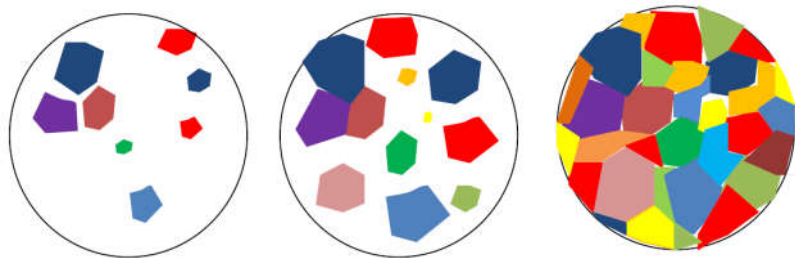

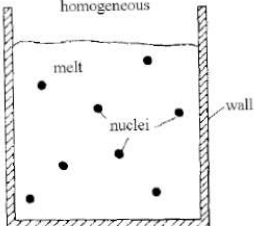


فرایند جوانه زنی همگن و غیر همگن ، تئوری ها و عوامل موثر

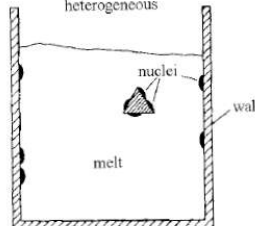




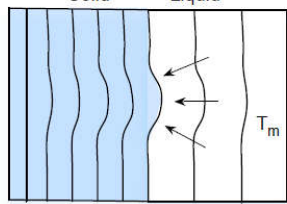
homogeneous



heterogeneous



Solid
Liquid



2



References

فصل پنجم


فصل دوم

فصل پنجم

فصل سوم و چهارم

4

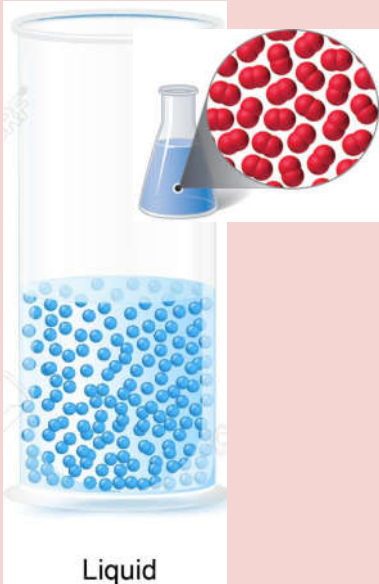
مروری بر مطالب گذشته



Solid

Solid refers to a form of matter which has structural rigidity and has a firm shape which cannot be changed easily.

جامدات کریستالی دارای نظم پر دامنه هستند که طبق یک الگوی هندسی مشخص در فضا مرتب شده اند



Liquid

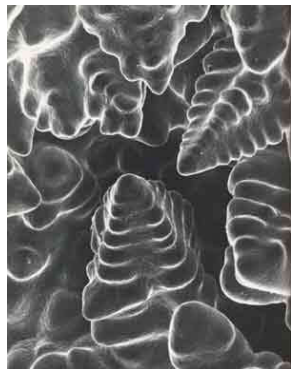
5


مروری بر مطالب گذشته

Solidification

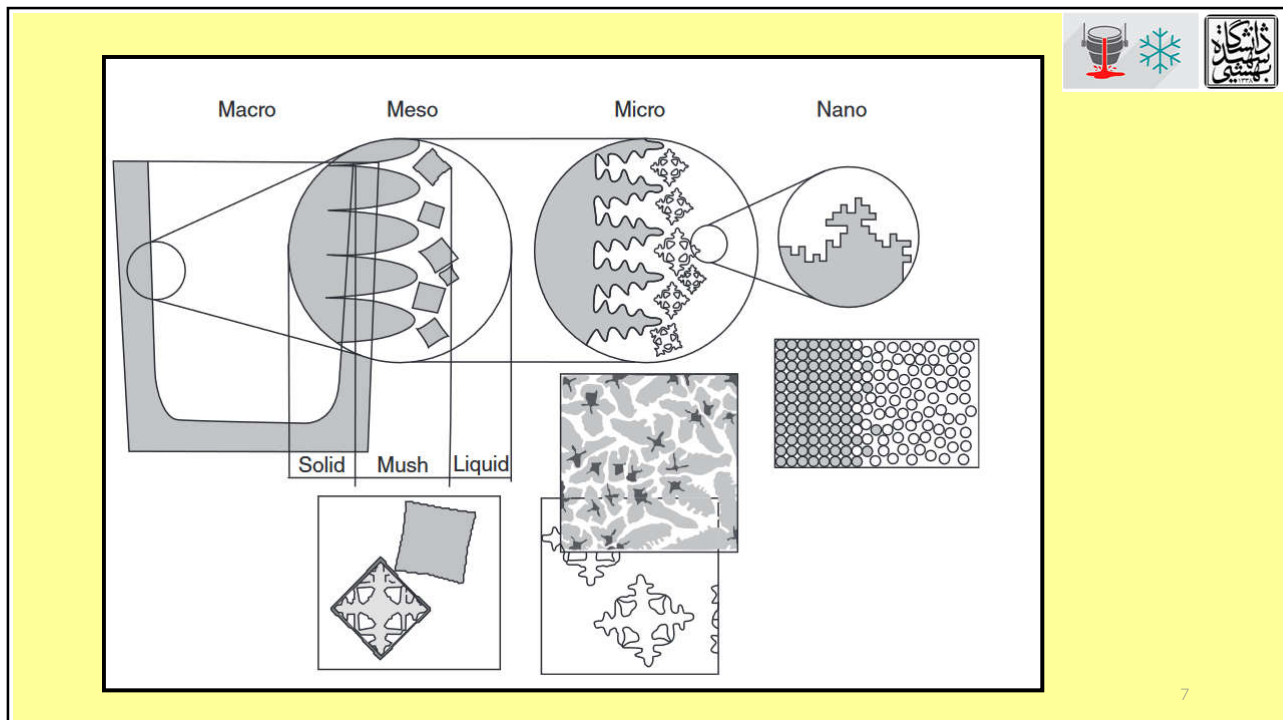
Solidification is a Liquid-to-Solid phase transformation usually driven by **Heat Extraction**

انجماد یک «تغییر فاز مایع به جامد» است که معمولاً با نیروی رانش «استخراج گرما» به راه می افتد.





6



7

مروری بر مطالب گذشته

Heat Extraction (استخراج گرما)

To transport heat from Liquid to the environment (or cooling system)
انتقال دادن گرما از مایع به محیط

Changes the energy of the phases (solid and liquid) in two ways:

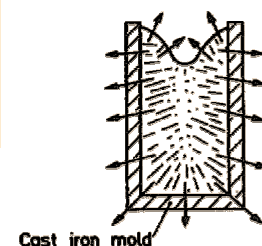
تغییر در انتالپی فازها (مایع و جامد) از دو طریق است

Decrease in Sensible heat (کاهش در گرمای محسوس)

A decrease in the enthalpy of the phases due to cooling, i.e. temperature. It deals with the vibration of particles
کاهش در انتالپی فازها به دلیل سرمایش، یا کاهش دما که مربوط به جنبش ذرات مواد است

Decrease in Latent heat (کاهش در گرمای نهان)

A decrease in the enthalpy due to phase transformation from liquid to solid. It deals with the bonding and arrangement of particles



Cast iron mold

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int c \, dT$$

$$\Delta H_2 = L_f \, df_L$$

L_f = latent heat of fusion

$\Delta H_2 < 0$ for solidification (L → S)

8

مروری بر مطالب گذشته



Heat Extraction

$$\underbrace{-q_e \left(\frac{A}{V} \right)}_{\text{extracted heat}} = \underbrace{c \left(\frac{dT}{dt} \right)}_{\text{decrease in sensible heat}} + \underbrace{L_f^V \left(\frac{df_L}{dt} \right)}_{\text{decrease in latent heat}}$$

q_e = external heat flux

A = area of heat transfer

$L_f^V = \frac{L_f}{V}$ = latent heat per unit volume

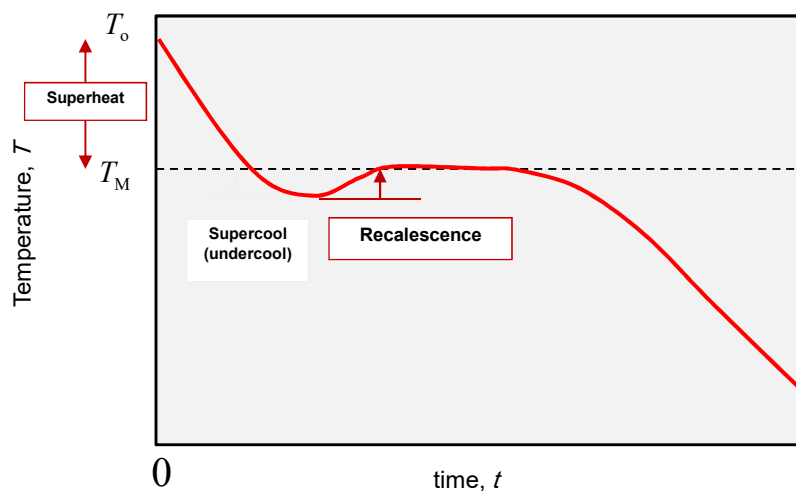
f_s = solid mass fraction

9

Cooling Curve

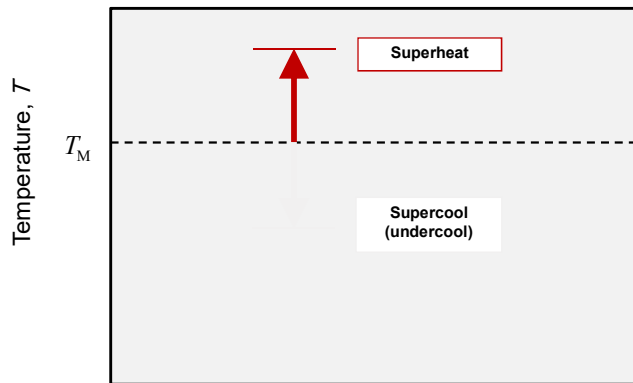


How would be the cooling curve?



10

Superheat / Supercool



فوق گداز / تحت تبرید

واژه های رایج دیگر
فوق ذوب یا
مادون تبرید هستند.

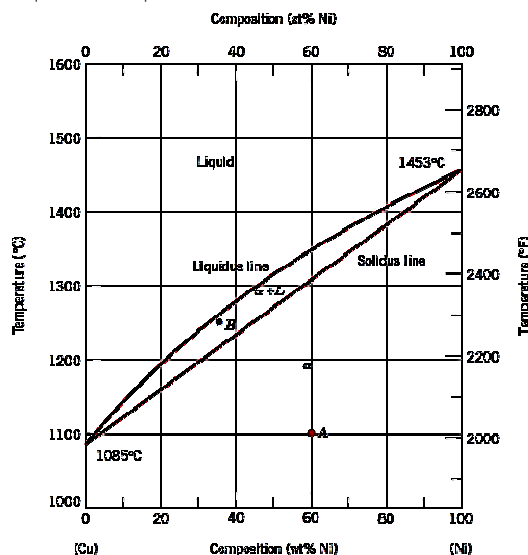
مثال:

آب در دمای 6°C به مقدار 6 درجه فوق ذوب است. آب در دمای 4°C به اندازه 4 درجه مادون تبرید (تحت تبرید) دارد. آلومینیم خالص مذاب در دمای 650°C فوق گداز است یا مادون تبرید؟ به چه اندازه؟

11

Heat extraction

Superheat / Supercool



فوق گداز / تحت تبرید

تمرین

مذاب مس خالص در دمای 1100°C فوق ذوب است یا تحت تبرید؟ به چه مقدار؟

آلیاژ مذاب Cu-10wt%Ni در دمای 1200°C فوق گداز است یا مادون تبرید؟ به چه اندازه؟

آلیاژ مذاب Cu-20wt%Ni در دمای 1100°C فوق گداز است یا مادون تبرید؟ به چه اندازه؟

اگر آلیاژ مذاب Cu-10wt%Ni به اندازه 50°C فوق ذوب داشته باشد، دمای مذاب چقدر است؟

12

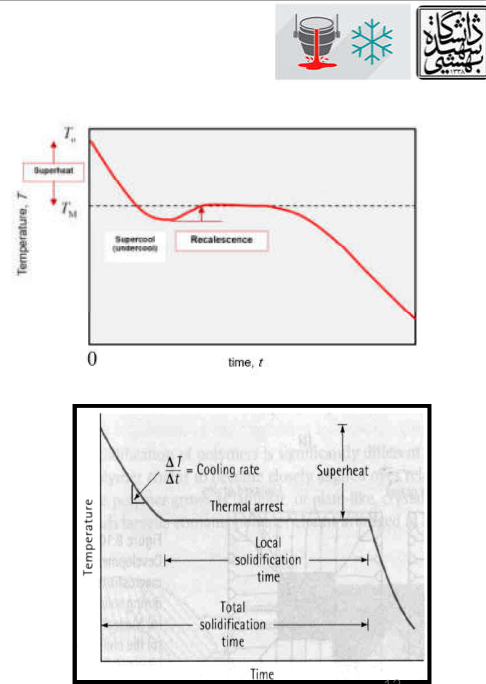
Undercooling-The temperature to which the liquid metal must cool below the equilibrium freezing temperature before nucleation occurs.

