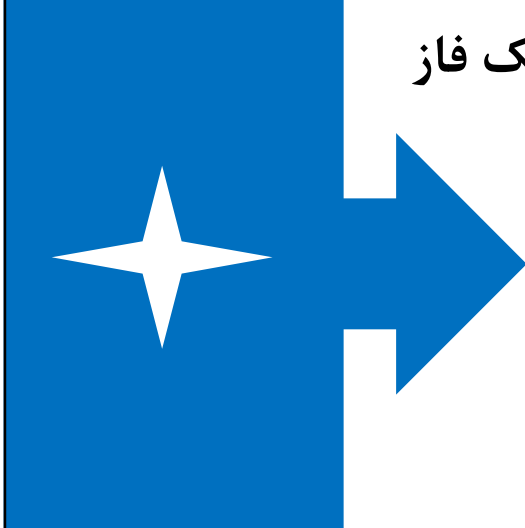
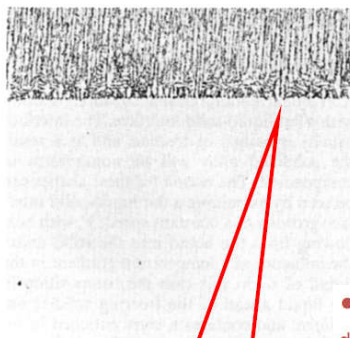


انجماد فلزات خالص و آلیاژهای تک فاز





- Plane front solidification of dilute Sn-Cd. The interface is maintained as a *stable* plane.

Planar S/L interface

1



فهرست مطالب

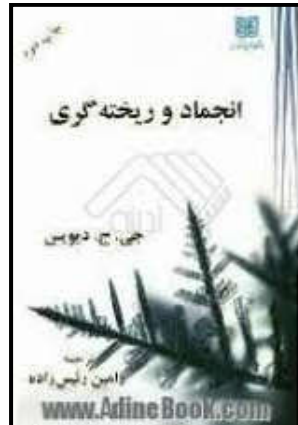
- انجماد فلز خالص (تعادل L/S)
1
- ارزیابی سرعت رشد لایه جامد در انجماد فلز خالص
2
- یادآوری برخی از مفاهیم در خصوص دیاگرام های فازی
3
- انتقال جرم حین انجماد آلیاژ تکفاز
4
- انواع تحت تبرید - (تحت تبرید ترکیبی)
5

1

References



فصل پنجم



فصل چهارم

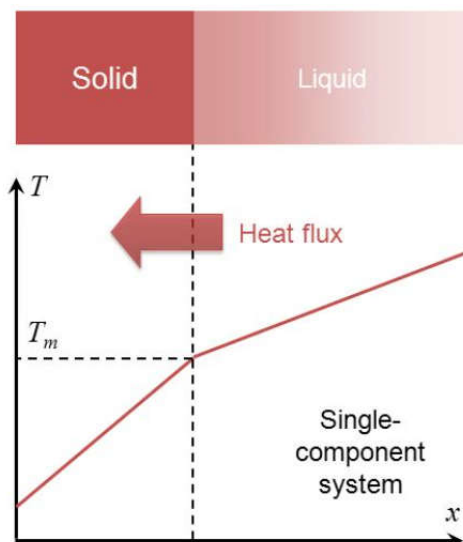


فصل پنجم

3

2

انجماد فلز خالص (تعادل L/S)



- درجه آزادی فلزات خالص در دامنه انجماد (دمای تعادلی انجماد) در فشار ثابت **صفر** است. در نتیجه هرگونه تغییر در درجه حرارت سیستم تعادل را به سمت انجماد و یا ذوب دگرگون خواهد کرد.
- وجود فصل مشترک (تخت / غیر تخت) لازمه تعادل است.
- تغییرات انرژی آزاد سیستم در فصل مشترک:

$$\begin{aligned} G_l &= G_s \\ S_m &= \frac{L_m}{T_E} \end{aligned}$$

4

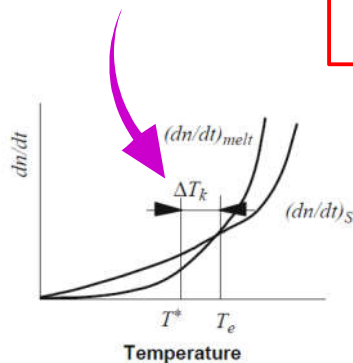
3

انجماد فلز خالص (تبادل L/S)



- سرعت انتقال اتم ها از مذاب به فصل مشترک و بالعکس موجب می گردد که سیستم تعادلی ساکن نبوده و همواره تعدادی اتم با سرعت معین جدا شده و جذب ساختار دیگر شوند.

Kinetic undercooling



- سرعت انتقالی اتمی در هر دو حالت برابر است: $R_m = R_s$

$$\begin{aligned} \text{Rate of melting } (S \rightarrow L) &= (dn/dt)_L = p_L n_S v_S \exp(-\Delta G_L / (k_B T)) \\ \text{Rate of solidification } (L \rightarrow S) &= (dn/dt)_S = p_S n_L v_L \exp(-\Delta G_S / (k_B T)) \end{aligned}$$

5

4

تبادل مذاب و جامد (فلز خالص)



- سرعت انتقال اتمی به عوامل زیر بستگی دارد :

- (۱) مقدار انرژی مازاد بر حد میانگین
- (۲) سرعت حرکت و ارتعاش اتم ها در هر یک از حالت های مایع یا جامد
- (۳) احتمال حرکت صحیح و مستقیم اتم ها
- (۴) ضریب جایگزینی اتم ها در فاز مقابل
- (۵) چگالی اتمی هر فاز در فصل مشترک

$$R_m < R_s \quad \text{انجماد هنگامی اتفاق می افتد که :}$$

$$R_s - R_m = R \quad \text{آهنگ انجماد}$$

6

5



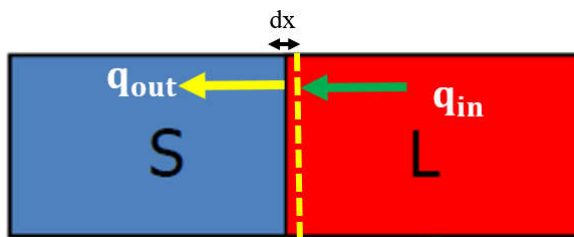
▪ فصل مشترک مایع و جامد برای تداوم انجماد باید در **مادون انجماد** مناسب قرار گیرد. زیرا در غیر این صورت گرمان نهان گداز آزاد شده میتواند **دمای فصل مشترک را بالا ببرد**.

▪ گرمای نهان گداز آزاد شده باید از فصل مشترک خارج شود، **سرعت استخراج گرما از فصل مشترک، سرعت انجماد را تعیین می کند**.

7

6

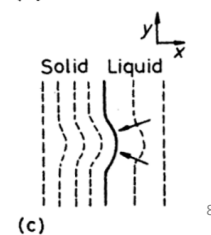
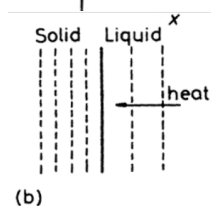
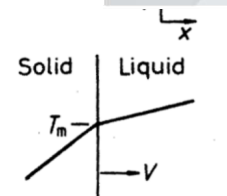
ارزیابی سرعت رشد لایه جامد در انجماد فلز خالص



Heat flow away from the interface through the solid
= Heat from the liquid + Latent heat generated at interface

$$K_S T'_S = K_L T'_L + v L_v$$

G_S G_L

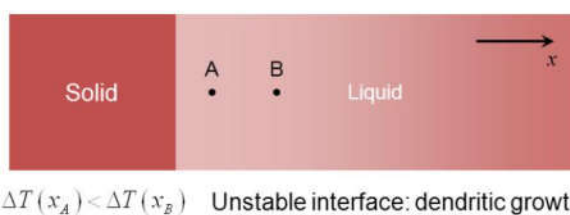
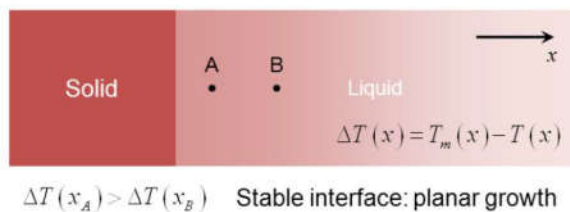


8

7



Condition for dendritic growth: interface instability



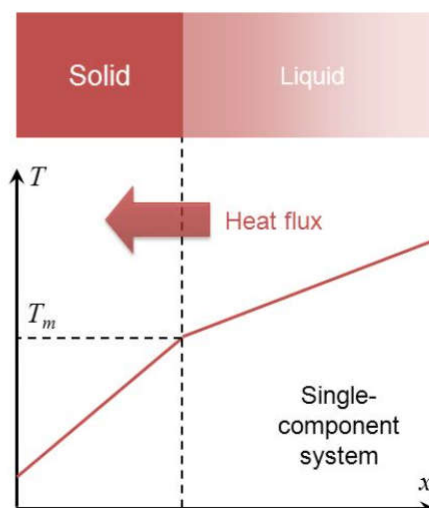
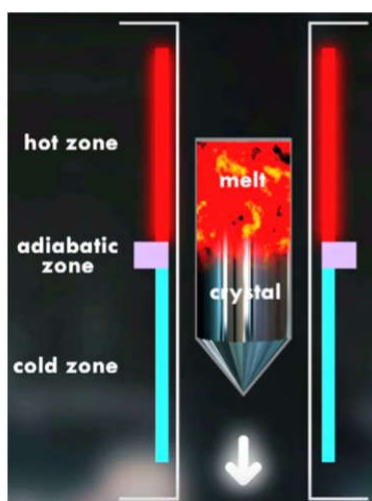
■ استخراج گرما از فصل مشترک
در دو حالت زیر بررسی می
شود:

- ✓ انتقال حرارت به جامد
- ✓ انتقال حرارت به مایع

9

8

Example 1: Bridgman-Stockbarger crystal growth



10

9

Example 1: Bridgman-Stockbarger crystal growth

- Heat flux continuity at solid-liquid interface

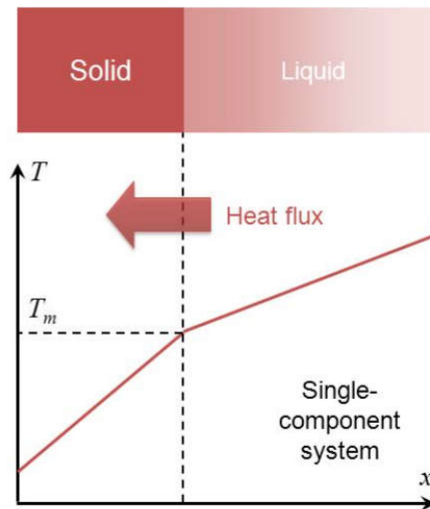
$$-k_s \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_s = -R \cdot \Delta H_m - k_L \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_L$$

- Super heated liquid

$$\Delta T(x) = \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_L \cdot x$$

$$\Rightarrow \partial \Delta T / \partial x < 0$$

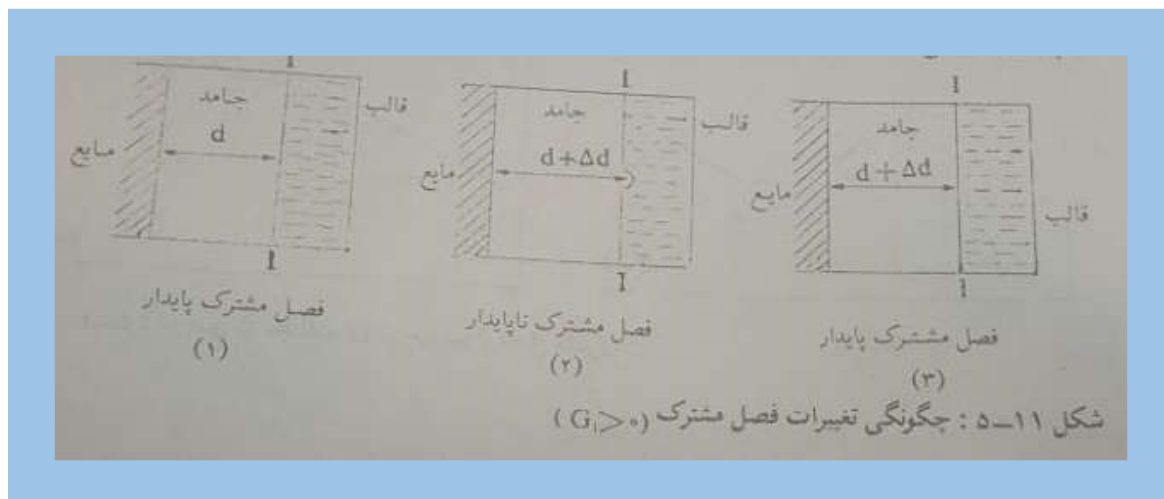
Planar interface results in Bridgman growth



