

[www.Prozheha.ir](http://www.Prozheha.ir)



با ظاهر جدید و امکانات جدید

# پروژه ها

بزرگترین مرجع دانلود کتاب، جزوه و منابع دانشگاهی رایگان

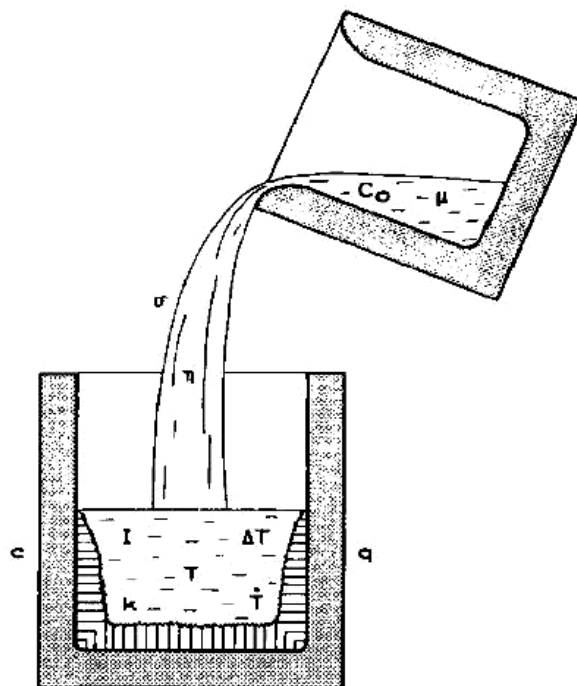


## اصول انجماد

چاپ اصلاح شده چهارم

W.Kurz

D.J.Fisher



# فصل اول

## مقدمه

### ۱.۱ اهمیت انجماد

انجماد استحالته‌ای فازی است که هر کسی با آن آشنایی دارد ، ولو اینکه این

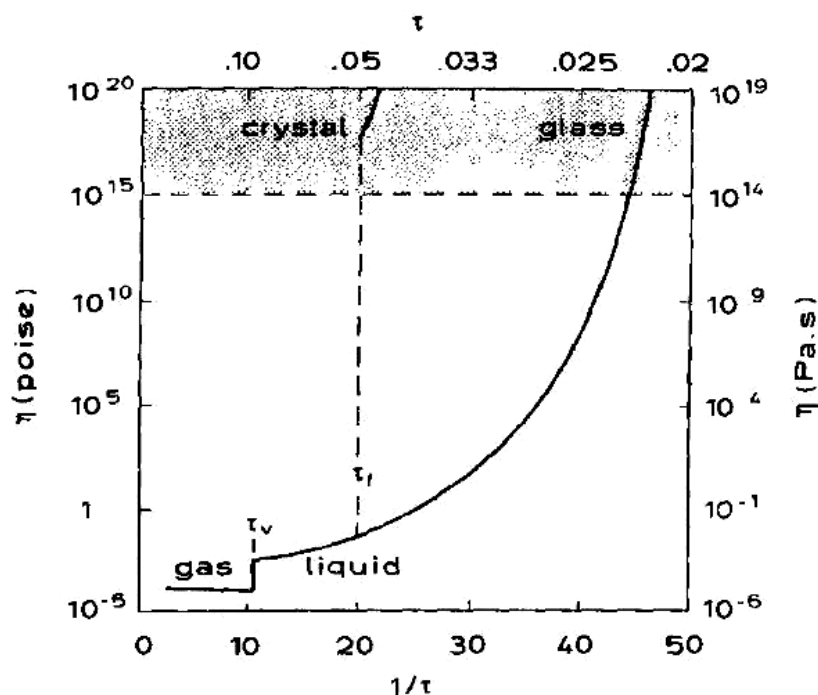
آشنایی فقط شامل ساختن یک تکه یخ باشد . تا حدودی به نظر می‌رسد که تقریباً هر

چیزی که ساخته دست بشر است ، در برخی مراحل شامل انجماد می‌شود .

هدف این کتاب اساساً طبقه‌بندی برای معرفی تئوری انجماد است بطوریکه برای گروه وسیعی از مواد یعنی آلیاژهای فلزی بکار برده شود. در این قسمت انجماد عموماً با شکل‌گیری کریستال‌ها همراه می‌باشد؛ که این حالت در مورد انجماد پلیمرها و شیشه‌های سرامیکی کمیاب‌تر و نادرتر می‌باشد.

انجماد حقیقتاً اهمیت زیادی دارد زیرا یکی از کاربردهای عملی و عمده آن به نام ریخته‌گری، یک روش اقتصادی برای شکل‌دهی اجزائی است که نقطه ذوب فلز خیلی بالایی ندارند. امروزه محصولات فلزی ریخته‌گری می‌توانند از آلیاژهایی با نقطه ذوبی در حدود  $1660^{\circ}\text{C}$  بطور اقتصادی تولید شوند (Ti).

در مورد فلزات، ذوب شدن با کاهش شدید ویسکوزیته همراه است بطوریکه در شکل ۱.۱ در اطراف ۲۰ شرح داده شده است. بنابراین، در عوض مصرف انرژی برای غلبه بر تنش سیلان عموماً بالای یک فلز جامد در طی چکش‌کاری (آهن‌گری) یا فرآیندهای مشابه، فقط لازم است که با تنش برشی صفر ذاتی یک مایع مقابله کنیم. اگر کنترل خواص قطعات ریخته شده آسان‌تر بود، انجماد نیز به همان اندازه فرآیند مهم‌تری می‌بود. در این رابطه، از آنجائیکه تئوری انجماد اساس تأثیر بر ریزساختار را تشکیل می‌دهد و از این رو کیفیت تولیدات ریخته‌گری را افزایش می‌دهد، یک نقش حیاتی را بازی می‌کند.



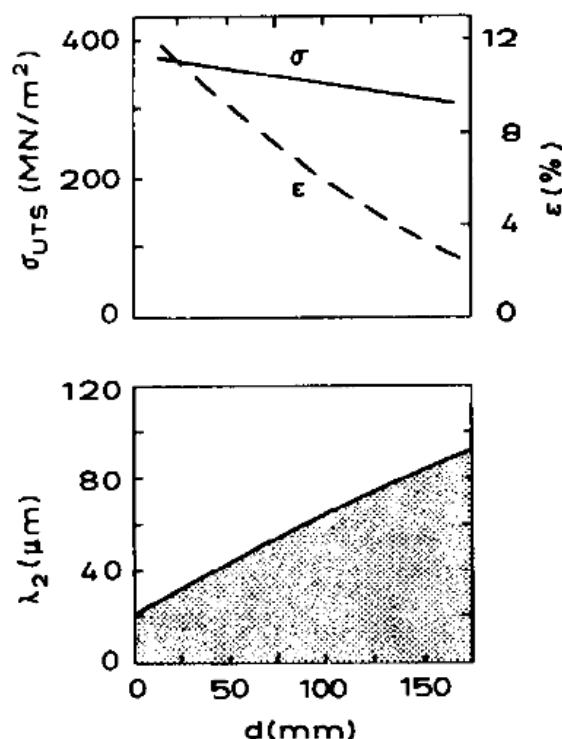
شکل ۱.۱. ویسکوزیته مطلق بر حسب تابعی از دما .

مزیت اساسی انجماد ، به عنوان عملیات شکل دهی ، این است که به فلز اجازه می دهد که با حداقل تلاش شکل بگیرد چون فلز مایع مقاومت خیلی کمی به تنش های برشی ارائه می کند . زمانی که ماده منجمد شد به علت کاهش دما ،  $\tau$  ، ویسکوزیته آن بطور پیوسته (تشکیل شیشه) یا بطور ناپیوسته (کریستاله شدن) در بالاتر از ۲۰ افزایش می یابد تا جامد محکم را تسلیم کند ، ویسکوزیته ای که به دلخواه تعریف می شود باید بزرگ تر از  $10^{14}$  pas باشد . (دمای کاهش یافته ،  $\tau$  ، چون به یک نمودار جدا که برای بسیاری از اجسام قابل اطلاق است ، منجر می شود ، در اینجا استفاده شده است . علامت  $f$  و  $v$  ، به ترتیب نقطه ذوب و نقطه جوش را نشان می دهند .)

[D.Turnbull , Transactions of the Metallurgical Society of AIME 221 (1961) 422].

اثر انجماد زمانی که ریخته گری عملیات نهایی باشد ، کاملاً مشهود است و از این رو خواص بدست آمده می تواند بطور محسوسی به وضعیت ریخته گری وابسته باشد (شکل ۱.۲) . تأثیرش همچنین در محصول نهایی ، حتی پس از انجام کار سنگین دیده می شود ، از این رو حذف یکباره یک ساختار انجمادی و عیوب وابسته به آن پس از ایجاد شدن مشکل است . عیوب انجمادی در طی عملیات های متعاقب تمایل به

پایداری دارند (شکل ۱.۳). کنترل خوب فرآیند انجماد در آغاز، از اهمیت بالایی برخوردار است.



شکل ۱.۲. خواص آلیاژ بر حسب تابعی از وضعیت ریخته گری.

استفاده از ریخته گری به عنوان یک روش تولید، متأسفانه مشکلاتی را برای ما ایجاد می کند. یکی از آن ها تغییر موضعی ریزساختار است که به تغییر ترکیب شیمیایی منجر می شود، و بطور مثال بوسیله فاصله بازوی دندريت،  $\lambda_2$ ، نشان داده می شود و بر حسب تابعی از فاصله از سطح ریخته گری،  $d$ ، محاسبه می شود. این می تواند به تغییر نتایج در خواصی مانند استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول منجر شود. با تشابه کمتر، در یک شبکه پیوسته، مناطق فرعی ریختگی می تواند به یکپارچگی کلی آسیب بزند. بنابراین، این مهم است که فاکتورهایی را که بر ریزساختار تأثیر می گذارند، شناسایی کنیم. عموماً ریزساختارهای ریزتر، خواص مکانیکی بالاتری دارند و عموماً ساختارهای ریزتر، از سرعت های انجماد بالا حاصل می شوند. این سرعت ها در فواصل کوچکی از سطح قالب، مقاطع نازک، یا سطوح دوباره ذوب شده با لیزر یافته می شوند. [M.C.Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974].

تعدادی از فرآیندهای مهم که شامل انجماد می‌باشند عبارتند از:

ریخته‌گری

ریخته‌گری مداوم

شمش ریزی

شکل ریزی

ریخته‌گری دقیق

ریخته‌گری تحت فشار

جوشکاری

جوشکاری قوس الکتریک

جوشکاری مقاومتی

جوشکاری پلاسما

جوشکاری با اشعه الکترونی

جوشکاری لیزر

جوشکاری اصطکاکی (شامل

ریز مکانیزم‌های سایشی )

لحیم‌کاری نرم / لحیم‌کاری سخت

فرآیندهای با انجماد سریع

ذوب چرخان

ریخته‌گری جریان سطحی

افشانش

مادون انجماد توده‌ای

ذوب مجدد سطح

انجماد جهت دار

بریجمان

خنک کردن فلز مایع

روش کلرالسکی

ذوب مجدد سرباره الکتریکی



شکل ۱.۳. اثر تغییر شکل بر یک ساختار ریختگی .

اغلب ، ریخته گری عملیات شکل دهی نهایی نیست . با این حال ، تغییر شکل متعاقب ، روش خیلی مؤثری برای اصلاح ریزساختار حاصل از ریخته گری نیست ، چون تمام ناهمگنی های اولیه تمایل شدیدی به پایداری دارند . بنابراین ، در طی نورد این پروفیل L شکل که شامل منطقه مرکزی با جدایش شدید است ، این نقص در بسیاری از مراحل در سمت چپ شمش و در محصول نهایی با ۱۰۰ mm پهنا در سمت راست باقی می ماند . این مثال بر این حقیقت تأکید می کند که

کنترل مؤثر کیفیت تولید باید در طی انجماد اعمال شود . [A.J.Pokorny, De Ferri

Metallographia, Vol. III, Luxembourg, 1966, p.287] .



به علاوه ، تبلور (کریستاله شدن) اجسام کاملاً خالص از اهمیت زیادی برخوردار است . برای مثال آماده سازی کریستالهای نیمه رسانای دسته سیلیکون یک قدم اصلی در فیزیک مدرن حالت جامد و تکنولوژی می باشد . تولید مدارهای مجتمع (IC) که پایه هر وسیله الکترونیکی (رادیو ، ساعت ، رایانه و غیره) است ، نیاز به تهیه تک کریستالهای بزرگ کامل و بدون عیب دارد که شامل مقدار کنترل شده مواد افزوده شده ای است که بطور یکنواخت توزیع شده اند ، می باشد . در حال حاضر چنین کریستالی را می توان فقط بوسیله رشد از ذوب تولید نمود . در واقع ، نیازهای فیزیکی نیمه هادی ها به طور عظیمی بر عملیات و تئوری انجماد تأثیر می گذارد . بنابراین در طول سی سال گذشته ، فرآیند انجماد گسترش یافته و از حالت کاملاً تکنولوژیکی و حوزه تجربی به یک علم تبدیل شده است .

از لحاظ تاریخی ، اشیاء ساده ریختگی (در مس) ابتدا در حدود ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح ظاهر شده اند و بدون شک یک محصول فرعی طبیعی از مهارت سفالگری در دستکاری خاک رس استفاده شده در کوره و قالب سازی بوده است . تولید مشهور و بسیار پیشرفته برنز ریختگی چینی ها در حدود ۱۶۰۰ سال قبل از میلاد مسیح شروع شد . با این وجود ، این احتمال وجود دارد که این تکنیک در اصل از جای دیگری وارد شده باشد . برای نمونه ، ریخته گری دقیق (ریخته گری با مدل های مومی) در بین النهرین در ۳۰۰۰ سال پیش از میلاد مسیح توسعه پیدا کرده است . ریخته گری آهن در چین در حدود ۵۰۰ سال قبل از میلاد مسیح شروع شد اما در

اروپا ، آهن ریختگی تا قرن ۱۶ ظهور نکرد و در انگلستان در قرن ۱۸ ، فقط تحت جنبش انقلاب صنعتی به عنوان یک ماده ساختمانی پذیرفته شد .

بیشتر تأخیر در بهره‌برداری از مواد ریختگی احتمالاً از نبود درک کاملی از طبیعت پدیده انجماد و ریزساختارهای تولید شده سرچشمه گرفته است . بویژه ، حقیقت سطوح شکسته که همواره تمایل به نشان دادن طبیعت کریستال‌هایی دارند که ساختار ریختگی را تشکیل می‌دهند . در نبود یک تصویر کافی از فرآیند انجماد ، ریخته‌گری بیشتر به یک جادوگری شبیه است تا یک علم و امروزه اثر این وضعیت هنوز باقی است .

## ۱.۲ خارج شدن حرارت

فرآیندهای انجماد مختلف نام‌برده شده در بالا مستلزم خارج کردن حرارت از ذوب در یک روش کم و بیش کنترل شده است . خارج شدن حرارت ، انرژی فازها (جامد و مایع) را به دو روش تغییر می‌دهد :

۱. کاهش در آنتالپی مایع یا جامد به علت سرد کردن که از رابطه زیر بدست می‌آید :

$$\Delta H = \int c dT$$

۲. کاهش در آنتالپی به علت تغییر حالت از مایع به جامد که برابر است با گرمای نهان ذوب ،  $\Delta H_f$  .

خارج کردن حرارت با بکارگیری یک وسیله مناسب خنک کننده ذوب به منظور ایجاد یک شار حرارت خروجی ،  $q_e$  ، حاصل می شود . اگر فلز ایزوترم (سرعت سرد شدن کم) و گرمای ویژه مایع و جامد یکسان باشد ، سرعت سرد شدن حاصل ،  $dT/dt$  ، می تواند از یک موازنه حرارتی ساده بدست آید . با استفاده از گرمای نهان در واحد حجم ،  $\Delta h_f = \Delta H_f/v_m$  (برای انجماد مثبت تعریف می شود) ، و نیز گرمای ویژه در واحد حجم ،  $c$  ، به منظور تطبیق با اندازه سایر فاکتورها ، داریم :

$$q_e \left( \frac{A'}{v} \right) = -c \left( \frac{dT}{dt} \right) + \Delta h_f \left( \frac{df_s}{dt} \right)$$

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = -q_e \left( \frac{A'}{vc} \right) + \left( \frac{df_s}{dt} \right) \left( \frac{\Delta h_f}{c} \right) \quad [۱.۱] \quad \text{ولذا}$$

اولین عبارت در سمت راست معادله ۱.۱ اثر شکل هندسی قطعه ریخته شده (نسبت مساحت سطح قطعه ریخته شده ،  $A'$  ، به حجمش ،  $v$ ) را بر محتوای حرارت خارج شده (آنتالپی) نشان می دهد ، در حالی که عبارت دوم مقدار انبساط حرارتی نهان مداوم ذوب را در طی انجماد نشان می دهد . با توجه به معادله ، ملاحظه می شود که در طی انجماد ، اگر عبارت دوم در سمت راست معادله ۱.۱ بزرگتر از عبارت اول باشد ، گرم شدن اتفاق می افتد . این پدیده recalescence (پس دادن حرارت فلز در اثر سرد شدن) گفته می شود . برای یک آلیاژ که انجماد بالاتر از یک محدوده دمایی رخ می دهد ، تغییرات کسر حجمی جامد بر حسب تابعی از زمان باید از رابطه زیر محاسبه شود :

$$\frac{df_s}{dt} = \left( \frac{dT}{dt} \right) \left( \frac{df_s}{dT} \right)$$

از این رو  $f_s$  تابعی از درجه حرارت است . در این مورد داریم :

$$\dot{T} = \frac{-q_e \left( \frac{A'}{vc} \right)}{1 - \left( \frac{\Delta h_f}{c} \right) \left( \frac{df_s}{dT} \right)} \quad [1.2]$$

ملاحظه می شود که انجماد ، سرعت سرد شدن را کاهش می دهد ، از این رو  $df_s/dT$  منفی است .