Recalescence-The increase in temperature of an undercooled liquid metal as a result of the liberation of heat during nucleation.

Thermal arrest-A plateau on the cooling curve during the solidification of a material caused by the evolution of the latent heat of fusion during solidification.

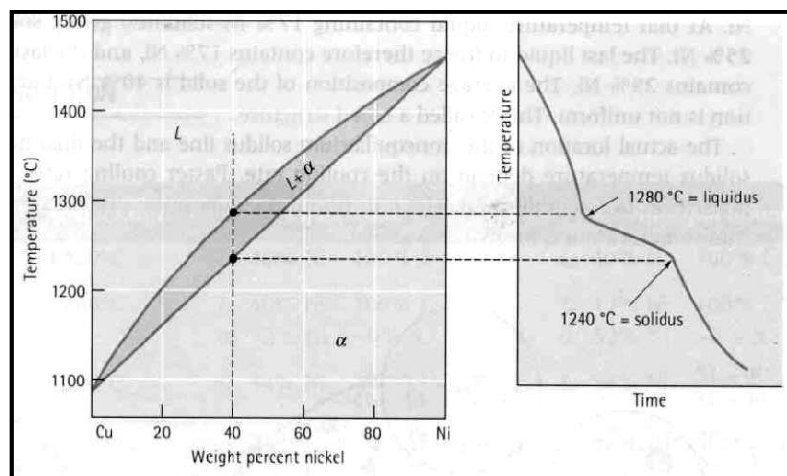
Total solidification time-The time required for the casting to solidify completely after the casting has been poured

Local solidification time-The time required for a particular location in a casting to solidify once nucleation has begun.



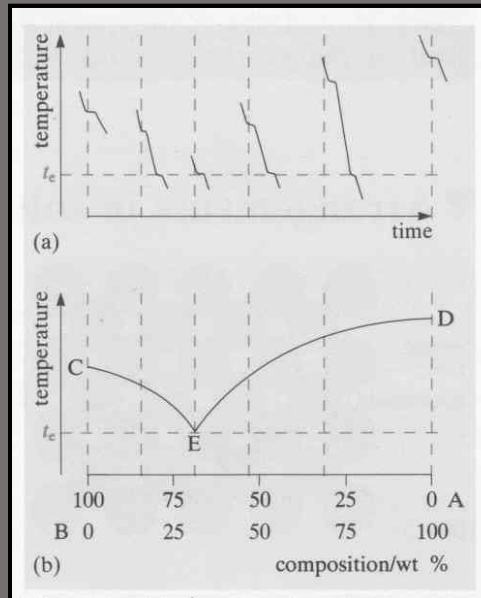
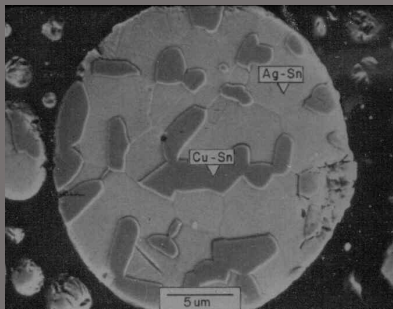
Solidification of an Alloy

The alloys normally solidify in a temperature range



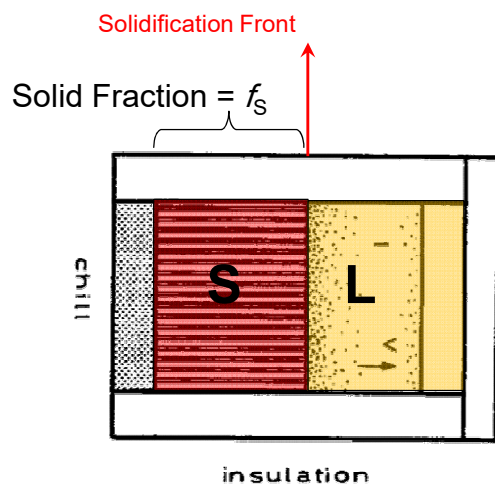
14

Cooling Curves
are used to
produce phase
diagrams



15

Solidification Front



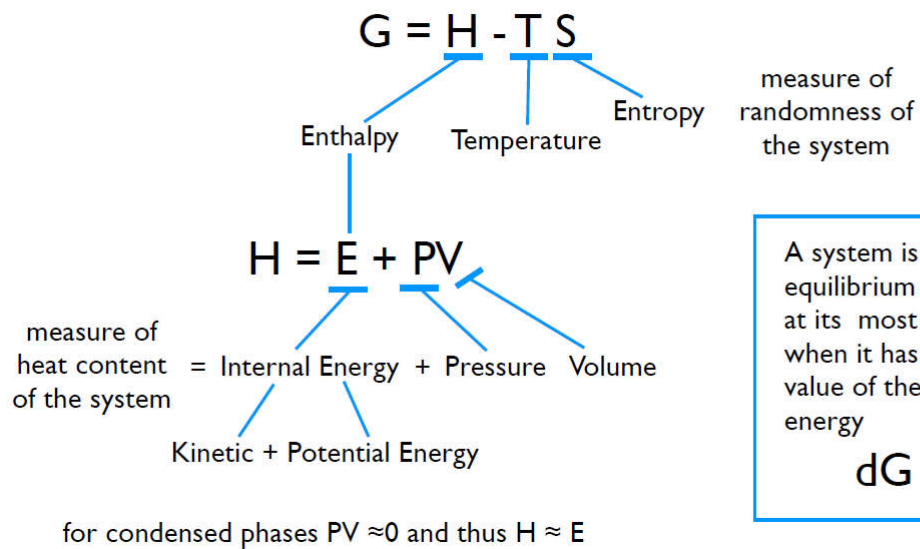
جبهه انجماد

مرز ظاهری مایع و جامد که با پیشرفت
انجماد به داخل توده مایع پیش می
رود.

در مقیاس میکروسکوپی، جبهه انجماد
همان فصل مشترک مایع و جامد است
در مقیاس ماکروسکوپی، جبهه انجماد
موقعیت هندسی لبه نواحی جامد است که
به درون توده مذاب پیش می رود.

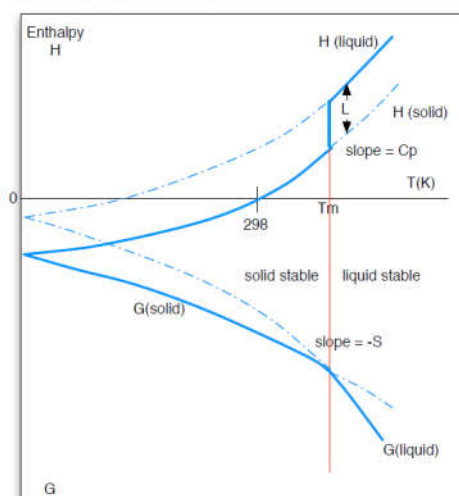
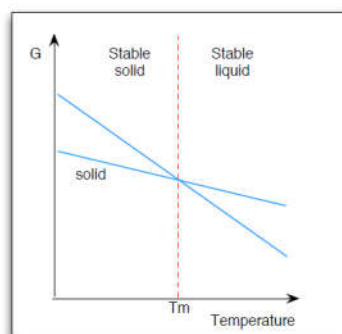
16

Gibbs Free Energy



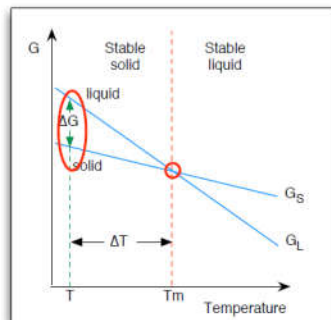
17

Driving Force for Solidification



18

Driving Force for Solidification



$$G_L = H_L - TS_L$$

$$G_S = H_S - TS_S$$

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

$$\Delta H = H_L - H_S$$

$$\Delta S = S_L - S_S$$

At equilibrium $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m} = \frac{L}{T_m} \quad \text{entropy of fusion (nearly a constant } \approx R)$$

$$\Delta G \approx L - T \frac{L}{T_m}$$

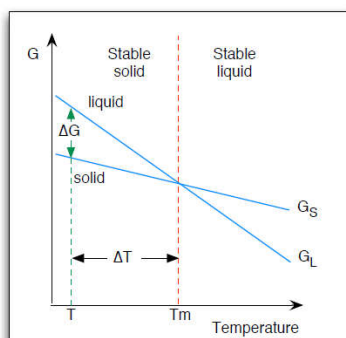
for small ΔT we get

$$\Delta G \approx \frac{L \Delta T}{T_m} \approx \Delta S_f \Delta T$$

undercooling

19

Solidification



To get the solidification process started, the liquid phase must be **undercooled**, cooled to a temperature below the freezing point.

Once a **nucleus** forms, it can proceed to grow as fast as the latent heat of solidification and specific heat can be carried away.

Controlled by:

thermal conductivities

relative masses

shapes of the melt, the solid, and mold

Nucleation: occurs when a small piece of solid forms in the liquid and must attain a minimum critical size before it is stable

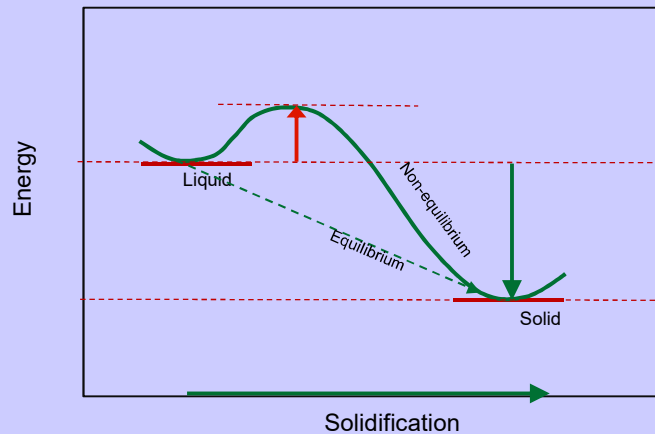
Growth: occurs as atoms from the liquid are attached to the tiny solid until no liquid remains

20

What happens at the beginning of solidification?



