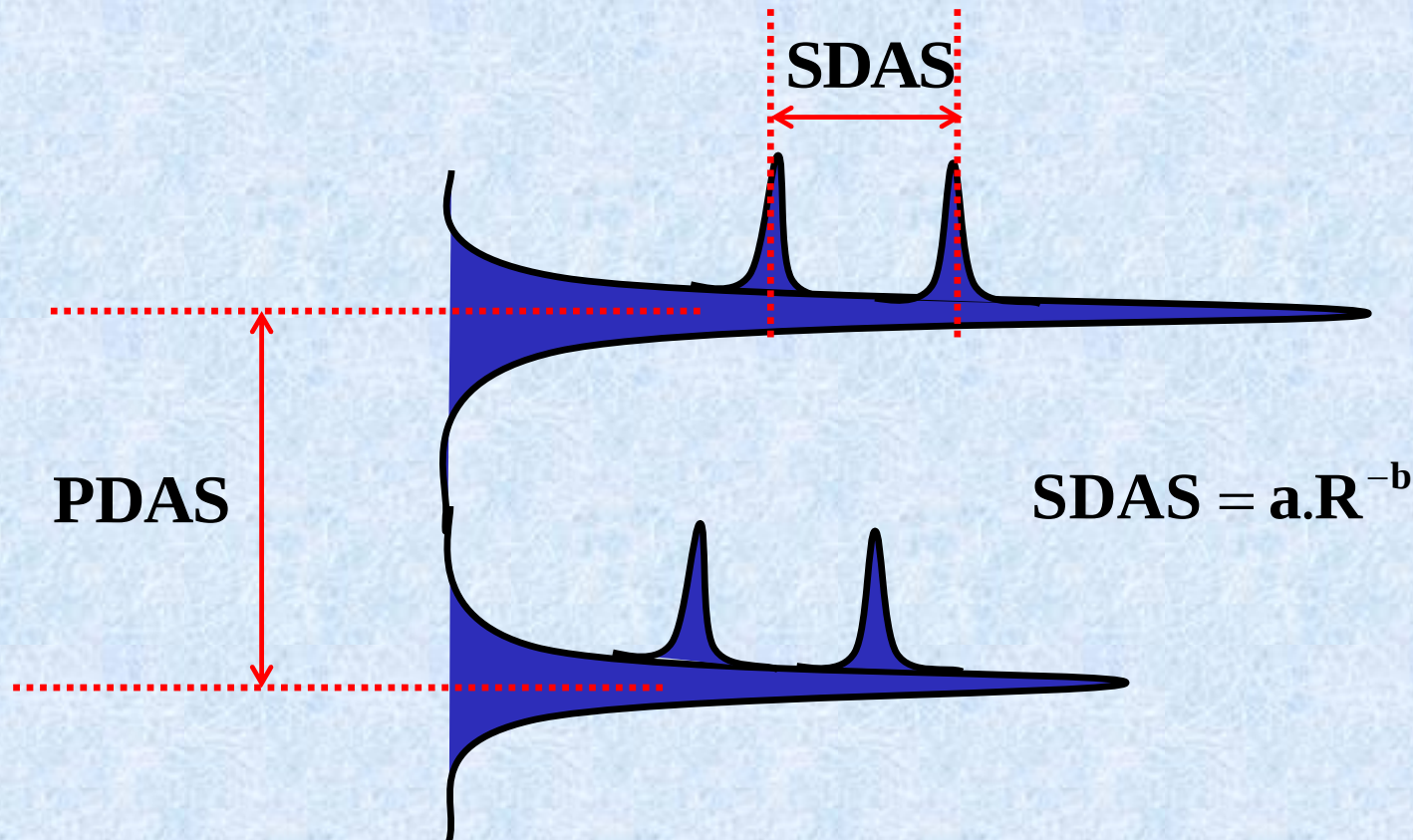
رشد فلزات خالص

$$R = C(\Delta T_i)$$



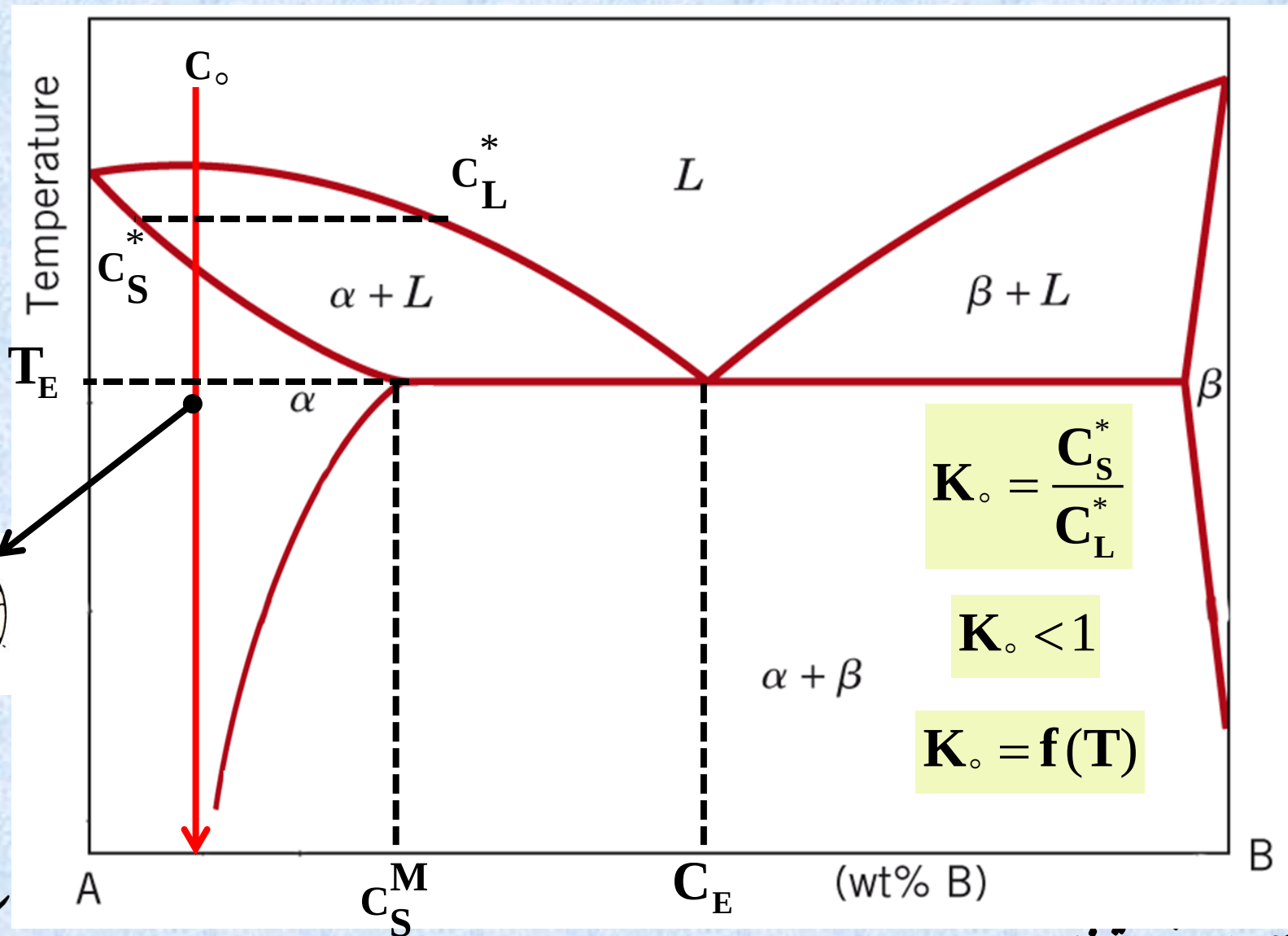
مورفولوژی رشد در فلزات خالص (دندریت)

Secondary Dendrite Arms Spacing



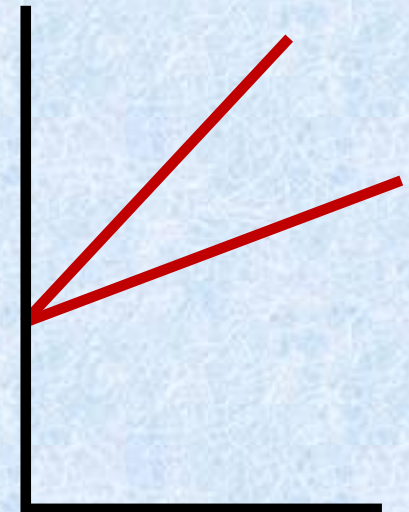
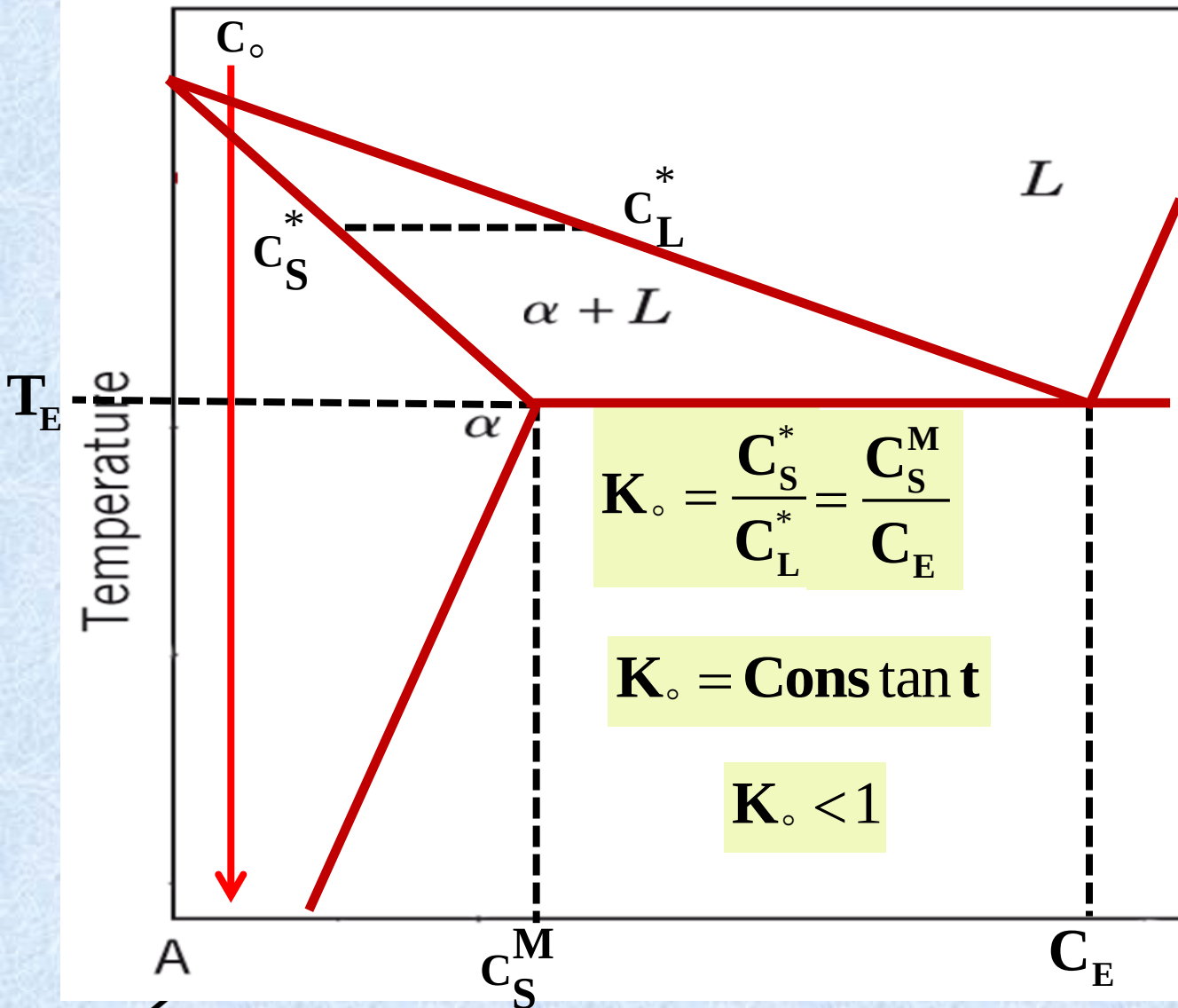
Primary Dendrite Arms Spacing