شکل ۱.۴ اساساً دو روش انجماد مختلف را شرح داده است . در شکل ۱.۴a بوسیله حرکت بوته با یک سرعت ثابت ،  $V'$  ، در طول مقطع حرارتی که بوسیله کوره ایجاد می شود ، حرارت بطور تقریباً یکنواخت خارج می شود . چنین فرآیندی معمولاً برای رشد تک کریستال یا انجماد جهت دار بکار می رود . این ، اجازه می دهد که سرعت رشد جامد ،  $V$  (که لزوماً برابر سرعت حرکت بوته نیست - تمرین ۱.۹ رابینید ) ، و شیب دما ،  $G$  ، بطور جداگانه کنترل شوند . اگر  $V'$  خیلی زیاد نباشد ، شار حرارت و انجماد هر دو هم جهت هستند . سرعت سرد شدن در یک زمان و مکان معین از رابطه زیر بدست می آید :

$$\dot{T}_{s+\varepsilon} = \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{s+\varepsilon} = \left( \frac{\partial T}{\partial z'} \cdot \frac{\partial z'}{\partial t} \right)_{s+\varepsilon} = G.V |_{s+\varepsilon} \quad [1.3]$$

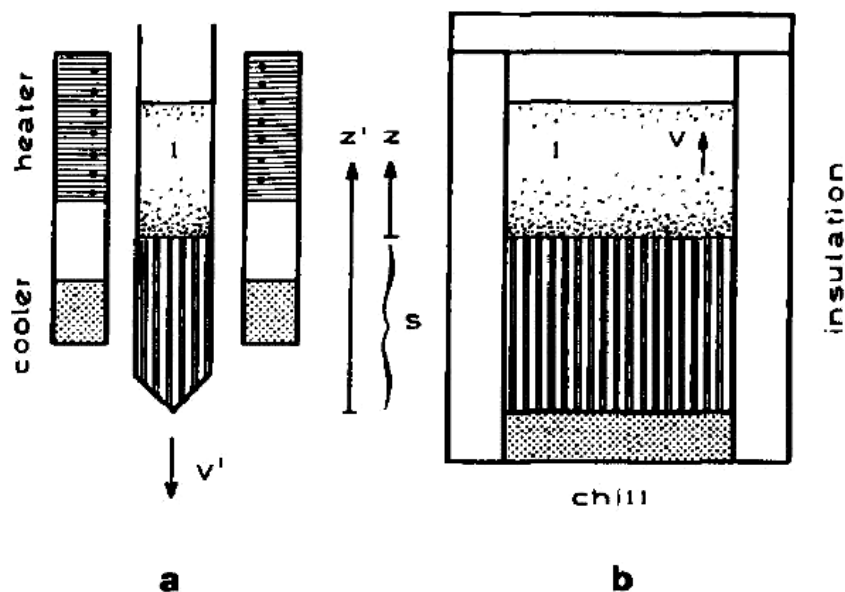
که  $s = z' - z$  ، مکان فصل مشترک جامد/مایع است که به زمان وابسته می باشد  $z'$

نسبت به سیستم (بوته) در تعادل است ، در حالیکه  $z$  نسبت به حرکت فصل مشترک

$s/l$  در تعادل است (شکل ۱.۴ ؛ همچنین شکل A۲.۲ را ببینید) ، و  $\varepsilon$  نسبت به  $s$  کمیت

کوچکی است . در اینجا  $V$  ، سرعت حرکت فصل مشترک  $s/l$  است و  $G$  زمانی که  $z' = s + \varepsilon$  ( $G_I$  نیز نامیده می شود) باشد ، شیب حرارتی در مایع است یا زمانی که  $z' = s - \varepsilon$  ( $G_s$  نامیده می شود) باشد ، شیب حرارتی در جامد است . به علت تفاوت در قابلیت هدایت جامد و مایع و به علت انبساط حرارتی نهان در حرکت فصل مشترک ،  $G_I \neq G_s$  . به دلیل سادگی ، شیب دما در مایع که بیشتر در این کتاب استفاده شده است بصورت  $G \equiv G_I$  نوشته می شود . با این وجود ، یک نکته ای که باید در خاطر داشته باشیم این است که تحت وضعیت های معین (بطوریکه در فصل ۳ توضیح داده می شود) شیب دمایی که از لحاظ فیزیکی (طبیعی) معنی دار باشد ، شیب متوسط است .

$$\bar{G} = \frac{(G_s \kappa_s + G_I \kappa_I)}{(\kappa_s + \kappa_I)}$$



شکل ۱.۴. روش های اساسی انجماد کنترل شده .

بدون خروج حرارت ، هیچ انجمادی روی نمی دهد . مایع باید تا دمای انجماد سرد شود و سپس گرمای نهان انجماد که در رشد فصل مشترک جامد/مایع ظاهر می شود ، باید خارج شود . در انجماد جهت دار (نوع Bridgman) (a) : بوته با یک شیب دمای ثابت ،  $G$  ، در یک سرعت یکنواخت ،  $V'$  ، به پایین کشیده می شود ، و بنابراین ریزساختار در سراسر نمونه کاملاً یکنواخت است . این روش به نمونه با ابعاد کوچک محدود می شود و گران است ، زیرا کند است و برعکس آنچه به نظر می رسد ، در طی انجماد باید حرارت اعمال شود تا شیب مثبت دمای اعمال شده ، حفظ شود . به همین دلیل ، این روش فقط برای اهداف تحقیقاتی و برای رشد تک کریستال ها بکار می رود . در ریخته گری جهت دار (b) ، مزایای جهت دار بودن از قبیل کنترل بهتر خواص و نبود اثرات ریزجدایش حفظ می شود اما ریزساختار در طول چندان زیادی از نمونه یکنواخت نیست زیرا سرعت رشد ،  $V$  ، و شیب دما با افزایش فاصله از مبرد کاهش می یابند . این فرآیند از (a) ارزان تر است و برای انجماد جهت دار ، برای مثال از پره های توربین گازی استفاده می شود . همراه با گسترش آلیاژهای مناسب ، این فرآیندها به راندمان بالاتر و عمر بیشتر توربین های گازی هواپیما منتج می شوند .

فرآیند دیگر ریخته گری جهت دار در شکل ۱.۴b شرح داده شده است . در اینجا

حرارت توسط یک مبرد خارج می شود و مانند شکل ۱.۴a ، رشد در یک جهت موازی

و عکس جهت سیلان (شار) حرارت رخ می دهد . در این حالت ، شار حرارت مانند

پارامترهای به هم پیوسته  $G$  و  $V$  ، با زمان کاهش می یابد . بنابراین  $\dot{T}$  نیز تغییر می کند . سیلان حرارت در سیستم فلز/قالب به یک عبارت برای مکان ،  $s$  ، فصل مشترک مایع/جامد که از این نوع است ، منجر می شود (پیوست ۱) :

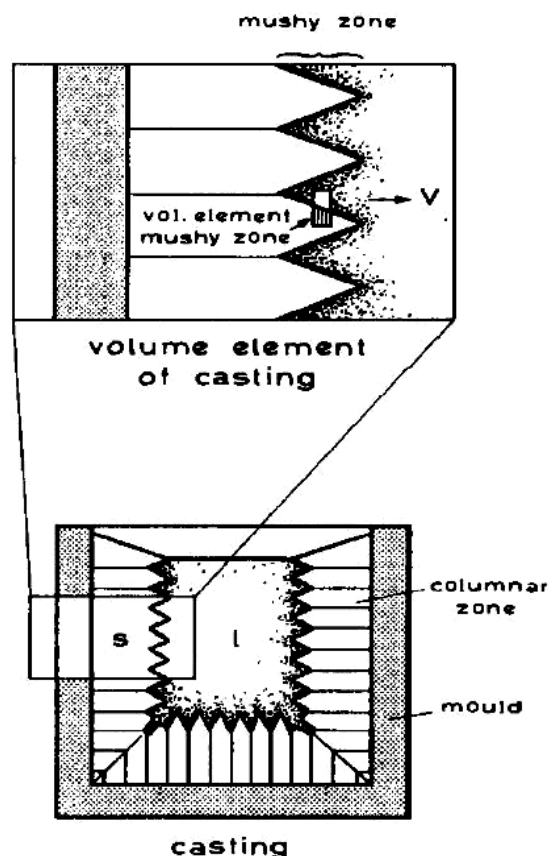
$$s = Kt^{1/2} \quad [1.4]$$

فقط اگر ذوب ، فوق گداز نشده باشد و فصل مشترک جامد/مایع مسطح باشد و حرارت سطح ریختگی بلافاصله در تماس با مبرد در  $t = 0$  به یک مقدار ثابت افت کند ، این معادله صحیح است . شکل ۱.۴b می تواند راجع به یک جسم حجمی در یک ریخته گری معمولی باشد (شکل ۱.۵) . تفاوت بین این اشکال در حضور یک مورفولوژی دندریتی در فصل مشترک جامد/مایع است که بطور شماتیک در شکل ۱.۵ نشان داده شده است .

این مورفولوژی به ترکیب شیمیایی آلیاژ ،  $G$  و  $V$  بستگی دارد (فصل ۴) . اگر برای سادگی فرض شود که دندریت ها ، می توانند نماینده (معرف) صفحات باشند<sup>۱</sup> ، آن وقت ، انجماد در مقیاس میکروسکوپی دوباره بصورت جهت دار روی می دهد (عمود بر جهت رشد اولیه دندریت ، بطوریکه در قسمت بالائی شکل ۱.۵ نشان داده شده است ) . این نمایش ، پیش بینی ساده ای از ریزجدایش بین دندریتی را ممکن می سازد (فصل ۶) .

---

<sup>۱</sup> مورفولوژی های کریستال اولیه صفحه ای شکل ، اغلب در طی رسوب گذاری حالت جامد مشاهده می شوند . زمانیکه کریستال های اولیه فلزی در ذوب رشد می کنند ، آن ها همیشه در زمان تشکیل تمایل دارند میله ای شکل باشند تا صفحه ای شکل و شاخه های زیادی داشته باشند که به مشخصه دندریتی شکل منجر می شود .



شکل ۱.۵. انجماد در ریخته گری معمولی و شمش ها .

در اکثر ریخته گری ها ، هیچ جهت گیری خاصی بر روی ساختار کلی اعمال نمی شود ، اما می توان محل هایی موضعی ، مشابه آنچه در ریخته گری جهت دار وجود داشت را دید (شکل ۱.۴b) .

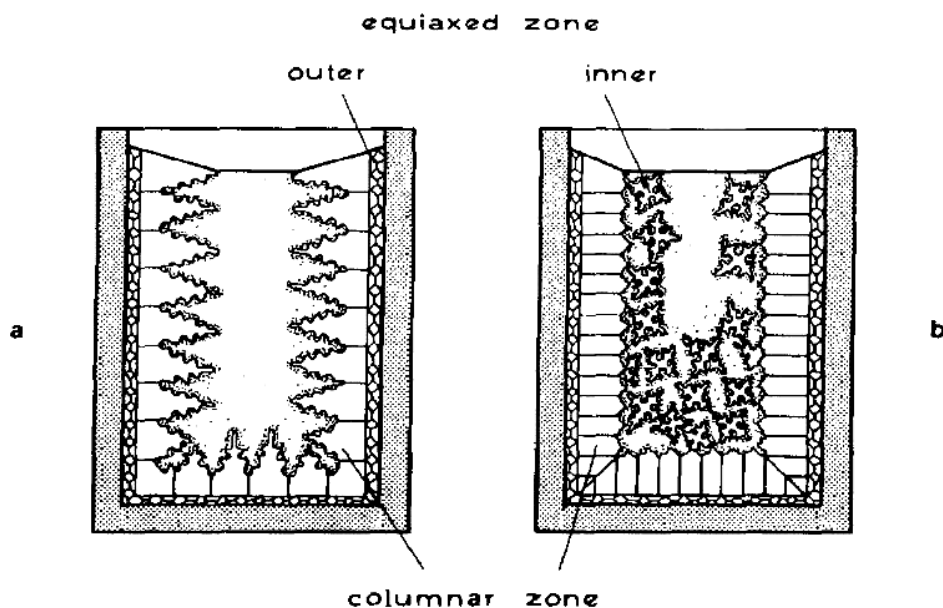
حقیقت این روش در این است که جامد از دیواره قالب به سمت داخل پیشروی می کند تا یک منطقه ستونی را تشکیل دهد . در طی رشد منطقه ستونی ، سه منطقه متمایز ایجاد می شود . منطقه مایع ، منطقه مایع همراه با جامد (معروف به منطقه خمیری) و منطقه جامد . منطقه خمیری ، منطقه ای است که تمام مشخصات ریزساختاری مثل شکل ، اندازه و توزیع تغییرات غلظت ، رسوب ها و حفرات مشخص هستند . حجم بسیار کوچک و باریک عنصری که در منطقه خمیری ثابت شده و عمود بر جهت رشد کلی است ، تشریح فرآیند انجماد میکروسکوپی را بنابر مقیاس و ترکیب شیمیایی ریزساختار ممکن می سازد .

### ۱.۳ ریزساختارهای انجمادی

در یک شمش یا یک قطعه ریختگی ، عموماً سه منطقه رفتار انجمادی قابل تشخیص می باشد (شکل ۱.۶) . در فصل مشترک قالب/فلز ، سرعت سرد شدن ، به علت دمای



نسبتاً کم ابتدائی قالب ، در بالاترین نقطه خود است . در نتیجه دانه های بسیار کوچکی که جهت گیری تصادفی دارند ، در سطح قالب هسته زایی می کنند و یک ناحیه "هم محور بیرونی" تشکیل می شود . این دانه ها به سرعت دندریتی می شوند و بازوهایی که در طول جهات کریستالوگرافی مرجح رشد می کنند ( $>0.01$ ) در مورد کریستال های مکعبی) ، گسترش می یابند . رشد رقابتی بین دانه های هم محور خارجی که بطور تصادفی جهت دار شده اند ، باعث می شود آنهایی که یک جهت رشد مرجح (موازی و عکس جهت سیلان حرارت) دارند ، سایرین را از بین ببرند . این به علت سرعت رشد بیشتر آنهاست که به آنها اجازه می دهد بر مورفولوژی فصل مشترک جامد/مایع تسلط داشته باشند ، بنابراین منجر به تشکیل منطقه با مشخصه ستونی می شود . اغلب مشاهده می شود که منطقه هم محور دیگری اساساً در نتیجه رشد بازوهای جدا شده در داخل مایع کمی تحت تبرید شده باقی مانده ، در مرکز جسم ریخته شده ، تشکیل شده است .



شکل ۱.۶. تشکیل منطقه ساختاری در اجسام ریختگی .

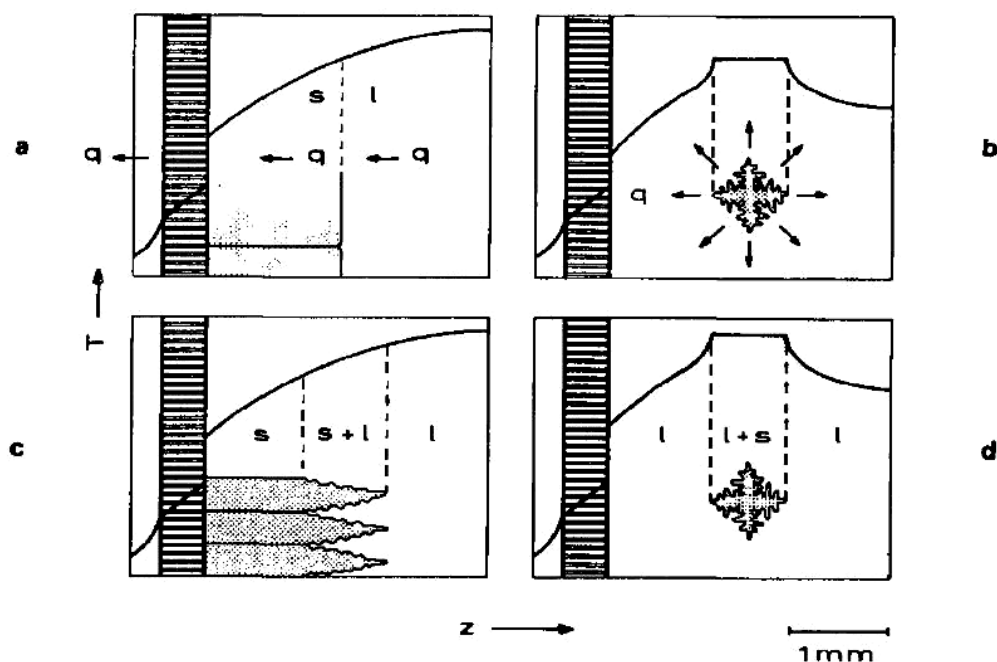
در ابتدا جوانه جامد در مایع در دیواره قالب یا نزدیک آن ظاهر می شود . در یک زمان کوتاه ، اندازه آن ها افزایش یافته و منطقه هم محور خارجی تشکیل می شود . سپس آن کریستال های (دندریت های) منطقه هم محور خارجی که می توانند موازی و عکس جهت سیلان حرارت رشد کنند ، بسیار سریع تر پیشروی می کنند . سایر جهات که تمایل به رشد بیش از حد دارند به علت رقابت متقابل ، منجر به تشکیل یک منطقه ستونی می شوند (a) . از طرف دیگر ، یک مرحله معین در گسترش دندریت های ستونی ، شاخه هایی هستند که از انتها جدا می شوند و می توانند مستقلاً رشد کنند . آن ها تمایل به ایجاد شکل هم محور دارند زیرا گرمای نهانشان بواسطه (در میان) مذاب تحت تبرید شده ، بصورت شعاعی خارج می شود . این منطقه منجمد شده شامل آن ها را منطقه هم محور درونی می نامند (b) . تغییر حالت از رشد ستونی به هم محور به مقدار زیادی به درجه همرفت (جابجایی یا انتقال گرما) در مایع بستگی دارد . در ماشین های ریخته گری مداوم ، اغلب از همزن الکترومغناطیسی برای ترویج این تغییر حالت استفاده می شود که منجر به ساختار کاملاً بی عیب و نقص در مرکز شمش می شود .