Thermodynamics of Liquid-Solid phase transformation



21

Driving force for solidification (G_v)

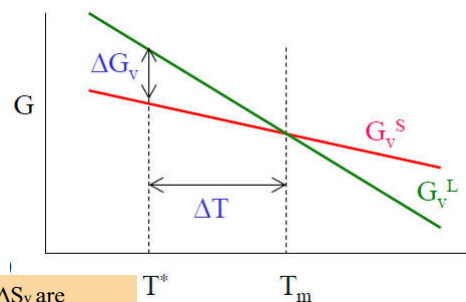


When a liquid is cooled below the melting temperature, there is a driving force for solidification

$$\Delta G_v = G_v^L - G_v^S$$

$$\begin{aligned} \text{At temperature } T^* \\ G_v^L &= H_v^L - T^* S_v^L \\ G_v^S &= H_v^S - T^* S_v^S \\ \Delta G_v &= \Delta H_v - T^* \Delta S_v \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{At temperature } T_m \\ \Delta G_v &= \Delta H_v^m - T_m \Delta S_v^m = 0 \\ \Delta S_v^m &= \frac{\Delta H_v^m}{T_m} \end{aligned}$$



❖ For small undercooling ΔT we can assume that ΔH_v and ΔS_v are independent of temperature (neglect the difference in C_p between liquid and solid)

❖ At any temperature below T_m there is a driving force for solidification. The liquid solidify at $T < T_m$. If energy is added/removed *quickly*, the system can be significantly *undercooled* or (*supercooled*).

$$\Delta G_v \approx \Delta H_v^m - T^* \frac{\Delta H_v^m}{T_m} = \frac{\Delta H_v^m \Delta T}{T_m}$$

Thermal Undercooling

Curvature Undercooling

Pressure Undercooling

Undercooling


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

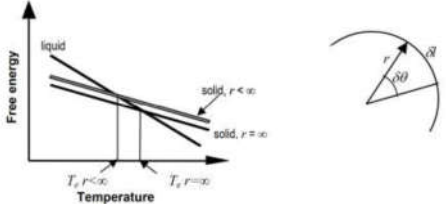
$\Delta T_r = 2 \Gamma / r$

sphere of radius r , and Γ is the Gibbs-Thomson coefficient

$\Delta T_p = \Delta P \Delta v / \Delta S_f$

This equation is known as the Clapeyron equation





Curvature Undercooling

In two dimensions the curvature of a function is the change in slope, $\delta\theta$, over a length of arc, δl , (Figure 2.4) becomes:

$$K = \delta\theta / \delta l = \delta\theta / (r \delta\theta) = 1/r$$


In three dimensions, the curvature is the variation in surface area divided by the corresponding variation in volume:

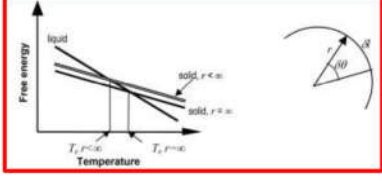
$$K = dA/dv = 1/r_1 + 1/r_2$$

where r_1 and r_2 are the principal radii of curvature (minimum and maximum value for a given surface).

For a sphere	$r_1 = r_2$	and thus	$K = 2/r$
For a cylinder	$r_1 = \infty, r_2 = r$	and thus	$K = 1/r$

For a spherical crystal $\Delta T_r = 2\Gamma/r$. Using this equation it follows that for $\Delta T_r = 2^\circ\text{C}$, $r = 0.1\mu\text{m}$, and for $\Delta T_r = 0.2^\circ\text{C}$, $r = 1\mu\text{m}$. Thus, the S/L interface energy is important only for morphologies where $r < 10\mu\text{m}$, i.e., nuclei, interface perturbations, dendrites and eutectic phases.





Curvature Undercooling



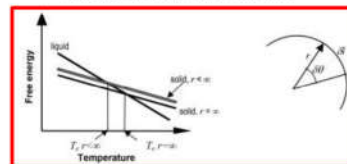
Γ is the Gibbs-Thomson coefficient.

The Gibbs-Thomson coefficient is a measure of the energy required to form a new surface (or expand an existing one).

For most metals $\Gamma = 10^{-3}$ K·m. In some calculations molar ΔH_f and ΔS_f are used, for which the units are J·mole⁻¹ and J·mole⁻¹·K⁻¹, respectively. Then the Gibbs-Thomson coefficient becomes:

$$\Gamma = v_m \gamma / \Delta S_f$$

where v_m is the molar volume in m³/mole.



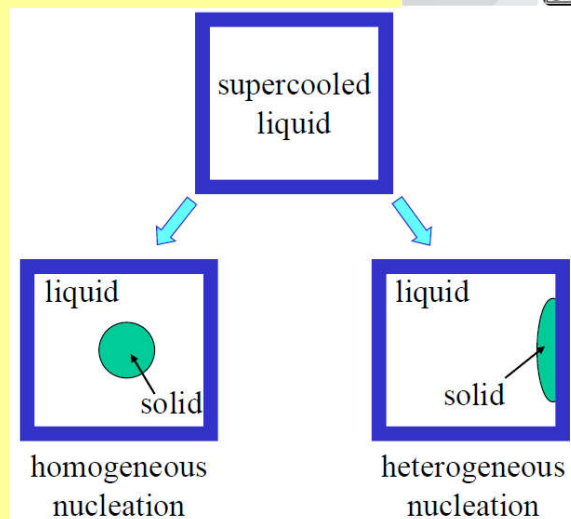
Nucleation



Nucleation can be **Homogeneous** – solid nuclei spontaneously appear within the undercooled phase.

Let's consider solidification of a liquid phase undercooled below the melting temperature as a simple example of a phase transformation.

Heterogeneous – the new phase appears on the walls of the container, at impurity particles, etc.

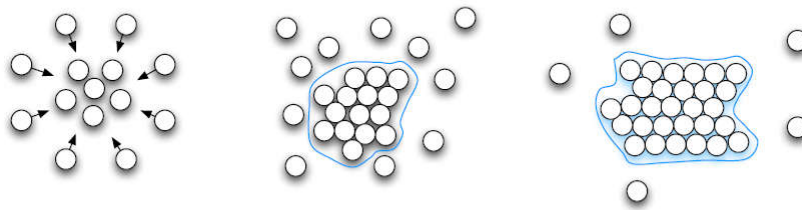


What happens at the beginning of solidification?



During Solidification the atomic arrangement changes from a **random** or **short-range** order to a **long range** order or **crystal structure**.

Nucleation occurs when a small **nucleus** begins to form in the liquid, the nuclei then **grows** as atoms from the liquid are attached to it.



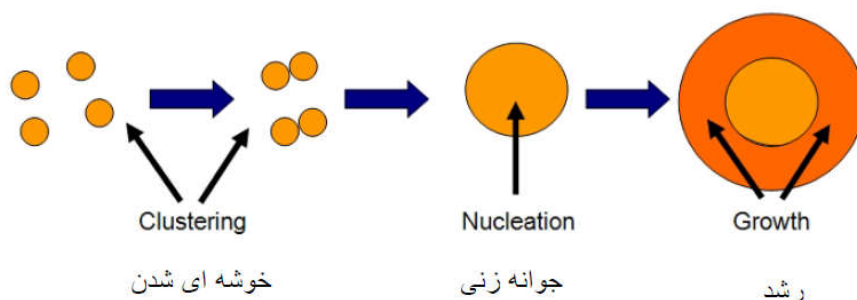
The crucial point is to understand it as a balance between the free energy available from the **driving force**, and the energy consumed in forming **new interface**. Once the rate of change of free energy becomes negative, then an embryo can grow.

27

What happens at the beginning of solidification?



A Cluster of atoms gathered together having crystalline structure



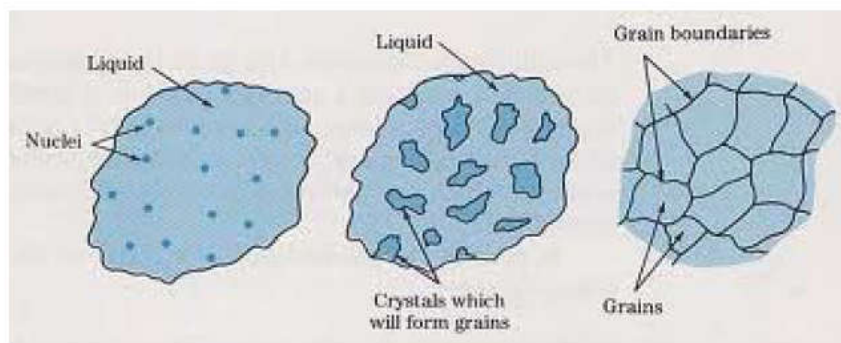
28



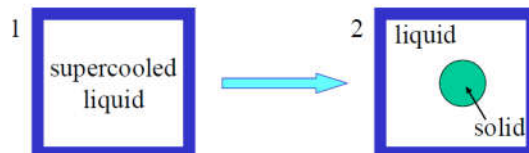
Homogeneous Nucleation



فاز جامد به وسیله تجمع اجزاء فاز مایع بدون تغییر ترکیب شیمیایی و بدون تاثیر ناخالصی ها یا سطوح خارجی ایجاد می شود.



Homogeneous nucleation



- ✓ Is the transition from undercooled liquid to a solid spherical particle in the liquid a spontaneous one?
- ✓ That is, does the Gibbs free energy decreases?

The formation of a solid nucleus leads to a Gibbs free energy change of $\Delta G = G_2 - G_1 = -V_s (G_v^L - G_v^S) + A^{SL} \gamma^{SL}$

V_s – volume of the solid sphere

A^{SL} – solid/liquid interfacial area

γ^{SL} – solid/liquid interfacial energy

$\Delta G_v = G_v^L - G_v^S$ is the difference between free energies per unit volume of solid and liquid

negative below T_m

always positive

at $T < T_m$, $G_{vs} < G_{vL}$ – solid is the equilibrium phase

تغییرات انرژی آزاد سیستم در ازاء تشکیل Cluster ای به شعاع r



$$\Delta G = \Delta G^i + \Delta G^v$$

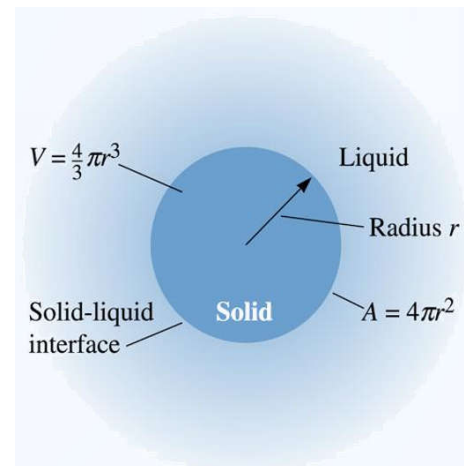
$$= \sigma_{SL} A + \Delta G_v V$$

σ = interface energy

Δg = Gibbs free energy difference between Solid/Liquid

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

$$= \sigma_{SL} 4\pi r^2 - \Delta s_f \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3$$



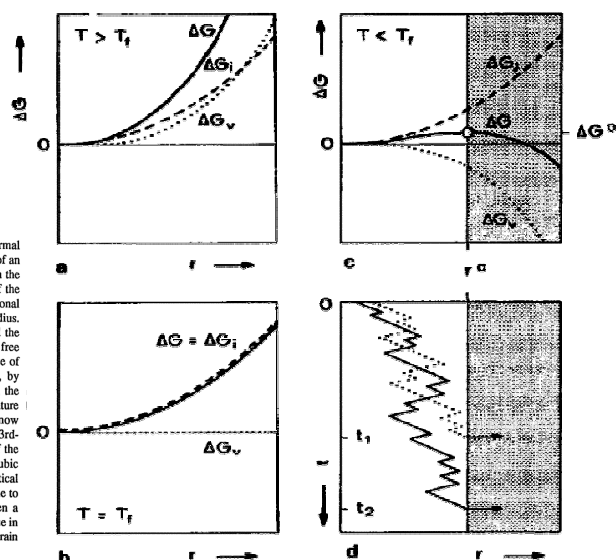
تغییرات انرژی آزاد سیستم در ازاء تشکیل Cluster ای به شعاع r



$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v$$

$$= \sigma 4\pi r^2 - \Delta s_f \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3$$

The phenomenon of nucleation of a crystal from its melt depends mainly on two processes: thermal fluctuations which lead to the creation of variously sized crystal embryos (clusters), and creation of an interface between the liquid and the solid. The free energy change, ΔG_v , which is associated with the first process is proportional to the volume transformed. That is, it is proportional to the cube of the cluster radius. The free energy change, ΔG_i , which is associated with the second process is proportional to the area of solid/liquid interface formed. That is, it is proportional to the square of the cluster radius. At temperatures, T , greater than the melting point (a), both the volume free energy (ΔG_v) and the surface free energy (ΔG_i) increase monotonically with increasing radius, r . Therefore, the total free energy, ΔG , which is their sum, also increases monotonically. At the melting point (b), the value of ΔG_i still increases monotonically since it is only slightly temperature dependent. Because, by definition, thermodynamic equilibrium exists between the solid and liquid at the melting point, the value of ΔG_v is zero. Hence ΔG again increases monotonically with increasing radius. At a temperature below the equilibrium melting point (c), the sign of ΔG_v is reversed because the liquid is now metastable, while the behaviour of ΔG_i is still the same as in (a) and (b). However, ΔG_v has a 3rd-power dependence on the radius while ΔG_i has only a 2nd-power dependence. At small values of the radius, the absolute value of ΔG_v is less than that of ΔG_i , while at large values of r the cubic dependence of ΔG_v predominates. The value of ΔG therefore passes through a maximum at a critical radius, r^* . Fluctuations may move the cluster backwards and forwards along the ΔG - r curve (c) due to the effect of random additions to, or removals of atoms from, the unstable nucleus (d). When a fluctuation causes the cluster to become larger than r^* , growth will occur due to the resultant decrease in the total free energy. Thus, an embryo or cluster ($r < r^*$) becomes a nucleus ($r = r^*$) and eventually a grain ($r \gg r^*$).