11

10

انتقال حرارت به جامد



12

11

Example 2: Solidification in a supercooled liquid



- Heat flux continuity at solid-liquid interface

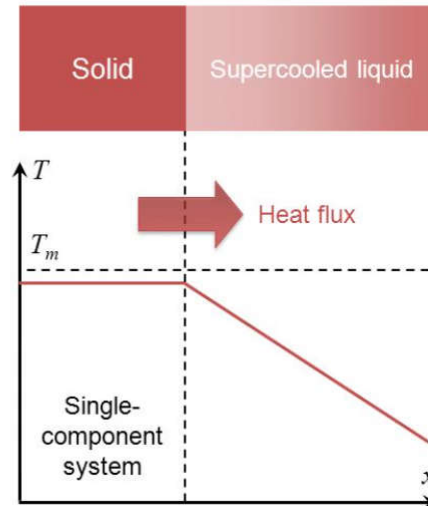
$$R \cdot \Delta H_m = -k_L \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_L$$

- Supercooling in liquid

$$\Delta T(x) = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_L \cdot x$$

$$\Rightarrow \partial \Delta T / \partial x > 0$$

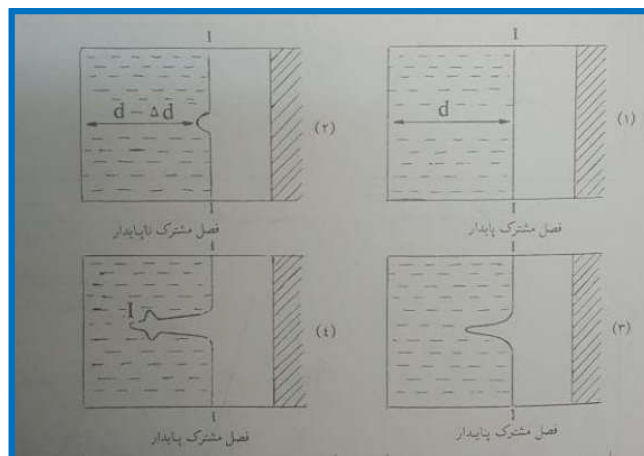
Heat extraction is more efficient at dendrites



13

12

انتقال حرارت به مذاب



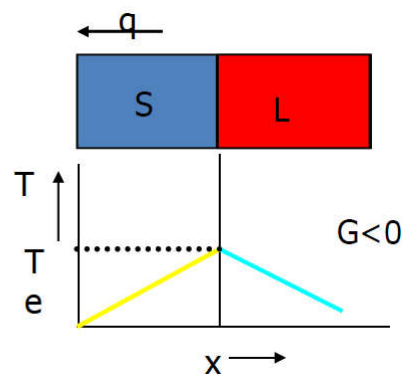
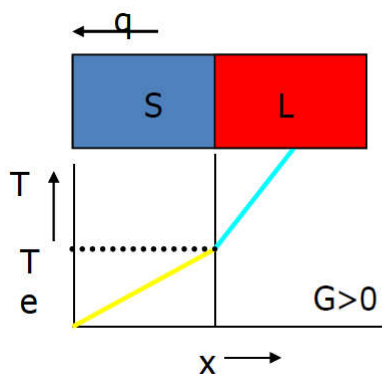
14

13

مورفولوژی رشد در انجماد فلزات خالص



شیب حرارتی یا گرادیان حرارتی (Temperature gradient) که با G نشان می‌دهند عبارت است از شیب حرارتی در جلوی فصل مشترک جامد-مایع در راستای رشد فصل مشترک.



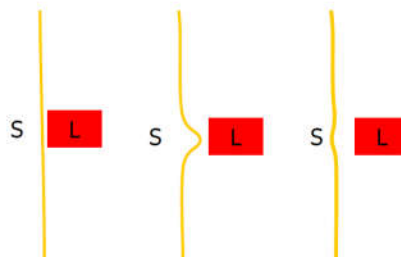
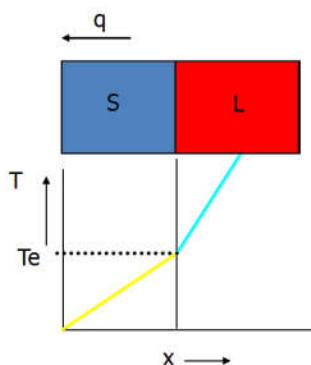
15

14

مورفولوژی رشد در انجماد فلزات خالص



اگر شیب حرارتی در جلوی جبهه انجماد مثبت باشد و جبهه انجماد در داخل مذاب فوق‌گداز شده حرکت کند، هر میخچه‌ای که به طور اتفاقی در روی جبهه انجماد ایجاد شود نوک آن در فوق‌گداز قرار گرفته و ذوب می‌شود و جبهه انجماد مسطح می‌ماند.



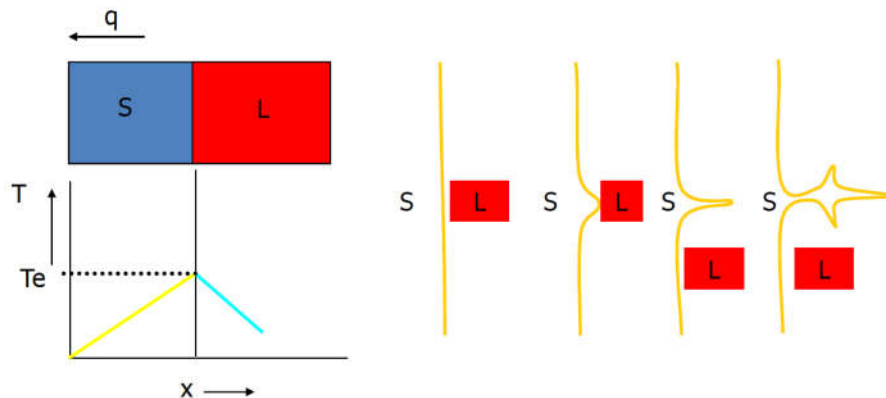
16

15

مورفولوژی رشد در انجماد فلزات خالص



اما در مواردی که شیب حرارتی در جلوی جبهه انجماد منفی باشد جبهه انجماد در داخل مذاب تحت تبرید شده حرکت می کند لذا هر میخچه ای که به طور اتفاقی در روی جبهه انجماد ایجاد شود نوک آن در تحت تبرید قرار گرفته و دندریت پایدار (از نوع حرارتی) تشکیل می شود.



17

16

آلیاژهای تکفاز و چند فازی

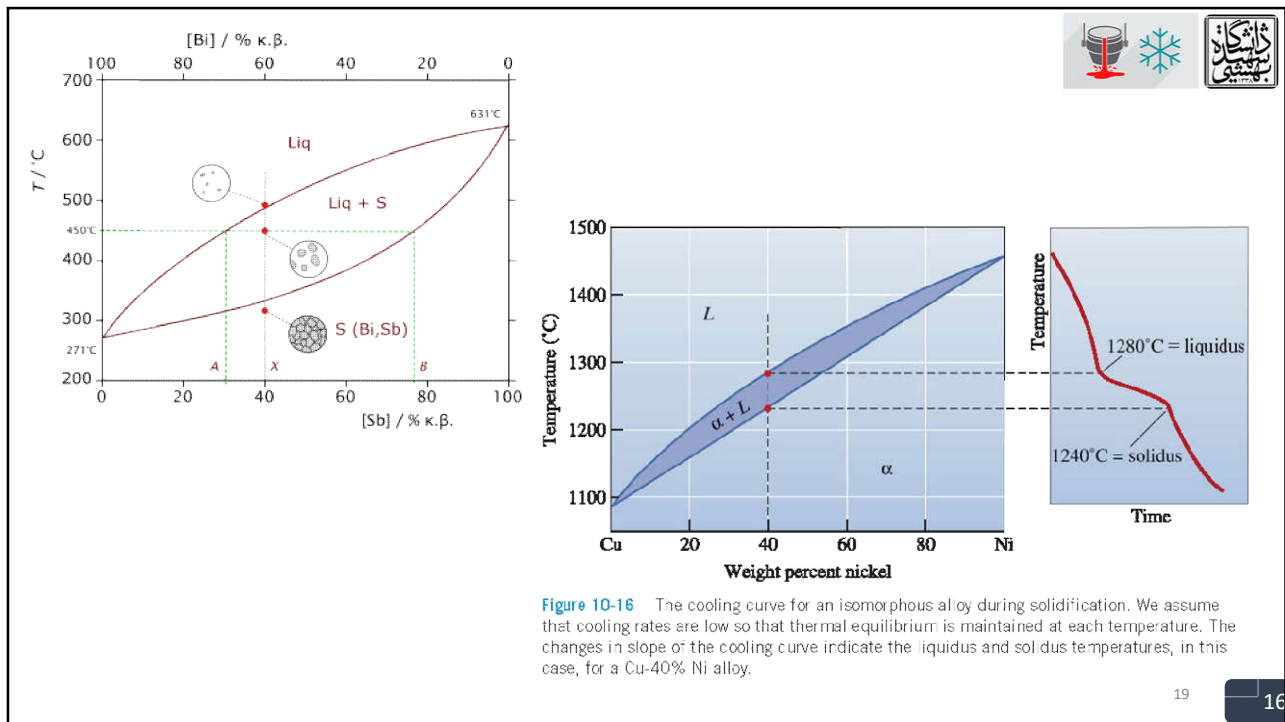


محلول جامد: در حالت جامد اتم های حلال و محلول کاملاً در یکدیگر حل شده اند (مخلوط در مقیاس اتمی)

مخلوط مکانیکی: مخلوط چندفاز شامل محلول جامد و ترکیبات میانی

18

17



19

16

Composition & Phase Diagrams

- Equilibrium Solidification of a Solid-Solution Alloy

فرض بر این است که نرخ سرمایش آرام باشد و نفوذ اتم ها به اندازه کافی سریع باشد تا که در تمام نقاط تعادل محلولی داشته باشیم. آنگاه ترکیب در هر فاز یکنواخت بوده و مطابق نمودار تعادلی (نمودار فازی) به دست می آید.

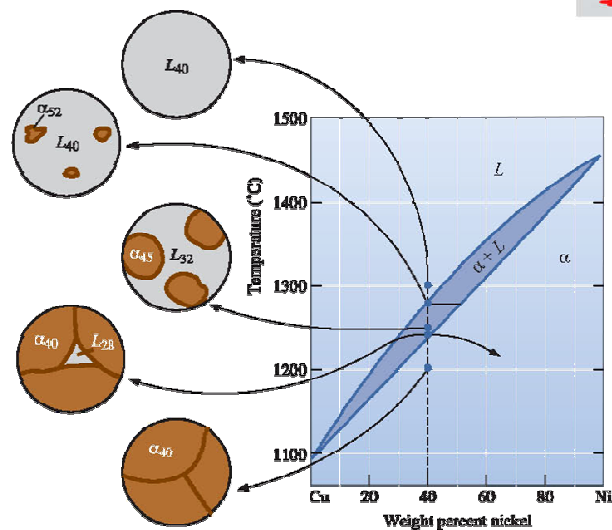


Figure 10-15 The change in structure of a Cu-40% Ni alloy during equilibrium solidification. The nickel and copper atoms must diffuse during cooling in order to satisfy the phase diagram and produce a uniform equilibrium structure.