شکل ۱.۷ میادین (حوزه های) دمایی را در ساختارهای ریختگی گوناگون که

می توان با آن ها رو به رو شد ، نشان می دهد . این ها فصل مشترک صفحه ای (دانه های

ستونی-a) یا دندریت های حرارتی (دانه های هم محور-b) در فلزات خالص و

دندریتهای محلول (ترکیب شده) در آلیاژها (doc) هستند . ملاحظه می شود که دانه های ستونی همیشه از قالب (که هدایت کننده حرارت است) در یک جهت که عکس سیلان حرارت می باشد ، به بیرون رشد می کنند ، درحالیکه دانه های هم محور در یک ذوبی که به زیر دمای انجماد رسیده و به عنوان هدایت کننده حرارت (heat sink) عمل می کند ، رشد می نمایند . بنابراین جهت رشد و جهت سیلان حرارت در رشد هم محور یکسان است .



شکل ۱.۷. توزیع دما و مورفولوژی فصل مشترک جامد/مایع .

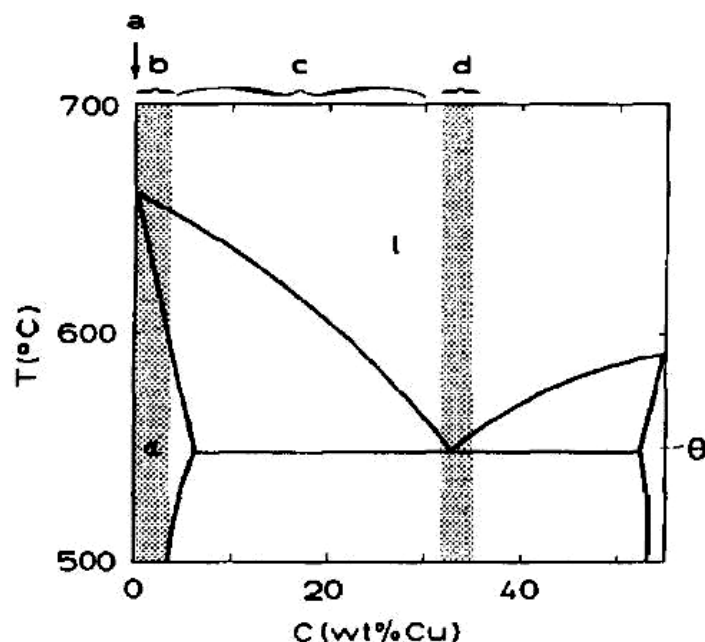
در مورد فلز خالص (a و b) که انجماد از دیواره قالب به داخل است ، دانه های ستونی (a) در اصل یک فصل مشترک مسطح دارند و در جهتی موازی و خلاف جهت سیلان حرارت رشد می کنند . در داخل ناحیه هم محور فلز ریخته شده خالص (b) کریستال ها دندریتی هستند و بصورت شعاعی در جهت مشابه سیلان حرارت رشد می کنند . زمانیکه ناخالصی ها یا عناصر آلیاژی حضور دارند ، مورفولوژی کریستال های ستونی (c) عموماً دندریتی است . مورفولوژی هم محور در آلیاژها (d) از فلزات خالص غیر قابل تشخیص است ، با این وجود یک تفاوت در میزان نسبی دندریت ها وجود دارد . این به علت این است که رشد در فلزات خالص کنترل شده توسط سیلان حرارت است ، درحالی که رشد در آلیاژها اساساً کنترل شده توسط نفوذ حل شونده می باشد . به خاطر داشته باشید که در رشد ستونی ، گرم ترین بخش سیستم ، مذاب است درحالی که در انجماد هم محور ، کریستال ها ، گرم ترین بخش می باشند . چنین برمی آید که پیش از آنکه کریستال های هم محور بتوانند رشد کنند ، مذاب باید همیشه تا زیر نقطه ذوب سرد شود (یعنی فوق تبرید شود) .

شکل ریزساختار انجماد نه تنها به وضعیت های سرد کردن بلکه به ترکیب شیمیایی

آلیاژ نیز بستگی دارد (شکل ۱.۸) . در اصل دو مورفولوژی رشد اساسی وجود دارد که

در طی انجماد آلیاژ می تواند بوجود آید . آن ها مورفولوژی یوتکتیک و دندریتی

هستند (آلیاژهای پریتکتیک به روش دندریتی رشد می کنند) . عموماً ترکیبی از دو مورفولوژی حضور خواهند داشت . علی رغم پیچیدگی ریزساختار ظاهری این یک قوت قلب است که به خاطر داشته باشیم که فقط این مهم است که بدانیم این دو رشد به منظور تفسیر ریزساختار انجماد تقریباً هر آلیاژی تشکیل می شود .

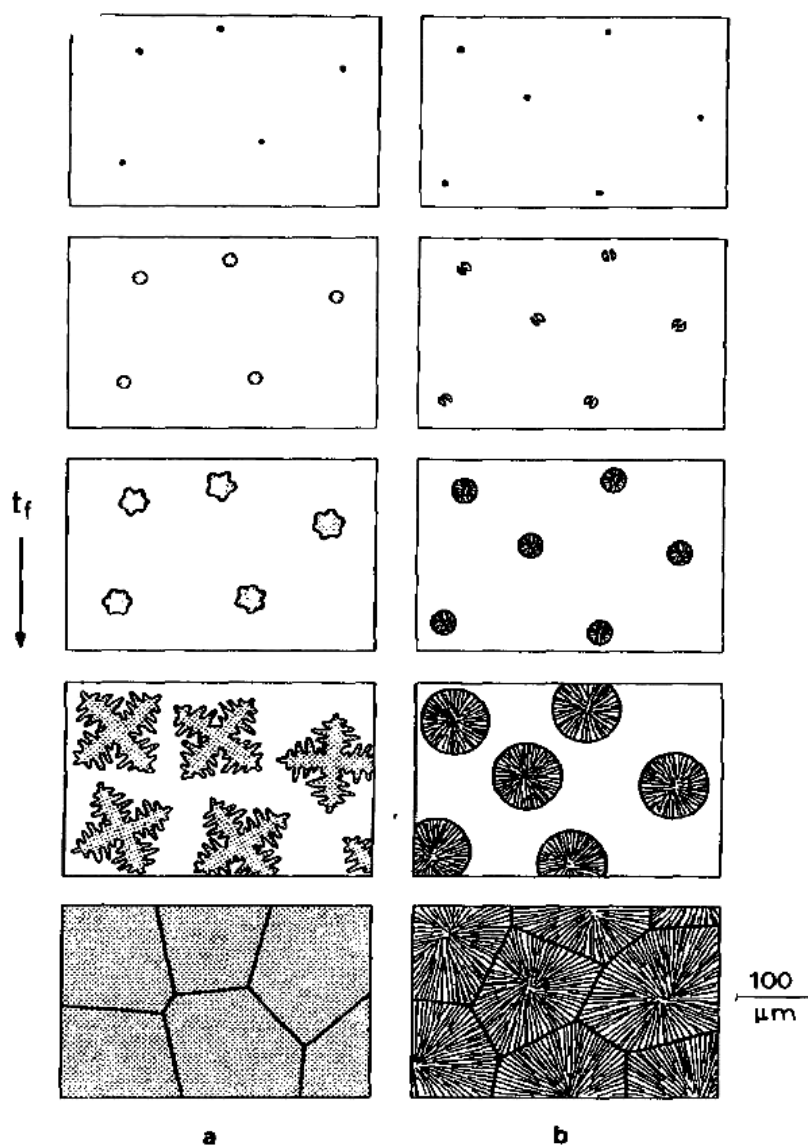


شکل ۱.۸. انواع عمده آلیاژها .

این مهم است که بدانیم ریزساختارهای گوناگون بوسیله ترکیب شیمیایی آلیاژ و وضعیت های انجماد چگونه تحت تأثیر قرار می گیرند . خوشبختانه این معمولاً می تواند به مطالعه دو شکل مورفولوژیکی اصلی کاهش یابد : یوتکتیکی و دندریتی . بنابراین می تواند بصورت زیر مشخص شود : (a) مواد خالص که با یک روش دندریتی یا مسطح منجمد می شوند ، (b) دندریت های محلول جامد ( با یا بدون رسوبات بین دندریتی) ، (c) دندریت های همراه با یوتکتیک بین دندریتی و (d) یوتکتیک . گروه آخر شامل انواع آلیاژهای آشنای لحیم سرب و چدن می باشد . در کل ، طراحی آلیاژهای ریختگی تابع دو هدف یعنی خواص مورد نیاز و قدرت ریختگی خوب (یعنی پرکردن راحت قالب ، حفرات انقباضی کم ، تمایل کم به ترک گرم و غیره) است . قابلیت ریختگی برای فلزات خالص و ترکیب های یوتکتیک آلیاژی بیشتر است . دیاگرام سیستم Al-Cu را بین Al و فاز بین فلزی (تتا) ،  $Al_2Cu$  ، نشان می دهد .

شکل ۱.۹ مراحل مختلف انجماد هم‌محور – از هسته‌زایی تا دانه – را برای دو مورفولوژی رشد عمده : یوتکتیک و دندریت‌ها شرح می‌دهد . هر دانه در اصل یک هسته دارد . (در اصطلاحات چدن ، یک دانه یوتکتیک اغلب سلول یوتکتیک نامیده می‌شود . این تعریف نباید بکار رود زیرا عبارت سلول ، در اینجا مختص مورفولوژی دیگری است ) .

تغییر شکل مایع به جامد شامل ایجاد نمودار فصل‌مشتک جامد/مایع (که منجر به اثرات موینگی می‌شود) و سیلان میکروسکوپی حرارت (و نیز انحلال در پوسته آلیاژها) می‌شود .



شکل ۱.۹. فرآیند انجماد هم محور یوتکتیک و دندریت ها .

در هر مورد ، در ابتدا هسته های تک فاز شکل می گیرند . در فلزات خالص یا آلیاژهای تک فاز (a) هسته ها سپس بصورت کریستال های کروی رشد می کنند که به سرعت ناپایدار و دندریتی شکل می شوند . این دندریت ها آزادانه در مذاب رشد می نمایند و در نهایت با یکی دیگر تصادف می کنند . در فلز خالص ، پس از انجماد ، هیچ ردپایی از دندریت های آن ها باقی نمی ماند ، اگرچه نقاط تصادفشان بصورت مرزدانه ها قابل رؤیت است . در یک آلیاژ ، دندریت ها پس از اچ کردن ، به علت تفاوت های موضعی ترکیب شیمیایی (ریزدایش) ، قابل رؤیت باقی می مانند . در یک آلیاژ یوتکتیک (b) یک فاز ثانویه خیلی زود روی هسته تک فاز اولیه تشکیل هسته می دهد . دانه های یوتکتیک سپس به رشد ، اساساً به یک شکل کروی ادامه می دهند . در ریخته گری ، اغلب هر دو شکل رشد ، یوتکتیک و دندریتی ، به هم بسط داده می شوند . به خاطر داشته باشید که هر دانه از یک هسته منفرد سرچشمه می گیرد .

## ۱.۴ اثرات موینگی

هر مساحت فصل مشترک جامد/مایع ،  $A$  ، همراه با یک انرژی (فصل مشترک) اضافی است که برای ایجادش به آن نیاز دارد . بنابراین ، سیستمهای هتروژن یا بخشی از سیستمها که نسبت  $A/v$  بالایی دارند ، باید در یک حالتی از انرژی بالاتر باشند و بنابراین نسبت به یک سیستم با نسبت  $A/v$  کم تر ناپایدارند . پایداری نسبی می تواند بوسیله دمای تعادل بین دو فاز (نقطه ذوب) بیان شود . بطوریکه در پیوست ۳ نشان داده شده است ، تغییر در نقطه ذوب به علت این اثر انحنائی ، اغلب تحت تبرید Gibbs-Thomson یا انحنائی نامیده می شود و داریم :

$$\Delta T_r = K\Gamma \quad [1.5]$$

توجه داشته باشید که انحنا ،  $K$  ، و ضریب Gibbs-Thomson در این جا تعریف می شود چنانچه یک تحت تبرید مثبت (کاهش در نقطه ذوب تعادلی) با یک بخش از فصل مشترک جامد/مایع که به سمت داخل فاز مایع تحذب دارد ، همراه می باشد . انحنا به شکل زیر بیان می شود (پیوست ۳) :

$$k = \frac{dA}{dv} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad [1.6]$$

که  $r_1$  و  $r_2$  قوسهای اولیه انحنا می باشند<sup>۲</sup> . بنابراین کل انحناء در یک جسم کروی  $2/r$  و در سطح استوانه ای  $1/r$  می باشد . ضریب Gibbs-Thomson به شکل زیر بدست می آید :

---

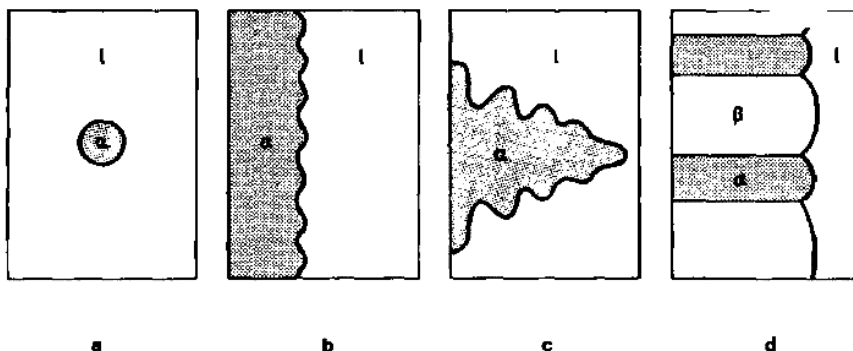
<sup>۲</sup> دو قوس اولیه انحنا ، مقادیر حداکثر و حداقل برای یک سطح معین هستند . این می تواند نشان دهد که آنها همیشه در صفحاتی عمود بر همدیگر قرار می گیرند .



$$\Gamma = \frac{\sigma}{\Delta s_f}$$

[۱.۷]

برای اکثر فلزات ،  $\Gamma$  معادل  $10^{-7}$  Km می باشد . بنابراین اثر انرژی سطحی (فصل مشترک) جامد/مایع ،  $\sigma$  ، فقط برای مورفولوژی هایی که شعاعی کم تر از  $10 \mu m$  دارند ، مهم می شود . این ها شامل هسته ، انحرافات فصل مشترک ، نوک های دندریت و فازهای یوتکتیک می باشد (شکل ۱.۱۰) .



شکل ۱.۱۰. مقیاس مورفولوژی های سطحی (فصل مشترک) جامد/مایع گوناگون .

مورفولوژی های انجمادی بوسیله فعل و انفعال دو اثر فعال در فصل مشترک جامد/مایع تعیین می شوند . آن ها نفوذ ماده حل شده (یا حرارت) که تمایل به حداقل کردن مقیاس مورفولوژی (حداکثر کردن انحنا) دارد و اثرات موینگی که تمایل به حداکثر کردن این مقیاس دارد ، می باشند . مورفولوژی های کریستالی که عملاً ملاحظه می شوند بنابراین یک مصالحه بین این دو تمایل هستند و این می تواند نسبت به هسته زایی (a) ، ناپایداری فصل مشترک (b) ، رشد دندریتی (c) و رشد یوتکتیکی (d) نشان داده شود .