محاسبه شعاع بحرانی و انرژی اکتیواسیون برای جوانه زنی همگن



$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^i + \Delta G^v \\ &= \sigma_{SL} A + \Delta G_v V \\ &= \sigma_{SL} 4\pi r^2 + \Delta G_v \frac{4}{3}\pi r^3 = \sigma_{SL} 4\pi r^2 - \Delta s_f \Delta T \frac{4}{3}\pi r^3\end{aligned}$$

برای بدست آوردن مقدار ما کزیمم این تابع باید مشتق آن را نسبت به r برابر صفر قرار داد

for the maximum

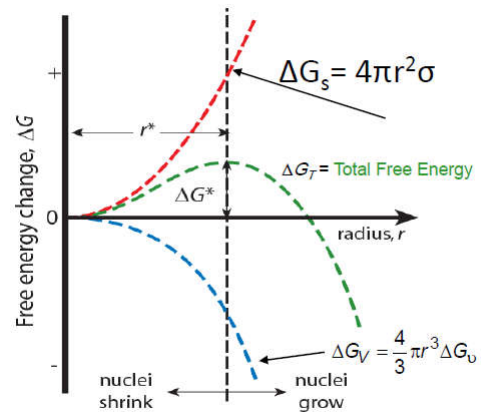
$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G_T}{\partial r} &= 8\pi r \sigma - 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \\ 4\pi r(2\sigma - r \Delta G_v) &= 0\end{aligned}$$

Critical Radius

(شعاع بحرانی)

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



$$\begin{aligned}\Delta G_v &= \frac{\Delta T \Delta S_f}{V_m} \\ r^* &= \frac{2\sigma V_m}{\Delta T \Delta S_f} = \frac{2\sigma V_m T_m}{\Delta T \Delta H_m}\end{aligned}$$

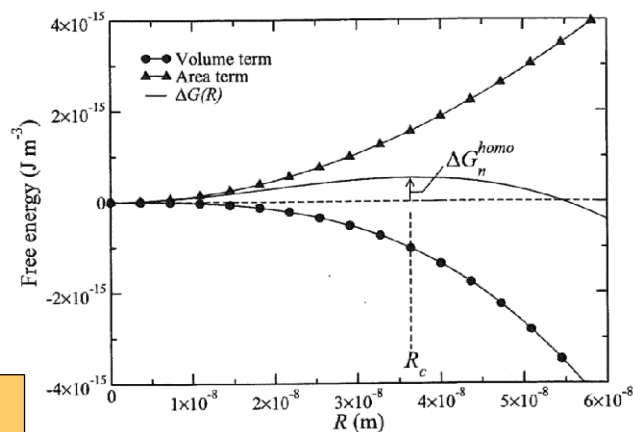
Nucleation Barrier or Activation Energy

(سد جوانه زنی یا انرژی فعال سازی)

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{homo}} &= \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{SL}^3}{(\Delta s_f \Delta T)^2} \\ \Delta G^* &= \frac{16\pi \sigma^3 T_m^2 V_m^2}{3(\Delta T \Delta H_m)^2}\end{aligned}$$

The total free energy of the solid-liquid system changes with the size of the solid. The solid is an **embryo** if its radius is less than the critical radius, and is a **nucleus** if its radius is greater than the critical radius

Homogeneous Nucleation



Nucleation



TABLE 8-1 ■ Values for freezing temperature, latent heat of fusion, surface energy, and maximum undercooling for selected materials

	Freezing Temperature (T_m)	Heat of Fusion (ΔH_f)	Solid-Liquid Interfacial Energy (σ_{sl})	Typical Undercooling for Homogeneous Nucleation (ΔT)
Metal	(°C)	(J/cm ³)	(J/cm ²)	(°C)
Ga	30	488	56×10^{-7}	76
Bi	271	543	54×10^{-7}	90
Pb	327	237	33×10^{-7}	80
Ag	962	965	126×10^{-7}	250
Cu	1085	1628	177×10^{-7}	236
Ni	1453	2756	255×10^{-7}	480
Fe	1538	1737	204×10^{-7}	420
NaCl	801			169
CsCl	645			152
H ₂ O	0			40

[D. R. Askeland et al., Sci. Eng. Mater., 6th ed., 2010]

35

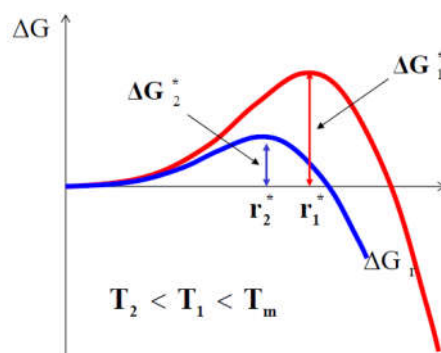
Homogeneous Nucleation



An **undercooling** is necessary for a nucleolus of any radius to be stable.

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

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



Both r^* and G^* decrease with increasing undercooling



Nucleation



Example:

Calculate the size of the critical radius and the number of atoms in the critical nucleus when solid copper forms by homogeneous nucleation.

For FCC copper: $a_0 = 0.3615 \text{ nm}$

اندازه شعاع بحرانی یک جوانه بحرانی جامد مس که از راه جوانه زنی همگن شکل گرفته را محاسبه کنید. این جوانه بحرانی از چه تعداد اتم مس تشکیل می شود؟

[D. R. Askeland et al., Sci. Eng. Mater., 6th ed., 2010]

37



SOLUTION

From Table 9-1 for Cu:

$$\Delta T = 236^\circ\text{C} \quad T_m = 1085 + 273 = 1358 \text{ K}$$

$$\Delta H_f = 1628 \text{ J/cm}^3$$

$$\sigma_{sl} = 177 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$$

Thus, r^* is given by

$$r^* = \frac{2\sigma_{sl}T_m}{\Delta H_f\Delta T} = \frac{(2)(177 \times 10^{-7})(1358)}{(1628)(236)} = 12.51 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Note that a temperature difference of 1°C is equal to a temperature change of 1 K, or $\Delta T = 236^\circ\text{C} = 236 \text{ K}$.

The lattice parameter for FCC copper is $a_0 = 0.3615 \text{ nm} = 3.615 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Thus, the unit cell volume is given by

$$V_{\text{unit cell}} = (a_0)^3 = (3.615 \times 10^{-8})^3 = 47.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

The volume of the critical radius is given by

$$V_{r^*} = \frac{4}{3}\pi r^{*3} = \left(\frac{4}{3}\pi\right)(12.51 \times 10^{-8})^3 = 8200 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

The number of unit cells in the critical nucleus is

$$\frac{V_{\text{unit cell}}}{V_{r^*}} = \frac{8200 \times 10^{-24}}{47.24 \times 10^{-24}} = 174 \text{ unit cells}$$

Since there are four atoms in each FCC unit cell, the number of atoms in the critical nucleus must be

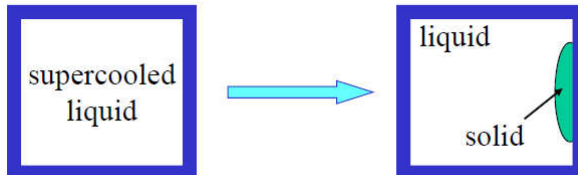
$$(4 \text{ atoms/cell})(174 \text{ cells/nucleus}) = 696 \text{ atoms/nucleus}$$

In these types of calculations, we assume that a nucleus that is made from only a few hundred atoms still exhibits properties similar to those of bulk materials. This is not strictly correct and as such is a weakness of the classical theory of nucleation.

[D. R. Askeland et al., Sci. Eng. Mater., 6th ed., 2010]

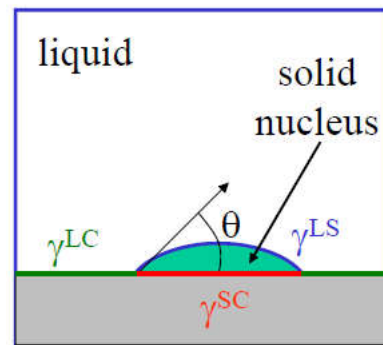
38

Heterogeneous nucleation



the new phase appears on the walls of the container, at impurity particles, grain boundaries, etc.

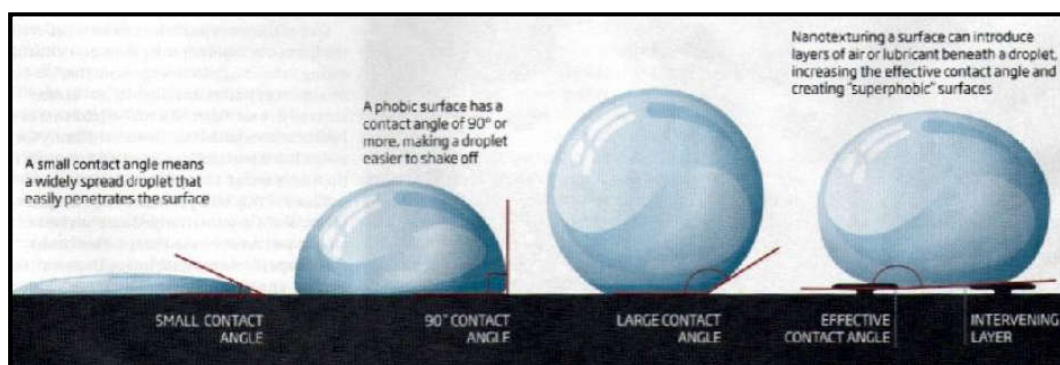
γ_{LC} – liquid container interface,
 γ_{LS} – liquid-solid interface,
 γ_{SC} – solid-container interface.



$$\gamma_{LC} = \gamma_{SC} + \gamma_{LS} \cos(\theta)$$

wetting angle

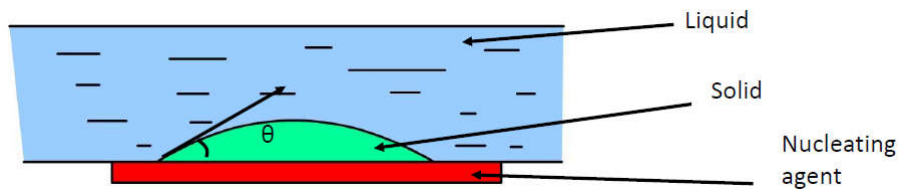
Heterogeneous nucleation



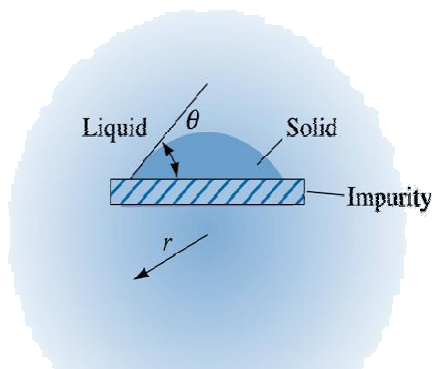
Heterogeneous nucleation



جوانه زنی غیر همگن روی مواد جامد موجود در مذاب (ناخالصی ها، فاز های اولیه تشکیل شده) مرز دانه ها یا نابجایی ها یا روی دیواره قالب انجام می شود.
 • این مواد جامد که مراکز جوانه زنی هستند انرژی آزاد لازمه برای تشکیل جوانه پایدار را کاهش می دهند