مورفولوژی رشد انجماد آلیاژهای تک فازی



اصطلاحات مورد نیاز

1- ضریب توزیع تعادلی



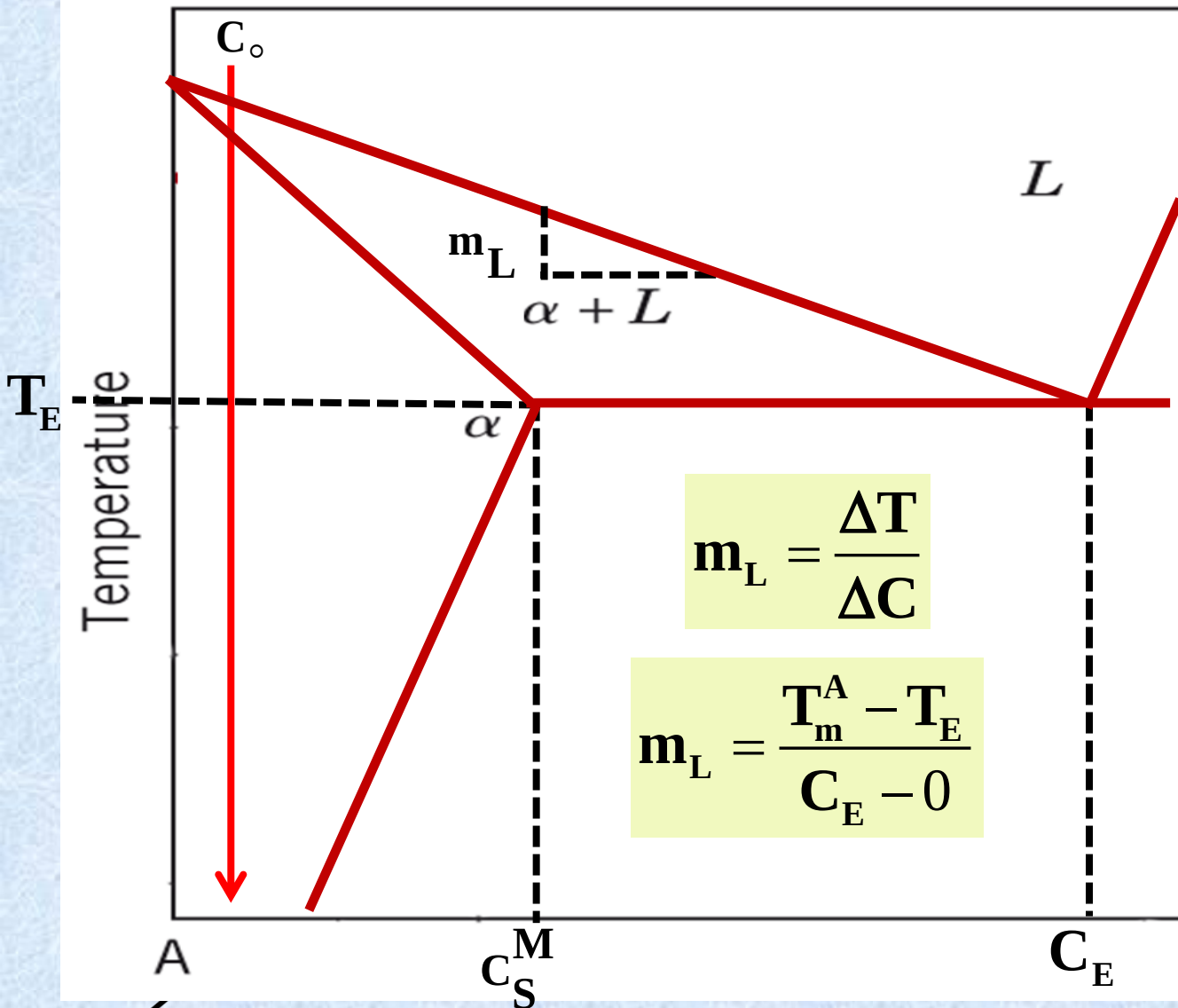
$$K_o > 1$$

اصطلاحات مورد نیاز

2- شیب خط لیکوئیدوس

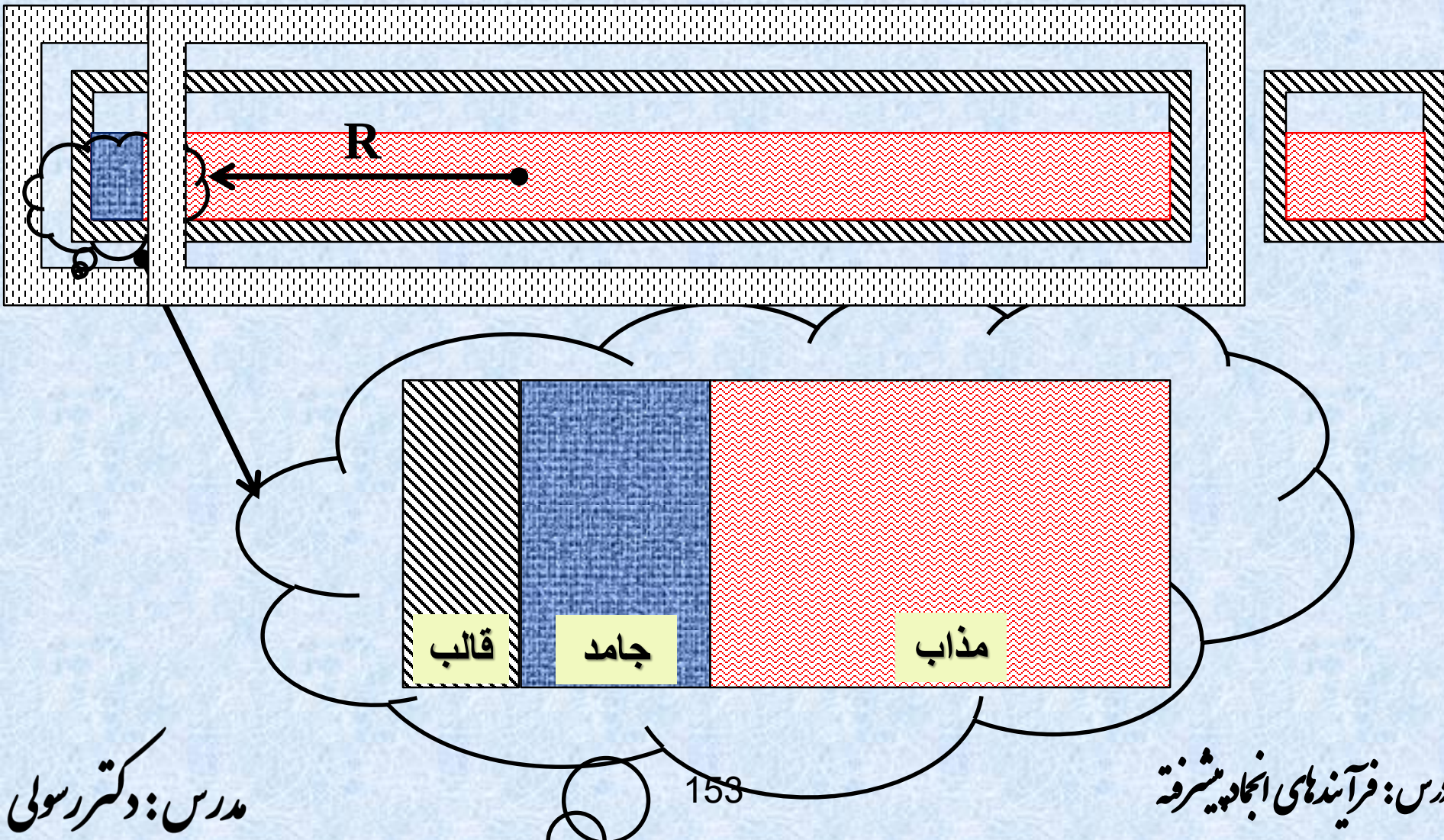
$$K_o < 1$$

$$m_L < 0$$



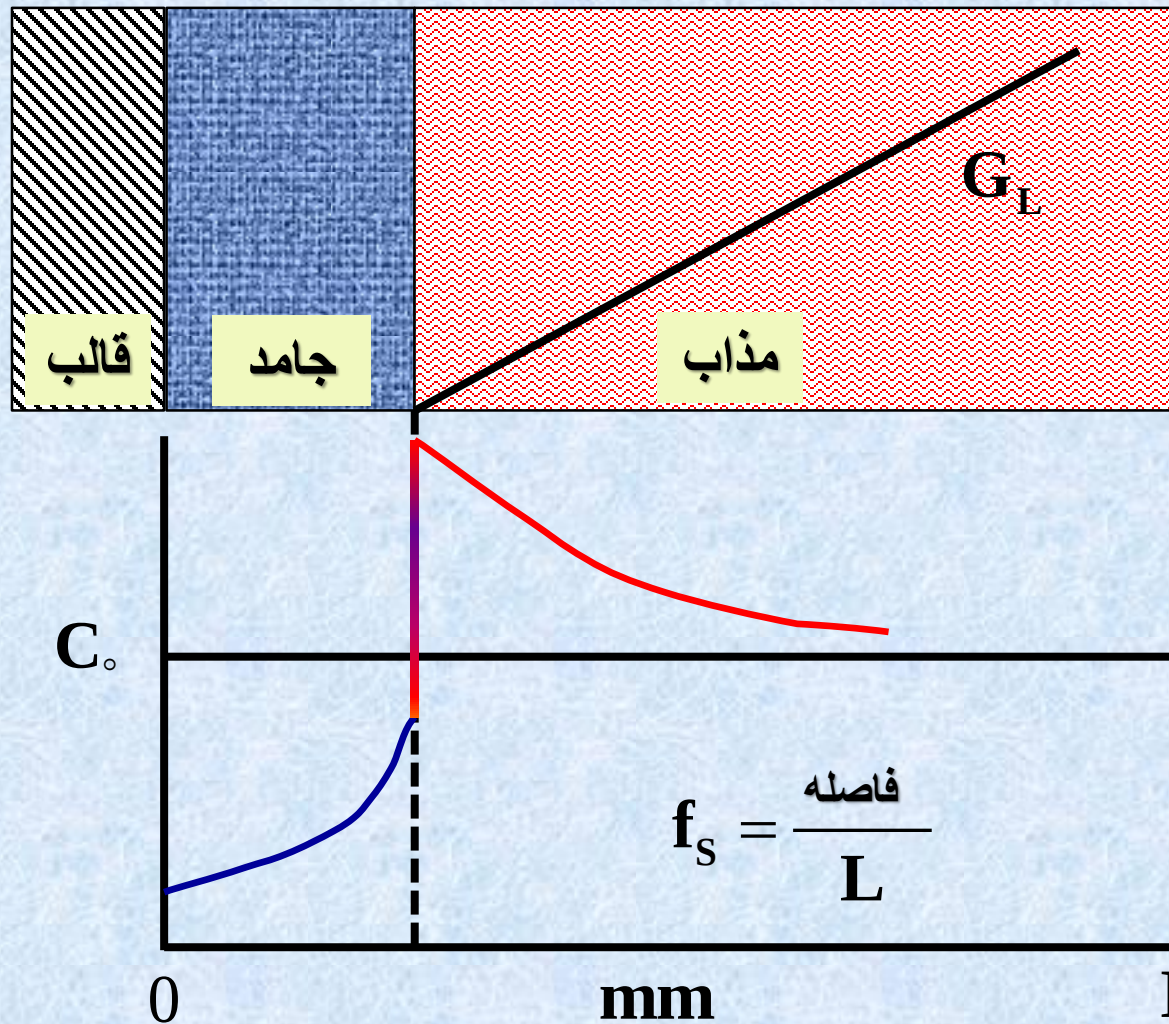