20

17

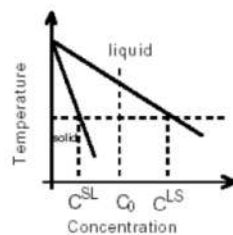
یادآوری برخی مفاهیم مربوط به دیاگرام های آلیاژهای تکفازی



1- ضریب توزیع تعادلی (Equilibrium Distribution Coefficient)

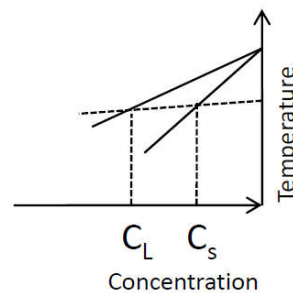
$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

$k < 1$



The partition coefficient k is defined according to $k = \frac{C^{SL}}{C^{LS}}$ i.e. $\frac{C_S}{C_L}$

$k > 1$



21

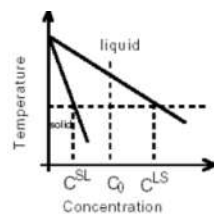
18

یادآوری برخی مفاهیم مربوط به دیاگرام های آلیاژهای تکفازی



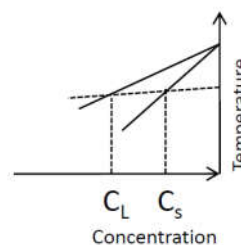
2- شیب خط لیکوئیدوس که آن را با m_l یا m نشان می دهند. اگر با افزایش عنصر حل شونده دمای ذوب کاهش یابد $m < 0$ است و اگر با افزایش عنصر حل شونده دمای ذوب افزایش یابد $m > 0$ است. توجه شود که در شرایطی که $m < 0$ همیشه $k < 1$ است و در شرایطی که $m > 0$ همیشه $k > 1$ است. به عبارت دیگر همواره $m(k-1) > 0$ است.

$m < 0$



The partition coefficient k is defined according to $k = \frac{C^{SL}}{C^{LS}}$ i.e. $\frac{C_S}{C_L}$

$m > 0$



22

19

یادآوری برخی مفاهیم مربوط به دیاگرام های آلیاژهای تکفازی



سرعت رشد (R):

سرعت رشد cm/s	فرایند
10^{-3}	رشد تک کریستال های فلزی
10^{-2}	رشد جهت دار مورد مطالعه در تحقیقات
10^{-2}	انجماد شمش ریخته گری
5	رشد اولیه دندریتی (تحت انجماد تقریباً $+0.2$ نقطه ذوب
5000	رشد اولیه دندریتی (تحت انجماد تقریباً $+0.2$ نقطه ذوب

✓ کمیتی است که توسط آن سرعت رشد پیشروی فصل مشترک در مذاب اندازه گیری می شود.

✓ سرعت رشد معمولاً بر حسب سانتی متر بر ثانیه اندازه گیری می شود.

✓ گاهی اوقات منظور از سرعت رشد میانگین سرعت نقاط متعددی بر روی فصل مشترک و گاهی نیز سرعت پیشروی ناحیه معینی از فصل مشترک است.

23

20

یادآوری برخی مفاهیم مربوط به دیاگرام های آلیاژهای تکفازی



ضریب نفوذ (D):

✓ سرعت حرکت اتم ها در مذاب را معین می کند.

✓ در تمام مذاب های فلزی D معمولاً در حدود $5 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ است.

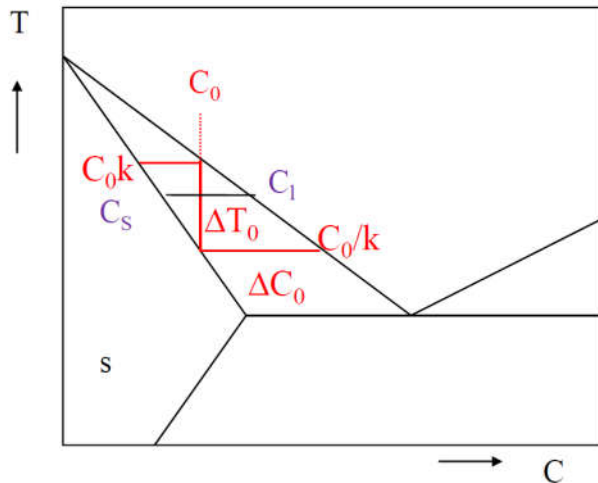
✓ سرعت نفوذ در جامدات بسیار کم بوده و برای اغلب فلزات درست زیر نقطه ذوب شان در حدود

$10^{-8} \frac{cm^2}{s}$ است.

24

21

یادآوری برخی مفاهیم مربوط به دیاگرام های آلیاژهای تکفازی



• چنانچه در سیستم آلیاژی عنصر حل شده باعث پایین آمدن دمای لیکوئیدوس شود در آن صورت ضریب تفکیک یا ضریب توزیع که آن را با K نشان می دهند کوچکتر از واحد خواهد بود.

$$k = C_s / C_l < 1$$

در این صورت شیب خط لیکوئیدوس نیز منفی خواهد بود.

$$m = dT_l / dC < 0$$

• اگر ترکیب اولیه آلیاژ مذاب C_0 باشد در این صورت ترکیب اولین ذره جامد تشکیل شده $K C_0$ می شود.

• و ترکیب آخرین قطره مذاب که منجمد می شود C_0 / K خواهد بود.

25

Composition & Phase Diagrams

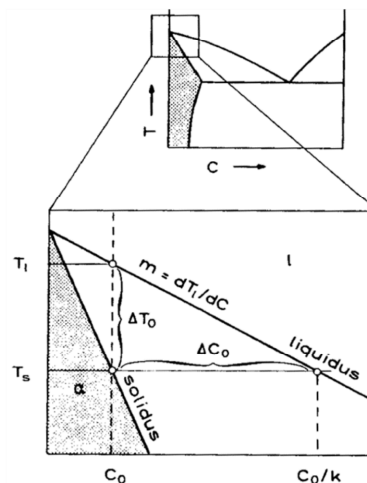


تبادل ترمودینامیکی مذاب/جامد

خطوط نمودار فازی بیانگر شرایط تعادل ترمودینامیکی دو فاز مایع و جامد هستند و میزان دما و ترکیب مایع و جامد در تعادل را نشان می دهند. برای ساده سازی محاسبات ریاضی فرایندهای انجماد، اغلب فرض می شود که خطوط تعادل مایع و جامد، خط راست هستند. بنابراین ضریب توزیع k و شیب خط مایع m ثابت خواهند بود.

$$k = \frac{m_l}{m_s} = \text{Partition Coefficient}$$

Figure 1.11: SOLID/LIQUID EQUILIBRIUM. In order to simplify the mathematical treatment of solidification processes, it is generally assumed that the liquidus and solidus lines of the phase diagram are straight, and therefore that the distribution coefficient, k , and the liquidus slope, m , are constant. The characteristic properties of the system are defined in the text (equations 1.8 to 1.10).



26

Instability of Interface

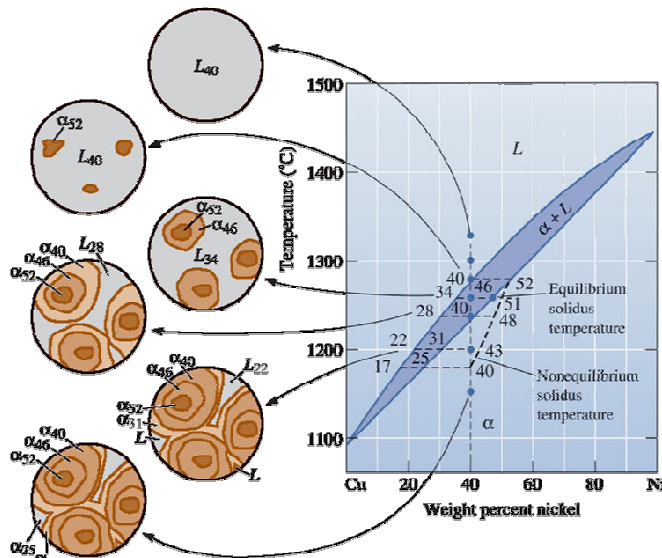


Figure 10-17 The change in structure of a Cu-40% Ni alloy during nonequilibrium solidification. Insufficient time for diffusion in the solid produces a segregated structure. Notice the nonequilibrium solidus curve.

• Non-Equilibrium Solidification of a Solid-Solution Alloy

معمولا زمان برای نفوذ اتم ها در جامد و رسیدن به حالت تعادل کافی نیست که سبب ایجاد جدایش در ترکیب جامد می شود.

• Coring (مغزه بندی)

وجود آمدن شیب ترکیبی از مرکز تا سطح دانه های جامد به دلیل جدایش عنصر آلیاژی در هنگام انجماد

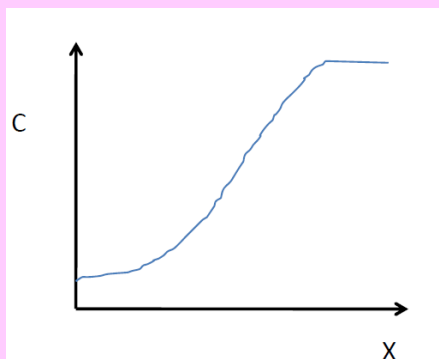
27

22

توزیع عنصر آلیاژی در انجماد آلیاژ تکفاز (مقدمه)



پروفیل غلظتی نموداری است که محور افقی آن فاصله از یک سر بوتۀ افقی حاوی مذاب یا حاوی شمش در حال انجماد یا منجمد شده است به قسمتی که شروع انجماد از همان طرف بوتۀ رخ می دهد. محور عمودی این نمودار غلظت عنصر حل شده در جامد یا مایع را نشان می دهد.



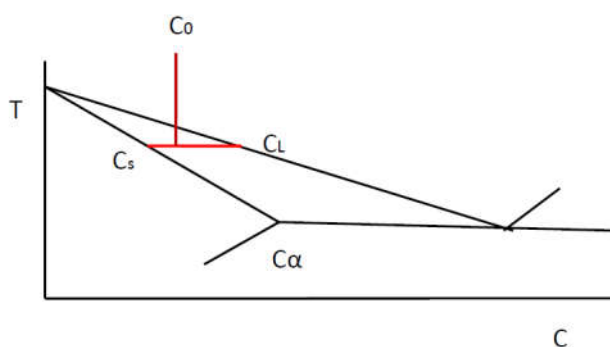
28

توزیع عنصر آلیاژی در انجماد آلیاژ تکفاز



فرضیات:

- در تمام انواع جبهه انجماد مسطح پیش فرض های زیر وجود دارند:
- 1- با توجه به مسطح بودن جبهه انجماد بدیهی است که $\Delta T_r = 0$ است.
- 2- خطوط سالیدوس و لیکوئیدوس خطوط مستقیم هستند و لذا مقادیر K و m_1 مقادیر ثابت هستند.
- 3- اصل تعادل در فصل مشترک برقرار است.
- 4- آلیاژ اولیه ترکیب $C_0 < C_\alpha$ را دارد.
- 5- $K < 1$ است. البته تمام روابطی که در این فصل ارائه می شوند برای $K > 1$ نیز صادق هستند.