## ۱.۵ توزیع مجدد ماده حل شونده

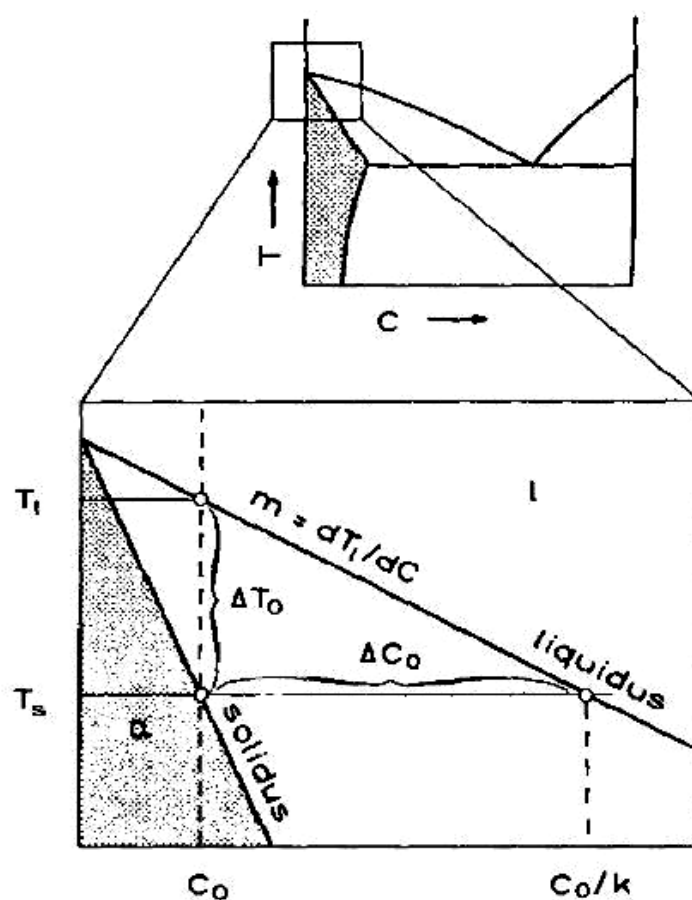
ایجاد یک کریستال از مذاب یک آلیاژ باعث یک تغییر موضعی در ترکیب شیمیایی

می شود . این به علت وضعیت تعادلی برای یک سیستم دوتایی شامل دوفاز می باشد :

$$\mu_l^A = \mu_s^A \quad , \quad \mu_l^B = \mu_s^B \quad [1.8]$$

(پیوست ۳) تفاوت در ترکیب شیمیایی در فصل مشترک رشد ، با فرض اینکه تعادل موضعی (یعنی در فصل مشترک) در فلزات تحت وضعیت‌های انجماد نرمال وجود داشته باشد می‌تواند بوسیله ضریب توزیع تحت وضعیت‌های ایزو ترم (هم‌دما) و هم فشار بصورت زیر شرح داده می‌شود (شکل ۱.۱۱) :

$$k = \left( \frac{C_s}{C_l} \right)_{T,P} \quad [1.9]$$



شکل ۱.۱۱. تعادل جامد/مایع .

به منظور سادگی در عملیات ریاضی فرآیند انجماد ، عموماً فرض می‌شود که خطوط جامد (Solidus) و مایع (Liquidus) دیاگرام فازی مستقیم هستند ، و بنابراین ضریب توزیع ،  $k$  ، و شیب خط مایع ،  $m$  ، ثابتند . خواص مشخصه سیستم در متن تعیین شده است (معادلات ۱.۹ تا ۱.۱۱) .

در اکثر عملیات‌های تئوریک که قبلاً توضیح داده شد ، خطوط جامد و مایع مستقیم فرض می‌شوند . این به آن معنی است که  $k$  و  $m$  ، شیب خط مایع ثابت می‌باشند . این ، حالت تعادل ترمودینامیکی (معادله ۱.۸) را نقض می‌نماید ، اما اغلب آنالیزهای تئوریک را راحت‌تر می‌نماید . با این وجود ، اگر اختلاف در ترکیب شیمیایی زیاد باشد ، به عنوان مثال ، به علت اختلاف زیاد سرعت رشد ، این فرض ممکن است منجر به نتایج اشتباه شود .

در این کتاب ،  $m$  طوری تعیین می‌شود که حاصل  $m(k-1)$  مثبت باشد . این یعنی وقتی که  $k$  بزرگتر از یک باشد ،  $m$  مثبت بوده و وقتی که  $k$  از یک کمتر باشد ،  $m$  منفی خواهد بود . دو پارامتر مهم دیگر یک سیستم آلیاژی در شکل ۱.۱۱ شرح داده شده‌اند . آن‌ها فاصله دمایی مایع- جامد برای یک ترکیب آلیاژی  $C_0$  می‌باشند :

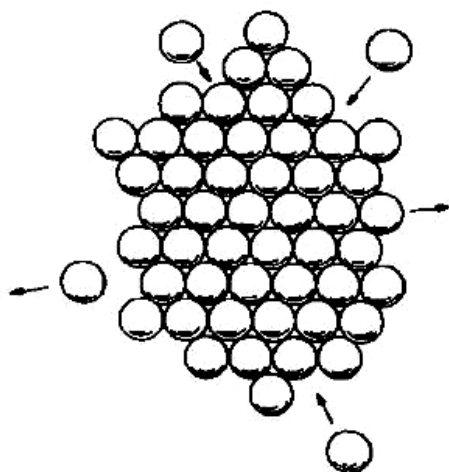
$$\Delta T_0 = -m\Delta C_0 = (T_l - T_s) \quad [1.10]$$

و اختلاف غلظت بین مایع و محتوای جامد حل شده در دمای جامد (Solidus) آلیاژ به شرح زیر است :

$$\Delta C_0 = \frac{C_0(1-k)}{k} \quad [1.11]$$

تحت وضعیت‌های انجماد سریع ، معادله ۱.۸ ممکن است قانع کننده نباشد و  $k$  تابعی از  $V$  شود . این ، انجماد غیر تعادلی نامیده می‌شود که می‌تواند منجر به یک کریستال فوق‌اشباع شود (فصل ۷ را ببینید) .

در بخش‌های بعدی ، این نشان داده خواهد شد که چگونه پارامترهای فوق ریزساختار انجمادیرا تحت تأثیر قرار می‌دهند . در ضمن ، نقطه شروع انجماد (جوانه زنی) باید به طور خلاصه مورد توجه قرار گیرد ، و باید یک نگاهی به مکانیزم‌هایی که اتم‌ها بوسیله آن‌ها در مذاب جزئی از کریستال در حال رشد می‌شوند ، داشت .



## فصل دوم

### انتقال اتمها در فصل مشترک جامد/مایع

از نقطه نظر ترمودینامیکی ، انجماد ، یک سیلان حرارت از سیستم به محیط احتیاج دارد که انرژی‌های آزاد را تغییر می‌دهد و بنابراین فازهای نسبتاً پایدار از نظر ترمودینامیکی ایجاد می‌کند . از نقطه نظر مشابه ، مشاهده فازهای پایدار از نظر ترمودینامیکی باید محتمل تر باشد اما تبدیل (استحاله) یک فاز به فاز دیگر نیاز به آرایش مجدد اتم‌ها دارد . این ، ممکن است به عنوان مثال در مورد یک ماده خالص ، شامل یک آرایش مجدد (نظم) کم دامنه (کوتاه‌برد) برای شکل‌گیری یک ساختار کریستالی جدید باشد . متناوباً ، ممکن است به عنوان مثال در مورد انجماد آلیاژ در جایی که نفوذ جرمی کنترل‌کننده استحاله است ، حرکت اتمی بسیار وسیع‌تر اما

هنوز در حد فواصل میکروسکوپی نیاز باشد . به علت این حرکت های اتمی ، انجماد ، به منظور پیشروی فرآیند ، همیشه تعدادی حرکت غیررورسیبل (برگشت ناپذیر) از تعادل نیاز دارد .

استحاله های فازی ، همانند واکنش های شیمیایی بوسیله نوسانات (افت و خیزهای) حرارتی پیشروی می کنند و فقط زمانی که احتمال انتقال اتم ها از فاز مادر به فاز محصول بیشتر از فرآیند عکس آن باشد ، می تواند اتفاق بیافتد . با این وجود ، قبل از رسیدن به این مرحله ، لازم است که برخی از فازهای جدید به اتم هایی از فاز مادر که می توانند جهش کنند باید قبلاً موجود باشند . بنابراین ، مناطق پایدار فاز جدید باید تشکیل شود . در فلزات مایع ، نوسانات تصادفی ممکن است مناطق کریستالی لحظه ای (خوشه ها ، نطفه ها) حتی در دماهای بیشتر از نقطه ذوب بسازد ، اما این ها پایدار نیستند . آن ها به نیمه پایدار شدن زیر نقطه ذوب ادامه می دهند زیرا زمانیکه کوچک هستند ، انرژی اضافی نسبتاً زیاد مورد نیاز برای ایجاد سطح ، تمایل به سنگین کردن موازنه انرژی علیه بقائشان دارند .

هنگامیکه جوانه زنی روی می دهد ، انتقال اتم به کریستال ها باید به منظور اطمینان از رشدشان ادامه یابد . مکانیزم هایی که در طی این مرحله دوم شروع می شوند ، در بخش ۲.۳ مورد بحث قرار می گیرند .

## ۲.۱ شرایط برای جوانه زنی

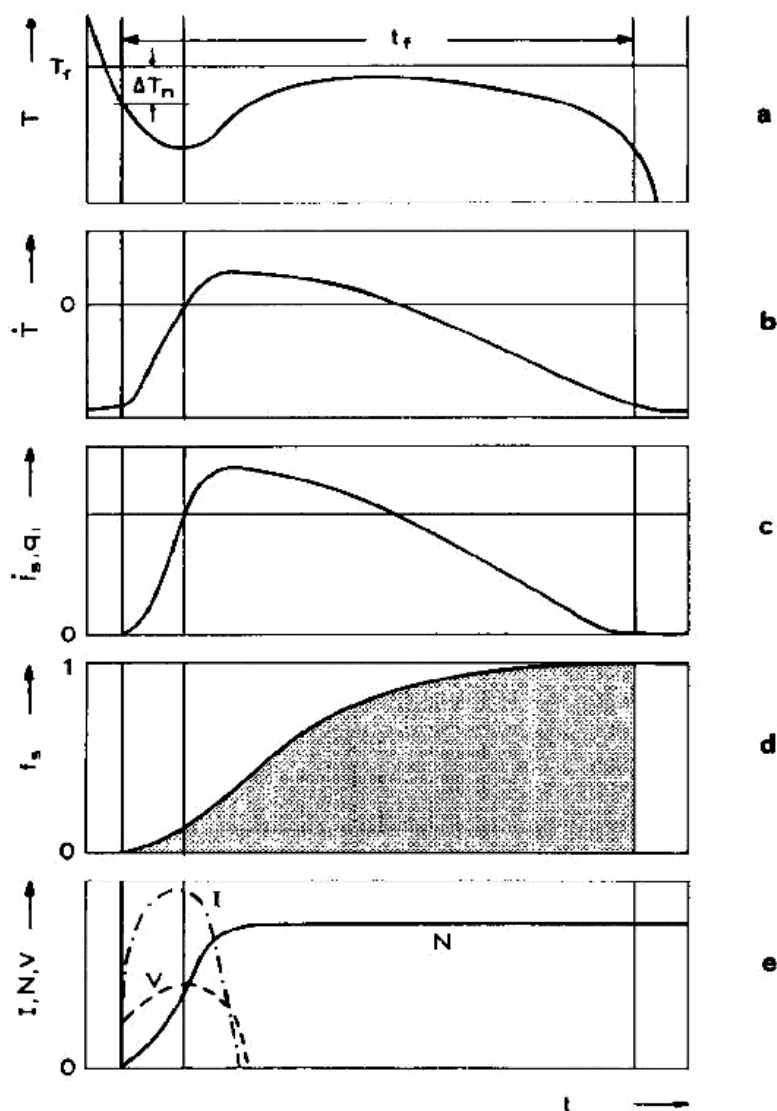
مشاهده فرآیند جوانه زنی بطور ذاتی مشکل است زیرا این شامل خوشه های کوچکی از اتم هاست . در نتیجه فقط مقایسه کاملاً دقیق مدل های تئوریک و نتایج تجربی می تواند بسیاری از مراحل اولیه انجماد را روشن کند . بطوریکه در شکل ۲.۱ نشان داده شده است ، جوانه زنی در درجه کمی از تحت تبرید ،  $\Delta T = \Delta T_n$  <sup>۳</sup> ، که عموماً برای فلزات در وضعیت های عملی بسیار کوچک است ، شروع می شود . دانه های کوچک اولیه که شروع به رشد می کنند ، سرعت سرد شدن تحمیلی بوسیله سیلان حرارت خارجی ،  $q_e$  ، را بطور قابل اندازه گیری و محسوسی تغییر نمی دهند . افزایش تحت تبرید ، اثر افزایشی محسوسی در سرعت جوانه زنی ،  $I$  ، و نیز سرعت رشد ،  $V$  ، دندریت ها دارد . زمانیکه سیلان (شار) حرارت داخلی ( $q_i$ ) ، که با گرمای نهان ذوب و نرخ حجمی استحاله ،  $\dot{f}_s = (df_s / dt)$  ، متناسب است ، برابر مقدار خروجی آن ( $q_e$ ) (معادله ۱.۱) باشد ، سرعت انجماد کلی به یک مقدار حداکثر نزدیک می شود . در اینجا  $\dot{T} = 0$  است . در طی مرحله اول انجماد هم محور که در اصل کنترل شده توسط جوانه زنی است ، کسر حجمی جامد هنوز بسیار کوچک است . بعد از مدت زمان کوتاهی ، دمای سیستم به بالاتر از دمای جوانه زنی می رسد و مرحله دوم انجماد کنترل شده توسط رشد است . از این رو تعداد دانه های موجود ، در اصل ثابت باقی می ماند و

<sup>۳</sup> تحت تبرید ،  $\Delta T$  ، معمولاً به عنوان اختلاف دمای بین دمای تعادل یک سیستم و دمای واقعی آن تعریف می شود . زمانیکه مذاب تحت تبرید شده باشد ، دمای واقعی کم تر از دمای تعادلی است . در این مورد ،  $\Delta T$  بزرگ تر از صفر است . عبارت فوق تبرید را اغلب می توان به جای تحت تبرید بکار برد .

انجماد از طریق دراز شدن دندریتها و سپس از طریق کلفت شدن (افزایش ضخامت) بازوی دندریت زمانیکه دانه ها در تماس با هم هستند ، پیش می رود .

از این بررسی نسبی ، می توان چنین نتیجه گرفت که جوانه زنی ، فرآیند غالب (مسلط) در شروع انجماد است و خیلی سریع منجر به تشکیل جمعیت دانه نهایی با شکل گیری یک دانه هم محور از نوعی که در شکل ۱.۷b یا d نشان داده شده است از هر هسته (جوانه) می شود . به خاطر داشته باشید که حتی در مورد انجماد ستونی ، اولین جامد در یک جسم ریخته شده ، همیشه به شکل دانه های هم محور ظاهر می شود (شکل ۱.۶) . بنابراین وضعیت هایی که منجر به جوانه زنی می شوند ، از اهمیت بیشتری در تعیین مشخصات هر ریزساختار ریختگی برخوردار می باشند .





شکل ۲.۱. تاریخچه حرارتی انجماد دندریتی هم محور .

منحنی دما-زمان بالا ، نموداری است که می تواند در طی یک سلسله انجماد بدست آید مانند آنچه در شکل ۱.۹a مجسم شد . منحنی سرد شدن معمولی (a) در تحت تبریدی که جوانه زنی روی می دهد ،  $\Delta T_n$  ، به آرامی شروع به انحراف می کند . در این نقطه ، اولین جزء جامد ،  $f_s$  ، ظاهر می شود (d) . با سرد کردن بیشتر ، سرعت جوانه زنی ،  $I$  ، به سرعت تا یک مقدار حداکثر افزایش می یابد (e) . در حداقل در منحنی دما-زمان ، سرعت رشد دانه ها ،  $V$  ، (یعنی نوک های دندریت) در بالاترین مقدار خود قرار دارد . افزایش متعاقب دما به علت شار (سیلان) حرارت داخلی زیاد ،  $q_i$  ، است که برخاسته از سرعت استحاله ،  $\dot{f}_s = (df_s/dt)$  ، و گرمای نهان آزاد شده است (c) . (حداثر دما می تواند در بالای دمای جوانه زنی قرار گیرد) . به خاطر داشته باشید که  $I$  بسیار بیشتر از  $V$  به تغییرات دما حساس است (e) . بیشتر انجمادی که پس از برخورد دانه ها اتفاق می افتد ، شامل درشت (خشن) شدن بازوی دندریت در یک سرعت رشد نوک ،  $V$  ، برابر با صفر است . در طی این فاصله زمانی ، تعداد دانه ها ،  $N$  ، ثابت باقی می ماند .

در تغییر فازهایی مانند انجماد که ناپیوسته (غیرمداوم) هستند ، فرآیند تغییر شکل (استحاله) نمی تواند در هر تحت تبرید کوچک دلخواهی روی دهد . دلیل این ، برخاسته از انحنای زیاد فصل مشترک است که با یک کریستال در ابعاد اتمی هم پیوند (همراه) شده است . این انحناء به طور محسوسی دمای تعادل را پایین می آورد (پیوست ۳) بطوریکه هر چه کریستال کوچک تر باشد ، نقطه ذوبش کمتر است . این اتفاق می افتد زیرا این شعاع انحنای کوچک ، یک اختلاف فشار بین دو فاز که برای یک شعاع کریستال ۱ nm به بزرگی (۱ kbar) ۱۰۰ MPa است ، ایجاد می کند . بنابراین نقطه ذوب تعادلی این سیستم به اندازه  $\Delta T_r$  پایین تر است . اندازه بحرانی یک کریستال ،  $r^o$  ، یعنی اندازه ای که اجازه تعادل بین کریستال منحنی و ذوبش را می دهد ، می تواند به آسانی محاسبه شود . برای یک کره (پیوست ۳) این برابر است با :

$$\Delta T_r = K\Gamma = \frac{2\Gamma}{r^o}$$

و

$$r^o = \frac{2\Gamma}{\Delta T_r} = \frac{2\sigma}{\Delta T_r \Delta s_f} \quad [۲.۱]$$

این رابطه نشان می دهد که هر چه اختلاف بین نقطه ذوب و دمای مذاب (تحت تبرید) کمتر باشد ، باعث افزایش اندازه کریستال تعادلی می شود . برای جوانه زنی یک کریستال کروی با شعاع  $r$  ، که برای یک تعدادی از اتم ها که حجم هر کدام  $v'$  است ، روی دهد ، داریم :

$$n \cong \frac{4r^3\pi}{3v'} \quad [۲.۲]$$

باید در مکان‌های شبکه کریستالی جامد متناظر، خودشان را قرار دهند. بدیهی است که احتمال اینکه این واقعه برای مقادیر زیاد  $r^\circ$ ، یعنی در تحت تبرید کوچک، روی دهد بسیار کم است (معادله ۲.۱).