Heterogeneous nucleation



با فرض این که یک جوانه به شکل عرقچین کره بر روی سطح جامد در تماس با مذاب (دیواره قالب، ناخالصی جامد موجود در مذاب، ماده جوانه زای هر فاز جامد موجود در مذاب) تشکیل شود انرژی سیستم به شرح ذیل تغییر می کند:

$$\Delta G_r^{\text{het}} = -V_S \Delta G_v + A^{SL} \gamma^{SL} + A^{SC} \gamma^{SC} - A^{SC} \gamma^{LC}$$

Heterogeneous nucleation

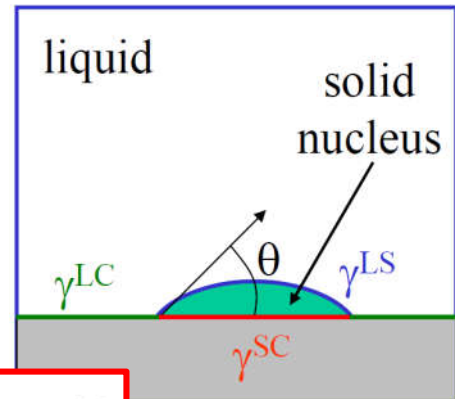


The formation of the nucleus leads to a Gibbs free energy
Change of

$$\Delta G_r^{\text{het}} = -V_s \Delta G_v + A^{\text{SL}} \gamma^{\text{SL}} + A^{\text{SC}} \gamma^{\text{SC}} - A^{\text{SC}} \gamma^{\text{LC}}$$

$$V_s = \pi r^3 (2 + \cos(\theta)) (1 - \cos(\theta))^2 / 3$$

$$A^{\text{SL}} = 2\pi r^2 (1 - \cos(\theta)) \quad \text{and} \quad A^{\text{SC}} = \pi r^2 \sin^2(\theta)$$



$$\Delta G_r^{\text{het}} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma^{\text{SL}} \right\} S(\theta) = \Delta G_r^{\text{hom}} S(\theta)$$

$$S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$$

[click](#)

Heterogeneous nucleation



$$\Delta G_r^{\text{het}} = \left\{ -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma^{\text{SL}} \right\} S(\theta) = \Delta G_r^{\text{hom}} S(\theta)$$

where $S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \leq 1$

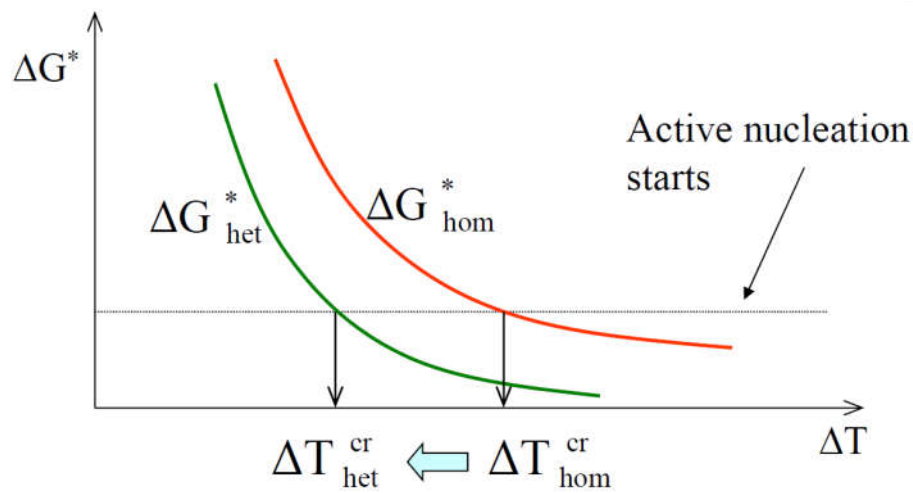
At $r = r^*$ $\frac{d\Delta G_r}{dr} = (-4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma^{\text{SL}}) S(\theta) = 0$

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

same as for homogeneous nucleation

$$\Delta G_{\text{het}}^* = S(\theta) \frac{16 \pi (\gamma^{\text{SL}})^3}{3 (\Delta G_v)^2} = S(\theta) \Delta G_{\text{hom}}^*$$

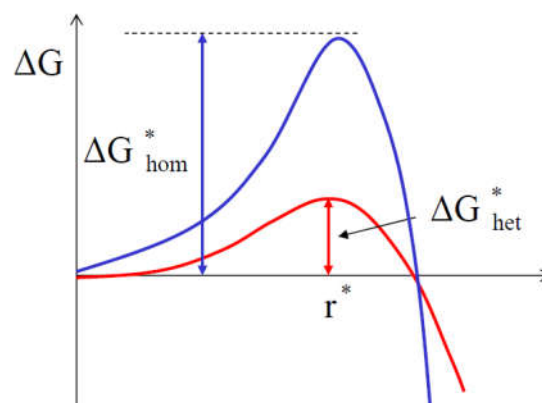
Heterogeneous nucleation



Heterogeneous nucleation



$$r^* = \frac{2 \gamma^{SL}}{\Delta G_v} \quad \Delta G_{het}^* = S(\theta) \Delta G_{hom}^*$$

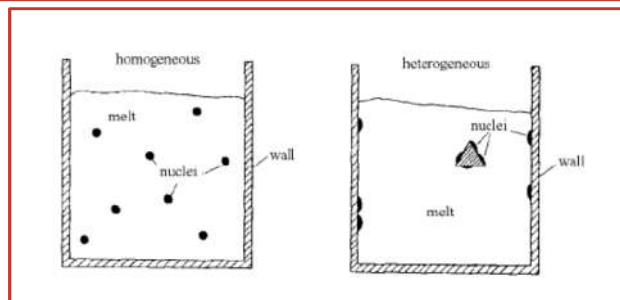


Heterogeneous nucleation



Table 2.1: CRITICAL DIMENSIONS AND ACTIVATION ENERGY FOR THE NUCLEATION OF A SPHERICAL NUCLEUS IN A PURE MELT ($\Delta g = \Delta s_f \Delta T$)

	Homogeneous Nucleation	Heterogeneous Nucleation
critical dimension		
r^*	$\frac{2\sigma}{\Delta g}$	$\frac{2\sigma}{\Delta g}$
n^*	$\left(\frac{32\pi}{3v^*}\right) \left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3$	$\left(\frac{32\pi}{3v^*}\right) \left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3 f(\theta)$
activation energy		
ΔG_n^*	$\left(\frac{16\pi}{3}\right) \left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right)$	$\left(\frac{16\pi}{3}\right) \left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right) f(\theta)$



Heterogeneous nucleation

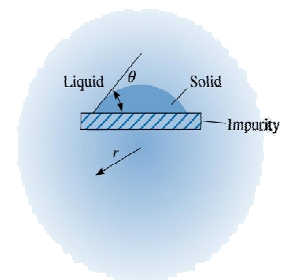


Table 2.2: VALUES OF THE EXPRESSION:

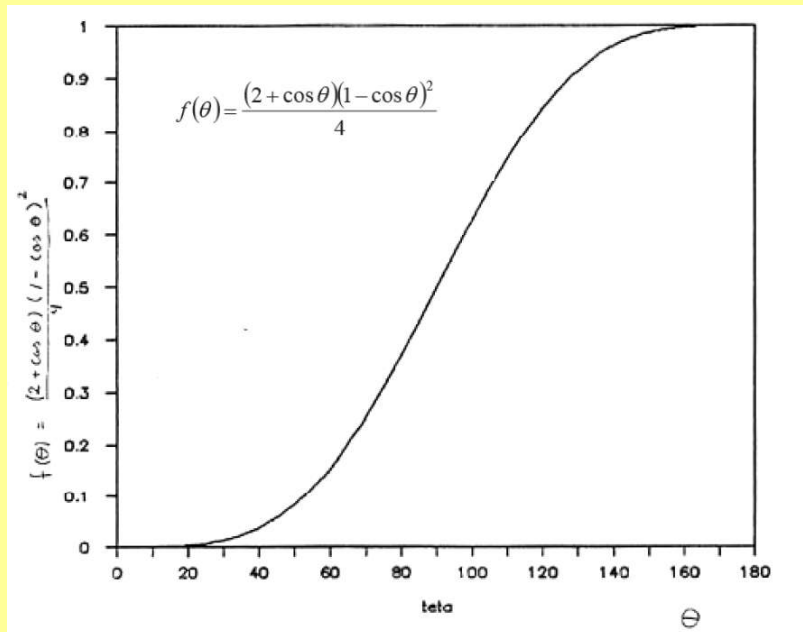
$$f(\theta) = (1/4)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

$\theta(^{\circ})$	Type of Nucleation	$f(\theta)$
0 complete wetting	no nucleation barrier (§)	0
10	heterogeneous	0.00017
20		0.0027
30		0.013
40		0.038
50		0.084
70		0.25
90		0.5
110		0.75
130		0.92
150		0.99
170		0.9998
180 no wetting	homogeneous	1

§ immediate growth can occur

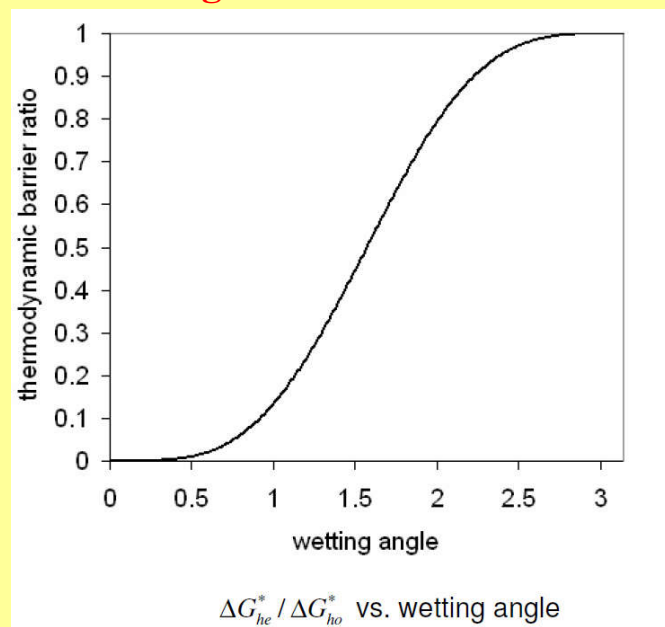


Heterogeneous nucleation

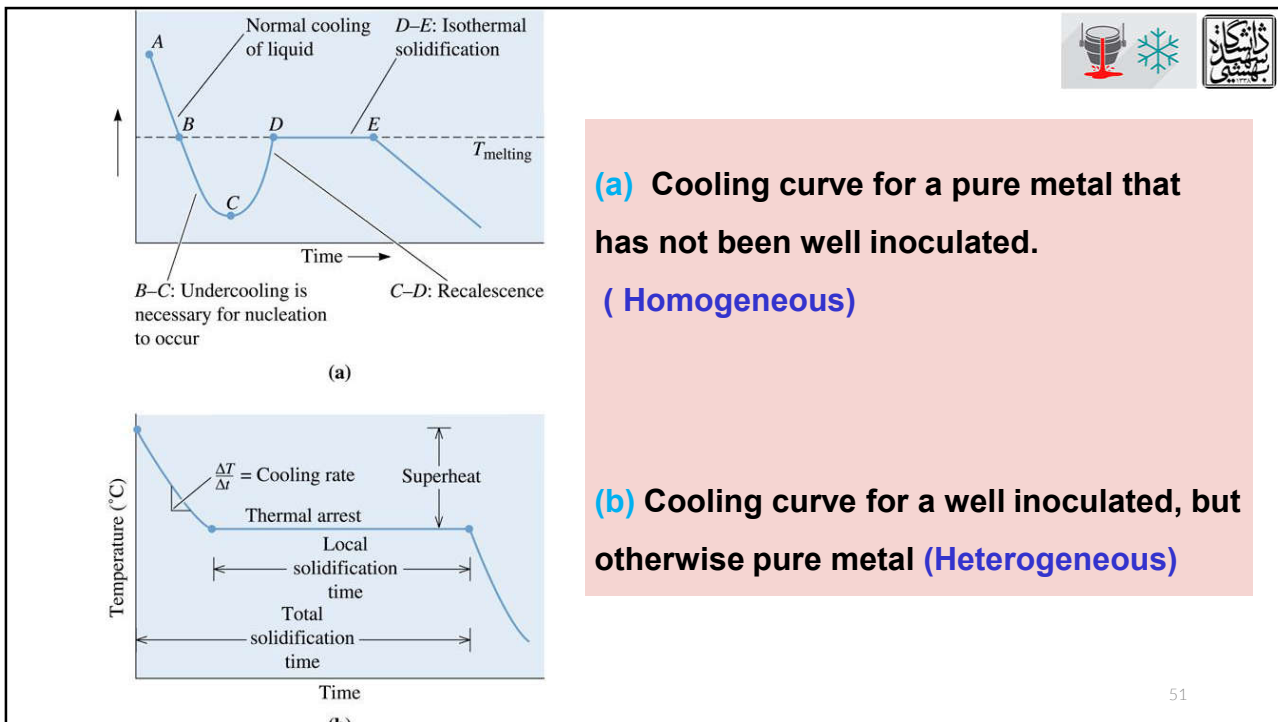


49

Heterogeneous nucleation



50



51

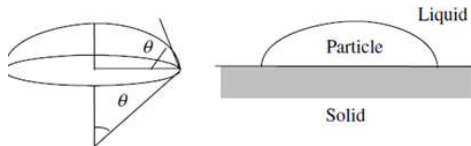
Assume that homogenous nucleation occurs with cylindrical nuclei which have a d/l ratio equal to one. Derive critical radius of cylindrical nuclei, taking $\Delta G_v \approx \Delta S_f \Delta T$

فرض کنید جوانه‌زنی همگن با جوانه‌های استوانه‌ای با نسبت قطر به طول d/l برابر یک اتفاق افتد. شعاع بحرانی جوانه‌های استوانه‌ای را به دست آورید، (با در نظر گرفتن $\Delta G_v \approx \Delta S_f \Delta T$)

52



تحت تبرید یک جوانه بحرانی جامد مس که از راه جوانه زنی ناهمگن شکل گرفته را با در نظر گرفتن زاویه تر شوندگی 30° محاسبه کنید.