اصطلاحات مورد نیاز

3- مدل انجماد یک بعدی (Unit-Directional Solidification)



اصطلاحات مورد نیاز

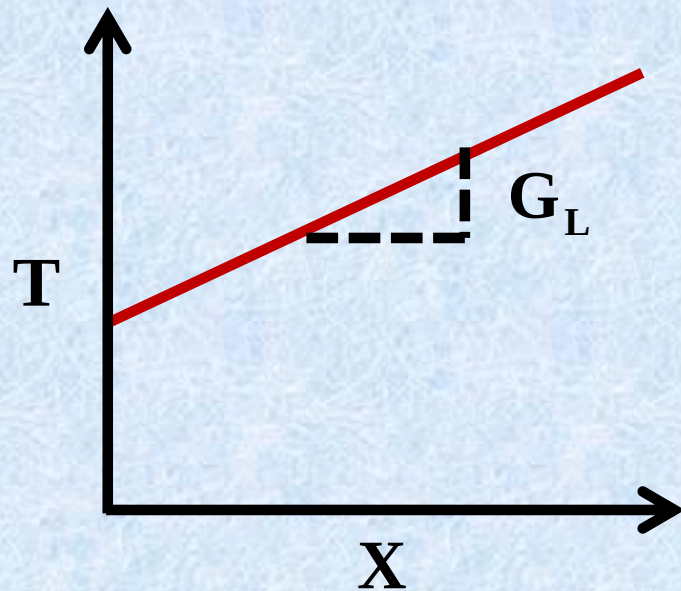
3- مدل انجماد یک بعدی (Unit-Dirctional Solidification)



اصطلاحات مورد نیاز

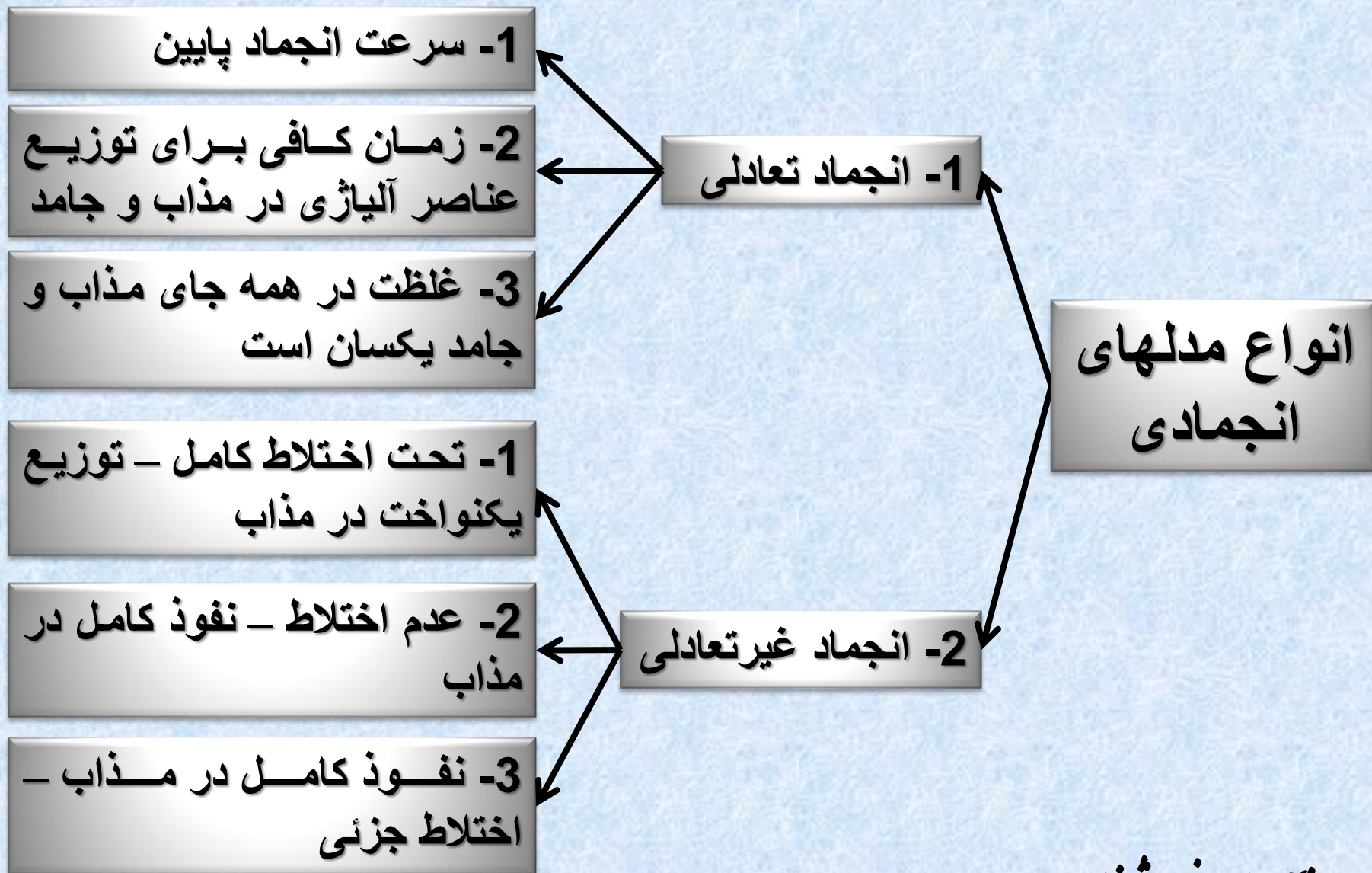
4- ضریب نفوذ در مذاب (D_L)