بطوریکه در شکل ۲.۲ نشان داده شده است، وضعیت بحرانی برای جوانه‌زنی ۱ مول، بوسیله جمع کردن انرژی آزاد گیبس برای عبارات فصل‌مشتک و حجم بدست می‌آید:

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v = \sigma A + \Delta g \cdot v \quad [2.3]$$

که  $\sigma$  انرژی فصل‌مشتک (سطحی) جامد/مایع و  $\Delta g$  اختلاف انرژی آزاد گیبس بین جامد و مایع در واحد حجم است. با فرض دوباره تشکیل یک کره (نسبت  $A/v$  حداقل) برای جوانه داریم:

$$\Delta G = \sigma 4\pi r^2 + \frac{\Delta g 4\pi r^3}{3} \quad [2.4]$$

انرژی آزاد گیبس در واحد حجم،  $\Delta g$ ، متناسب با  $\Delta T$  است (پیوست ۳):

$$\Delta g = -\Delta s_f \Delta T \quad [2.5]$$

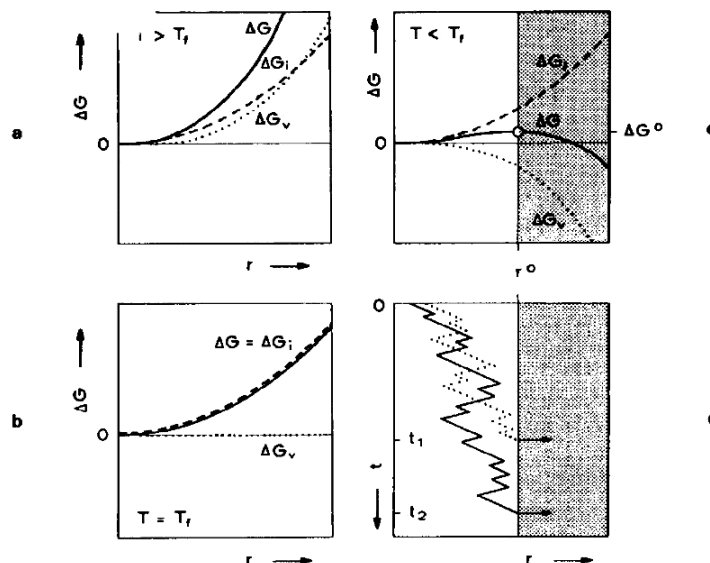
سمت راست معادله ۲.۴، یک عبارت درجه دوم و یک عبارت درجه سوم است. مقدار  $\sigma$  همیشه مثبت است درحالی‌که  $\Delta g$  به  $\Delta T$  بستگی دارد، و اگر  $\Delta T$  مثبت باشد، منفی است. زمانی‌که مذاب تحت تبرید شده است یعنی زمانی‌که  $\Delta T$  مثبت است این رفتار منجر به وقوع یک حداکثر در مقدار  $\Delta G$  می‌شود (شکل ۲.۲c). این مقدار حداکثر می‌تواند مربوط به انرژی اکتیواسیونی (فعال‌سازی) که به منظور تشکیل یک

هسته (جوانه) کریستال که به رشد ادامه خواهد داد ، باید بر آن غلبه کرد ، باشد .  
 مشخصه این حداکثر عبارت است از :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad [2.6]$$

و می تواند مربوط به یک وضعیت برای تعادل بین یک مایع و یک جامد با یک  
 انحناء باشد چنانکه نیروی پیش برنده برای انجماد برابر آن برای ذوب است .  
 در نتیجه این شگفت انگیز نیست که مشتق اول معادله ۲.۴ را برابر صفر قرار دهیم که  
 منجر به معادله ۲.۱ می شود .

شکل ۲.۲d چگونگی نوسانات در یک مذاب را که مطابق با شکل ۲.۲c رفتار  
 می کند ، شرح می دهد . دست کم یک خوشه که به بزرگی جوانه بحرانی (با شعاع  $r^*$ )  
 است ، باید قبل از آنکه انجماد بتواند شروع شود ، تشکیل گردد . زمانی که قبل از  
 این واقعه سپری می شود ، در موقعیت های (مکان های) مختلف در مذاب ، متفاوت  
 خواهد بود  $(t_1, t_2, \dots)$  . در این مورد ، نوسانات به طور خود به خود ، یک حجم  
 کریستالی کوچک در یک مذاب هموژن دیگر (شامل هیچ فاز جامد) تولید می کند .  
 این به عنوان مثال به جوانه زنی هموژن اشاره دارد زیرا وقوع جوانه زنی ، یک سیستم  
 هموژن ابتدائی (فقط مرکب از اتم ها در حالت مایع است) را به یک سیستم هتروژن  
 (کریستال ها بعلاوه مایع) تغییر شکل می دهد . با استفاده از معادلات ۲.۲ تا ۲.۶ ،  
 پارامترهای بحرانی می توانند حساب شوند و در جدول ۲.۱ داده شده اند که  $\Delta G_n$   
 معادل  $\Delta G$  در معادله ۲.۳ است مگر اینکه  $n$  (تعداد اتم ها در جوانه ، معادله ۲.۲)  
 بیشتر از شعاع ،  $r$  ، برای توصیف اندازه جوانه استفاده شود .



شکل ۲.۲. انرژی آزاد یک خوشه کریستال بر حسب تابعی از شعاع آن .

پدیده جوانه زنی یک کریستال از مذابش اساساً به دو فرآیند بستگی دارد : نوسانات حرارتی که منجر به ایجاد نطفه های (خوشه های) کریستال با اندازه های گوناگون می شود و تولید یک فصل مشترک بین مایع و جامد . تغییر انرژی آزاد ،  $\Delta G_v$  ، که با فرآیند اول همراه است ، متناسب با حجم تغییر شکل (استحاله) یافته است . که این متناسب با توان سوم شعاع خوشه است . تغییر انرژی آزاد ،  $\Delta G_i$  ، که با فرآیند دوم همراه است ، متناسب با سطح فصل مشترک جامد/مایع شکل گرفته است . که این متناسب با توان دوم شعاع خوشه است . در دماهای ،  $T$  ، بزرگ تر از نقطه ذوب (a) هر دوی انرژی آزاد حجمی ( $\Delta G_v$ ) و انرژی آزاد سطحی ( $\Delta G_i$ ) با افزایش شعاع ،  $r$  ، بطور یکنواخت افزایش می یابند . بنابراین ، انرژی آزاد کلی ،  $\Delta G$  ، که جمع آن ها است نیز بطور یکنواخت افزایش می یابد . در نقطه ذوب (b) مقدار  $\Delta G_i$  هنوز بطور یکنواخت افزایش می یابد زیرا این فقط کمی به دما وابسته است . با توجه به مشخصات تعادل ترمودینامیکی که بین جامد و مایع در نقطه ذوب موجود است ، مقدار  $\Delta G_v$  صفر است . از این رو  $\Delta G$  دوباره با افزایش شعاع ، بطور یکنواخت افزایش می یابد . در یک دمای زیر نقطه ذوب تعادلی (c) علامت  $\Delta G_v$  برعکس می شود زیرا حالا مایع نیمه پایدار است ، درحالی که رفتار  $\Delta G_i$  هنوز مشابه (a) و (b) است . به هر حال  $\Delta G_v$  با توان ۳ بر روی شعاع تأثیر دارد در حالی که  $\Delta G_i$  فقط یک تأثیر با توان ۲ دارد . در مقادیر کوچک شعاع ، مقدار مطلق  $\Delta G_v$  کمتر از مقدار مطلق  $\Delta G_i$  است ، درحالی که در مقادیر بزرگ  $r$  وابستگی توان سوم  $\Delta G_v$  غالب است . بنابراین مقدار  $\Delta G$  از یک حداکثر در یک شعاع بحرانی ،  $r^*$  ، می گذرد . نوسانات ممکن است به علت اثر اضافه شدن تصادفی اتم ها به یا حذف تصادفی اتم ها از جوانه ناپایدار (d) ، خوشه را در طول منحنی  $\Delta G-r$  (c) به عقب و جلو حرکت دهند . زمانی که یک نوسان باعث می شود که خوشه بزرگ تر از  $r^*$  شود به علت کاهش انرژی آزاد کلی حاصل ، رشد روی خواهد داد . بنابراین یک نطفه یا خوشه ( $r < r^*$ ) یک جوانه ( $r < r^*$ ) و سرانجام یک دانه ( $r \gg r^*$ ) می شود .

جدول ۲.۱. انرژی اکتیواسیون (فعال سازی) و ابعاد بحرانی برای جوانه زنی یک جوانه (هسته) کروی در یک فلز خالص ( $\Delta g = \Delta s_f \Delta T$ ).

|                    | جوانه زنی هموژن   | جوانه زنی هتروژن  |
|--------------------|---|---|
| $r^\circ$          | $-\frac{2\sigma}{\Delta g}$   | $-\frac{2\sigma}{\Delta g}$   |
| $n^\circ$          | $-\left(\frac{32\pi}{3v'}\right)\left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3$ | $-\left(\frac{32\pi}{3v'}\right)\left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3 f(\theta)$ |
| $\Delta G_n^\circ$ | $\left(\frac{16\pi}{3}\right)\left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right)$  | $\left(\frac{16\pi}{3}\right)\left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right) f(\theta)$  |

به عنوان یک مثال ، فرض کنید که یک تحت تبرید  $230\text{ K}$  برای ایجاد جوانه زنی هموژن در قطرات کوچک مس نیاز است . برای این مقدار و خواص فلز (پیوست ۱۴) تخمین زده می شود که  $r^\circ = 1.28\text{ nm}$  و  $n^\circ = 634$  باشد .

زمانی که مذاب حاوی ذرات جامد است ، یا در تماس با بوته کریستالی یا لایه اکسید است ، اگر تعداد اتم ها یا انرژی اکتیواسیون مورد نیاز برای جوانه زنی کاهش یابند ، جوانه زنی ممکن است تسهیل شود . این به عنوان جوانه زنی هتروژن شناخته می شود . یک محاسبه هندسی کلی نشان می دهد که زمانیکه فصل مشترک جامد/مایع ماده کاملاً بوسیله یک سطحی از فصل مشترک جامد/جامد کم انرژی بین کریستال و یک جامد خارجی (بیگانه) جایگزین شود ، جوانه زنی می تواند بطور زیادی تسهیل شود . بزرگی این اثر می تواند با استفاده از نتیجه بدست آمده در پیوست ۳ محاسبه گردد :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad [2.7]$$

که  $\theta$  زاویه ترشوندگی در حضور مذاب بین کلاه کرووی جامد (جوانه) در حال رشد و یک زیرلایه جامد (دیواره قالب یا ذره) است. مقادیر  $n^\circ$  و  $\Delta G_n^\circ$  بوسیله مقادیر کوچک  $\theta$  کاهش می‌یابند اما مقدار  $r^\circ$  نه.

مقادیر عددی  $f(\theta)$  بدست آمده بوسیله معادله ۲.۷، در جدول ۲.۲ فهرست شده است و نشان می‌دهد که تحت وضعیت‌های ترشدگی جامد/جامد خوب ( $\theta$  کوچک) بین جوانه کریستال و زمینه خارجی (بیگانه) در مذاب، یک کاهش بزرگ در  $n^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  می‌تواند انتظار رود. این می‌تواند یک اثر چشمگیر روی سرعت جوانه‌زنی داشته باشد و روزانه در کارخانه در تشکیل تلقیح (مایه‌کوبی-Inoculation) استفاده شود. در اینجا موادی به مذاب اضافه می‌شوند که کریستالی هستند یا کریستال‌ها را در دماهای بزرگ‌تر از نقطه ذوب تشکیل می‌دهند. این اثر معمولاً وابسته به زمان است، از این رو مواد اضافه شده تمایل دارند در مذاب حل شوند. در مورد تفکیک شاخه‌های دندریت به هیچ وجه مشکل جوانه‌زنی وجود ندارد بنابراین  $\theta$  و  $\Delta T$  صفر می‌باشند. در این مورد رشد می‌تواند فوراً در  $\Delta T \leq 0$  شروع شود.

استدلال‌های بالا برای فلزات خالص یا بدون ذرات خارجی توسعه یافته بود. آن‌ها همچنین می‌توانند روی آلیاژها اعمال شوند. در این مورد، انرژی آزاد گیبس فقط تابعی از اندازه جوانه ( $r$  یا  $n$ ) نیست بلکه تابع ترکیب شیمیایی نیز می‌باشد. در یک تقریب اولیه، ترکیب شیمیایی و اندازه بحرانی در این مورد باید از وضعیت‌ها،  $d(\Delta G)/dn=0$  و  $d(\Delta G)/dC=0$  که یک Saddle Point تعریف می‌کند، بدست آید.

جدول ۲.۲. مقادیر عبارت :  $f(\theta) = (1/4)(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2$

| $\theta(^{\circ})$ | نوع جوانه زنی                    | $f(\theta)$ |
|--------------------|----------------------------------|-------------|
| ۰ ترشوندگی کامل    | بدون مانع جوانه زنی <sup>۴</sup> | ۰           |
| ۱۰                 | هتروژن                           | ۰.۰۰۰۱۷     |
| ۲۰                 |                                  | ۰.۰۰۲۷      |
| ۳۰                 |                                  | ۰.۰۱۳       |
| ۴۰                 |                                  | ۰.۰۳۸       |
| ۵۰                 |                                  | ۰.۰۸۴       |
| ۷۰                 |                                  | ۰.۲۵        |
| ۹۰                 |                                  | ۰.۵         |
| ۱۱۰                |                                  | ۰.۷۵        |
| ۱۳۰                |                                  | ۰.۹۲        |
| ۱۵۰                |                                  | ۰.۹۹        |
| ۱۷۰                |                                  | ۰.۹۹۹۸      |
| ۱۸۰ بدون ترشوندگی  | هموژن                            | ۱           |

## ۲.۲ سرعت تشکیل جوانه

به منظور محاسبه تعداد دانه های جوانه زده در یک حجم مذاب و زمان معین (که

سرعت جوانه زنی نامیده می شود) ، ساده ترین وضعیت در نظر گرفته خواهد شد . این

یک ترکیب ایده آل بین یک مجموعه ،  $N_n$  ، از خوشه های کریستالی کوچک که هر

<sup>۴</sup> رشد بلافاصله می تواند روی دهد .



کدامشان شامل  $n$  اتم هستند و  $N_1$  اتم مایع می باشد . توزیع (قابلیت انحلال) تعادلی این خوشه ها می تواند محاسبه شود (پیوست ۴) که منجر به این نتیجه برای  $n$  (زمانیکه  $N_n < N_1$  باشد) می شود :

$$\frac{N_n}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right) \quad [2.8]$$

معادله ۲.۸ و شکل ۲.۳ نشان می دهند که همیشه خوشه های کریستال در یک مذاب وجود دارد ، هرچند آن ها لزوماً پایدار نیستند . تعداد آن ها با کاهش مقدار  $\Delta G_n$  افزایش می یابد . تعداد خوشه ها بطور شماتیک بر حسب دانسیته نقاط در شکل ۲.۳ نشان داده شده است . اگر مذاب فوق گداز شده باشد ،  $d(\Delta G)/dn$  همیشه مثبت است و غلظت تعادلی جوانه کریستال صفر است . در یک مذاب تحت تبرید شده ، یک حداکثر در  $\Delta G_n$  بر حسب تابعی از  $n$  وجود دارد که بالای آن ، خوشه ها می توانند رها (گسیخته) شوند و سیلان جوانه ها ،  $I$  ، را ایجاد کنند . مقدار حداکثر ،  $\Delta G_n^\circ$  (جدول ۲.۱) ، با  $1/\Delta T^2$  تغییر می کند . مقدار  $N_n^\circ$  بر طبق معادله ۲.۸ تغییر می کند و بنابراین داریم :

$$N_n^\circ = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{T\Delta T^2}\right) \quad [2.9]$$

که  $K_1$  و  $K_2$  ثابتند . اگر در اینجا فرض شود که سرعت تشکیل خوشه آنقدر زیاد است یا  $I$  آنقدر کوچک است که غلظت تعادلی خوشه های بحرانی ،  $N_n^\circ/N_1$  ، تغییر

نخواهد کرد یعنی منبع جوانه زنی تمام (مصرف) نخواهد شد<sup>۵</sup> ، سرعت جوانه زنی حالت پایدار تعیین می شود بوسیله :

$$I = K_3 N_n^o$$

$$I = K_3 N_l \exp\left(-\frac{\Delta G_n^o}{k_B T}\right) \quad [2.10]$$

که  $K_3$  ثابت است .