فرضیات :

From Table 9-1 for Cu:

$$T_m = 1085 + 273 = 1358 \text{ K}$$

$$\Delta H_f = 1628 \text{ J/cm}^3$$

$$\sigma_{sl} = 177 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$$

53



$$\Delta G_{\text{het}}^* = S(\theta) \frac{16 \pi (\gamma^{\text{SL}})^3}{3 (\Delta G_v)^2} = S(\theta) \Delta G_{\text{hom}}^*$$

$$S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$$

$$\Delta G_v = \Delta S_f \Delta T$$

$$S(\theta) = (2 + 0.86)(1 - 0.86)^2 / 4 = 0.014$$

54

Rate of homogeneous nucleation



$$N_r = N \exp(-\Delta G_T/kT)$$

$$N_{r^*} = N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = N \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2 kT}\right)$$

تعداد جوانه های بحرانی \times سرعت وارد شدن اتم های جدید به تخمک ها =

$$I = f \times N_{r^*}$$

$$I = n_{he}^* \omega_s^* V_{SL}$$

where ω_s^* is the number of atom surrounding the surface of a critical nucleus
 V_{SL} is the atom jumping frequency.

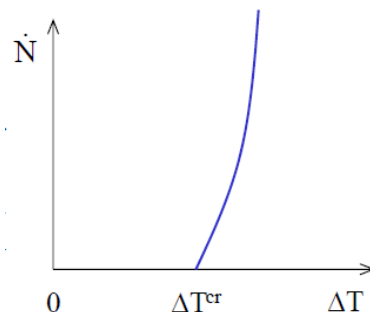
55

In many phase transformations, it is difficult to achieve the level of undercooling that would suppress nucleation due to the drop in the atomic mobility (regime 3 in the previous slide). The nucleation typically happens in regime 2 and is defined by the probability of energy fluctuation sufficient to overcome the activation barrier G^* :

$$\dot{N} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Using
$$\Delta G_r^* = \left(\frac{16\pi(\gamma^{SL})^3 T_m^2}{3(\Delta H_v)^2}\right) \frac{1}{(\Delta T)^2}$$

There is critical undercooling for homogeneous nucleation ΔT_{cr} = there are virtually no nuclei until ΔT_{cr} is reached, and there is an “explosive” nucleation at ΔT_{cr} .



$$\dot{N} = I_0 \exp\left(-\frac{A}{(\Delta T)^2}\right)$$

very strong temperature dependence!

Rate of homogeneous nucleation

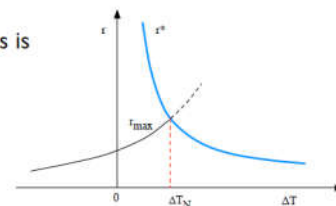
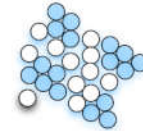
Variation of r^* and r_{\max} with ΔT



- Although we now know the critical values for an embryo to become a nucleus, we do not know the **rate** at which nuclei will appear in a real system.
- To estimate the **nucleation rate** we need to know the population density of embryos of the critical size and the rate at which such embryos are formed.
- The population (concentration) of critical embryos is given by

$$n_r = n_o e^{-\frac{\Delta G_r}{kT}}$$

k is the Boltzmann factor; n_o is the total number of atoms in the system
 ΔG_r is the excess of free energy associated with the cluster



57

Homogeneous Nucleation Rate



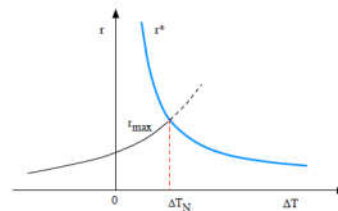
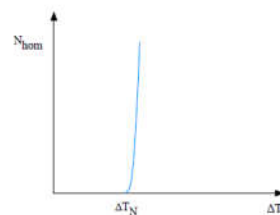
taking a ΔG equal to ΔG^* , then the concentration of clusters to reach the critical size can be written as:

$$C^* = C_o e^{-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}} \text{ clusters}/m^3$$

The addition of one more atom to each of these clusters would convert them into stable nuclei
 If this happens with a frequency f_o ,

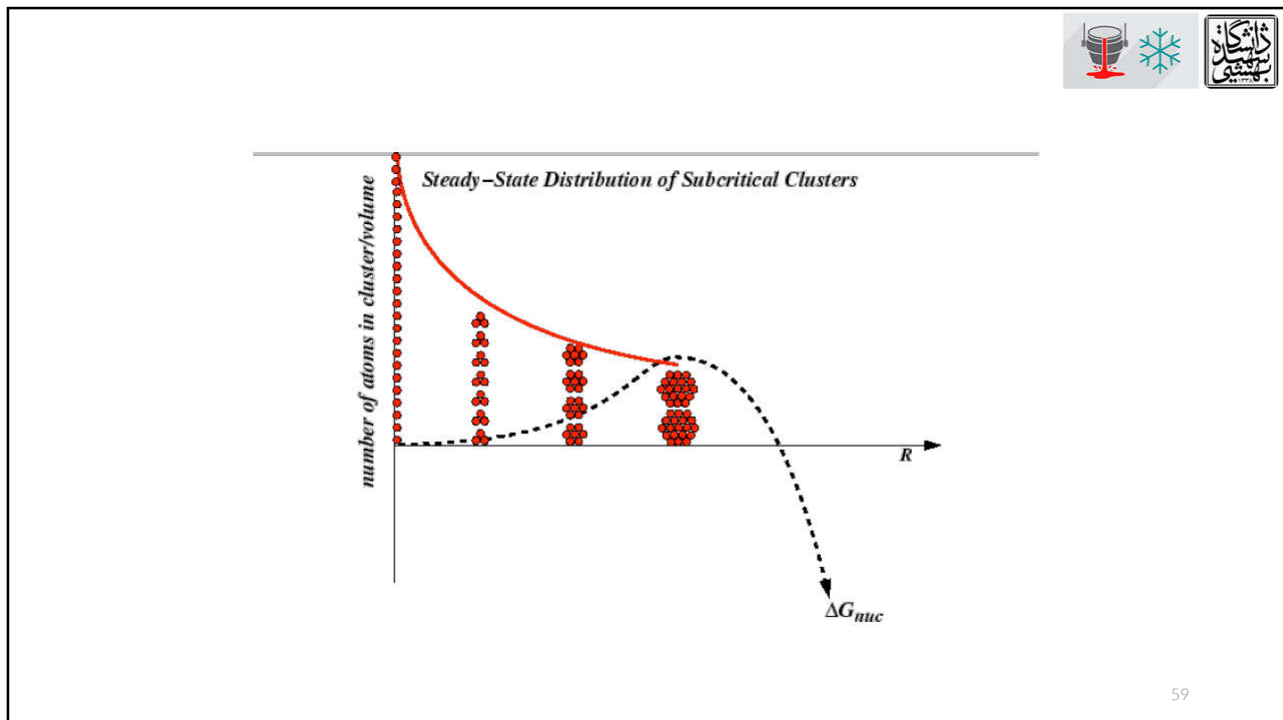
$$N_{\text{hom}} = f_o C_o e^{-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT}} \text{ nuclei}/m^3$$

$$N_{\text{hom}} = f_o C_o e^{-\frac{A}{(\Delta T)^2}} \text{ nuclei}/m^3 \quad A = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_m^2}{3L_v^2 kT}$$



The effect of undercooling on the nucleation rate is drastic, because of the non-linear relation between the two quantities as is shown in the plot

58



59

Rate of Heterogeneous nucleation

$$N_{r^*} = N \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) = N \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 f(\theta)}{3(\Delta G_V)^2 kT}\right)$$

تعداد عرقچین هایی
که به شعاع بحرانی
رسیده اند

تعداد جوانه های بحرانی × سرعت وارد شدن اتم های جدید به عرقچین ها = I

$$I = f \times N_{r^*}$$

60

Heterogeneous nucleation

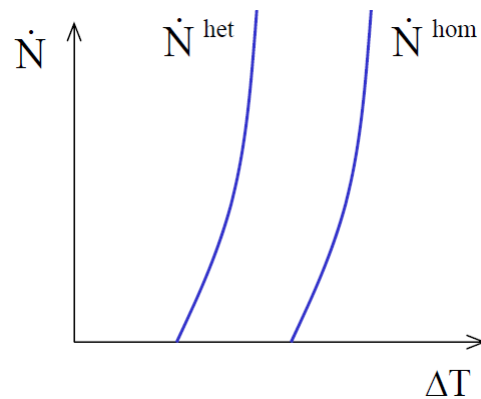


heterogeneous nucleation starts at a lower undercooling

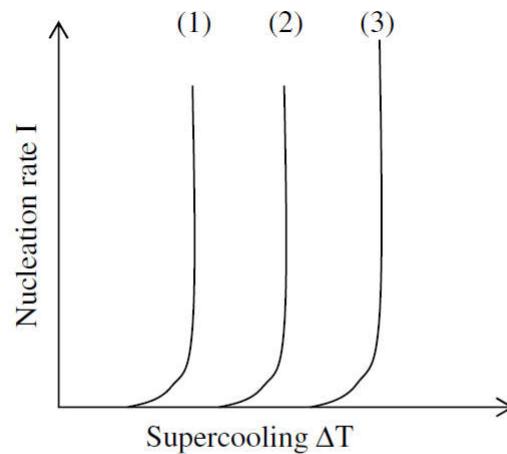
$$\dot{N}^{\text{hom}} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{kT}\right)$$

$$\dot{N}^{\text{het}} \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{\text{het}}}{kT}\right)$$

$$\dot{N}^{\text{het}} \gg \dot{N}^{\text{hom}}$$



Heterogeneous nucleation



Nucleation rate for: (1) Heterogeneous nucleation with small wetting angle. (2) Heterogeneous nucleation with large wetting. (3) Homogeneous nucleation.