$$D_L = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$$



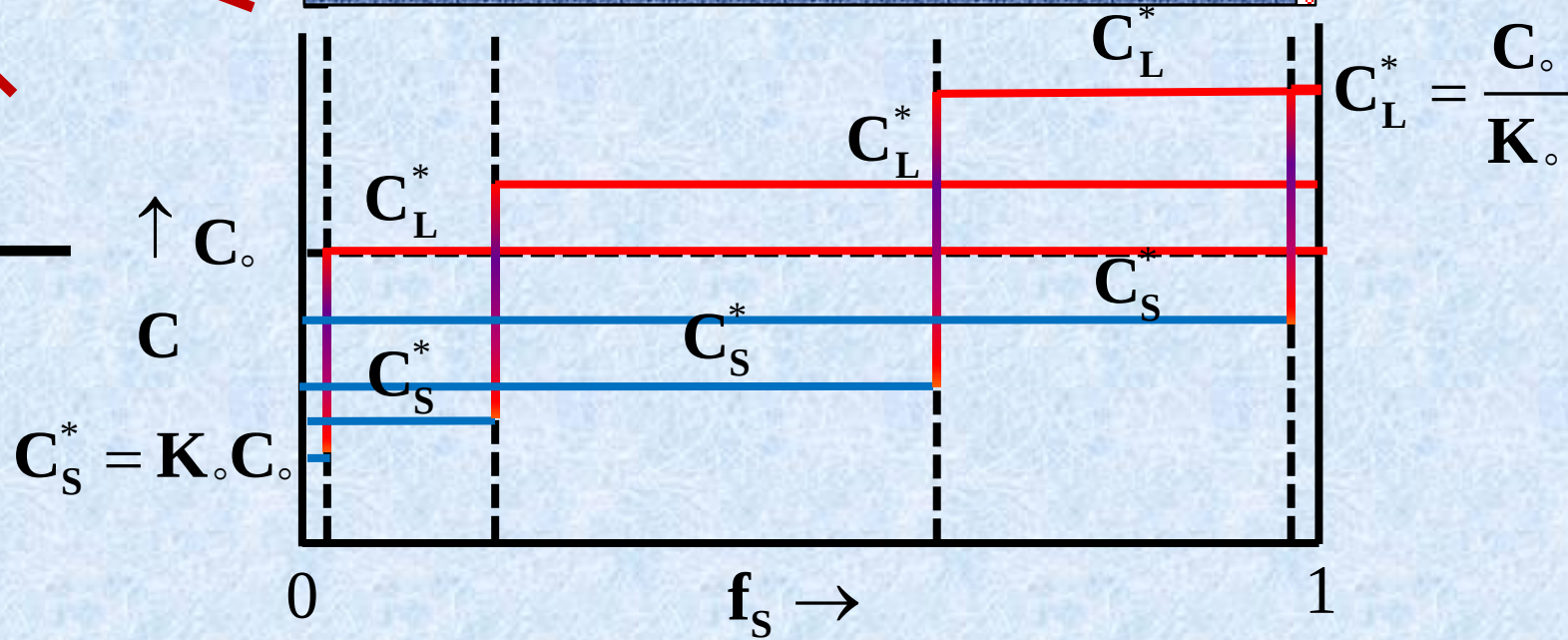
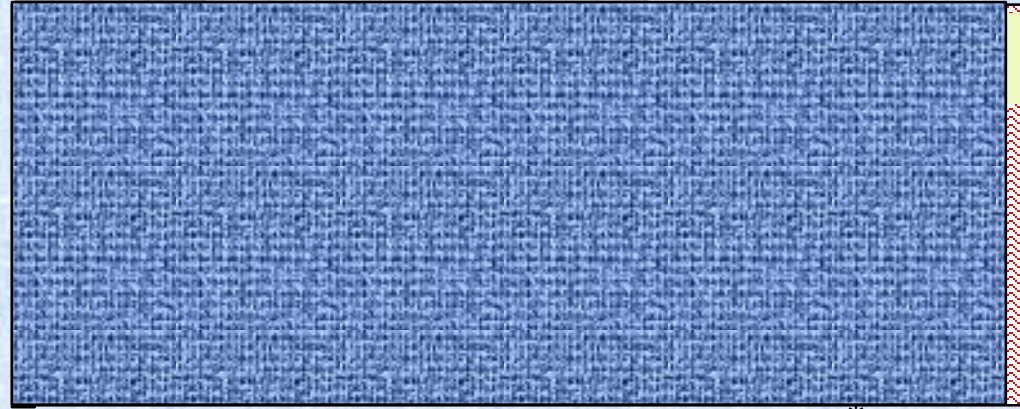
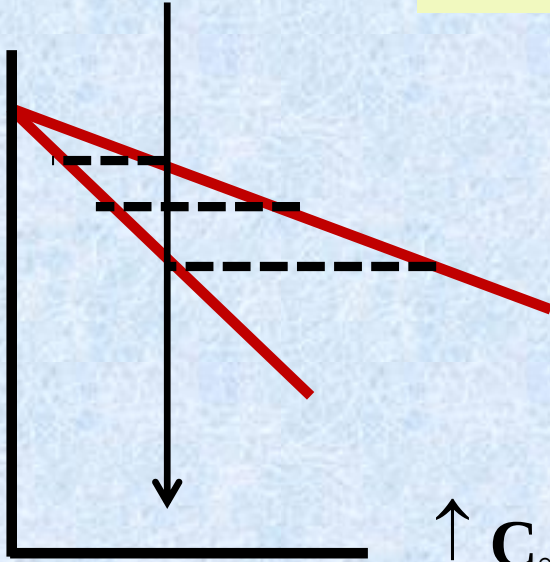
5- شیب حرارتی در داخل مذاب (G_L)

انواع مدل‌های انجمادی آلیاژهای تک فاز

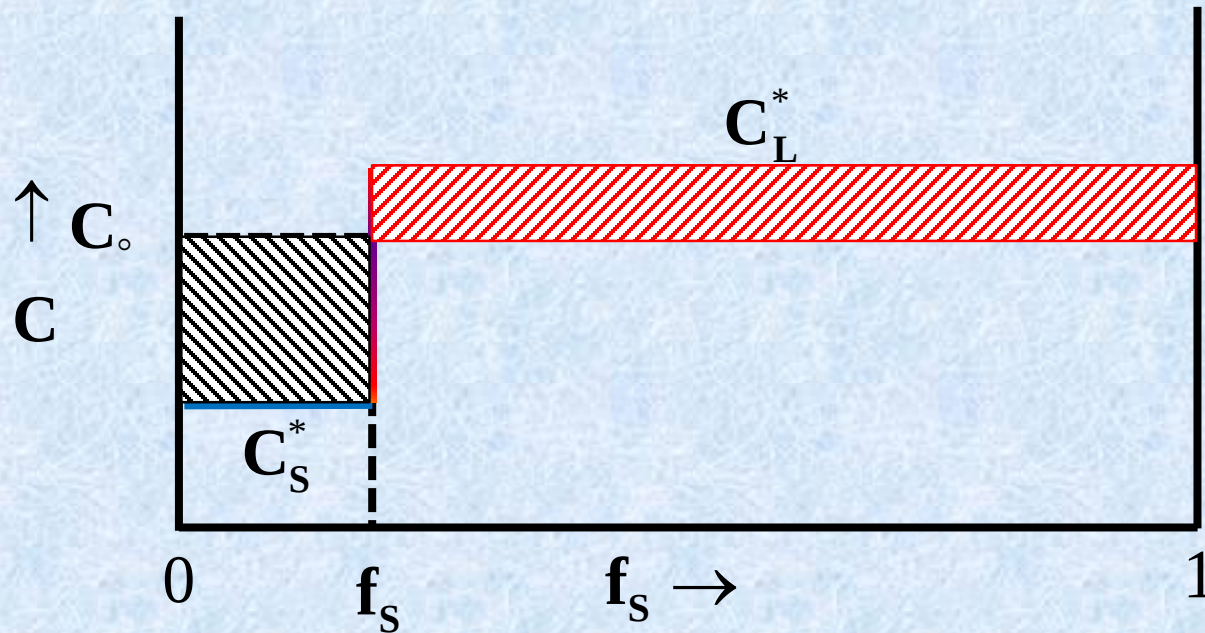


انجماد تعادلی

جامد



انجماد تعادلی



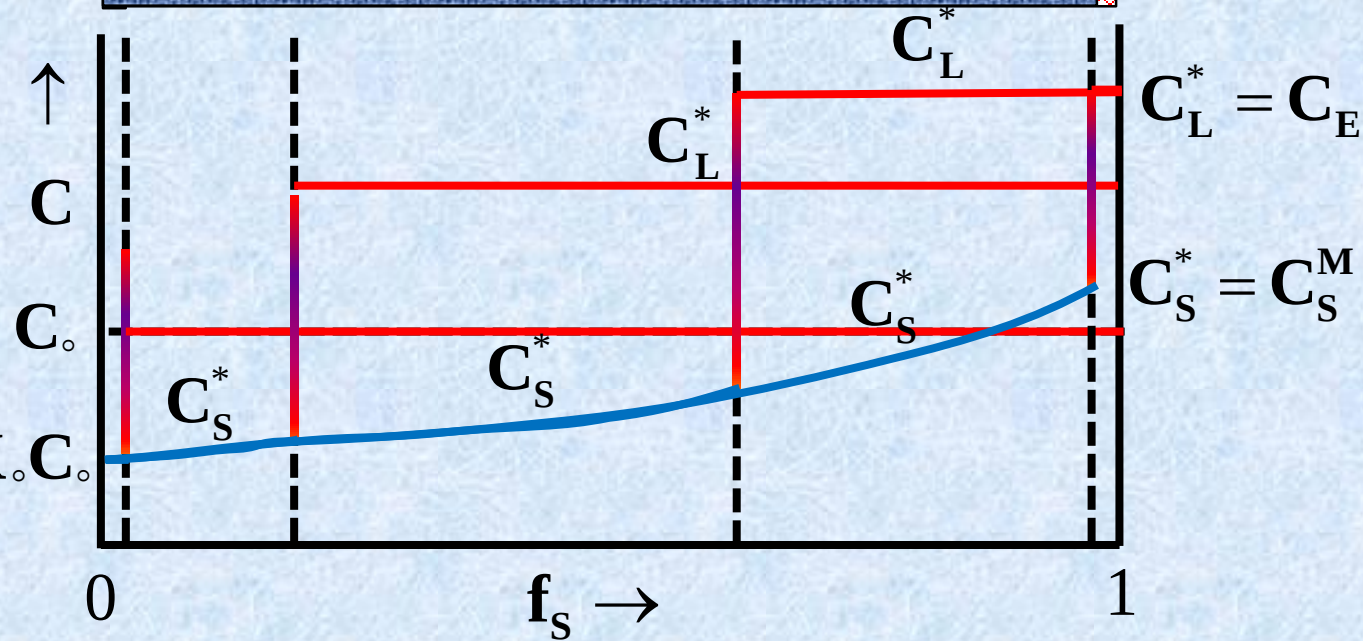
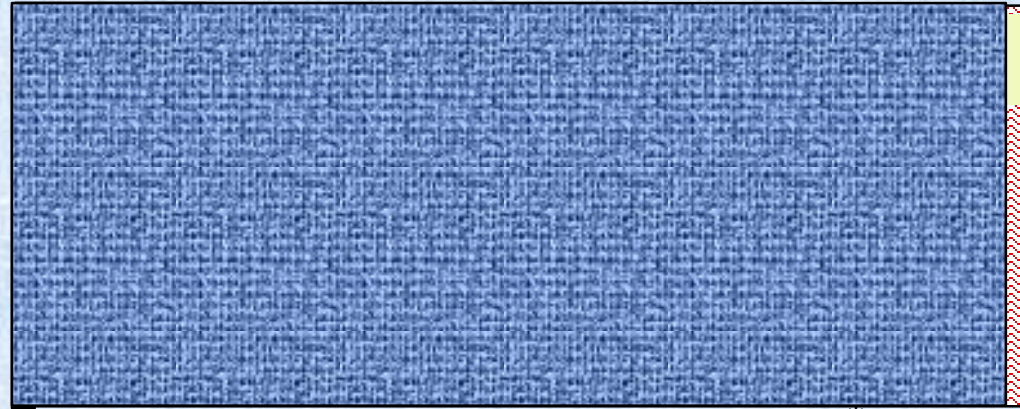
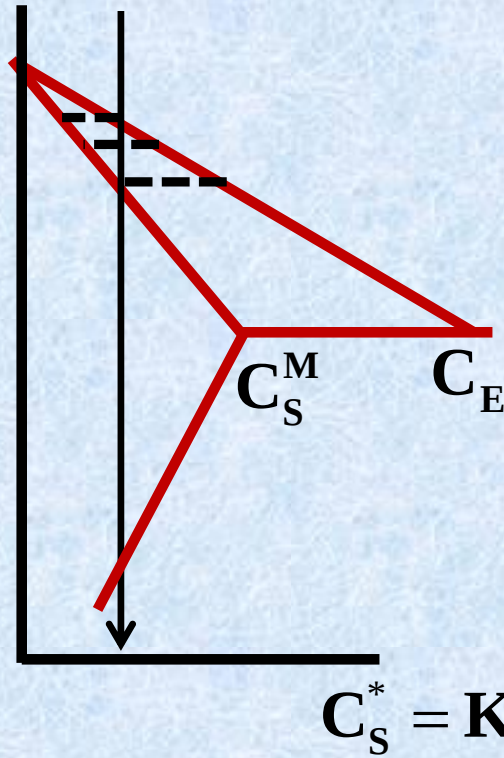
$C_s^*.f_s$: تعداد کل اتمهای موجود در جامد