29

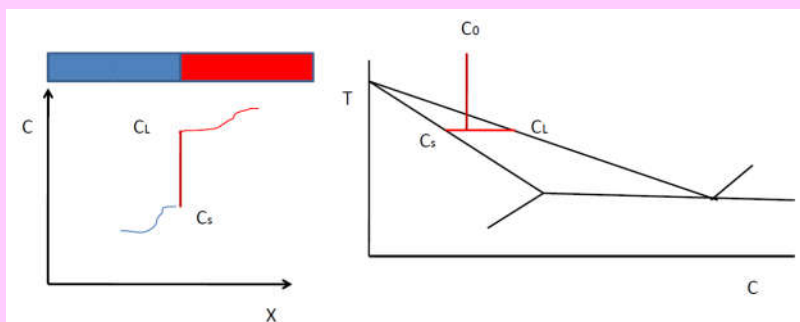
29

توزیع عنصر آلیاژی در انجماد آلیاژ تکفاز



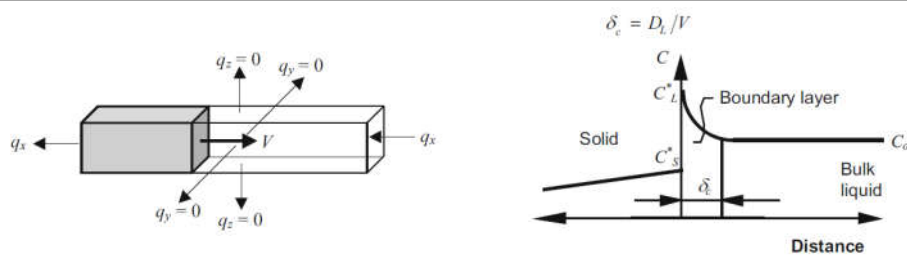
اصل تعادل در فصل مشترک:

فصل مشترک جامد/مایع همیشه در حالت تعادل می باشد گرچه ممکن است گرادیانهای مختلفی در طرف جامد و مایع وجود داشته باشند. به عبارت دیگر در این اصل فرض می شود که فصل مشترک از دیاگرام های تعادلی فاز پیروی میکند یعنی ترکیب شیمیایی جامد در روی فصل مشترک C_S و در روی فصل مشترک در طرف مایع C_L



30

30



شرایط انجماد آلیاژهای تکفاز

- Equilibrium solidification: $D_S = \infty, D_L = \infty$
- No diffusion in solid, complete diffusion in liquid: $D_S = 0, D_L = \infty$
- No diffusion in solid, limited diffusion in liquid: $D_S = 0, 0 < D_L < \infty$
- Partial (back) diffusion in solid, complete diffusion in liquid: $D_S > 0, D_L = \infty$
- Limited diffusion in solid and liquid: $0 < D_S \neq D_L < \infty$
- No diffusion in solid, partial mixing in liquid: $D_S = 0$, convection in liquid

31

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))

اختلاط جزئی
در مایع و نفوذ در
جامد ناچیز

اختلاط کامل
در مایع و نفوذ در
جامد ناچیز

نفوذ کامل در جامد
و مایع (انجماد
تعادلی)

32

32

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



انجماد نوع اول یا انجماد تعادلی:

$$D_L \approx \infty$$

$$D_S \approx \infty$$

✓ نفوذ در جامد و مایع کامل است

چنین شرایطی فقط وقتی به وجود می آید که داشته باشیم:

$$L^2 \ll D_S t$$

برای ایجاد چنین شرایطی حد اقل یکی از شرایط ذیل باید برقرار باشد:

الف - طول کریستال خیلی کوچک باشد مثلاً در حد چند میکرومتر

ب - ضریب نفوذ در حالت جامد خیلی بزرگ باشد (نزدیک به بینهایت)

ج - زمان انجماد خیلی طولانی باشد

33

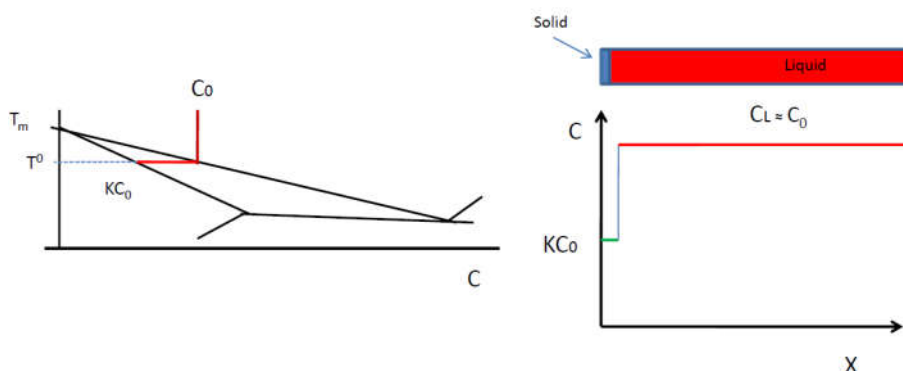
33

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



انجماد نوع اول یا انجماد تعادلی:

یک بوته افقی به طول L حاوی مذابی از آلیاژ با ترکیب C_0 را در نظر میگیریم که از یک طرف منجمد می شود. در دمای T_0 اولین ذره جامد با ترکیب $K C_0$ تشکیل می شود. (ترکیب شیمیایی مذاب باقی مانده C_0 است.



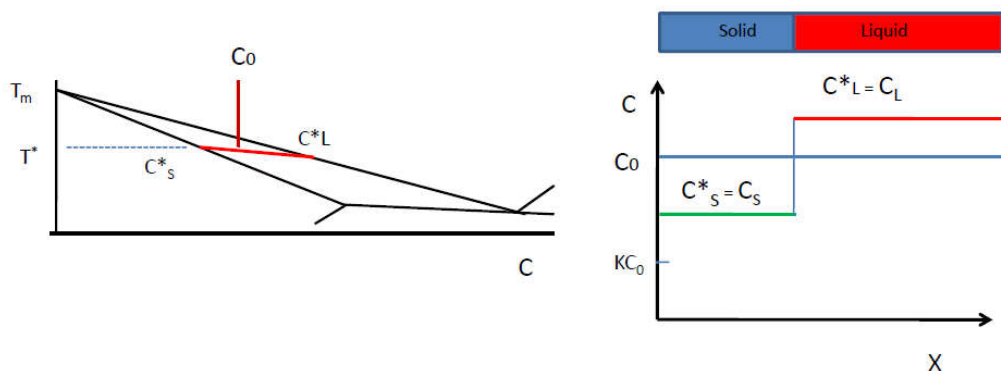
34

34

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



با توجه به اینکه نفوذ در جامد و در مایع کامل است شیب غلظت نباید در هیچکدام از آن ها وجود داشته باشد و لذا غلظت در مایع باقیمانده یکنواخت و برابر $C^*L = CL$ خواهد بود. و در قسمت منجمد شده نیز غلظت یکنواخت و برابر $C^*S = CS$ بود



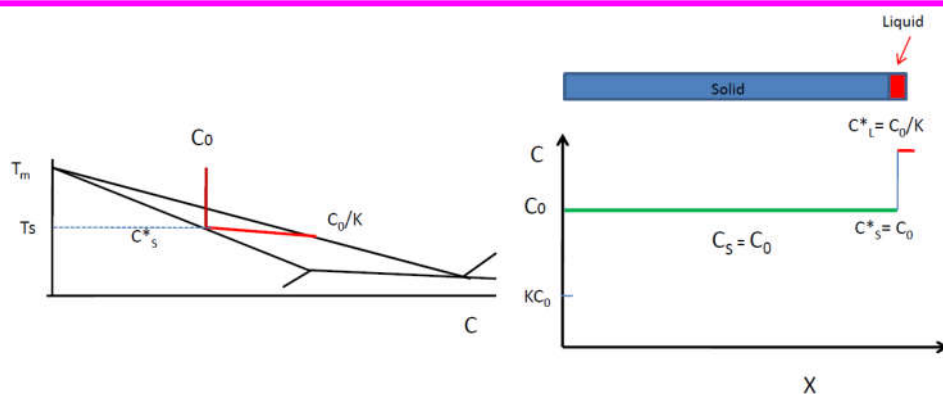
35

35

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



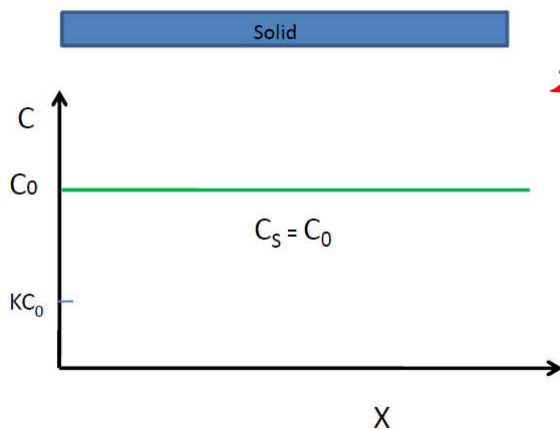
با توجه به اینکه نفوذ در جامد و در مایع کامل است شیب غلظت نباید در هیچکدام از آن ها وجود داشته باشد و لذا غلظت در مایع باقیمانده یکنواخت و برابر $C^*L = CL$ خواهد بود. و در قسمت منجمد شده نیز غلظت یکنواخت و برابر $C^*S = CS$ بود



36

36

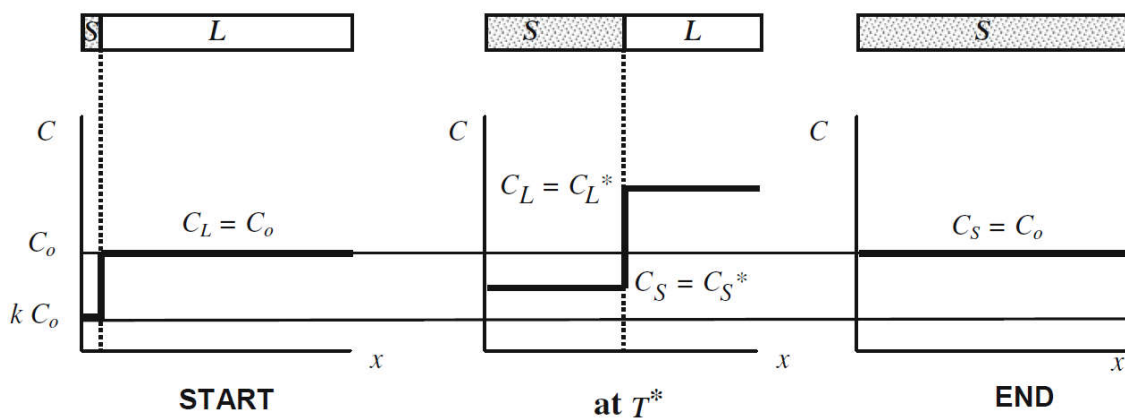
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



پروفیل غلظتی در ختم انجماد به صورت شکل زیر خواهد بود. لذا در انجماد تعادلی از مایعی با ترکیب C_0 به جامدی با ترکیب C_0 می‌رسیم.

37

37



38

انجماد تعادلی (قانون اهرم)



در یک دمای واسطه T^* در بین خطوط سالیدوس و لیکوئیدوس در انجماد که تحت شرایط تعادلی انجام می‌شود، با نوشتن معادلات تعادل برای عنصر حل شده که در جامد و در مایع توزیع شده اند خواهیم داشت:

$$W_s C_s + W_L C_L = W_0 C_0$$

که W_0 و W_L به ترتیب وزن جامد، وزن مایع و وزن مذاب اولیه است و C_s ، C_L و C_0 به ترتیب درصد وزنی جامد، مایع و مذاب اولیه است.

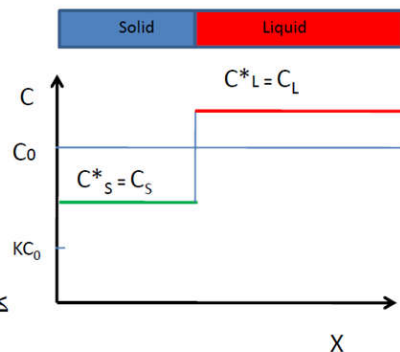
با تقسیم دو طرف معادله بالا بر W_0 خواهیم داشت.

$$\frac{W_s C_s + W_L C_L}{W_0} = \frac{W_0 C_0}{W_0}$$

$$\frac{W_s}{W_0} = f_s \quad \frac{W_L}{W_0} = f_L$$

که f_L و f_s به ترتیب کسر وزنی کسر وزنی مایع هستند.

$$f_s C_s + f_L C_L = C_0$$



39

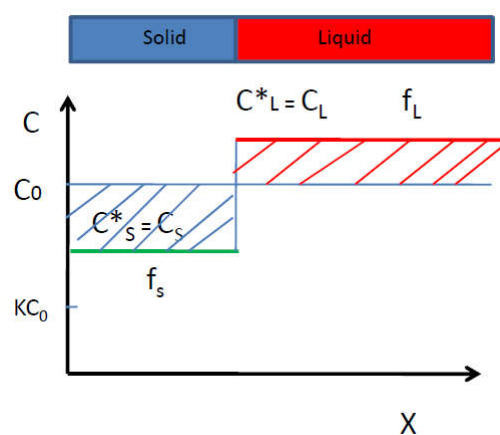
39

$$f_s + f_L = 1$$

$$f_s C_s + f_L C_L = C_0 (f_s + f_L)$$

$$f_s (C_0 - C_s) = f_L (C_L - C_0)$$

$$\frac{f_s}{(C_L - C_0)} = \frac{f_L}{(C_0 - C_s)}$$



40

40



همچنین می توان ترکیب درصد جامد را در هر f_s بر حسب K محاسبه نمود.