Calculate the homogeneous nucleation rate in liquid copper at undercoolings of 180, 200 and 220 K, using the following data:

سرعت هسته گذاری همگن را در مس مذاب تعیین کنید. در شرایطی که فراتبرید برابر ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰ درجه کلون باشد. از داده های زیر استفاده کنید :

$$L = 1.88 \times 10^9 \text{ J m}^{-3}, \quad T_m = 1356 \text{ K}, \quad \gamma_{SL} = 0.177 \text{ J m}^{-2}, \\ f_0 = 10^{11} \text{ s}^{-1}, \quad C_0 = 6 \times 10^{28} \text{ atoms m}^{-3}, \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

63



$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{kT} \right) \text{ nuclei m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

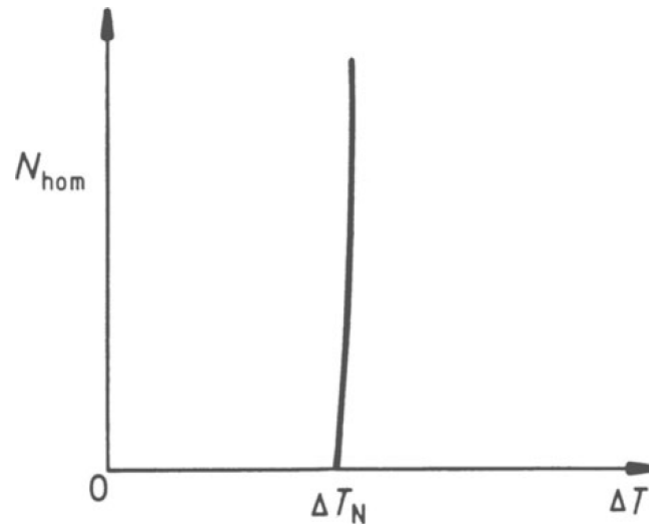
$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp \left\{ \frac{-16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3L^2 kT} \cdot \frac{1}{\Delta T^2} \right\}$$

where $T = T_m - \Delta T$

From which the following values are obtained:

$\Delta T \text{ K}$	$N_{\text{hom}} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$N_{\text{hom}} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
180	0.7	7×10^{-7}
200	8×10^6	8
220	1×10^{12}	1×10^6

64



The homogeneous nucleation rate as a function of undercooling ΔT . ΔT_N is the critical undercooling for homogeneous nucleation.

65

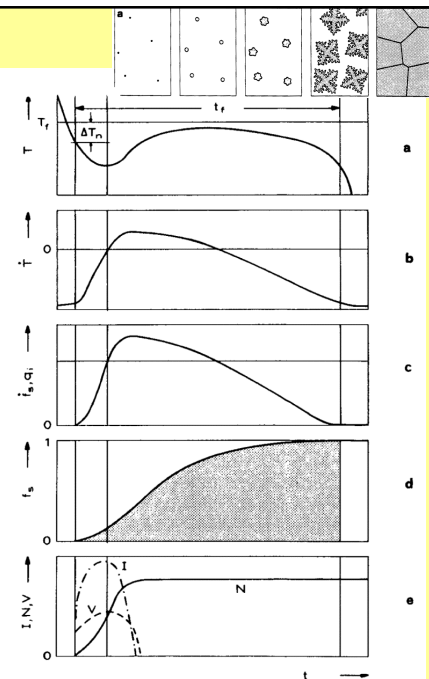


Figure 2.1: THERMAL HISTORY OF EQUIAXED DENDRITIC SOLIDIFICATION. The above temperature-time curve is one which might well be obtained during a solidification sequence such as that pictured in figure 1.9a. The usual cooling curve (a) begins to deviate slightly at the undercooling where nucleation occurs, ΔT_N . At this point, the first fraction of solid, f_s , appears (d). With further cooling, the nucleation rate, I , rapidly increases to a maximum value (e) which corresponds to a minimum in the temperature/time curve (a). At this point, the growth rate, V , of the grains (i.e. of the dendrite tips) is at its highest. The subsequent increase in temperature is due to the high internal heat flux, q_i , arising from the rate of transformation, $\dot{f}_s (=df_s/dt)$, and the latent heat released (e). Note that I is much more sensitive to temperature changes than is V (e). The final solidification which takes place after impingement of the grains involves dendrite arm coarsening at a tip growth rate, V , equal to zero. During this time interval, the number of grains, N , remains constant.

[Kurz and Fisher, Fundamentals of Solidification, 1998]

66

جوانه زنی دینامیکی



این نوع جوانه زنی به دو صورت انجام می شود:

به هم زدن
الکترومغناطیسی

تابش امواج فراصوت

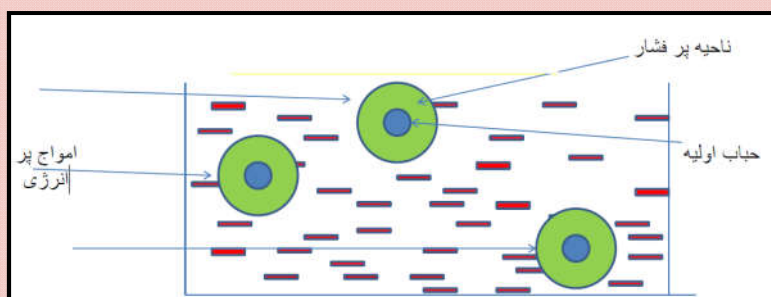
در اثر به هم خوردن مذاب به
صورت طبیعی یا اجباری

اعمال تنش سطحی در
بازوهای ثانویه دندریت

ارتعاش در حین انجماد

۱- اعمال میدان های مغناطیسی و تابش امواج الکترومغناطیس

۲- تکثیر جوانه در اثر شکستن بازوهای دندریتی
(Crystal multiplication)



67

جوانه زنی دینامیکی



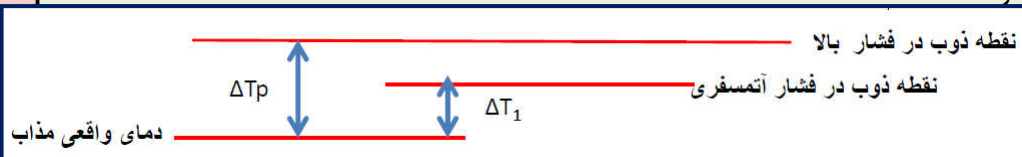
امواج پر انرژی (مانند امواج فرا صوت) ← به صورت موضعی فشار زیاد

افزایش فشار در اغلب مذاب های فلزی بر اساس رابطه کلاسیوس-کلاپیرون باعث
افزایش نقطه ذوب می شود و در نتیجه میزان تحت تبرید زیاد می شود.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S_m} = - \frac{T_m \Delta V}{\Delta H_m}$$

رابطه کلازیوس-کلاپیرون

افزایش تحت تبرید ← کاهش شعاع بحرانی جوانه زنی میشود ← تخمک های
کوچک تری که قبلا امکان تبدیل شدن به جوانه را نداشتند در این شرایط تبدیل به
جوانه می شوند.



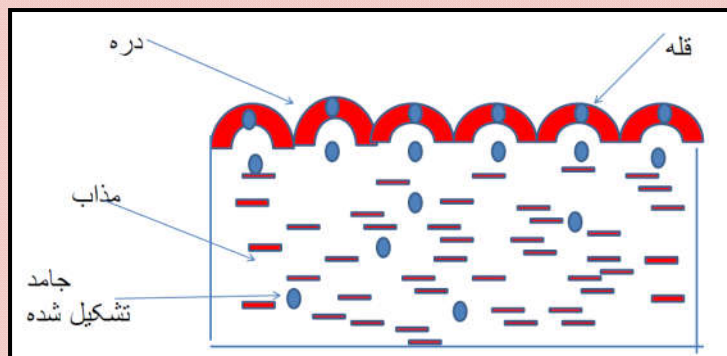
68

جوانه زنی دینامیکی



در صورتی که مذاب در حال انجماد تحت ارتعاش مکانیکی قرار گیرد (مثلا قالب روی میز لرزان قرار داده شود) این فرایند به دو صورت می تواند سبب افزایش مراکز جوانه زنی شود.

1



❑ در روی سطح مذاب امواج سینوسی تشکیل می شوند

❑ قله ها و دره هایی ایجاد می شود.

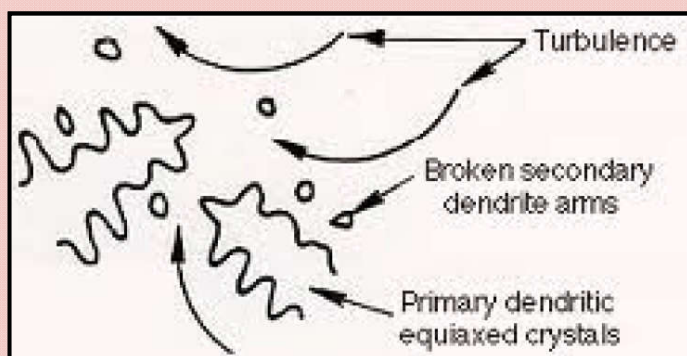
❑ در قله ها ← نسبت سطح به حجم بالا است ← سرعت سرمایش بالا ← انجماد.

❑ ذرات منجمد شده به داخل مذاب سقوط کرده و به عنوان مراکز جوانه زنی عمل می کنند

جوانه زنی دینامیکی



2



در اثر ارتعاش بازوهای دندریتی در دندریت هایی که در روی دیواره یا کف قالب تشکیل شده اند می شکنند و این بازوهای شکسته شده در مذاب توزیع شده و به عنوان مراکز جوانه زنی عمل می کنند.

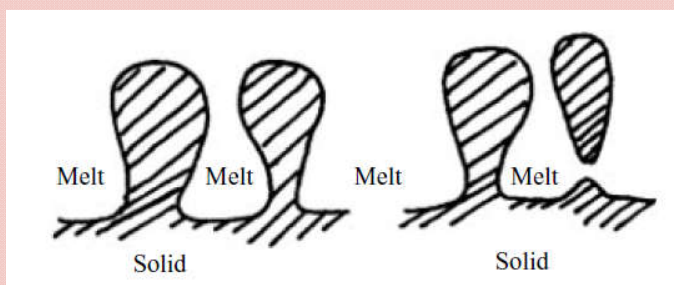
70

جوانه زنی دینامیکی



$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

اعمال تنش سطحی در بازوهای ثانویه دندريت



71

جوانه زا ها Grain Refiners



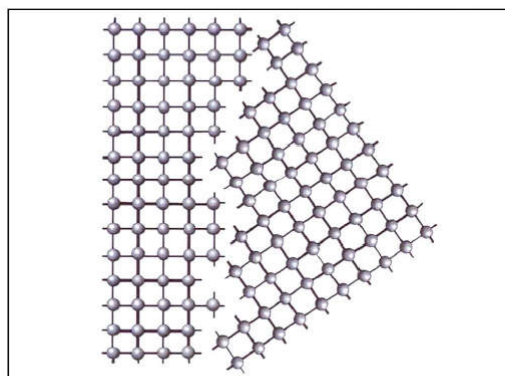
عامل جوانه زا ماده ای است که عمداً به مذاب جهت ایفای نقش **کاتالیزور** جوانه زنی اضافه می شود. ماده اضافه شده ممکن است ترکیبی غیر محلول در مذاب باشد که ایجاد زاویه تماس کوچکی را با مذاب بنماید **و یا ممکن است ماده ای باشد که با مذاب واکنش داده و سپس تولید کاتالیزور**

جوانه زنی را بنماید.

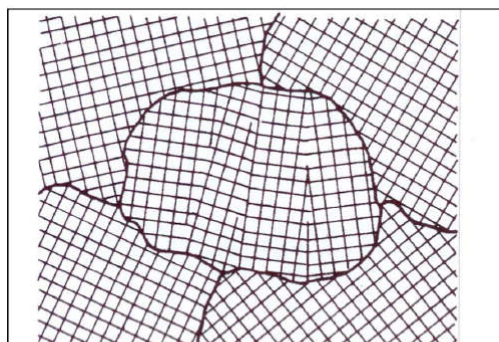


تعداد جوانه قابل حصول در مذاب اندازه دانه های نهایی را در ساختمان قطعه منجمد شده تعیین می نماید.