به هر حال ، تشکیل خوشه ها به انتقال اتم ها از مایع به جوانه ها نیاز دارد . از این رو باید یک انرژی اکتیواسیون ،  $\Delta G_d$  برای انتقال از میان فصل مشترک جامد/مایع به معادله ۲.۱۰ اضافه شود که می شود :

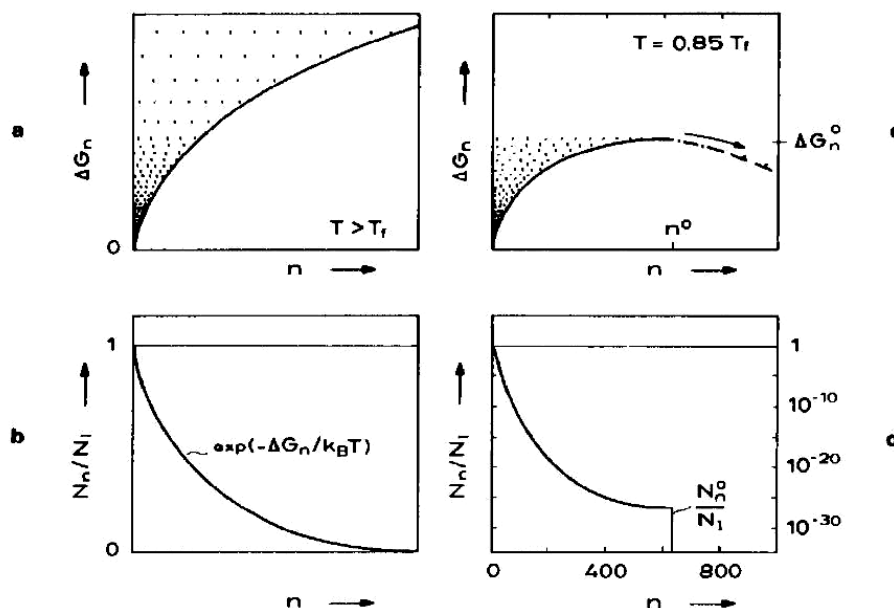
$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_n^o + \Delta G_d}{k_B T}\right) \quad [2.11]$$

که  $I_0$  فاکتور اکسپونانسیل اولیه می باشد . این معادله مهم شامل دو عبارت اکسپونانسیلی می باشد . یکی از این عبارت ها بر حسب  $1/T \Delta T^2$  - (معادله ۲.۹) تغییر می کند ، درحالی که دیگری مانند ضریب نفوذ بر حسب  $1/T$  - تغییر می کند . یک افزایش در  $\Delta T$  ، جوانه های بسیار زیاد کوچک تر (با-از) اندازه بحرانی می دهد که همراه با یک کاهش در  $T$  است و اتم های کمتری از مایع به جوانه ها انتقال می یابند . این تمایل متقابل منجر به یک حداکثر در سرعت جوانه زنی در دمای بحرانی ،  $T_c$  ، می شود که جایی بین نقطه ذوب ( $\Delta T=0$ ) و نقطه ای که هیچ فعالیت حرارتی طولانی

---

<sup>۵</sup> این فرض خام و نپخته اما از نظر ساده سازی مفید است . برای اطلاعات بیشتر ، خواننده به جلد دوم تئوری استحاله ها در فلزات و آلیاژها نوشته J.W.Christian , Pergamon , Oxford ، ۱۹۷۵ ، صفحه ۴۱۸ ارجاع داده می شود .

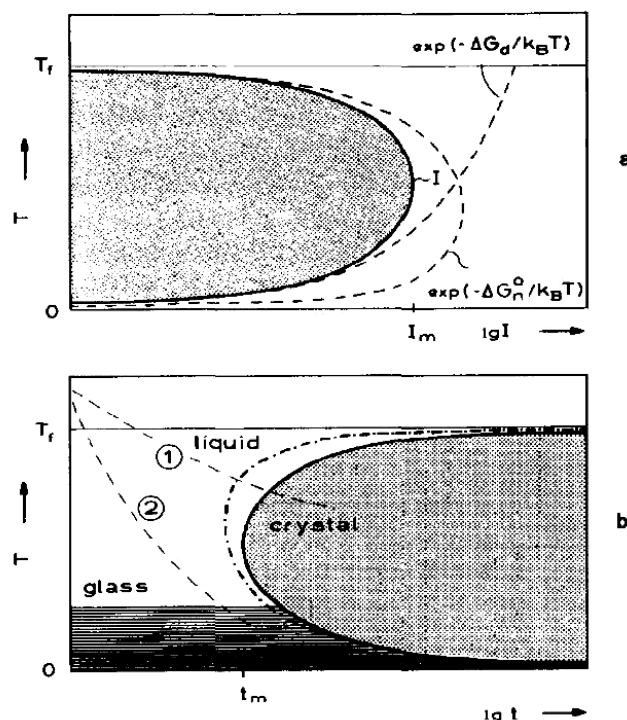
مدتی وجود ندارد ( $T=0$ ) واقع شده است. این بوسیله شکل ۲.۴a نشان داده شده است. به خاطر داشته باشید که I حتی در نبود عبارت نفوذی،  $\Delta G_d$ ، یک مقدار حداکثر را نشان می‌دهد. حضور عبارت اخیر دمایی را که در آن، این حداکثر اتفاق می‌افتد، افزایش می‌دهد.



شکل ۲.۳. وابستگی توزیع اندازه خوشه به دما.

در اینجا  $\Delta G_n$  (a و c) انرژی آزاد یک خوشه شامل  $n$  اتم در دو دما و  $N_n$  (b و d) تعداد خوشه‌های شامل  $n$  اتم و  $N_l$  تعداد اتم‌ها در فلز مایع است. یک رابطه اکیپونانسیلی بین  $\Delta G_n$  و  $N_n$  وجود دارد. نوسانات حرارتی همیشه مناطق کریستالی کوچکی در مایع حتی در دماهای بیشتر از نقطه ذوب (a) ایجاد می‌کنند. تعداد خوشه‌ها،  $N_n$ ، تقسیم بر تعداد اتم‌ها در مایع،  $N_l$ ، برای خوشه‌های بزرگ ( $r$  بزرگ یا تعداد زیاد اتم،  $n$ ) باید بسیار کوچک‌تر از خوشه‌های کوچک باشد (b). این تغییر در توزیع اندازه‌های خوشه بطور شماتیک بر حسب تغییر دانسیته نقاط ارائه شده است (a). در دماهای زیر  $T_f$  (c) بطوریکه در شکل ۲.۲c نیز نشان داده شد، یک حداکثر در انرژی آزاد،  $\Delta G_n^0$ ، سیستم نوسانی وجود خواهد داشت. خوشه‌هایی (جوانه‌هایی) که به این اندازه بحرانی می‌رسند، رشد خواهند کرد. غلظت خوشه متناظر،  $N_n^0/N_l$ ، و اندازه خوشه،  $n^0$  (حداقل را در شکل d قطع می‌کند) به توابعی از تحت تبرید حساس هستند. سرعت جوانه‌زنی به تعداد خوشه‌هایی که اندازه بحرانی،  $N_n^0/N_l$ ، دارند، بستگی دارد.

از آنجاییکه برای یک واحد حجم مذاب ، معکوس سرعت جوانه زنی ، زمان است ، نمودار I-T می تواند به راحتی به نمودار TTT (شکل ۲.۴b) در جایی که منحنی ، آغاز استحاله مایع-به-جامد را نشان می دهد ، انتقال یابد . اثر کاهش زاویه ترشوندگی ،  $\theta$  ، اساساً از طریق اثر آن بر روی غلظت تعادلی جوانه ها و یک کاهش در  $\Delta T$  احساس می شود یعنی جوانه زنی نزدیک به نقطه ذوب روی می دهد . در سرعت های سرد شدن خیلی بالا مانند آن هایی که در فرآیند انجماد سریع با آن ها رو به رو می شویم ، ممکن است زمان کافی برای تشکیل حتی یک خوشه وجود نداشته باشد و آنگاه یک جامد شیشه ای (آمورف) حاصل می شود (منحنی سرد شدن ۲ در شکل ۲.۴b) .



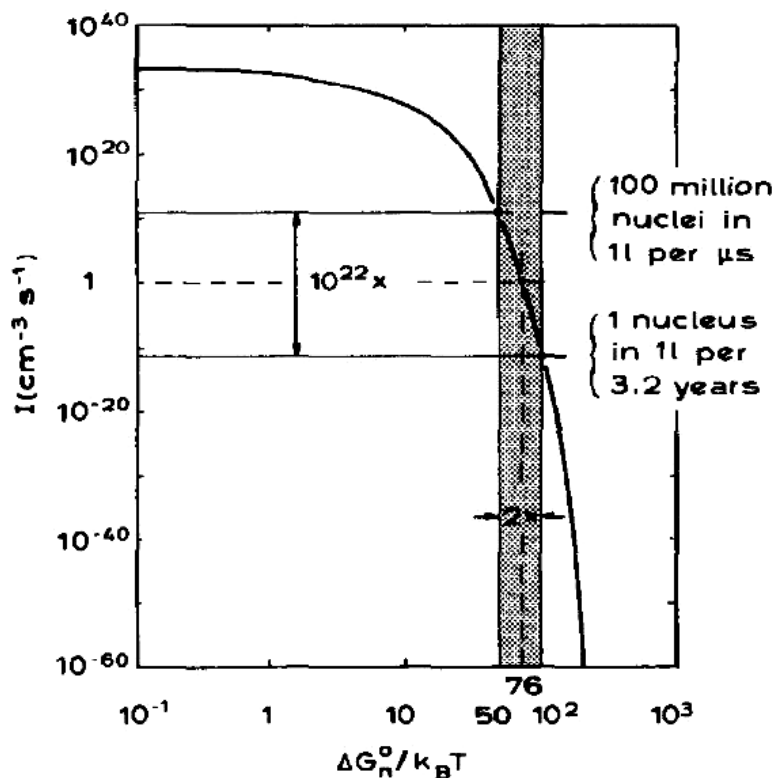
شکل ۲.۴. سرعت جوانه‌زنی و زمان جوانه‌زنی بر حسب تابعی از دمای مطلق .

سرعت جوانه‌زنی کلی،  $I$  (تعداد جوانه‌هایی که در واحد حجم و زمان ایجاد می‌شوند)، بوسیله هر دوی سرعت تشکیل خوشه که به غلظت جوانه  $(N_n^0)$  بستگی دارد و بوسیله سرعت انتقال اتم به جوانه تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در تحت تبرید کردن‌های پایین، مانع انرژی برای تشکیل جوانه بسیار زیاد است و سرعت جوانه‌زنی بسیار پایین است. هنگامیکه تحت تبرید کردن افزایش یابد، سرعت تشکیل جوانه قبل از آنکه دوباره کاهش یابد، افزایش می‌یابد (a). کاهش در سرعت جوانه‌زنی کلی در فواصل زیادی از نقطه ذوب تعادلی، به علت کاهش در سرعت مهاجرت (نفوذ) اتمی با کاهش در دماست. یک حداکثر در سرعت جوانه‌زنی،  $I_m$ ، حاصل می‌شود. این اطلاعات می‌تواند به شکل یک نمودار TTT (زمان-دما-استحاله) (b) که زمان مورد نیاز برای جوانه‌زنی را می‌دهد، نشان داده شود. این زمان به طور معکوس با سرعت جوانه‌زنی متناسب است و بنابراین نمودار (b) معکوس نمودار (a) برای یک حجم آلیاژ معین است. نمودار نشان می‌دهد که یک حداقل زمانی برای جوانه‌زنی،  $t_m$  (متناسب با  $1/I_m$ )، وجود دارد. این مقدار حداقل، با کاهش انرژی اکتیواسیون برای جوانه‌زنی،  $\Delta G_n^0$  [نمودار نقطه خط در (b)]، می‌تواند به دماهای بالاتر و زمان‌های کوتاه‌تر منتقل شود. زمانی که فلزات مایع بوسیله وسایل عادی خنک می‌شوند، منحنی سرد شدن عموماً منحنی جوانه‌زنی (منحنی ۱) را قطع می‌کند. با این حال، سرعت‌های خیلی بالای انتقال حرارت (منحنی ۲) می‌تواند باعث شود که منحنی سرد شدن کاملاً فاقد منحنی جوانه‌زنی باشد و از این رو یک جامد آمورف (منطقه هاشور خورده، شیشه) توسط یک افزایش پیوسته در ویسکوزیته (شکل ۱.۱) تشکیل شود. به خاطر داشته باشید که این شکل فقط به جوانه‌زنی (شروع استحاله) مربوط می‌شود. منحنی دوم یک نمودار TTT که پایان استحاله، بعد از اینکه رشد اتفاق افتاد را شرح می‌دهد، نشان داده نشده است.

این جالب توجه است که اثر مقدار ناچیز تغییر در  $\Delta G_n^\circ$  ، شاید به علت یک تغییر در  $f(\theta)$  بر روی سرعت جوانه زنی را محاسبه کنیم . این به راحتی می تواند بوسیله معادله تقریباً صحیح ۲.۱۱ انجام شود . در مقادیر پایین  $\Delta T$  ، عبارت  $\exp[-\Delta G_d/k_B T]$  تقریباً برابر ۰.۰۱ و  $I_0$  تقریباً برابر  $10^{39} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  است . بنابراین سرعت جوانه زنی (در واحد  $\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) می شود :

$$I = 10^{39} \exp\left(-\frac{\Delta G_n^\circ}{k_B T}\right) \quad [2.12]$$

سرعت جوانه زنی یک جوانه بر  $\text{cm}^3$  بر ثانیه ( $10^6 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) زمانیکه مقدار  $(\Delta G_n^\circ/k_B T)$  در حدود ۷۶ است ، روی می دهد . نزدیک این مقدار ، تغییر عبارت اکسیژناتسیل با یک فاکتور ۲ ، برای مثال از ۵۰ به ۱۰۰ ، سرعت جوانه زنی را با یک فاکتور  $10^{22}$  کاهش می دهد . زمانیکه  $\Delta G_n^\circ/k_B T$  برابر ۵۰ است ،  $10^8$  جوانه در یک لیتر از مذاب در یک میکروثانیه تشکیل می شود . اگر عبارت اخیر برابر ۱۰۰ باشد ، فقط یک جوانه در یک لیتر از مذاب در طول ۳.۲ سال تشکیل می شود (شکل ۲.۵) . این مثال نشان می دهد که یک تغییر بسیار ناچیز در انرژی فصل مشترک جامد/مایع می تواند اثرات قابل توجهی داشته باشد .



شکل ۲.۵. سرعت جوانه زنی بر حسب تابعی از انرژی اکتیواسیون ،  $\Delta G_n^\circ$ .

تغییرات در مقدار عبارت ،  $\Delta G_n^\circ/k_B T$  ، اثر قابل توجهی روی سرعت جوانه زنی ،  $I$  ، به علت رابطه اکسپونانسیلی دارد . اگر برای یک سرعت قابل مشاهده  $I = 1/\text{Cm}^3\text{s}$  ،  $\Delta G_n^\circ/k_B T$  بوسیله یک فاکتور ۲ تغییر کند ، تغییر حاصل در سرعت جوانه زنی ضربی از  $10^{22}$  می باشد . بنابراین تغییر دما یا تغییر مقدار  $\Delta G_n^\circ$  می تواند بطور فوق العاده زیادی سرعت جوانه زنی را افزایش یا کاهش دهد . مقدار  $\Delta G_n^\circ$  می تواند بوسیله اضافه کردن ذرات کریستالی خارجی که جوانه در حال رشد را به مذاب تر می کند (تلقیح) ، یا بوسیله افزایش تحت تبرید ، کاهش یابد .

به مجرد محاسبه تحت تبرید ، برای یک مقدار ثابت  $I$  ( $1/\text{Cm}^3\text{s}$ ) بر حسب یک تابعی از  $\theta$  ، نتیجه افزایشی دیگر آشکار می شود . این بوسیله جدول ۲.۳ که این تغییر را در اعمال تحت تبرید برای جوانه زنی هتروژن بر حسب یک تابعی از زاویه تماس جوانه/زیرلایه ، آشکار می کند ، توضیح داده شده است . اگر زیرلایه ، برای مثال در تلقیح ، زیاد پراکنده شده باشد ، مساحت سطح فعال ماده تلقیحی نیز باید در فاکتور

اکسیپونانسیلی اولیه ( $I_0$ ) در معادله ۲.۱۱ در نظر گرفته شود. این اثر در مقایسه با آنکه بوسیله یک تغییر در انرژی اکتیواسیون ایجاد می شود نسبتاً کوچک است و بنابراین معمولاً صرف نظر می شود. به هر حال اندازه دانه به طور معکوس با دانسیته ذرات متناسب خواهد بود. زمانیکه یک اندازه دانه کوچک نیاز باشد، واضح است که ذرات پراکنده شده ریز زیادی باید به مذاب وارد کرد. بطور مهم تری، این ذرات زمانیکه در تماس با جامدی که باید جوانه زنی کند، قرار می گیرند، باید یک انرژی فصل مشترک پایین داشته باشند. چنین چیزی زمانیکه جوانه ها و جامد جوانه زده شده، ساختارهای اتمی مشابه دارند، می تواند بسیار محتمل باشد. در بسیاری از وضعیت های ریخته گری، این بطور کاملاً مؤثری بوسیله جدا کردن بازوهای دندریتی با جابجایی در مذاب بدست می آید. این پدیده در ریخته گری مداوم فولاد با هم زدن الکترومغناطیسی مذاب بکار گرفته می شود. از آنجاییکه جوانه ها (بازوهای دندریت) عاری از هر فیلم اکسیدی هستند که ممکن است ترشوندگی را خراب کند، این روش بسیار مؤثر است. حضور فیلم های اکسیدی روی مواد تلقیح کننده، از آنجاییکه مانع رفتار اخیر می شوند، اغلب یک مشکل است. به این دلیل تلقیح کردن بوسیله واکنش شیمیایی یا رسوب کردن در مذاب مورد توجه است. واکنش های پریتکتیک در فلزات خالص مانند Al از آنجاییکه رسوب هایی با نقطه ذوب بالاتر از مذاب تشکیل می دهد و قبل از آنکه انحلال روی دهد، می تواند جوانه زنی را ترویج دهند، بسیار مؤثر هستند.