$$C_s f_s + \frac{C_s}{K} (1-f_s) = C_0 \rightarrow C_s \left(f_s + \frac{1-f_s}{K} \right) = C_0$$

$$C_s = \frac{KC_0}{1 + (K-1) f_s}$$

سوال : در صورتی که $\rho_s \neq \rho_l$ باشد ، نشان دهید که :

$$C_s = \frac{1 - (1 - \rho_s/\rho_L) g_s}{1 - (1 - k \rho_s/\rho_L) g_s} k C_0.$$

41

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



انجماد نوع دوم - حالت الف (مدل گالیور - شایل):

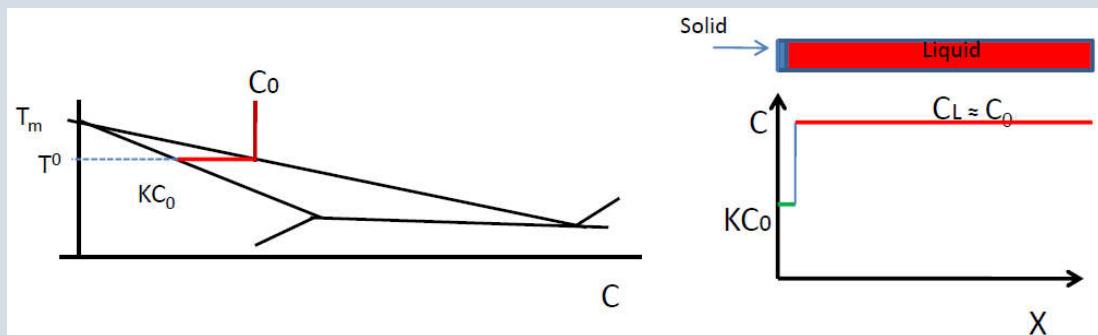
در این نوع انجماد که غیر تعادلی است فرض می شود که اختلاط در مایع کامل است. مثلاً فرض می شود که مذاب در حین انجماد به شدت هم زده می شود یا اینکه جا به جایی شدید در مذاب وجود دارد و یا طول بوته کم است و یا ضریب نفوذ در مایع ($DL \approx \infty$) بسیار زیاد است و یا مجموعه ای از این شرایط برقرار است به قسمی که در حین انجماد شیب غلظت در مذاب وجود ندارد.

تعریف انجماد نوع دوم حالت الف، اختلاط کامل در مذاب و عدم نفوذ در جامد است.

42

42

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



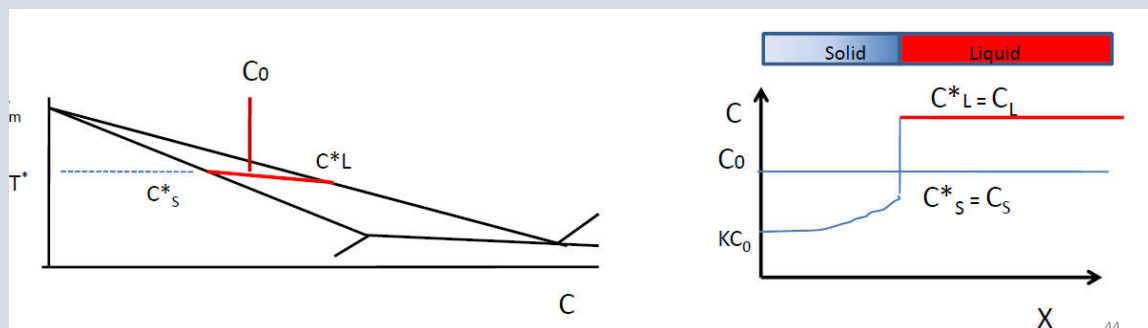
43

43

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



با سرد شدن مذاب به دلیل پس زده شدن عنصر حل شده از جامد به طرف مذاب، به تدریج غلظت عنصر حل شده در مذاب افزایش می یابد و با در نظر گرفتن اصل تعادل در فصل مشترک، چون در دمای T^* غلظت مذاب مجاور فصل مشترک با توجه به دیاگرام تعادلی فاز C^*L است و اختلاط هم در مذاب کامل غلظت است پس غلظت تمامی مذاب باقیمانده C^*L در ضمن با توجه به این که نفوذ در جامد وجود ندارد غلظت هر لایه جامد که شکل میگیرد از $K C_0$ تا C^*S به همان صورت باقی می ماند.



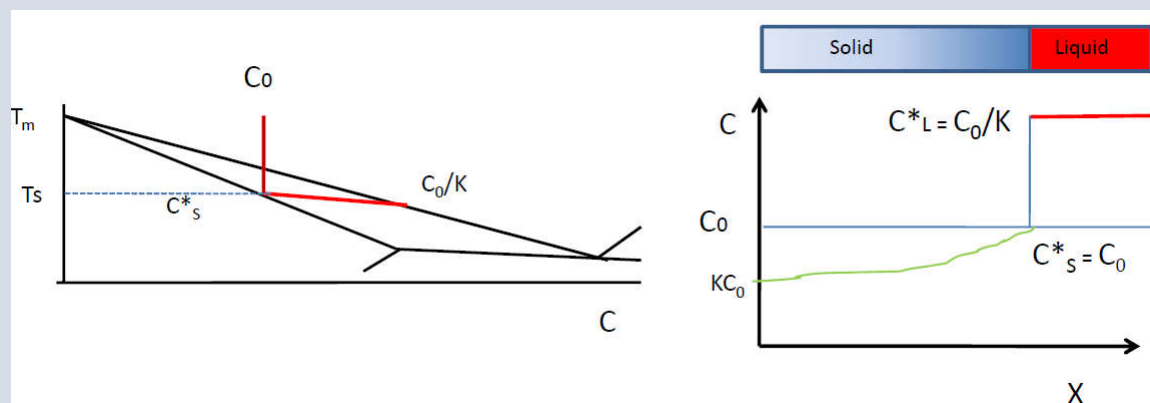
44

44

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



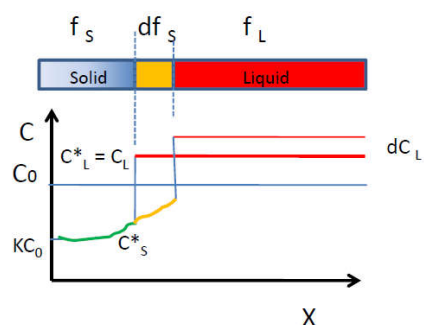
با کاهش دما به دمای T_s و پیشروی جبهه انجماد، ترکیب جامد در فصل مشترک به ترکیب اولیه C_0 می رسد و در این حالت با توجه به فرض تعادل در فصل مشترک، ترکیب مایع باقی مانده به صورت یکنواخت و برابر C_0/K است.



45

45

برای به دست آوردن ترکیب جامد در فصل مشترک (C_s^*) و نیز ترکیب مایع باقی مانده (C_L) می توان از بالانس انتقال جرم در فصل مشترک استفاده نمود.



فرض می کنیم در دمای T^* یک کسر حجمی df_s منجمد شود (یعنی جبهه انجماد به اندازه df_s پیشروی کند). در این صورت خواهیم داشت:

افزایش عنصر حل شده در مایع = ماده پس زده شده به اِزاء انجماد جزء df_s

$$(C_L - C_s^*) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad \text{معادله کلیدی}$$

$$\frac{C_s^*}{C_L} = K \rightarrow C_L = \frac{1}{K} C_s^* \rightarrow dC_L = \frac{1}{K} dC_s^*$$

$$\left(\frac{C_s^*}{K} - C_s^* \right) df_s = (1 - f_s) \frac{1}{K} dC_s^* \quad C_s^* \left(\frac{1 - K}{K} \right) df_s = \frac{(1 - f_s)}{K} dC_s^*$$

$$\int \frac{dC_s^*}{C_s^*} = \int \frac{(k-1)(-df_s)}{(1-f_s)}$$

$$\ln C_s^* = (K-1) \ln (1-f_s) + \ln A$$

46

مقدار ثابت انتگرال (A) با توجه به شرایط حدی به شرح ذیل محاسبه می شود.

در شروع انجماد $f_s=0$ است و $C_s^*=KC_0$ است. لذا $A=KC_0$

$$\ln C_s^* = (K-1) \ln (1-f_s) + \ln KC_0$$

$$C_s^* = KC_0 (1-f_s)^{K-1}$$

$$C_L = C_0 f_L^{K-1}$$

این روابط به معادلات اهرم غیر تعادلی یا معادلات گالیور- شیل موسوم هستند.

47

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



از مقایسه این نوع انجماد با انجماد نوع اول مشاهده می شود که شروع انجماد در هر دو مورد دقیقاً مشابه است ولی ترکیب متوسط جامد تشکیل شده در هر دما در انجماد نوع دوم کمتر از انجماد نوع اول است.

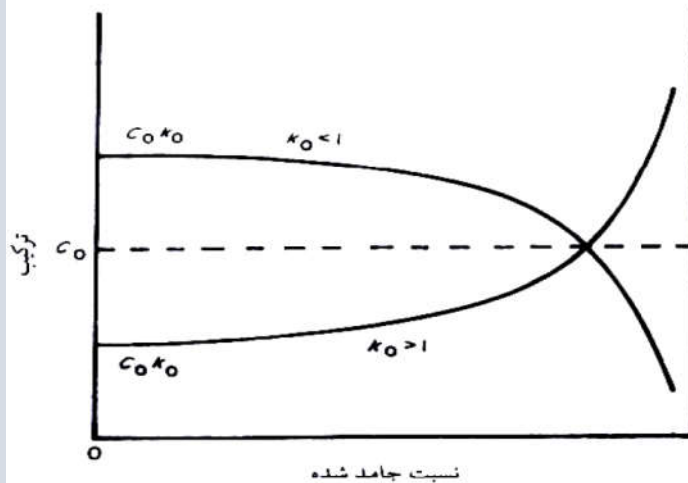
48

48

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



اگر $K > 1$ باشد، ترکیب جامد در ابتدای شمش از مقادیر بیشتر از C_0 شروع شده و در انتهای شمش به مقادیر کمتر از C_0 می رسد.



49

49

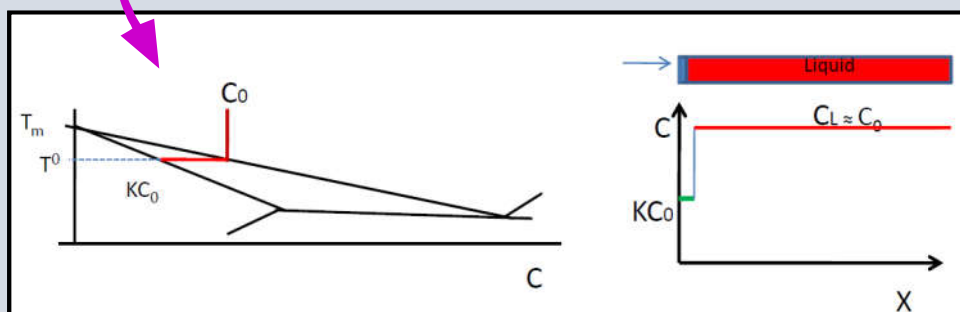
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



۳- انجماد نوع سوم:

در این نوع انجماد که غیر تعادلی است فرض می شود که نفوذ در جامد وجود نداشته باشد $DS = 0$ ولی اختلاط در مایع فقط به وسیله نفوذ انجام می شود.