$C_L^*.f_L$: تعداد کل اتمهای موجود در مایع

اتمهای موجود در آلیاژ $C_s^*.f_s + C_L^*.f_L = C_0$

انجماد غیر تعادلی تحت اختلاط کامل (نوع اول)

جامد



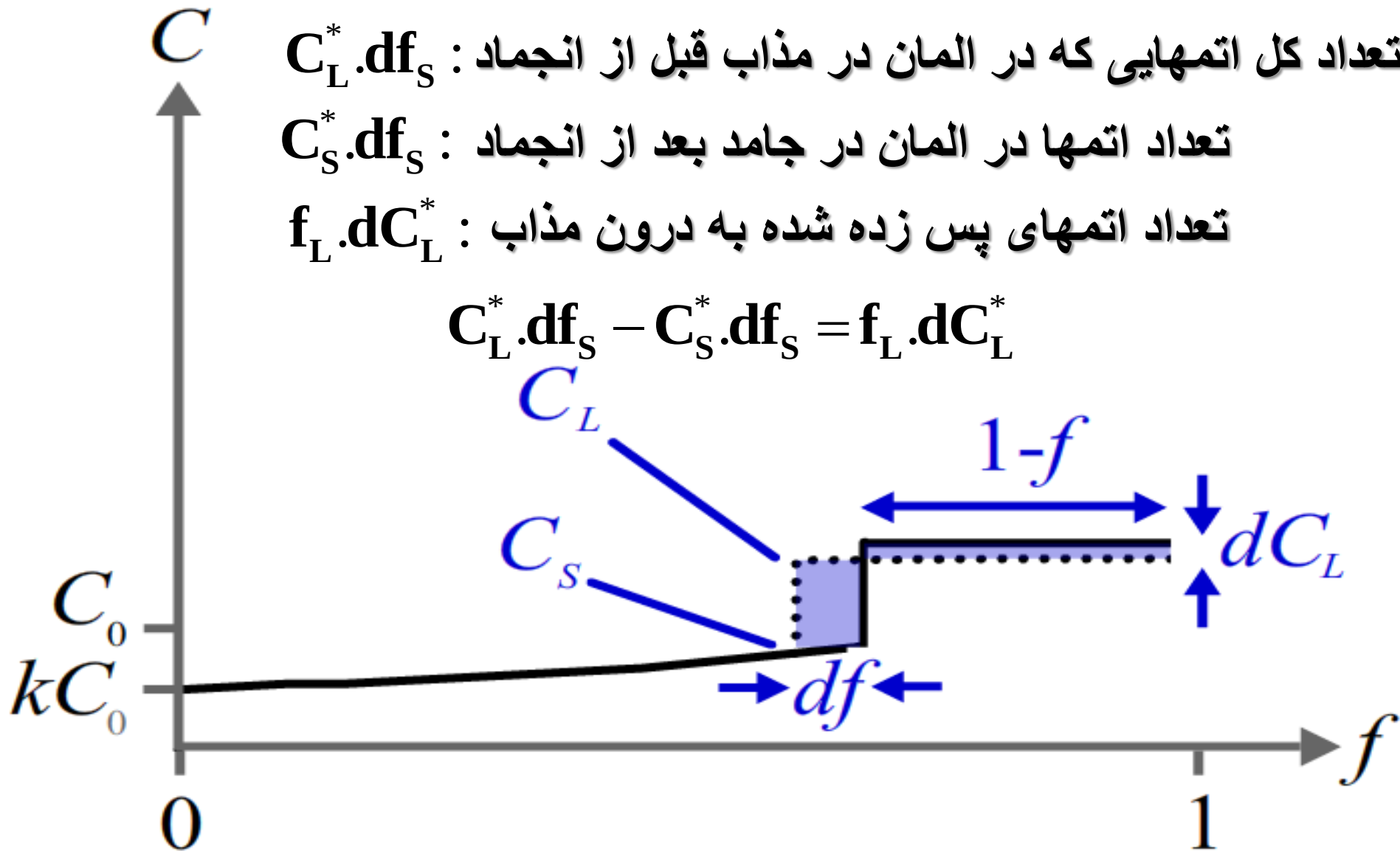
تعیین معادله غلظت عنصر آلیاژی در فاز جامد

تعداد کل اتمهایی که در المان در مذاب قبل از انجماد: $C_L^*.df_S$

تعداد اتمها در المان در جامد بعد از انجماد: $C_S^*.df_S$

تعداد اتمهای پس زده شده به درون مذاب: $f_L.dC_L^*$

$$C_L^*.df_S - C_S^*.df_S = f_L.dC_L^*$$



تعیین معادله غلظت عنصر آلیاژی در فاز جامد

$$k_o = \frac{C_S^*}{C_L^*} \Rightarrow C_L^* = \frac{C_S^*}{k_o} \Rightarrow dC_L^* = \frac{1}{k_o} \cdot dC_S^* \quad (I)$$

$$f_S + f_L = 1 \quad (II)$$

$$(I), (II) \Rightarrow \left(\frac{C_S^*}{k_o} - C_S^* \right) \cdot df_S = (1 - f_S) \cdot \frac{dC_S^*}{k_o}$$

$$(1 - k_o) \cdot \frac{df_S}{(1 - f_S)} = \frac{dC_S^*}{C_S^*}$$

$$\ln(C_S^*) = -(1 - k_o) \cdot \ln(1 - f_S) + \ln A$$

تعیین معادله غلظت عنصر آلیاژی در فاز جامد

$$\left. \begin{array}{l} f_s = 0 \\ C_s^* = k_o \cdot C_o \end{array} \right\} \Rightarrow \ln(C_o \cdot K_o) = -(1 - k_o) \cdot \ln(1 - 0) + \ln A$$

$$\ln(C_s^*) = -(1 - k_o) \cdot \ln(1 - f_s) + \ln(C_o \cdot K_o)$$

$$\ln\left(\frac{C_s^*}{C_o \cdot K_o}\right) = \ln(1 - f_s)^{(k_o - 1)}$$

$$C_s^* = K_o \cdot C_o \cdot (1 - f_s)^{(k_o - 1)}$$

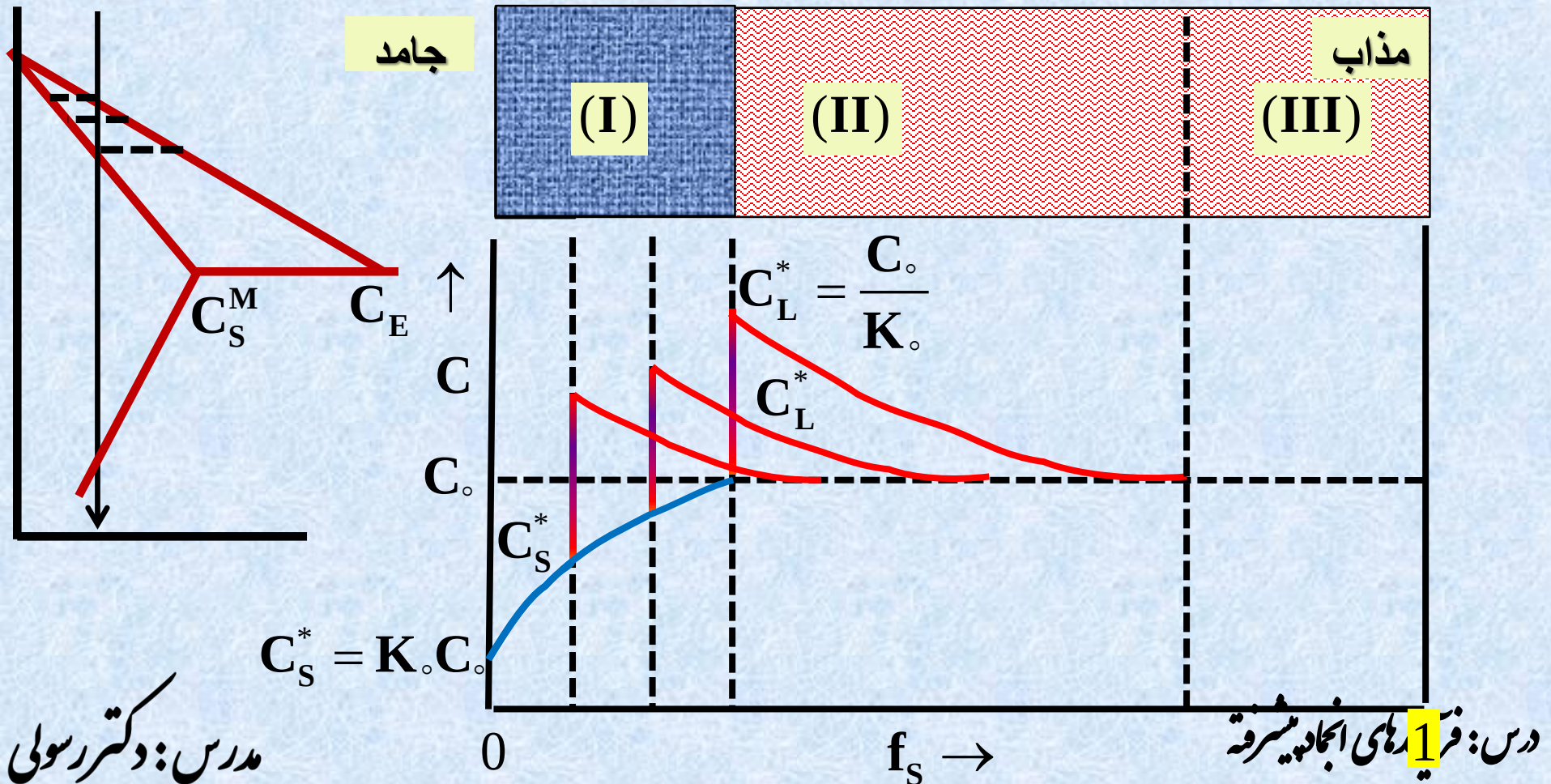
معادله شیل (Sheil eq.)

انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب

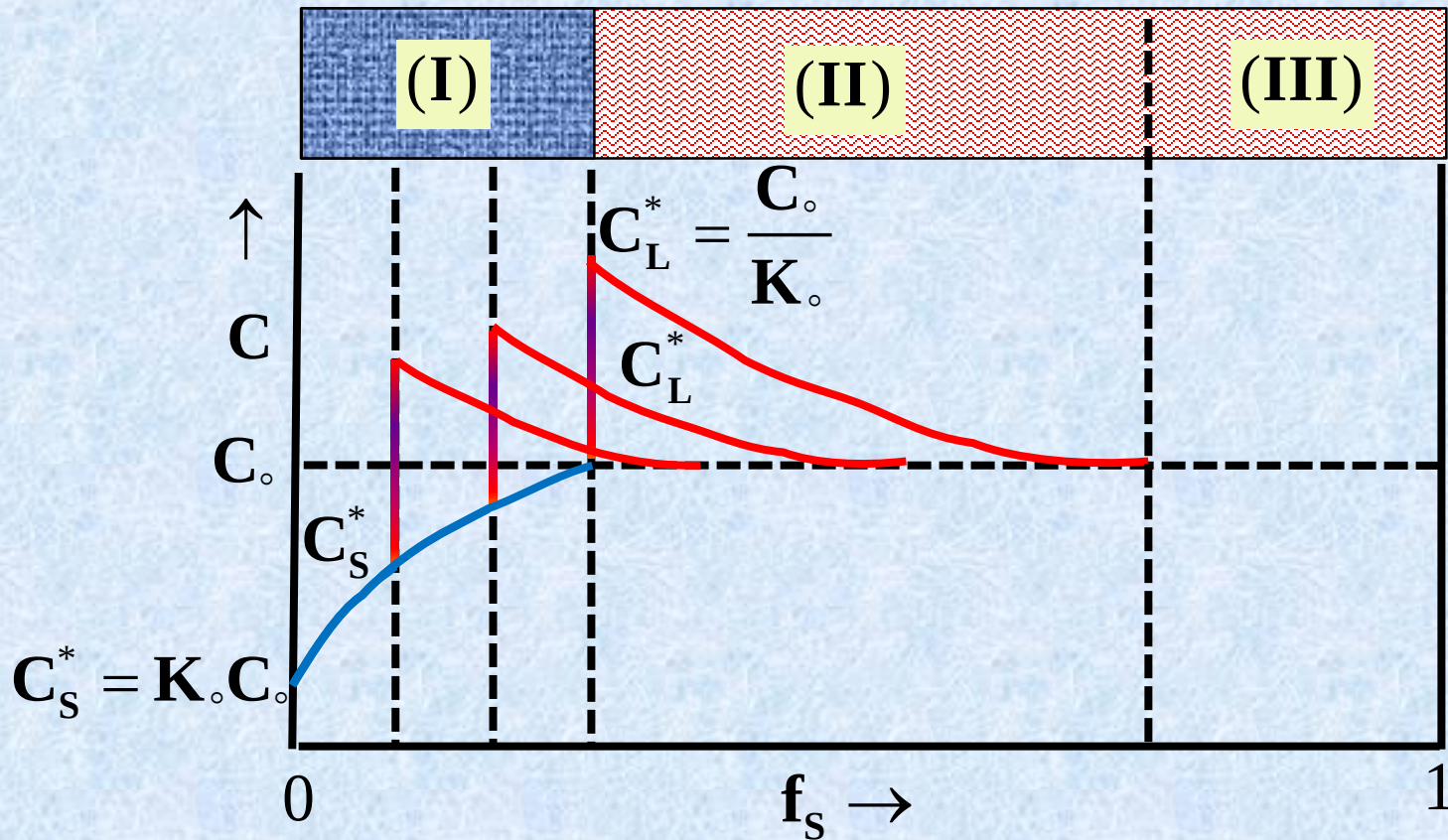
شرطهای
برقرار

1- عدم نفوذ در جامد

1- تعادل در فصل مشترک



انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



1- ناحیه ی گذرای اولیه

2- ناحیه تعادل پایدار

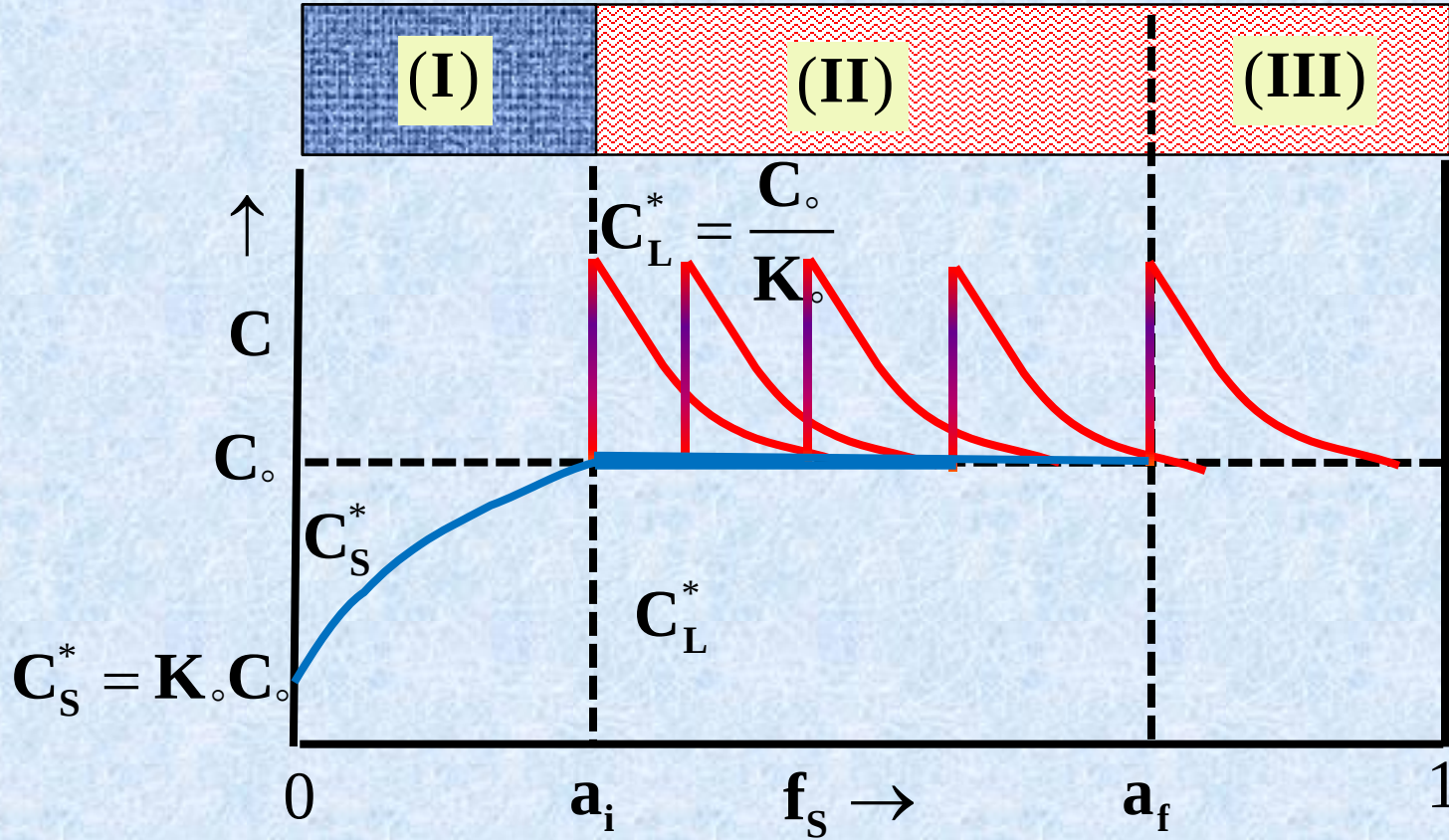
3- ناحیه ی گذرای نهایی

مناطق بر مبنای غلظت آلیاژی
در فاز جامد

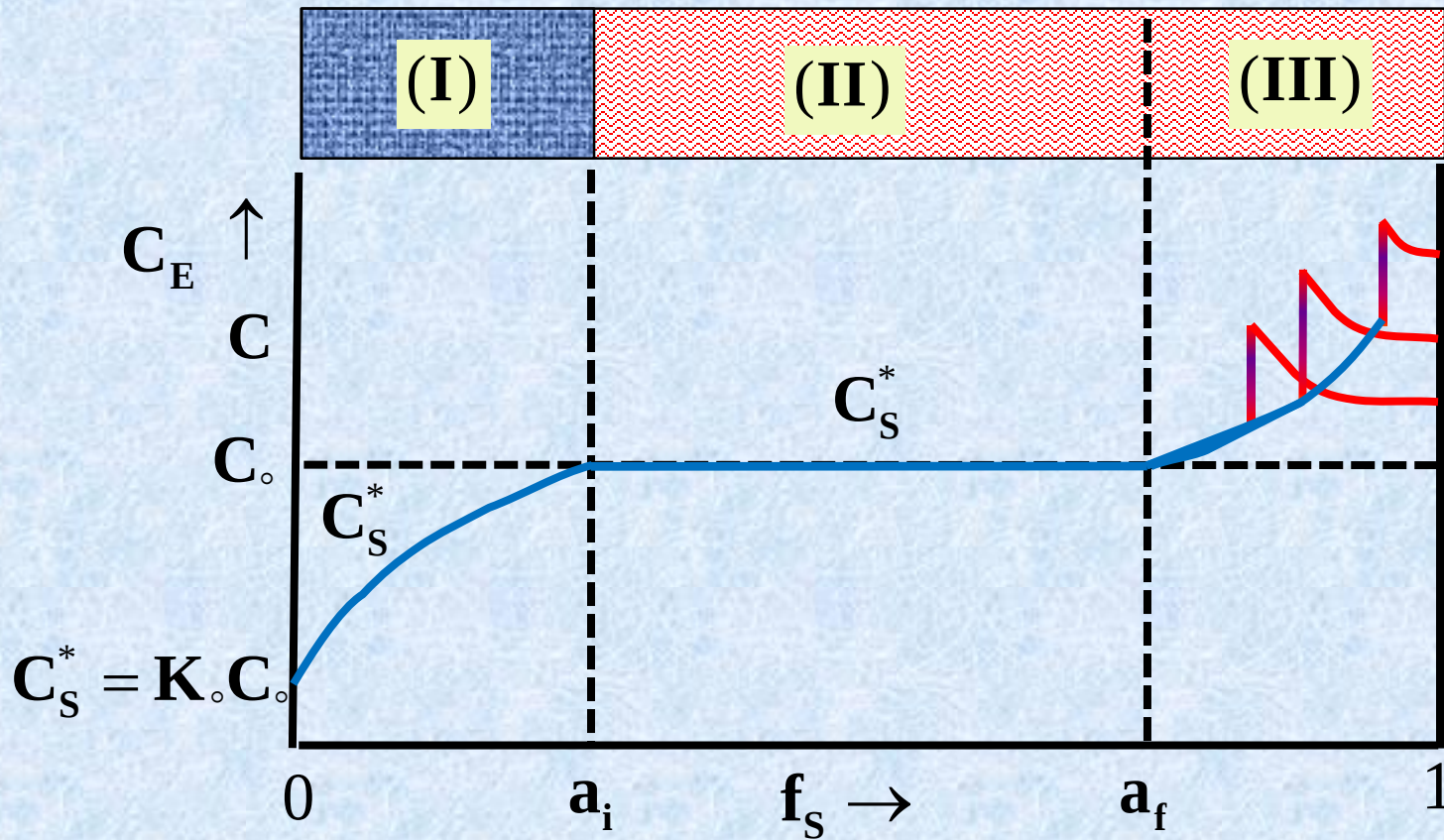
درس: فرآیندهای انجماد پیشرفته

مدرس: دکتر رسولی

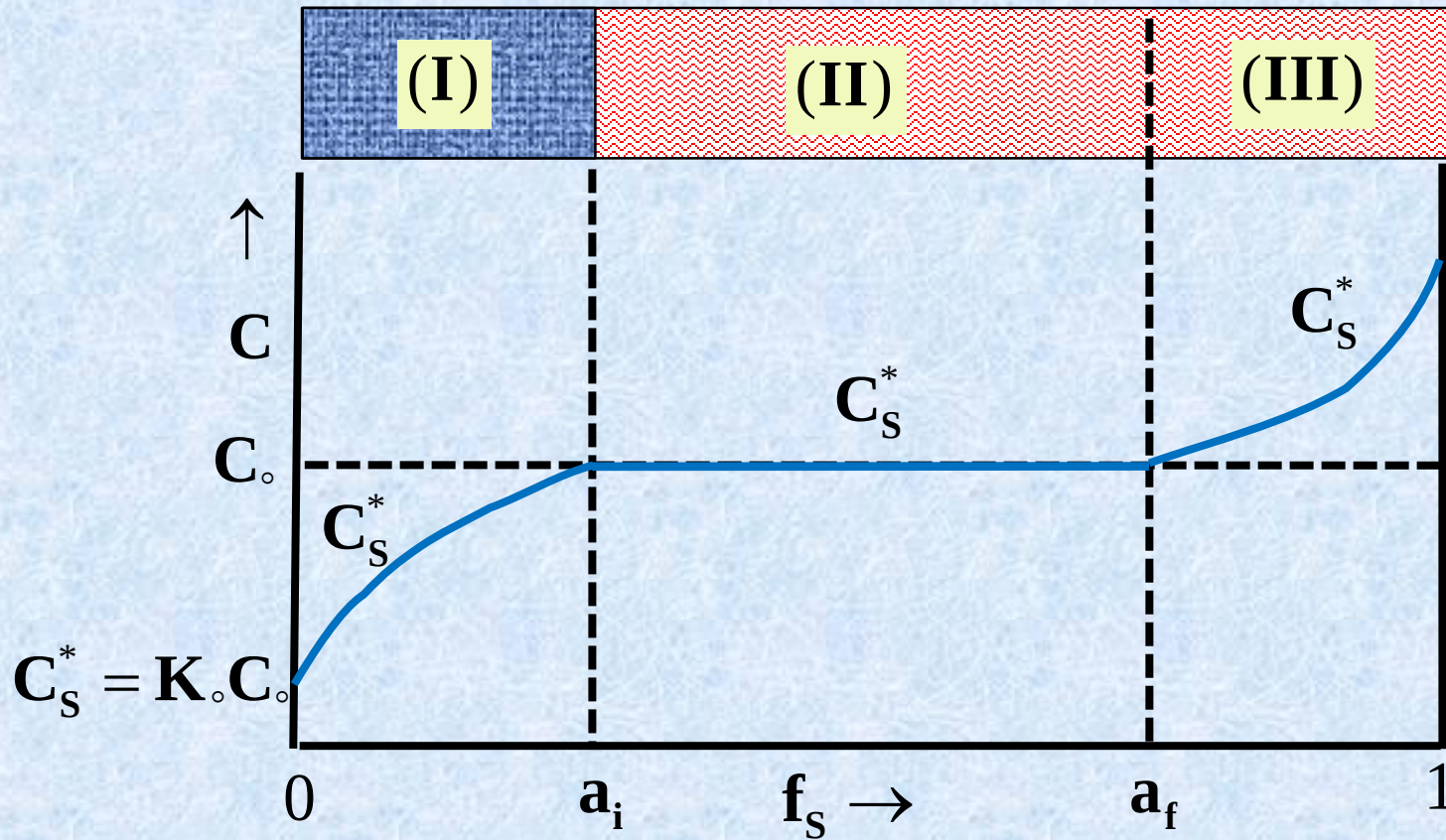
انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



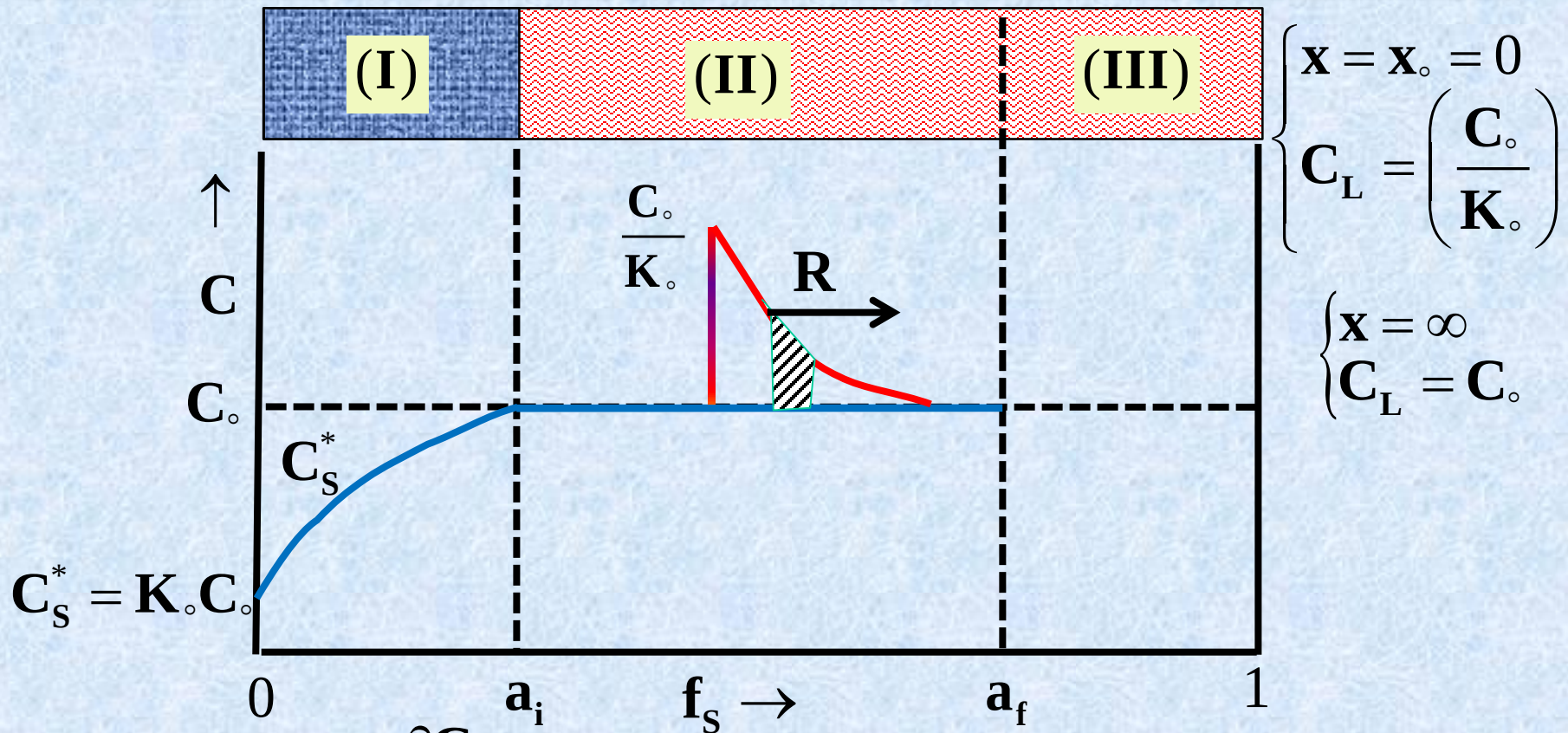
انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



تعیین معادله پروفیل غلظتی در داخل مذاب (C_L) در انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



$$\left. \begin{array}{l} -\mathbf{R} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_L}{\partial \mathbf{x}} \\ -\mathbf{D} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{C}_L}{\partial \mathbf{x}^2} \end{array} \right\} \Rightarrow -\mathbf{R} \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_L}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{D} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{C}_L}{\partial \mathbf{x}^2} = \frac{\partial \mathbf{C}_L}{\partial t}$$

درس: فرآیندهای انجامدیشرفه

مدرس: دکتر رسولی

تعیین معادله پروفیل غلظتی در داخل مذاب (C_L) در انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} > 0$$

1- اگر ورودی بیشتر و خروجی کمتر باشد

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} < 0$$

1- اگر ورودی کمتر و خروجی بیشتر باشد

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = 0$$

1- اگر ورودی و خروجی برابر باشد

حالت‌های
مختلف

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = 0 \Rightarrow D_L \cdot \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = -R \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial C_L}{\partial x} = -\frac{R}{D_L} \cdot C_L + A$$

$$\left. \begin{array}{l} C_L = C_0 \\ \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow A = \frac{R}{D_L} \cdot C_0 \Rightarrow \frac{\partial C_L}{\partial x} = -\frac{R}{D_L} \cdot C_L + \frac{R}{D_L} \cdot C_0$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = -\frac{R}{D_L} \cdot (C_L - C_0)$$