جدول ۲.۳. تحت تبریدهای نسبی و مطلق مورد نیاز برای گرفتن یک جوانه در ثانیه در هر  $\text{Cm}^3$  بر حسب تابعی از  $\theta$ .

| $\theta(^{\circ})$ | $\Delta T/T_f$ | $\Delta T \quad (T_f=1500\text{K})$ |
|--------------------|----------------|-------------------------------------|
| ۱۸۰                | ۰.۳۳           | ۴۹۵                                 |
| ۹۰                 | ۰.۲۳           | ۳۴۵                                 |
| ۶۰                 | ۰.۱۳           | ۱۹۵                                 |
| ۴۰                 | ۰.۰۶۴          | ۹۶                                  |
| ۲۰                 | ۰.۰۱۷          | ۲۵.۵                                |
| ۱۰                 | ۰.۰۰۴          | ۶.۵                                 |
| ۵                  | ۰.۰۰۱          | ۱                                   |
| ۰                  | ۰.۰            | ۰                                   |

## ۲.۳ ساختار فصل مشترک

زمانیکه یک جوانه تشکیل می شود ، به رشد خود ادامه خواهد داد . چنین رشدی

محدود خواهد شد بوسیله :

▪ جنبش های (Kinetics) اتم پیوسته (ضمیمه شده) به فصل مشترک (جدا

شدن و پیوستن اتم به فصل مشترک) .

▪ خاصیت مویینگی (که هر چه کمتر باشد اتم ها کمتر به فصل مشترک

می چسبند) .

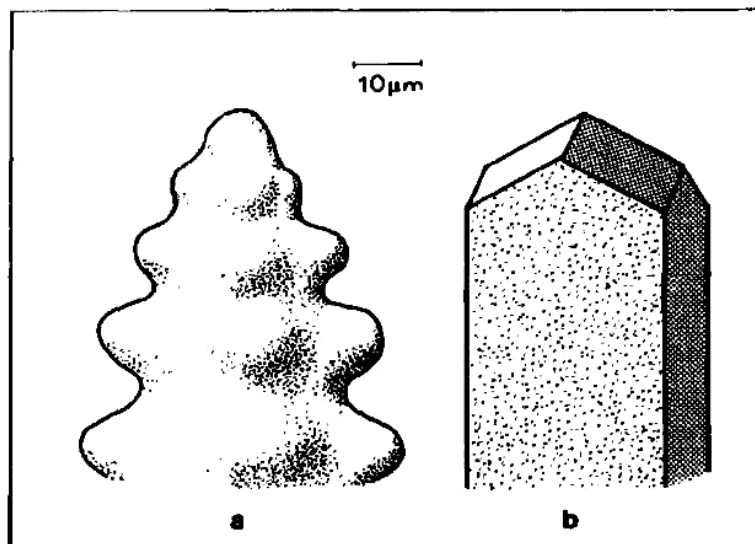
▪ نفوذ حرارت و جرم .

اهمیت نسبی هر کدام از این فاکتورها به ماده مورد بحث و وضعیت های انجماد بستگی دارد . این فصل فقط سینتیک وابسته به اتم (حرکت اتم ها به فصل مشترک و جدا شدن آن ها از فصل مشترک) را مورد بررسی قرار می دهد و سایر فرآیندها در فصل ۳ تا ۵ بحث می شوند .

اضافه شدن جنبش های اتمی می تواند یک نقش مهم در برخی مواد بازی کند . زمانیکه این ، مورفولوژی رشد غیرمسطح را که بارزه ای از یک فلز است ، ارائه می کند ، می تواند فرض شود که این جنبش های انتقال اتم ها از مایع به کریستال چنان سریع هستند که می توانند صرف نظر شوند . زمانیکه ماده ، حالت مسطح رشد را که بارزه غیرفلزات یا ترکیبات بین فلزی است ارائه می کند ، ممکن است یک عبارت جنبشی (سینتیکی) بزرگ وارد شود . با این حال این دقیقاً بدین معنی نیست که این عبارت بر فرآیند رشد مسلط خواهد شد (تأثیر خواهد داشت) .

طبقه بندی مواد به انواع (فصل مشترک های) مسطح و غیرمسطح بر پایه مورفولوژی رشدشان بنا نهاده شده است (شکل ۲.۶) . فلزات و دسته خاصی از ترکیب های ملکولی (کریستال های پلاستیک (شکل پذیر)) معمولاً به طور ماکروسکوپی با فصل مشترک های جامد/مایع صاف منجمد می شوند و با وجود طبیعت کریستالی ، هیچ سطحی نشان نمی دهند . این رفتار ، یک استقلال (غیروابستگی) جنبش پیوستن اتمی را نسبت به صفحه کریستالی درگیر شده منعکس می کند . یک تمایل ناچیز به رشد ناهمسان گرد (انیزوتروپ) باقی می ماند و از یک ناهمسان گردی (انیزوتروپی) انرژی فصل مشترک و جنبش های پیوستن اتمی حاصل می شود . این منجر به پیدایش بدنه

دندریتی که بصورت کریستالوگرافیکی تعیین شده است و جهات بازوئی از نوع اندیس پایین می شود . از طرف دیگر ، موادی که ساختارهای کریستالی پیچیده و اتصالات جهت دار ارائه می کنند ، کریستال هایی که سطوح گوشه دار و مسطح (صاف) دارند ، تشکیل می دهند . به خاطر داشته باشید که طبقه بندی مسطح در برابر غیرمسطح نیز به فرآیند رشد بستگی دارد . یک ماده ای که وقتی از مذاب رشد داده می شود ، کریستال های غیرمسطح ارائه می کند ، زمانیکه از محلول یا بخار رشد داده شود ، می تواند کریستال های مسطح بدهد .



شکل ۲.۶. مورفولوژی‌های رشد مسطح و غیرمسطح .

پس از اینکه جوانه زنی اتفاق افتاد ، به منظور اینکه رشد بتواند ادامه یابد ، باید اتم‌های بیشتری به کریستال اضافه شوند . در طی این فرآیند ، فصل مشترک جامد/مایع ، یک ساختار ویژه در مقیاس اتمی ایجاد می‌کند . طبیعت آن به تفاوت در ساختار و پیوند بین مایع و جامد بستگی دارد . در طی انجماد یک ماده غیرمسطح ، مانند یک فلز (a) ، اتم‌ها می‌توانند به راحتی به هر نقطه از سطح اضافه شوند و شکل کریستال اساساً بوسیله اثر متقابل اثرات موینگی و نفوذ (حرارت و/یا ماده حل شده) تحمیل (دیگته) می‌شود . با این حال یک انیزوتروپی (ناهمسان گردی) ناچیز باقی‌مانده در خواص مانند انرژی فصل مشترک ، منجر به رشد بازوهای دندریت در جهات کریستالوگرافی خاص می‌شود . در مواد مسطح مانند مواد معدنی و ترکیبات بین‌فلزی (b) ، صفحات اندیس بالا که ذاتاً خشن و ناهموار هستند ، اتم‌های اضافه شده را به آسانی پذیرفته و به سرعت رشد می‌کنند . در نتیجه این صفحات ناپدید می‌شوند و کریستال متصل با سطوح در حال رشد آرام (صفحات اندیس پایین) باقی‌می‌ماند . دسته کریستال‌های غیرمسطح و مسطح ، می‌توانند بر پایه انتروپی بالای ذوب دومی مشخص شوند . این به علت اختلاف بزرگ‌تر در ساختار و پیوند بین فازهای مایع و جامد در مقایسه با فلزات است که فقط اختلاف خیلی کمی بین این دو فاز ارائه می‌کنند .

در این کتاب ، طبقه‌بندی روی کریستال‌های رشد یافته از مذاب اعمال خواهد شد .

این طبقه‌بندی از علاقه عملی متالورژیست‌ها به علت اهمیت ترکیبات و فازهای

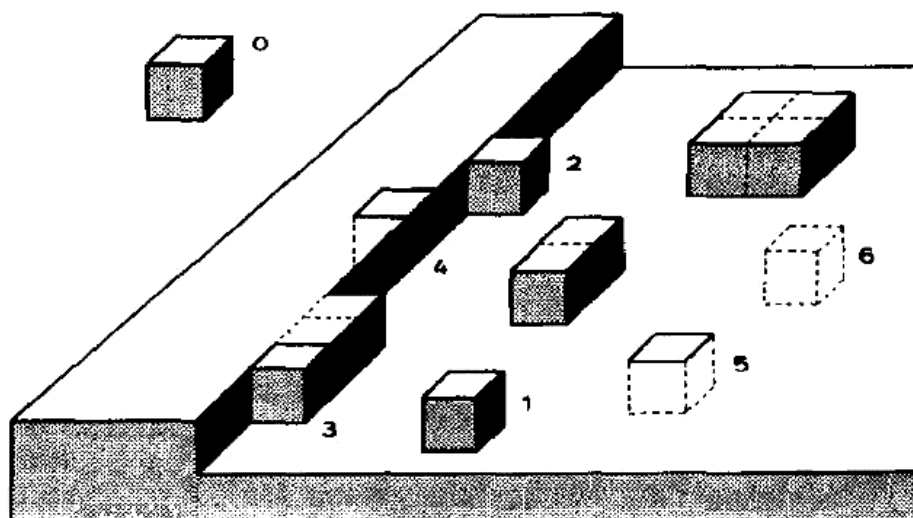
بین‌فلزی در اکثر آلیاژها و استفاده صنعتی از آلیاژهای یوتکتیک (فصل ۵) در مقیاس

وسیع که شامل یک فاز مسطح مانند یک ترکیب (برای مثال Fe-C و Al-Si) هستند ، می باشد . از نقطه نظر تئوریک ، دلیل این اختلاف مشخص در مورفولوژی ، که ارزش ذکر کردن در اینجا را دارد به علت روشن کردن جزئیات ساختار فصل مشترک جامد/مایع در سطح اتمی می باشد . سرانجام یک درک از جنبش پیوستن اتمی به انتخاب صحیح سیستم های مدل شفاف که اغلب به منظور مشاهده پدیده انجماد به طور مستقیم استفاده می شود ، کمک می کند (شکل ۴.۳ و ۴.۱۶) .

سرعت رشد یک کریستال به تفاوت خالص بین سرعت های پیوستن و جدا شدن اتم ها در فصل مشترک (پیوست ۵) بستگی دارد . سرعت پیوستن به سرعت نفوذ در مایع بستگی دارد ، در حالیکه سرعت جدا شدن به اتصال نزدیک ترین همسایه های اتمی به فصل مشترک بستگی دارد . تعداد همسایه های نزدیک به بررسی سطحی کریستال ، یعنی به زبری (Roughness) سطح در مقیاس اتمی (تعداد پیوندهای اشباع نشده) بستگی دارد . این ساده ترین وضعیت ممکن است . در کل ، جهت گیری مجدد (Reorientation) یک ملکول پیچیده در مذاب ، نفوذ سطحی و سایر مراحل ممکن است نیاز باشد .

فصل مشترک واقعاً مسطح یک کریستال مکعبی ساده را در نظر بگیرید . در اینجا یک اتم در حجم کریستال ، شش همسایه نزدیک دارد که با شش سطح یک مکعب احاطه شده اند (شکل ۲.۷) . پنج وضعیت مختلف در فصل مشترک بوسیله تعداد همسایه های نزدیک مشخص می شود (۱-۵) . در یک سیستم تحت تبرید شده که کریستال ، انرژی آزاد پایین تری دارد ، واضح است که یک اتم در موقعیت ۵ نسبت

به یک اتم در موقعیت ۱ ، احتمال بسیار بیشتری برای باقی ماندن در کریستال خواهد داشت . به منظور اینکه اتم ۱ به کریستال داخل شود (پیوندد) ، باید یک اختلاف خیلی زیاد بین نیروی اتصال (پیوند) آن با کریستال و نیروی اتصال (پیوند) آن با مایع وجود داشته باشد . به منظور ایجاد چنین اختلافی ، یک تحت تبرید بزرگ مذاب نیاز است .



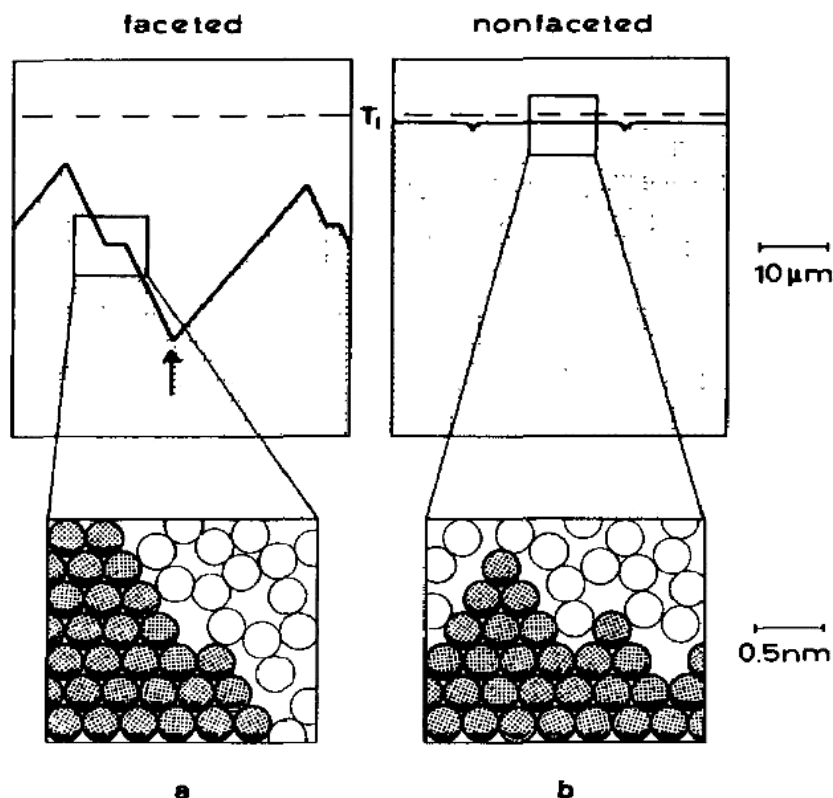
شکل ۲.۷. تغییر در تعداد پیوند در فصل مشترک جامد/مایع یک کریستال مکعبی ساده .

به منظور درک دو نوع رشد نشان داده شده در شکل ۲.۶ ، راه های مختلفی که در آن یک اتم می تواند در فصل مشترک جامد/مایع جذب سطح شود ، در نظر گرفته شده است . رشد بوسیله احتمال اینکه یک اتم به فصل مشترک خواهد رسید و همان جا جذب سطح باقی بماند تا بطور کامل به کریستال پیوندد (داخل شود) تعیین می شود . این احتمال با یک افزایش تعداد همسایه های نزدیک در کریستال ، افزایش می یابد . آرایش های امکان پذیر اتم ها در فصل مشترک کریستال در اینجا نشان داده شده اند که اعداد ، تعداد اتم های همسایه در کریستال را (زمانیکه عدد هماهنگی (کوئوردیناسیون) کریستال مانند یک کریستال مکعبی ساده ۶ باشد ) تعیین می کنند . اتم های فاز مایع در اینجا نشان داده نشده اند . اتم های نوع ۳ ، یک نقش ویژه در رشد کریستال های مسطح بازی می کنند چون سه پیوند دارند ، می توان آن ها را چنین در نظر گرفت که نصف در جامد و نصف در مذاب واقع شده اند . یک سلسله رشد احتمالی ، خواهد بود : اضافه شدن اتم های نوع ۳ تا یک ردیف کامل شود ، اضافه شدن یک اتم نوع ۲ برای شروع یک ردیف جدید ، و به همین شکل ادامه می یابد تا یک لایه کامل شود . بلافاصله پس از آن جوانه زنی یک لایه جدید بوسیله اضافه شدن یک اتم نوع ۱ ضروری خواهد بود . این یک فرآیند نامطلوب است و یک تحت تبرید خیلی بالا نیاز دارد . بنابراین سایر فرآیندها یک نقش بازی خواهند کرد (شکل ۲.۱۰) .

یک فصل مشترک مسطح (تخت) بصورت اتمی (شکل ۲.۸a) ، پیوند بین اتم‌ها را در کریستال و در فصل مشترک ، حداکثر خواهد کرد (قوی‌ترین پیوند) . بنابراین چنین فصل مشترکی ، پیوندهای کمی با اتم‌هایی که توسط نفوذ در مایع ، وارد می‌شوند ، برقرار خواهد کرد . چنین کریستالی تمایل به پرکردن هر فضای خالی در فصل مشترک جامد/مایع آن در مقیاس اتمی دارد . این منجر به کریستال‌هایی که در مقیاس میکروسکوپی مسطح هستند و معمولاً تحت تبریدهای بالا ارائه می‌کنند ، می‌شود .