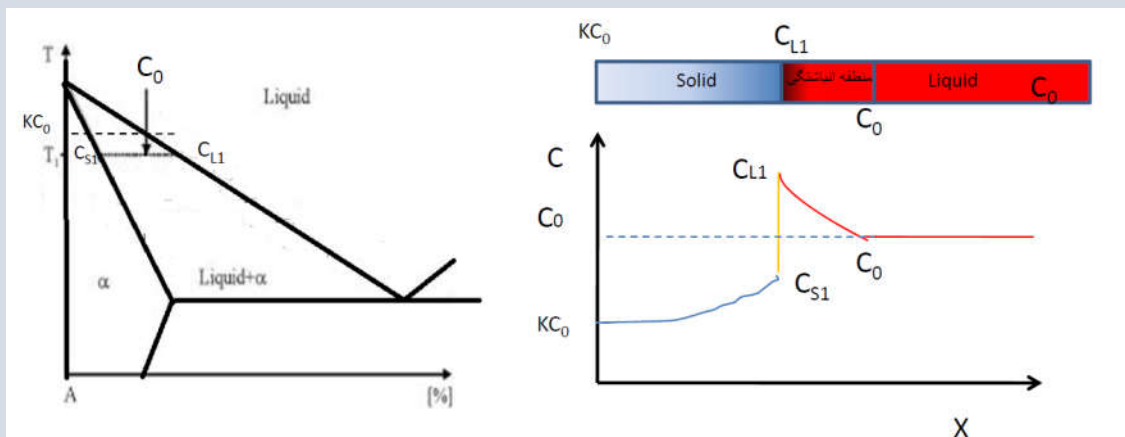
پروفیل غلظتی در شروع انجماد مشابه حالت ۱ و ۲



50

50

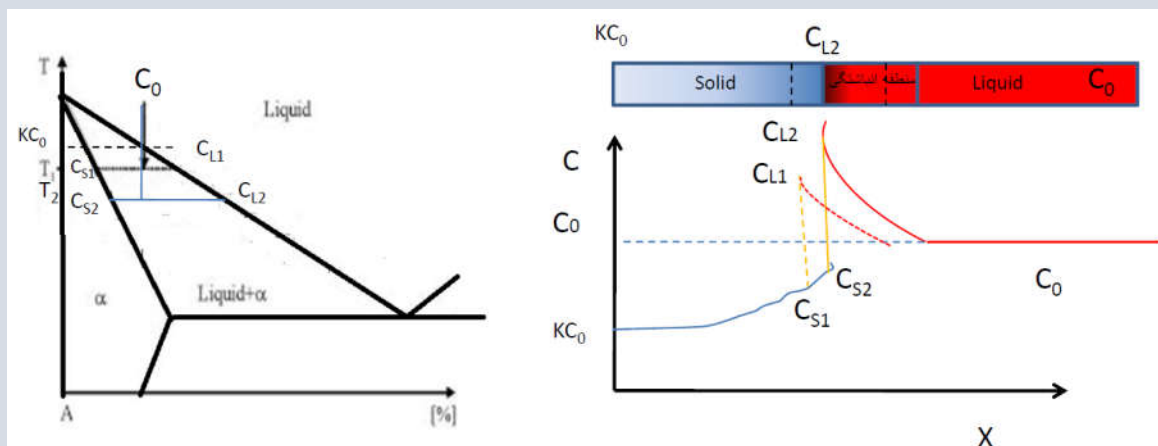
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



51

51

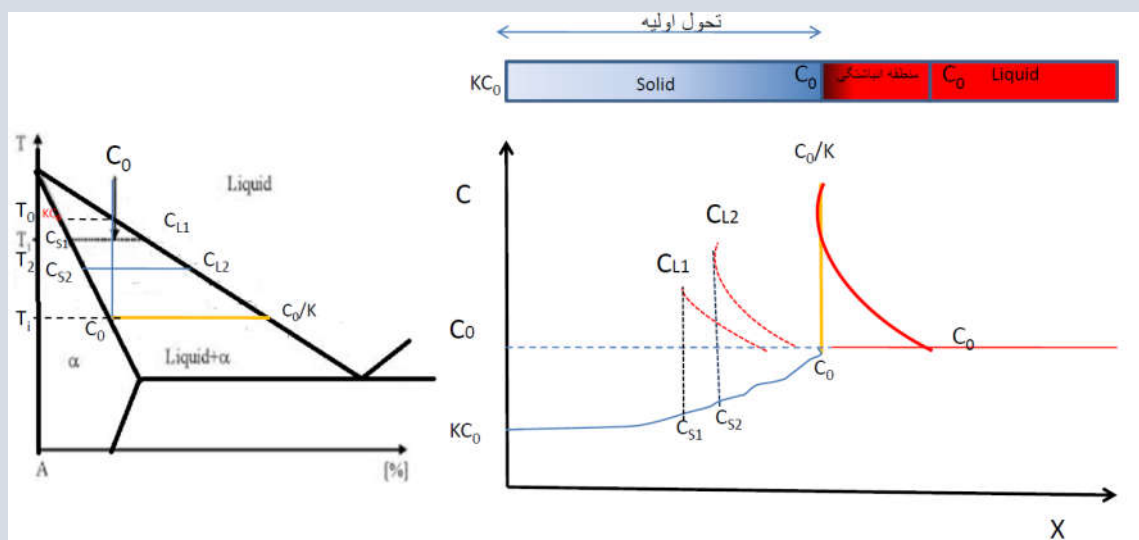
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



52

52

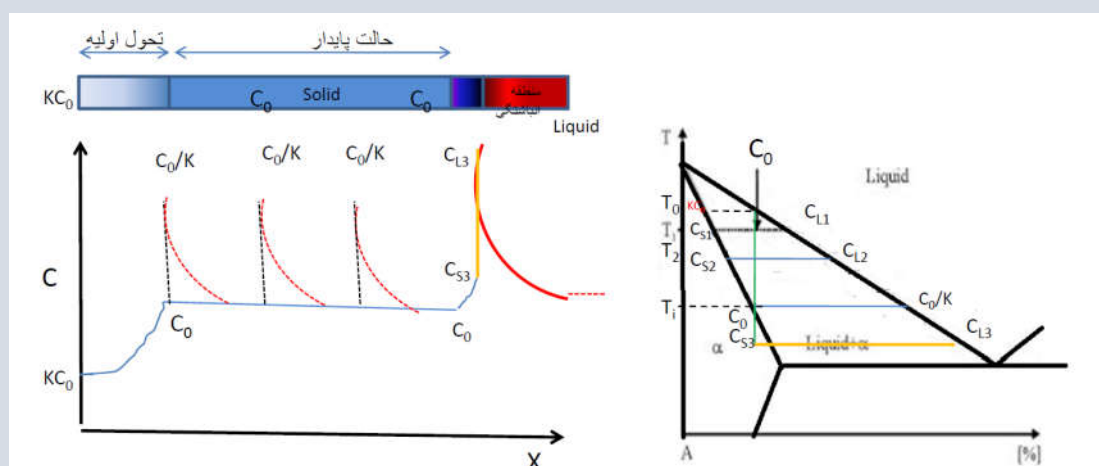
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



53

53

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



54

54

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



$$R \frac{\partial C_L}{\partial x'} + D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} = 0$$

فلوی عنصر آلیاژی خارج شده فلوی عنصر آلیاژی وارد شده

55

55

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



با انتگرال گیری از رابطه

$$\frac{\partial C_L}{\partial x'} = \frac{-R}{D_L} C_L + A$$

با توجه به شرایط مرزی: $x' = \infty \rightarrow C_L = C_0 \rightarrow \frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0 \rightarrow A = \frac{R}{D_L} C_0$

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

$$\frac{\partial C_L}{(C_L - C_0)} + \frac{R}{D_L} \partial x' = 0$$

با انتگرال گیری از رابطه

$$\int \frac{\partial C_L}{(C_L - C_0)} + \int \frac{R}{D_L} \partial x' + B = 0$$

$$\ln(C_L - C_0) + \frac{R}{D_L} x' + B = 0$$

56

انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



با توجه به شرایط مرزی: $x' = 0 \rightarrow C_L = \frac{C_0}{K} \rightarrow B = - \ln \left(\frac{C_0}{K} - C_0 \right)$

$$\ln(C_L - C_0) - \ln \left(\frac{C_0}{K} - C_0 \right) + \frac{R}{D_L} x' = 0$$

$$\ln \frac{(C_L - C_0)}{C_0 \left(\frac{1-K}{K} \right)} = \frac{-R}{D_L} x' \rightarrow \frac{(C_L - C_0)}{C_0 \left(\frac{1-K}{K} \right)} = \exp \left(\frac{-R}{D_L} \right) x'$$

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(\frac{-R}{D_L} \right) x' \right]$$

57

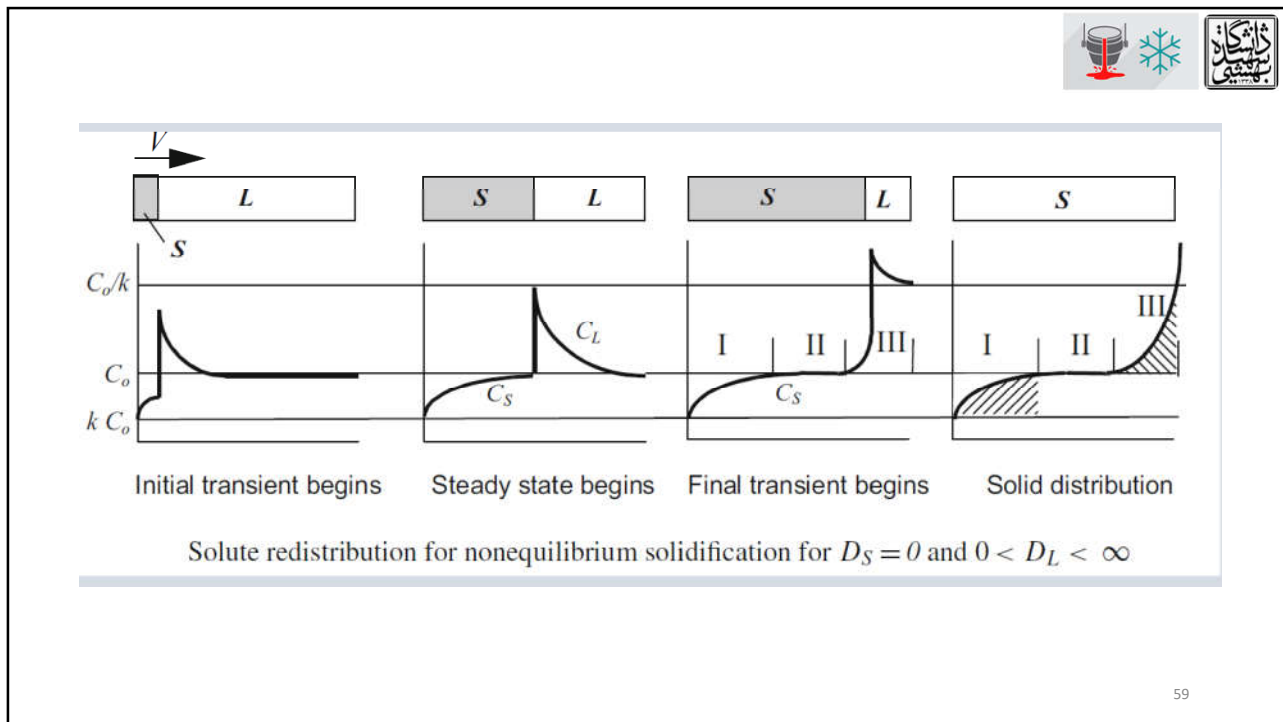
انتقال جرم حین انجماد آلیاژ (چگونگی توزیع عنصر حل شده (پروفیل غلظتی))



$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(\frac{-R}{D_L} \right) x' \right]$$

58

58



59

Effective Partition Coefficient (k_{eff}) Relationship between k_{eff} and δ

$$k_{\text{eff}} = \frac{x^S}{x^L}$$

$$\bar{x}^L \approx (x^L)_{y=\delta} = x^S \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{V_{\text{growth}}}{D_L} \delta} \right)$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{x^S}{\bar{x}^L} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{V_{\text{growth}}}{D_L} \delta} \right)}$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{x^S}{\bar{x}^L} = \frac{k_0}{\left(k_0 + (1-k_0) e^{-\frac{V_{\text{growth}}}{D_L} \delta} \right)}$$

60

Thermal Undercooling

Curvature Undercooling

Pressure Undercooling

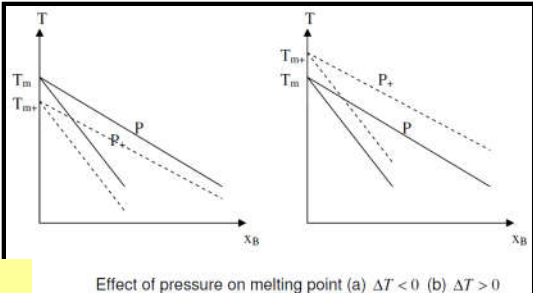
Kinetic undercooling

constitutional undercooling

Undercooling

$$\Delta T_T^{bulk} = T_e - T_{bulk}$$

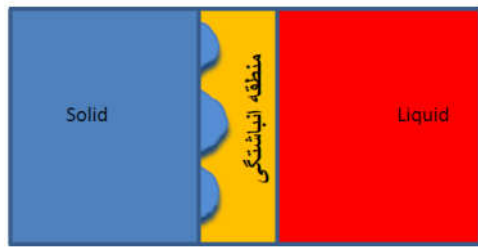
$$\Delta T_r = 2 \Gamma / r$$



Effect of pressure on melting point (a) $\Delta T < 0$ (b) $\Delta T > 0$

61
61

تحت تبرید ترکیبی (constitutional undercooling)



تشکیل یک لایه مرزی (منطقه انباشتگی) از عنصر حل شده در جلوی جبهه انجماد

تجمع عنصر آلیازی می تواند باعث ناپایداری جبهه انجماد مسطح و تشکیل سلول ها و یا دندریت ها شود.