مدرس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجماد پیشرفته

تعیین معادله پروفیل غلظتی در داخل مذاب (C_L) در انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = -\frac{R}{D_L} \cdot (C_L - C_o) \Rightarrow \frac{dC_L}{(C_L - C_o)} = -\frac{R}{D_L} \cdot dx$$

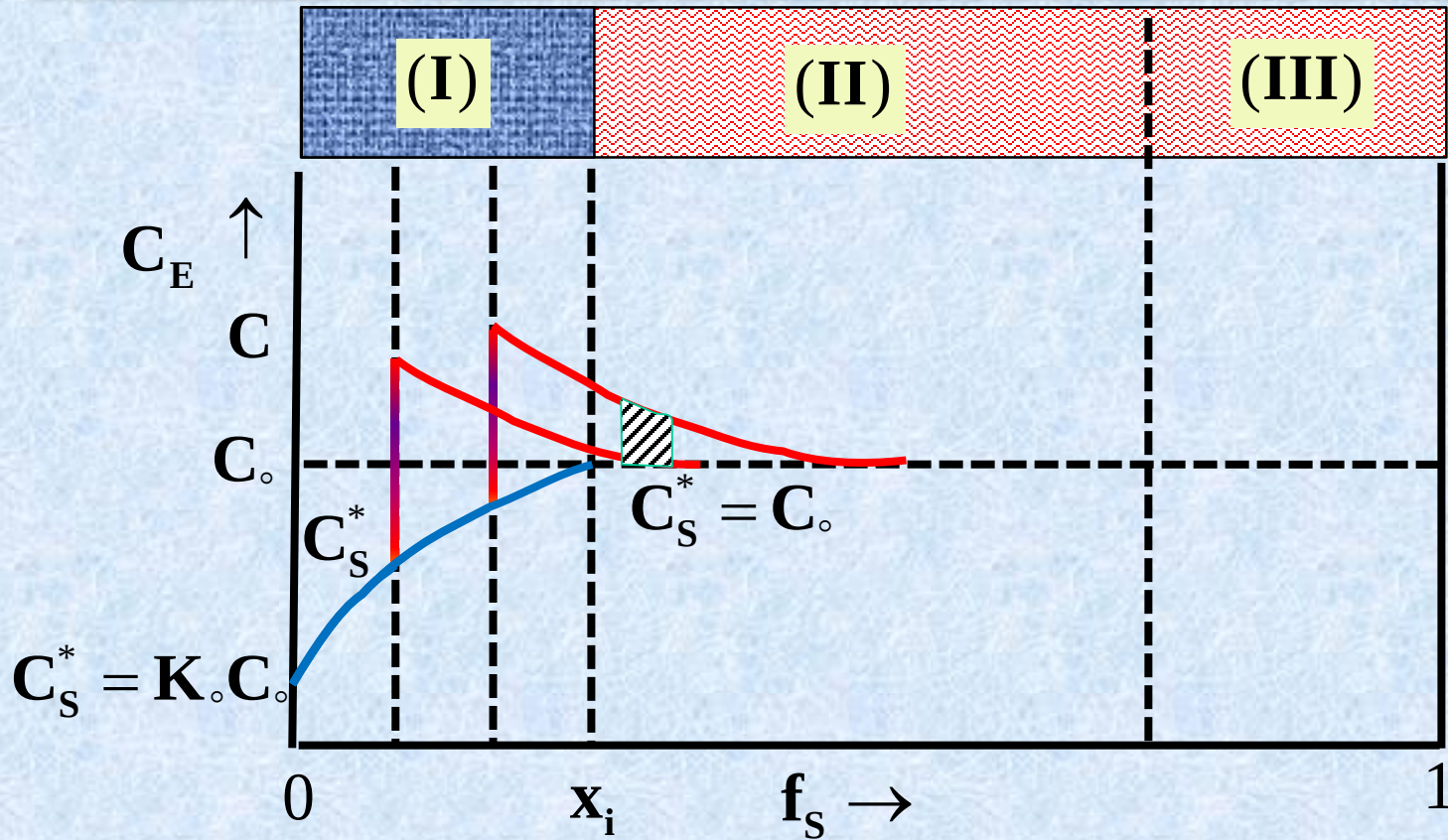
$$\ln(C_L - C_o) = -\frac{R}{D_L} \cdot x + B$$

$$x = 0, C_L = \frac{C_o}{K_o} \Rightarrow B = \ln\left(\frac{C_o}{K_o} - C_o\right)$$

$$\ln(C_L - C_o) = -\frac{R}{D_L} \cdot x + \ln\left(\frac{C_o}{K_o} - C_o\right)$$

$$C_L = C_o \cdot \left\{ 1 + \frac{1 - K_o}{K_o} \cdot \exp\left(-\frac{R}{D_L} \cdot x\right) \right\}$$

تعیین معادله پروفیل غلظتی در داخل جامد (C_s) در انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب



$$R \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = - \frac{\partial C_L}{\partial t} \neq 0$$

$$L = \infty \quad C_s^* = C_o$$

مدرس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجماد پیشرفته

تعیین معادله پروفیل غلظتی در داخل جامد (C_s) در انجماد غیر تعادلی بدون اختلاط – نفوذ کامل در مذاب

$$C_s^* = C_{\infty} \left\{ 1 - (1 - K_{\infty}) \cdot \exp \left(- \frac{K_{\infty} R}{D_L} \cdot L \right) \right\}$$

برای سادگی در x_i (طول گذار اولیه) فرض شود که : $\frac{C_s^*}{C_{\infty}} = 0.67 = 1 - \frac{1}{e}$

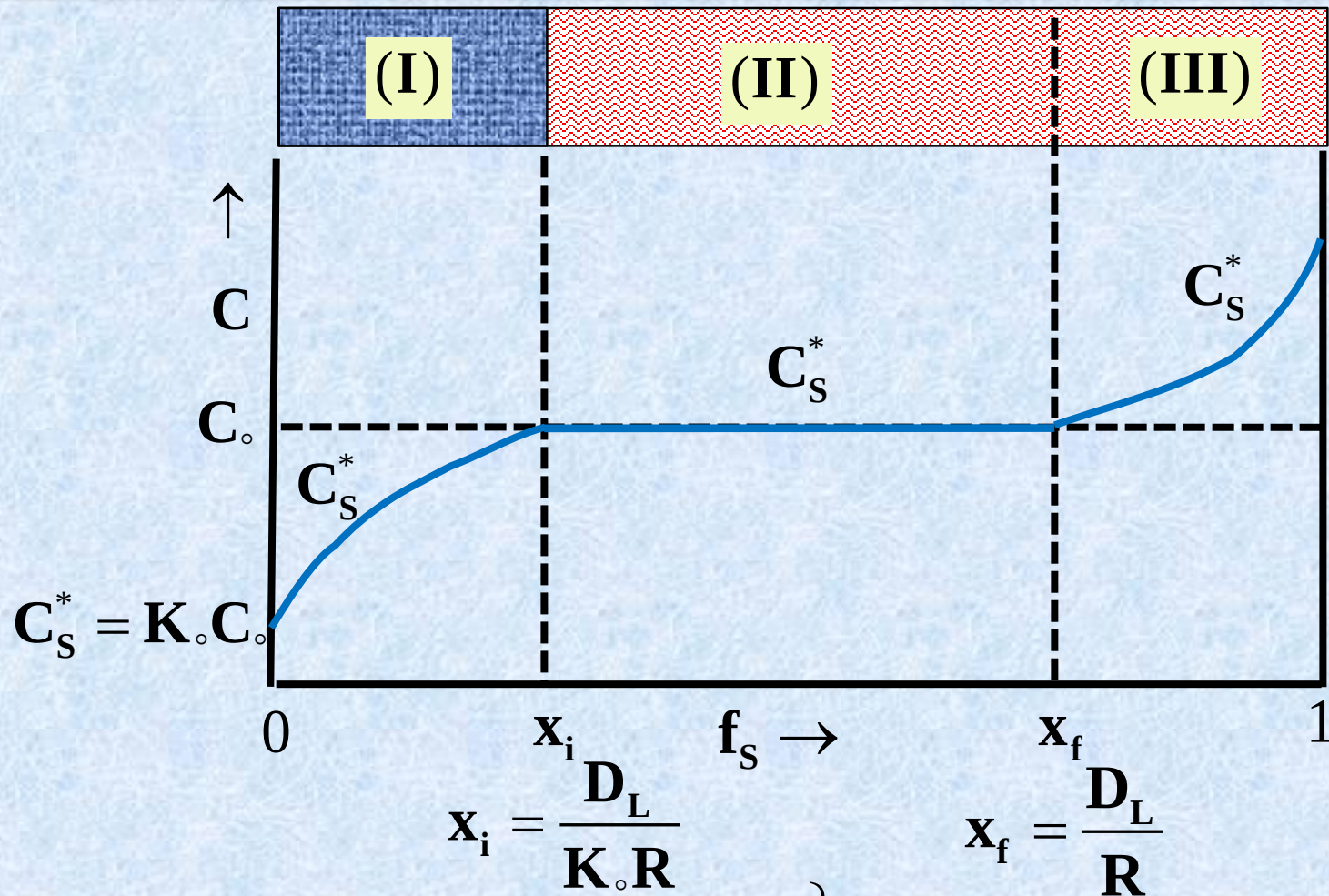
$$\left. \begin{array}{l} L = x_i \\ C_s^* = \left(1 - \frac{1}{e} \right) \cdot C_{\infty} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{1}{e} \right) = C_{\infty} \cdot \left\{ 1 - (1 - K_{\infty}) \cdot \exp \left(- \frac{K_{\infty} R}{D_L} \cdot x_i \right) \right\}$$

$$\left(\frac{1}{1 - K_{\infty}} \right) \cdot \frac{1}{e} = \exp \left(- \frac{K_{\infty} R}{D_L} \cdot x_i \right)$$

$$K_{\infty} \ll 1 \Rightarrow \frac{1}{e} = \exp \left(- \frac{K_{\infty} R}{D_L} \cdot x_i \right) \Rightarrow -1 = - \frac{K_{\infty} R}{D_L} \cdot x_i$$

$$\Rightarrow x_i = \frac{D_L}{K_{\infty} R}$$

طول اولیه و نهایی برای حالت‌های گذار



$$D_L = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$R = 10^{-2} \text{ cm} / \text{s}$$

$$K_o \approx 0.1$$

$$x_i = 0.5 \text{ mm}$$

$$x_f = 50 \mu\text{m}$$

درس: دکتر رسولی

درس: فرآیندهای انجام‌دهنده