Grain boundary



Schematic grain boundary

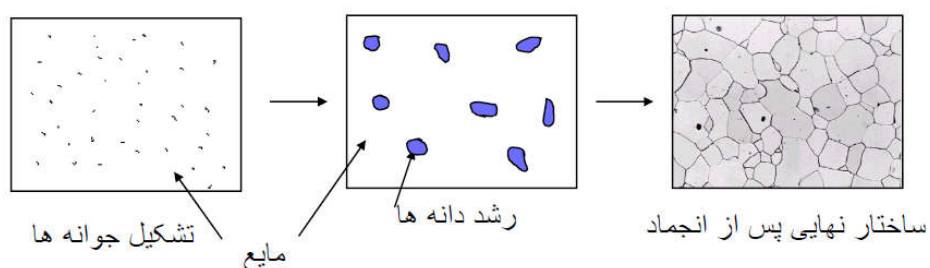


Polycrystalline structure

چگونگی تشکیل دانه ها



تشکیل دانه ها در دو مرحله انجام می شود
 مرحله اول جوانه زنی است (هموژن یا هتروژن)
 در مرحله دوم جوانه ها رشد کرده و دانه ها تشکیل می شوند. رشد دانه ها تا زمانی اتفاق می افتد
 که آن ها به یکدیگر برخورد کرده و رشدشان متوقف شود.



مواد جوانه زای مطلوب باید چه خصوصياتی داشته باشند؟



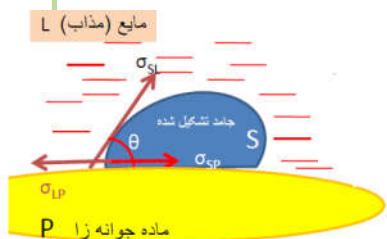
۱- زاویه تماس (زاویه تر شوندگی) بین فلز مذاب و جوانه زای کم باشد.

۲- ماده جوانه زای باید مساحت زیادی را در مقابل مذاب ارائه کند؛ که این موضوع با ریز شدن اندازه جوانه زای و افزایش تعداد آن ها همراه است.

۳- دمای ذوب جوانه زای بیشتر از دمای ذوب فلز مورد نظر باشد.

این جوانه زای ها نباید در مذاب حل شوند.

۴- مقدار جوانه زای باید بهینه باشد و اگر زیاد باشد به عنوان آخال باعث کاهش خواص مطلوب در جامد می شود.



مواد جوانه زای مطلوب باید چه خصوصياتی داشته باشند؟

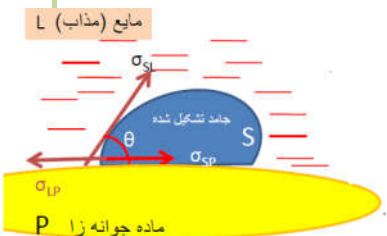


۵- سطح جوانه زای باید زبر باشد.

۶- ماده جوانه زای باید بتواند در تحت تبرید کم جوانه زنی کند.

۷- میزان فوق گداز باید مناسب باشد. اگر دمای مذاب در هنگام اضافه کردن جوانه زای خیلی پایین باشد جوانه زای فرصت توزیع در حجم مذاب را نداشته و به خوبی عمل نمی کند.

۸- مشابهت ساختار بلوری



مواد جوانه زای مطلوب باید چه خصوصياتی داشته باشند؟

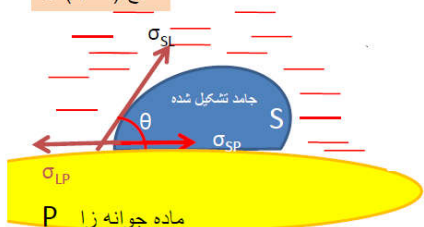


۹- نزدیک بودن حد حلالیت مایع و جامدهسته در مذاب به طوری که ضریب جدایش به یک نزدیک باشد

۱۰- عوامل شیمیایی از نظر جذب و نفوذ که عموماً بر نوع اتصال و نیروی اتصال بستگی داشته γ_{CS} و معمولاً با نزدیکی ساختار بلوری و نسبت اندازه شبکه سنجیده می شود.

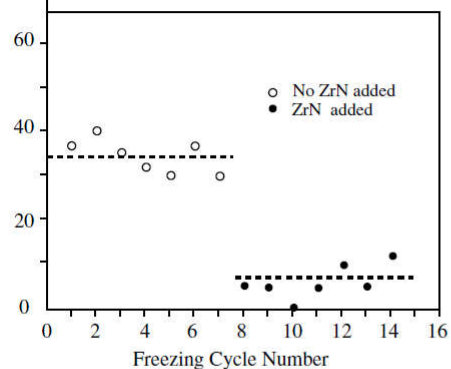
۱۱- ظرفیت حرارتی

مایع (مذاب) L



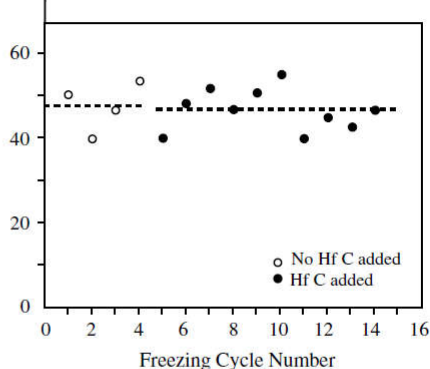
$$0.8 < \frac{a_c}{a_s} < 1.2$$

Undercooling of Liquid Iron



Undercooling of liquid iron, necessary for solidification, with and without addition of zirconium nitride ZrN according to Bramfitt. Reproduced from Springer © 1970.

Undercooling of Liquid Iron



Undercooling of liquid iron, necessary for solidification, with and without addition of hafnium carbide HfC according to Bramfitt. Reproduced from Springer © 1970.



Nucleating agents of liquid iron

Nucleation Agent	Characteristic undercooling °C	Mismatch relative ferrite %	Relative judgement
TiN	1.7	3.9	Very effective
TiC	1.8	5.9	Very effective
ZrN	7.0	11.2	Rather effective
ZrC	13.6	14.4	Least effective
WC	16.1	29.4	Least effective

79



Metal or alloy	Inoculant
Cast iron	FeSi, SiCa, graphite
Mg alloys	Zr, carbon
Cu-base alloys	Fe, Co, Zr
Al-Si alloys	P, Ti, B
Pb alloys	As, Te
Zn-base alloys	Ti

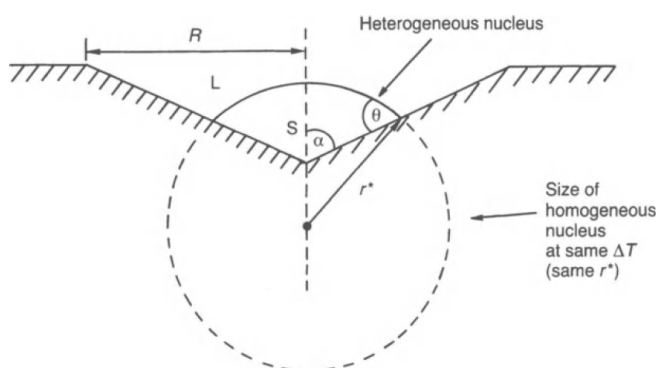
ترکیب احتمالی حاصل برای ریز کردن	تأثیر در ساختمان	ریز کننده ها درصد وزنی	قاز اصلی که کنترل می شود	سیستم آلیاژی درصد عنصر دوم
ترکیب حاصل Al_2Cu یا تشکیل $(Fe-Mg)Al_3$	تقلیل اندازه شبکه به $0.1 تا 0.3$ میلیمتر	$CuCl_2$ 0.5 $FeCl_2$ $1 تا 2$ Al_2O_3 ذوب تا 0.3	Mg	Mg 7-10 Al
هسته های Zr و یا $MgZr$	مانند فوق	Zr 0.7	Mg	Mg 1-5 Zr
TiC , $AlTi$, TiB_2 و خاصیت محدود کردن رشد توسط B و Ti	تقلیل تا 0.1 میلیمتر	Ti $0.5 تا 1$ B $0.05 تا 0.1$	Al	Al $0.5 تا 1$ (99.999) Al 1-5 Zr
هسته Na AlP	تقلیل دانه های سیلیسیم به 0.001 میلیمتر تقلیل دانه های سیلیسیم به 0.01 میلیمتر	Na 0.1 P 0.05	Al	Al 2-12 Si Al 1-5 Zr
فول و انفصال پریکتیکی دانه ZrB_2 و وجود هسته	تقلیل به $0.1 تا 0.2$ میلیمتر	Fe $1 تا 2$ ZrB 0.5	Cu	Cu 3-5 Zr
قابلیت های گرافیت زایی	تعویض سماتیت به گرافیت لایه ای	Fe_3C 0.5 CuSi 0.2 Si/Mn/Fe 0.2 SiC 0.2	Al	Al 3-12 C Al 1-5 Zr
کاملاً مشخص نیست احتمال ترکیب MgO و آزاد شدن کربن	تعبیر لایه گرافیت به کربن گلوله ای	Mg $0.01 تا 0.06$ C $0.05 تا 0.1$ همراه با فروسیلیسیم ZrV_5	Fe	Fe 1-1.5 C
مشخص نیست	توسعه گرافیت شدن	B 0.02 Al 0.01 B 0.02 Te 0.02	Fe	Fe 3-3.5 C چدن چکش خوار
مشخص نیست	جلوگیری از تشکیل			

81



Of what importance is the angle of a mould-wall crack in heterogeneous nucleation? Of what importance is the width of the crack at its mouth?

اهمیت زاویه ترک در دیواره قالب در هسته گذاری ناهمگن چیست ؟
اهمیت بزرگی دهانه ترک چیست ؟



Consider a cone-shaped crevice with semiangle α as shown below:

82



The wetting angle between nucleus and mould wall (θ) is fixed by the balance of surface tension forces (Equation 4.14). The activation energy barrier (ΔG_{het}^*) depends on the shape of the nucleus as determined by the angles α and θ .

From Equation 4.23, for a given undercooling (ΔT), ΔG_v and r^* are constant, such that the following equalities apply

$$S = \frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{\Delta G_{\text{hom}}^*} = \frac{V_{\text{het}}^*}{V_{\text{hom}}^*}$$

$$\text{i.e. } S = \frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{\Delta G_{\text{hom}}^*} = \frac{\text{Volume of the heterogeneous nucleus}}{\text{Volume of a sphere with the same nucleus/liquid interfacial radius}}$$

It can be seen that the shape factor (S) will decrease as α decreases, and on cooling below T_m the critical value of ΔG^* will be reached at progressively lower values of ΔT , i.e. nucleation becomes easier.

When $\alpha \leq 90 - \theta$, $S = 0$ and there is no nucleation energy barrier. (It can be seen that $\alpha = 90 - \theta$ gives a planar solid/liquid interface, i.e. $r = \infty$ even for a negligibly small nucleus volume.)

Once nucleation has occurred, the nucleus can grow until it reaches the edge of the conical crevice. However, further growth into the liquid requires the solid/liquid interface radius to pass through a minimum of R (the maximum radius of the cone). This requires an undercooling given by

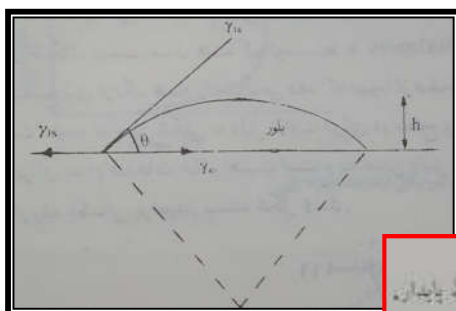
$$\frac{2\gamma_{\text{SL}}}{R} = \frac{L\Delta T}{T_m}$$

$$\text{i.e. } \Delta T = \frac{2\gamma_{\text{SL}}T_m}{RL}$$



83

THE END



$$V = \frac{1}{3} \pi h^2 (r - h) = \frac{1}{3} \pi r^2 (r - r \cos \theta + \cos^2 \theta)$$

$$S = \gamma \pi r h = \gamma \pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

که در آن « V » و « S » به ترتیب حجم و سطح غرقین هستند. در تحت شرایط پایداره زاویه « θ » به تنش های سطحی در فصل مشترک های موجود بستگی دارد.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ls} - \gamma_{cs}}{\gamma_{lc}}$$

در این رابطه γ_{ls} ، γ_{lc} و γ_{cs} به ترتیب اندیس جامد-مایع، مایع-مایع و هسته-جامد را مشخص می نمایند. با استفاده از رابطه تغییرات انرژی حجمی و سطحی:

$$\Delta G = - \frac{1}{3} \pi r^2 (r - r \cos \theta + \cos^2 \theta) g_v + \gamma \pi r^2 (1 - \cos \theta) \gamma_{lc} + \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) (\gamma_{ls} - \gamma_{cs})$$

[Back](#)

85