علت این موضوع ایجاد تحت تبرید غلظتی

اگر تحت تبرید غلظتی در جلوی جبهه انجماد ایجاد شود، چنانچه به طور اتفاقی یک میخچه (برآمدگی) در جبهه مسطح ایجاد شود نوک این میخچه در تحت تبرید قرار گرفته و رشد می کند و جبهه از حالت مسطح خارج شده سلولی یا دندریتی می شود.

62
62

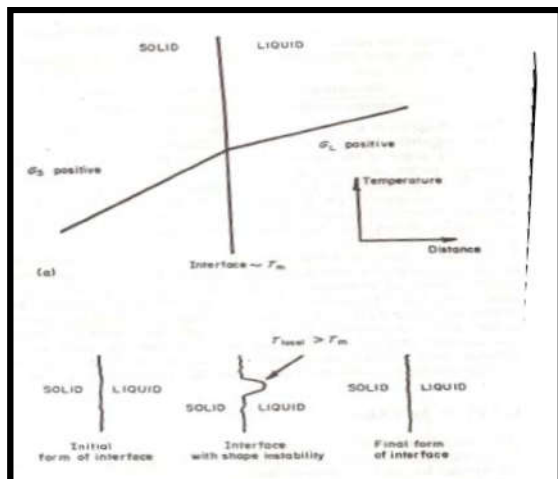
تحت تبرید غلظتی: Constitutional Supercooling



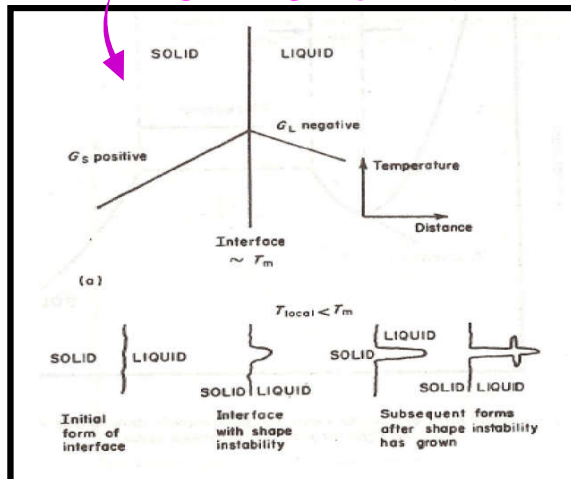
شیب حرارتی در جلوی جبهه انجماد مثبت باشد

در انجماد فلزات خالص

دندریت پایدار (از نوع حرارتی) تشکیل می شود.



جبهه انجماد مسطح می ماند



شیب حرارتی در جلوی جبهه انجماد منفی باشد

63

تحت تبرید غلظتی: Constitutional Supercooling



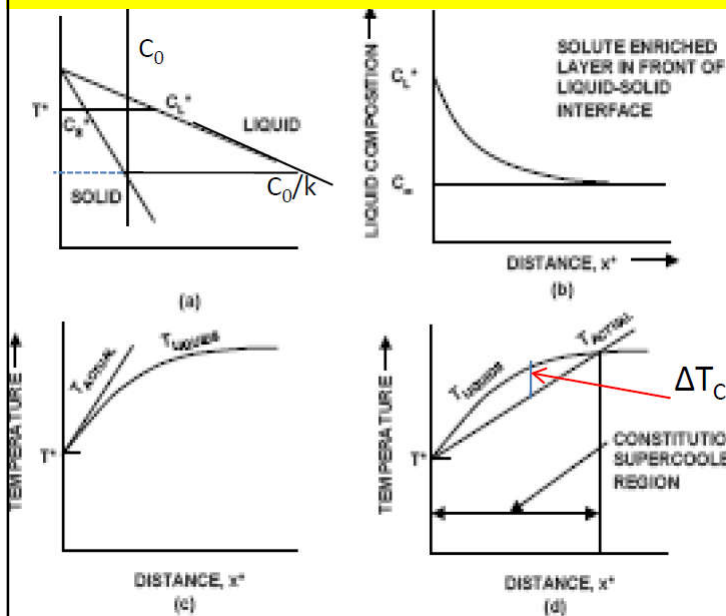
مورد آلیاژ ها مشاهده شده که در **برخی شرایط** حتی وقتی **شیب حرارتی** در جلوی جبهه انجماد **مثبت** باشد، **جبهه انجماد ناپایدار** **شده** و سلول ها و دندریت ها تشکیل می شوند. دلیل این موضوع تحت تبرید غلظتی است.



64

64

تحت تبرید غلظتی: Constitutional Supercooling



اگر شیب تغییرات دمای واقعی مذاب منحنی تغییرات دمای لیکوئیدوس را قطع کند (مانند شکل d) یک ناحیه که به ناحیه تحت تبرید غلظتی موسوم است دمای واقعی مذاب کمتر از دمای لیکوئیدوس در آن مکان می شود و لذا مذاب در تحت تبرید قرار می گیرد که به تحت تبرید غلظتی موسوم است. لذا در این شرایط علیرغم این که شیب حرارتی مثبت است ولی جبهه انجماد ناپایدار شده و سلول ها یا دندریت ها تشکیل می شوند

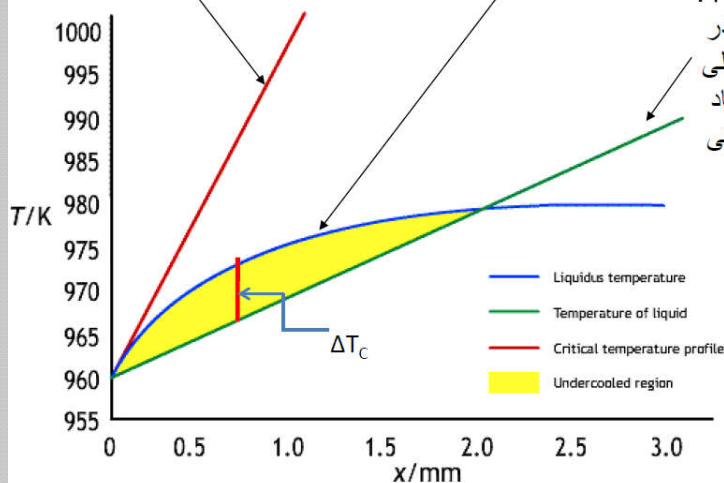
65

65

تغییرات دمای واقعی مذاب. (در این حالت شیب دما در داخل مذاب مثبت است و این شیب در حالت حدی قرار دارد و در مقادیر بیشتر از آن تحت تبرید غلظتی رخ نمی دهد.

تغییرات دمای لیکوئیدوس بر حسب فاصله از جبهه انجماد

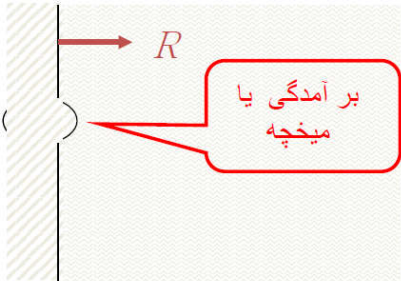
تغییرات دمای واقعی مذاب. (در این حالت شیب دما در داخل مذاب مثبت است ولی این شیب به قدر کافی زیاد نیست و تحت تبرید غلظتی رخ می دهد.




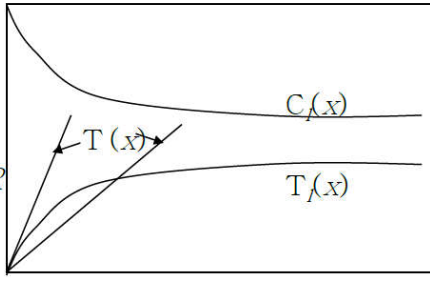
66


66

- هر میخچه ای که در روی فصل مشترک جامد/مایع تشکیل شود چنانچه در منطقه تحت تبرید غلظتی قرار گیرد رشد می کند اما اگر دمای واقعی مذاب بیشتر از دمای لیکوئیدوس آن باشد و یا به عبارت دیگر میخچه در فوق گداز قرار بگیرد ذوب شده و جبهه انجماد مسطح می ماند.



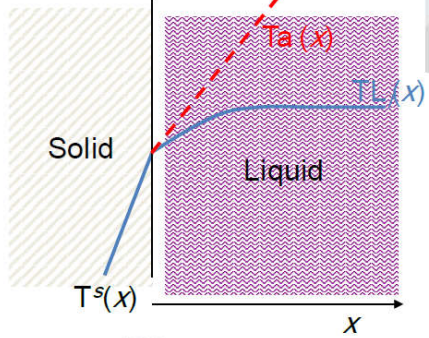


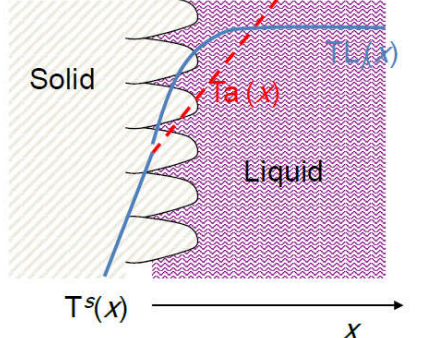




67

- دمای واقعی مذاب $Ta(x)$ در جلوی فصل مشترک S/L در بالای نمودار تغییرات دمای لیکوئیدوس بر حسب فاصله از فصل مشترک قرار دارد. در این صورت فصل مشترک از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده و فصل مشترک صفحه ای (مسطح) خواهد بود.
- دمای واقعی مذاب $Ta(x)$ در جلوی فصل مشترک S/L در پایین نمودار تغییرات دمای لیکوئیدوس بر حسب فاصله از فصل مشترک قرار دارد. در این صورت مذاب در تحت تبرید غلظتی قرار گرفته و ساختار سلولی یا دندریتی ایجاد می شود.

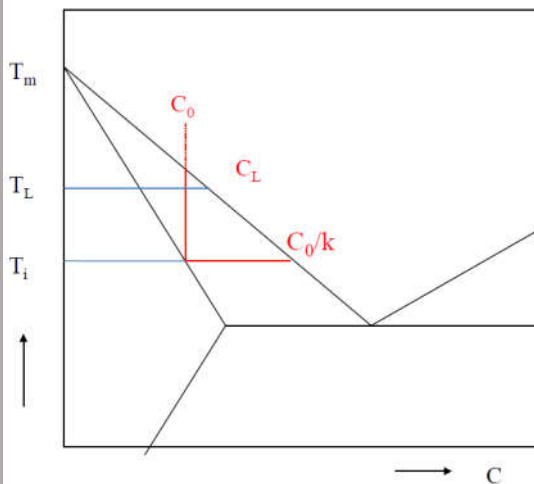




68

محاسبه کمی تحت تبرید غلظتی

فرض می شود انجماد نوع سوم و در حالت پایدار باشد. به طور کلی با توجه به دیاگرام فاز نشان داده شده شیب خط لیکونیدوس از رابطه زیر به دست می آید:



$$m_L = \frac{T_L - T_m}{C_L} \quad (6-1)$$

لذا داریم:

$$T_L = m_L C_L + T_m \quad (6-2)$$

برای حالت پایدار وقتی که ترکیب مذاب به C_0/k رسیده دمای فصل مشترک جامد/مذاب از رابطه زیر به دست می آید:

$$T_i = m_L C_0/k + T_m \quad (6-3)$$

لذا از روابط (6-2) و (6-3) داریم:

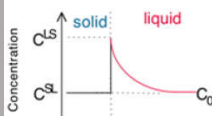
$$T_L = m_L C_L + T_i - m_L C_0/k \quad (6-4)$$

69

69

محاسبه کمی تحت تبرید غلظتی

در فصل پنجم معادله تغییرات غلظت عنصر حل شده بر حسب فاصله از جبهه انجماد در منطقه انباشتگی در انجماد نوع سوم به شرح معادله (5-29) به شرح ذیل به دست آمد

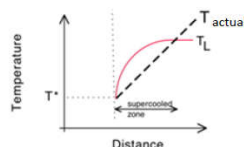


$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(-\frac{R}{D_L} \right) x' \right]$$

لذا با جا گذاری مقدار C_L در رابطه (6-4) خواهیم داشت:

$$T_L = m_L C_0 \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp \left(-\frac{R}{D_L} \right) x' \right] + T_i - m_L C_0/k$$

$$T_L = T_i + m_L C_0 \left(\frac{K-1}{K} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{R}{D_L} \right) x' \right] \quad (6-5)$$



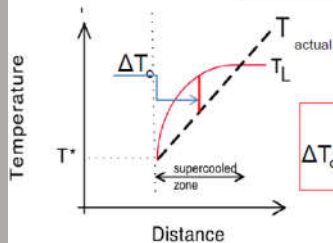
رابطه (6-5) تغییرات دمای لیکونیدوس را بر حسب فاصله از جبهه انجماد مشخص می کند. اما تغییرات دمای واقعی مذاب را در جلوی جبهه انجماد می توانیم به صورت خطی فرض کنیم و آنرا با معادله (6-6) نشان دهیم:

$$T_{actual} = T_i + Gx' \quad (6-6)$$

70

70

محاسبه کمی تحت تبرید غلظتی



لذا مقدار تحت تبرید غلظتی را می توان از تفاضل معادلات (6-5) و (6-6) به دست آورد:

$$\Delta T_c = T_L - T_{\text{actual}} = \frac{m_L C_0 (K-1)}{K} [1 - \exp(-\frac{R x'}{D_L})] - G x' \quad (6-7)$$

به طوری که در نمودار فوق ملاحظه می شود مقدار تحت تبرید غلظتی درست روی جبهه انجماد صفر است و به تدریج زیاد شده و پس از گذر از یک ماکزیمم به تدریج کاهش یافته و دوباره صفر می شود. برای این که بدانیم در چه فاصله ای از جبهه انجماد مقدار تحت تبرید غلظتی حد اکثر مقدار را دارد باید مشتق رابطه (6-7) را برابر صفر قرار دهیم و خواهیم داشت:

$$x'_{\text{max}} = \frac{D_L}{R} \ln \left[\frac{m_L C_0 (K-1) R}{G D_L K} \right] \quad (6-8)$$

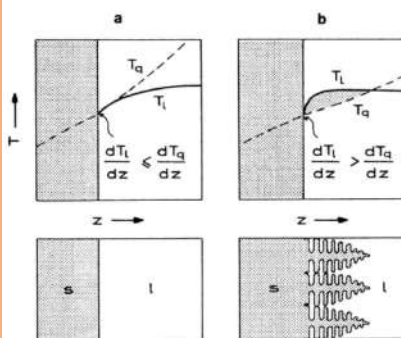
برای بدست آوردن بیشینه مقدار تحت تبرید غلظتی باید x'_{max} را در رابطه (6-7) قرار داد و خواهیم داشت:

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{m_L C_0 (K-1)}{K} - \frac{G D_L}{R} \left[1 + \ln \frac{m_L C_0 (K-1) R}{G D_L K} \right] \quad (6-9)$$

71

71

شرط پایداری جبهه انجماد مسطح در آلیاژها



همان طور که قبلا اشاره شد و در شکل مقابل نشان داده شده اگر شیب تغییرات دمای واقعی مذاب G برابر یا بیشتر از شیب مماس بر منحنی تغییرات دمای لیکونیدوس بر حسب فاصله از جبهه انجماد باشد آنگاه تحت تبرید غلظتی ایجاد نشده و جبهه انجماد مسطح پایدار می ماند. به عبارت دیگر:

$$G \geq \left. \frac{\partial T_L}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (6-10)$$

اما قبلا طبق رابطه (6-5) معادله T_L را بر حسب x' به دست آوردیم پس مشتق آن را گرفته و در رابطه (6-10) قرار می دهیم.

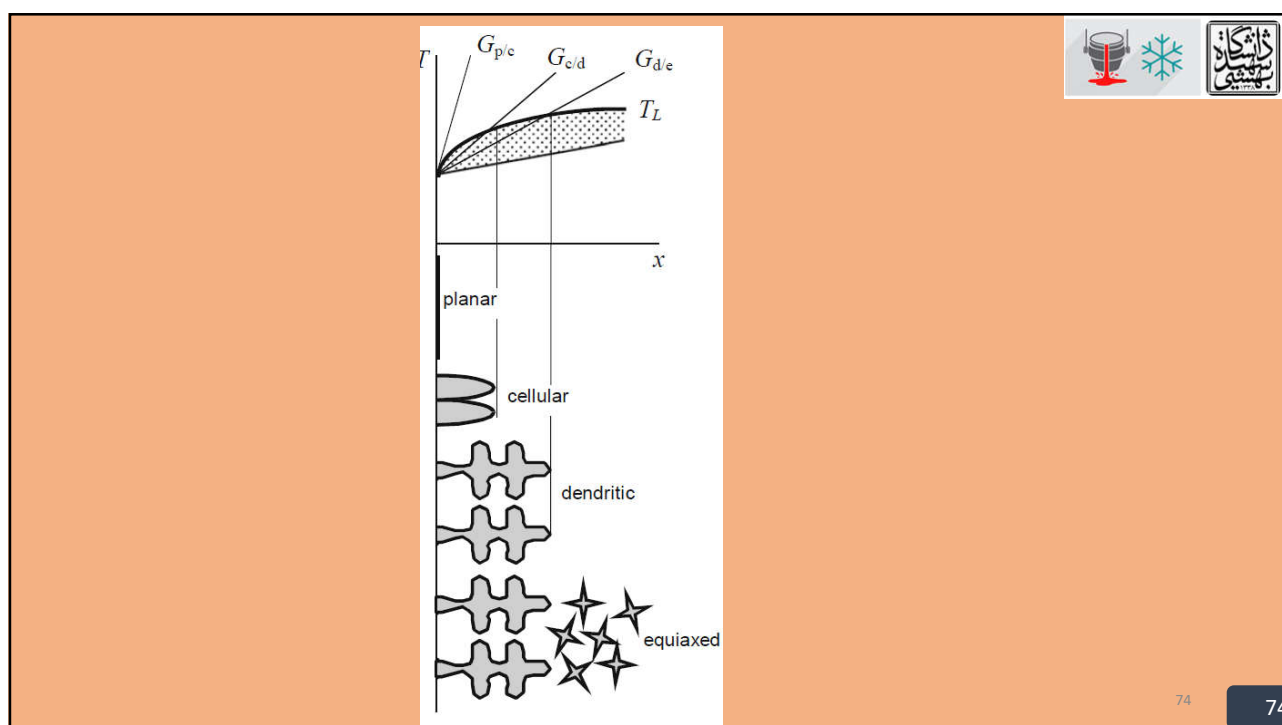
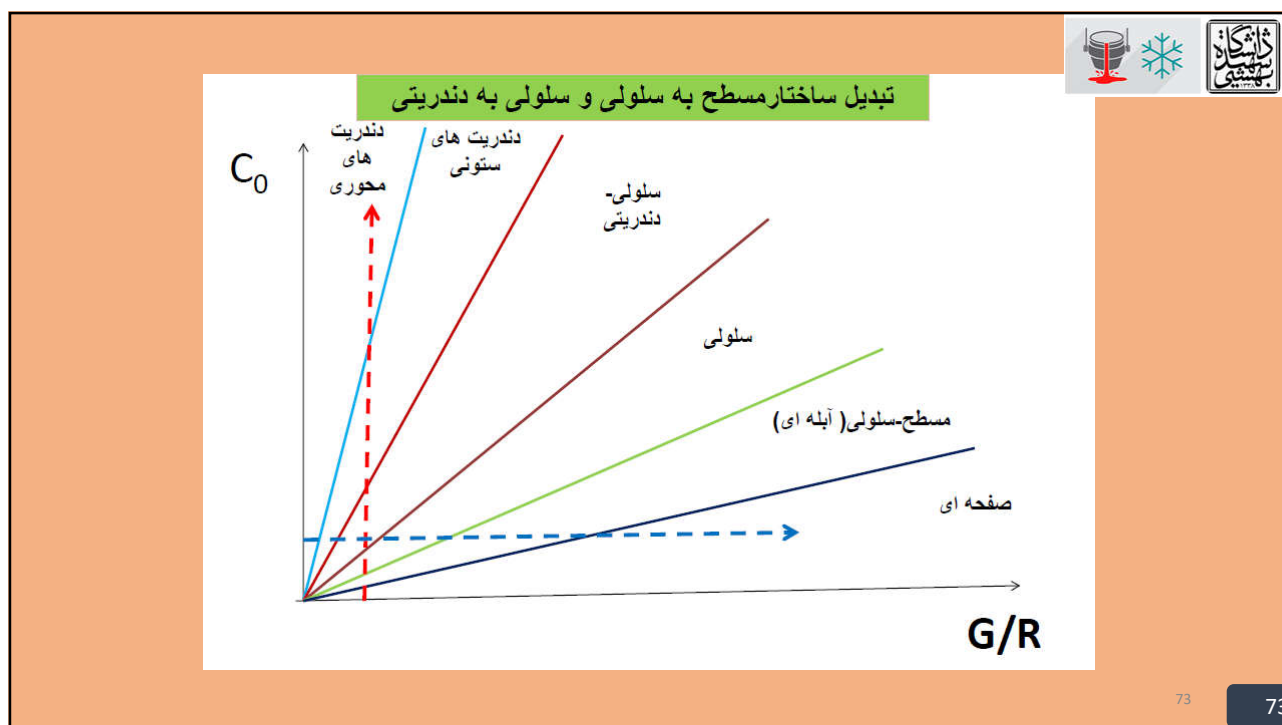
$$G \geq \frac{-R m_L C_0 (1-K)}{K D_L} \quad (6-11)$$

این رابطه شرط پایداری جبهه انجماد مسطح است که معمولا آن را به شکل رابطه (6-12) می نویسند که پارامتر های انجماد درست چپ و پارامتر های ماده در سمت راست نامعادله قرار می گیرد.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{-m_L C_0 (1-K)}{K D_L} \quad (6-12)$$

72

72



شرط پایداری جبهه انجماد مسطح در آلیاژها



باتوجه به رابطه (6-12) شرایطی که باعث ایجاد تحت تبرید غلظتی و ناپایداری جبهه مسطح و تشکیل ساختارهای سلولی و دندریتی می شوند عبارتند از:

- 1- شیب حرارتی (G) کم در مذاب
- 2- سرعت رشد (R) زیاد
- 3- شیب خط لیکوئیدوس (m_L) زیاد
- 4- آلیاژ پر غلظت (C_0) زیاد (در شرایط متداول و با قرار دادن پارامترهای معمول می توان نشان داد که برای آلیاژهایی که غلظت آن ها بیشتر از 0.2 درصد باشد معمولاً تحت تبرید غلظتی رخ می دهد).
- 5- ضریب نفوذ کم در مذاب
- 6- مقادیر کم K برای $K < 1$ و مقادیر زیاد K برای $K > 1$.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{-m_L C_0 (1-K)}{K D_L} \quad (6-12)$$

75

75

شرط پایداری جبهه انجماد مسطح در آلیاژها



برای مثال در جدول زیر در شرایطی که شیب حرارتی $G = 180^\circ \text{C/cm}$ و سرعت رشد $R = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ است، مقدار حد اکثر غلظت عنصر آلیاژی را که آلیاژ می تواند برای انجماد با جبهه مسطح داشته باشد آورده شده است.

حد اکثر C_0	K	عنصر حل شده	فلز حلال
0.5	0.17	Cu	Al
3.5	0.45	Zn	Al
0.01	0.02	Fe	Al
0.3	0.29	Mg	Al
0.3	0.29	Mg	Cu
0.62	0.54	Sn	Cu
0.7	0.86	Zn	Cu

76

76



THE END