یک فصل مشترک ناهموار (Rough) بصورت اتمی (شکل ۲.۸b) همیشه تعداد زیادی محل مطلوب برای پیوستن اتم‌ها از مایع در دسترس قرار می‌دهد . چنین فصل مشترکی تمایل دارد ناهموار باقی بماند و منجر به کریستال‌های مسطحی (صافی) که در مقیاس میکروسکوپی غیرمسطح هستند و تحت تبرید جنبشی پایینی ارائه می‌دهند ، می‌شود .

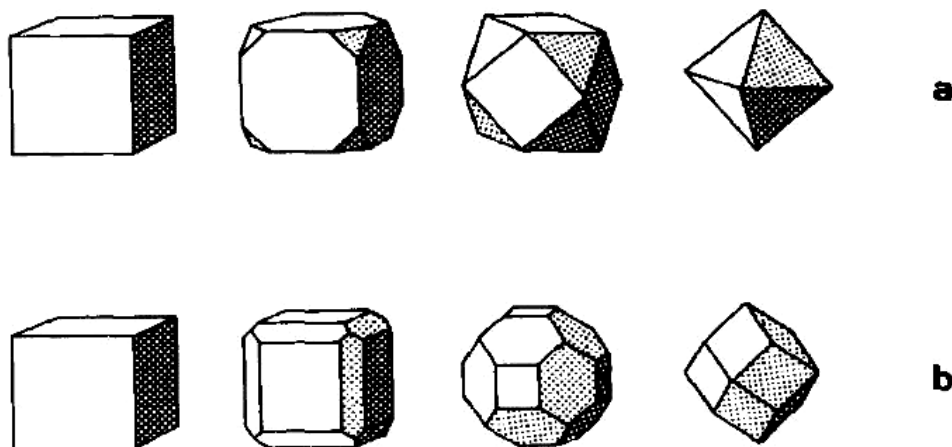




شکل ۲.۸. شکل فصل مشترک مسطح (a) و غیرمسطح (b).

یک ماده آلی شفاف، زمانی که در طی انجماد جهت دار (رشد به طرف بالا، انتها سرد، بالا گرم) زیر میکروسکوپ مشاهده شود، می تواند هر دو شکل رشد نشان داده شده در نمودار بالا را ارائه کند. این مهم است که به خاطر داشته باشیم که یک فصل مشترک مسطح (a) در طی رشد، در مقیاس میکروسکوپی مسطح و دندانه دار (Jagged) است (نمودار بالا) اما در مقیاس اتمی صاف است (نمودار پایینی). از طرف دیگر، یک فصل مشترک غیرمسطح (b) می تواند از نظر میکروسکوپی مسطح (تخت) با فرو رفتگی های ناچیز به علت مرزدانه ها باشد (نمودار بالایی)، درحالی که در مقیاس اتمی ناصاف و ناهموار است (نمودار پایینی). این ناهمواری (Roughness) باعث می شود که پیوستن اتم ها راحت و تا حد زیادی مستقل از جهت کریستالی شود. همچنین به خاطر داشته باشید که فصل مشترک ماده غیرمسطح در یک دمایی که نزدیک به نقطه ذوب،  $T_f$ ، است، رشد خواهد کرد، درحالی که فصل مشترک یک ماده مسطح ممکن است یک تحت تبرید موضعی بسیار بالا داشته باشد. چنین نقطه ای (پیکان)، یک گوشه به سمت داخل است (شکل ۲.۱۰) و همراه با یک تعداد افزایش یافته همسایه های نزدیک است. بنابراین رشد تمایل به انتشار از آنجا را دارد.

بطور کلی می توان چنین گفت که هر چه اختلاف در ساختار و پیوند بین فازهای مایع و جامد بزرگ تر باشد ، منطقه انتقال که در آن این اختلاف ها باید تطبیق داده شود ، باریک تر است . یک انتقال تیز (یعنی یک فصل مشترک از نظر اتمی تخت ، از نظر میکروسکوپی مسطح) تمایل کوچکی به داخل کردن (پیوستن) اتم های به تازگی رسیده (وارد شده) به کریستال دارد . از این رو رشد ، مشکل تر است و یک تحت تبرید (جنبشی) اضافی نیاز دارد . همچنین چون صفحات کریستالوگرافی اندیس بالا بطور ذاتی تمایل به ناهمواری دارند و شامل پله های زیادی هستند ، یک ناهمسان گردی (انیزوتروپی) قابل ملاحظه در سرعت های رشد می تواند نسبت به صفحات اندیس پایین که بطور اتوماتیک تخت هستند ، گسترش یابد . این به نوبه خود منجر به ناپدید شدن صفحات اندیس بالا به علت رشد سریع تر آنها می شود و منجر به تشکیل یک کریستال مشخص که بوسیله آهسته ترین سطوح رشد یافته محدود شده است ، می شود (شکل ۲.۹) .



شکل ۲.۹. توسعه مورفولوژی رشد کریستال مسطح .

یک کریستال مکعبی در حال رشد که در اصل فقط بوسیله صفحات (۱۰۰) (سمت چپ) پیوند داده (محدود شده) است ، زمانیکه صفحات (۱۰۰) بسیار سریع تر از صفحات (۱۱۱) رشد کنند ، شکلش به یک شکل اکتاهدرال (پیوند داده با (۱۱۱)) تغییر می کند (a) . اغلب ، ناخالصی ها رفتار رشد صفحات مشخص را تغییر می دهند و این به ظهور اشکال رشد مختلف برای ساختار کریستال یکسان منتج می شود . اگر صفحات (۱۱۰) ، آهسته ترین رشد را داشته باشند ، این منجر به رمبوهدرال دوازده وجهی خواهد شد (b) . همیشه صفحاتی که آهسته ترین رشد را دارند (معمولاً از انواع اندیس پایین) ، آرایش رشد کریستال را تحمیل (دیکته) می کنند . شکل حاصل از سرعت رشد حداقل ، مشابه شکل تعادلی (رشد نکرده) که بوسیله به حداقل رساندن انرژی سطحی کلی کنترل می شود ، نیست .

از طرف دیگر ، فلزات ، دانسیته ، ساختار و یک پیوند مشابه در هر دو حالت جامد و مذاب دارند . از این رو ، انتقال از یک فاز به دیگری در فصل مشترک ، بسیار تدریجی است و فصل مشترک ناهموار و پراکنده می شود (یعنی آن ، پله ها (مراحل) رشد مناسبی برای اتم های وارد شده از مذاب در دسترس قرار می دهد) .

انتروپی مذاب ملاک مناسبی برای پیش بینی این جنبه از رفتار کریستالیزاسون (متبلور شدن) است . مقادیر  $\alpha = (\Delta S_f / R)$  که کم تر از ۲~ است می تواند به یک تمایل به رشد

کریستال غیرمسطح اشاره داشته باشد ، درحالیکه مقادیر بیشتر  $\alpha$  به اشکال رشد مسطح تولید شده اشاره دارد .

در جدول ۲.۴ لیستی از مواد گوناگون که شکل‌های رشدشان و انتروپی بدون بعدشان برای کریستالیزاسیون (تبلور) از واسط‌های مختلف با هم مقایسه شده است ؛ موجودند . این واقعیت که فلزات و کریستال‌های پلاستیک (انعطاف پذیر)<sup>۶</sup> در گروه یکسان قرار گرفته اند ، به علت ارزش زیاد در مطالعه انجماد است . درون فلزات با استفاده از نور مرئی ، نمی‌تواند بطور آشکار مشاهده شود ، درحالیکه کریستال‌های آلی با نقطه ذوب پایین می‌توانند به راحتی با این روش مطالعه شوند . مطالعه میکروسکوپی مورفولوژی فصل مشترکشان در طی رشد ، یک مقدار خوبی از اطلاعات مفید را فراهم می‌نماید و ادامه می‌یابد تا یک وسیله تحقیقاتی جذاب شود .

---

<sup>۶</sup> کریستال‌های پلاستیک دسته خاصی از مواد ملکولی (آلی یا معدنی) هستند که عدم تقارن ملکولی بوسیله حرکت دورانی ، از بین رفته است . به همین دلیل ، ملکول‌ها مانند کره‌هایی که سطوحی دارند که تعریف می‌شود بوسیله پوشاندن همه آرایش‌های ممکن ته‌های ملکول‌ها ، رفتار می‌کنند . از آنجاییکه این کره‌ها مدت زیادی عدم تقارن یا پیوند جهت‌دار را ارائه نمی‌کنند ، می‌توانند خودشان را بصورت ساختارهای کریستالی ، مخصوصاً انواع مکعبی مرتب کنند و بسیاری از خواصشان قابل مقایسه با آن فلزات است . برای مثال نام "پلاستیک" به چکش‌خواری بالای آن‌ها اشاره دارد . با این حال ، به علت انتروپی‌های ذوب پایینشان ، در ابتدا به عنوان یک دسته مجزا شناخته می‌شدند . این نیز بر این اشاره دارد که رفتار کریستالیزاسیونشان (تبلورشان) قابل مقایسه با آن فلزات خواهد بود .

جدول ۲.۴. انتروپی های کریستالیزاسیون و مورفولوژی های رشد .

| مورفولوژی       | فاز   | مواد فوق اشباع      | انتروپی بدون بعد ( $\Delta S_f/R$ ) |
|-----------------|-------|---------------------|-------------------------------------|
| غیر مسطح        | مذاب  | فلزات               | ~۱                                  |
| غیر مسطح        | مذاب  | کریستال های پلاستیک | ~۱                                  |
| غیر مسطح / مسطح | محلول | نیمه هادی ها        | ۲-۳                                 |
| غیر مسطح / مسطح | محلول | نیمه فلزات          | ۲-۳                                 |
| مسطح            | محلول | کریستال های ملکولی  | ~۶                                  |
| مسطح            | بخار  | فلزات               | ~۱۰                                 |
| مسطح            | مذاب  | ملکول های پیچیده    | ~۲۰                                 |
| مسطح            | مذاب  | پلیمرها             | ~۱۰۰                                |

یک انتروپی ذوب بالا ، ناهمخوانی (عدم تشابه) سرعت های رشد بین صفحات اندیس پایین و رشد سریع تر صفحات اندیس بالا را افزایش می دهد . جدول ۲.۵ ، برخی تخمین های عددی برای ضریب سرعت رشد  $K_{hkl}$  را بر حسب تابعی از انتروپی بدون بعد و صفحه کریستالوگرافی برای یک مکعب ساده ، کریستال های دو بعدی (پیوست ۵) ، استفاده شده به عنوان یک تقریب درشت رفتار یک کریستال سه بعدی واقعی ارائه کرده است . در تحت تبرید کوچک نسبت به  $T_f$  ، سرعت رشد حقیقی سطوح می تواند از عبارت زیر بدست آید :

$$V = K_{hkl} \Delta T$$

[۲.۱۳]

این عبارت ، مطابق با یک دامنه محدود معادله  $A5.7$  است و فرض می شود که یک مکانیزم رشد ساده بکار می رود . این می تواند قبلاً از این مثال ساده مشاهده شده باشد که انیزوتروپی (ناهمسان گردی) کاملاً مشخص در این مورد به یک انتروپی ذوب بالا منتج می شود . به همین دلیل ، نسبت  $V_{[111]}$  به  $V_{[100]}$  افزایش می یابد و سرعت های رشد مطلق به طور محسوس کاهش می یابد . در نتیجه ، یک کریستال از یک ماده که مقدار زیاد  $\alpha$  را دارد ، بوسیله صفحات (۱۰۰) پیوند خواهد داد .

جدول ۲.۵. ضریب سرعت رشد ،  $K_{hkl}$  ، بر حسب تابعی از انتروپی کریستالیزاسیون برای یک کریستال دو بعدی مکعبی ساده (Jackson , 1968) .

| $\alpha$ انتروپی بدون بعد ، | $K_{100}$ | $K_{111}$ | $K_{111}/K_{100}$ |
|-----------------------------|-----------|-----------|-------------------|
| ۱                           | ۰.۲       | ۰.۱       | ۰.۵               |
| ۵                           | ۰.۰۰۷     | ۰.۰۱      | ۱.۴               |
| ۱۰                          | ۰.۰۰۰۰۵   | ۰.۰۰۰۱    | ۲۰.۰              |

مشاهده رشد کریستال های اولیه از مذاب های با ترکیب شیمیایی گوناگون ، اغلب ،

اجازه استنباط سرعت های رشد نسبی سطوح کریستالی مختلف را می دهد .

وسیع ترین محدوده مورفولوژی ها که از تفاوت در سرعت های رشد سطوح مختلف

برخاسته است ، که احتمالاً بوسیله کریستال های یخ هگزاگونال در حال رشد از گاز

برای مثال در تشکیل دانه های برف ارائه شده است ، می باشد . یک مثال مهم عملی

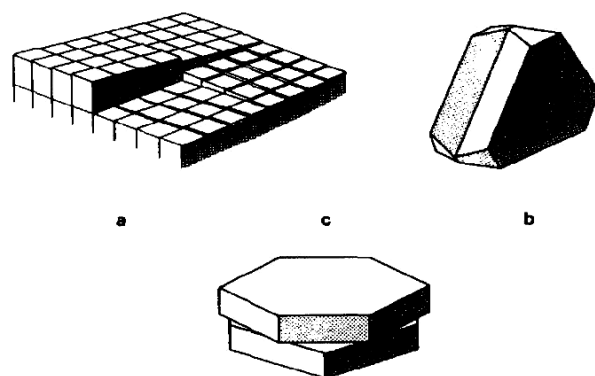
برای متالورژیست ها ، چدن است . فاز مسطح (گرافیت) با سرعت متفاوت در جهات

متفاوت رشد می کند . زمانیکه  $V_{[...1]}$  کمتر از  $V_{[100]}$  است ، صفحاتی که بوسیله

صفحات (۰۰۰۱) محدود می‌شوند ظاهر شده و مورفولوژی به گرافیت ورقه‌ای (Flake Graphite) منسوب می‌شود. زمانیکه  $V_{[101]}$  کمتر از  $V_{[001]}$  است، منشورهای هگزاگونال شکل می‌گیرند. اغلب، این فوراً آشکار نمی‌شود زیرا منشورها تمایل به رشد پهلو به پهلو در جهت شعاعی دارند و مورفولوژی در این زمان گوی (کروی، Spherulitic) نامیده می‌شود. تغییر در رفتار رشد گرافیت در عمل بوسیله کنترل غلظت عناصر ناچیز مثبت بدست می‌آید. برای مثال، حضور S منجر به ظهور گرافیت ورقه‌ای می‌شود درحالیکه حضور Mg یا Ce به تشکیل چدن گرافیت کروی منتج می‌شود.

به علت مشکلات بزرگ‌تر تجربه شده در پیوستن اتم‌ها به سطوح موادی که یک انتروپی ذوب بالا دارند، عیوب سطحی از اهمیت ویژه‌ای در این مورد برخوردارند. ظاهراً اگر پیوستگی اتم‌ها از آن‌ها حذف شود، چنین عیوبی به طور زیاد و عمده رشد آسانی ندارند. بنابراین فقط آن عیوبی که نمی‌توانند بوسیله رشد حذف شوند، مؤثرند (شکل ۲۰۱). این‌ها شامل نابجائی‌هایی پیچی هستند که در سطح رشد، مرزدانه‌های دوقلو و مرزدانه‌های چرخش ظهور کرده‌اند. هر کدام از این‌ها، گوشه‌های (پله‌های) به سمت داخل تولید می‌کنند که به طور موضعی تعداد پیوندهایی را که یک اتم پیوسته، با کریستال می‌سازد، افزایش می‌دهند (شکل ۲۰۷). این، تحت تبرید جنبشی را کاهش می‌دهد و منجر به رشد ناهمسان‌گرد (انیزوتروپ) زیادی می‌شود. در نتیجه، مورفولوژی صفحه‌ای شکل (عیب صفحه‌ای در b و c) یا ویسکر (عدس) شکل (عیوب خطی در a) می‌شود. این پدیده، یک اثر مشخص بر

روی رفتار رشد آلیاژهای یوتکتیکی که بطور وسیعی استفاده شده‌اند ، Fe-C و Al-Si ، دارد (فصل ۵) .

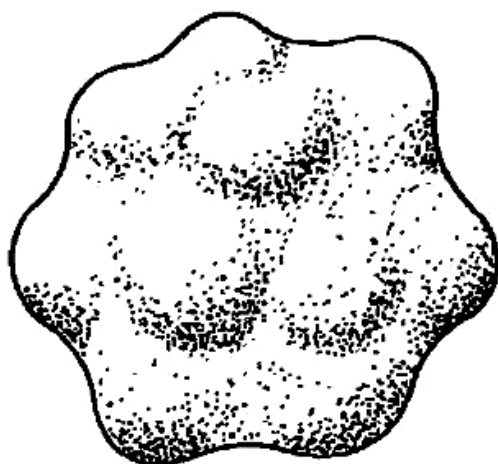


شکل ۲.۱۰. عیوب رشد قابل تکرار در کریستال‌های مسطح .

همانطور که با اشاره به شکل ۲.۷ خاطر نشان کردیم ، پله‌ها در ردیف‌های اتمی ، مکان‌های رشد مطلوب هستند ، اما به راحتی می‌توانند بوسیله رشد زیادی که ترویج می‌دهند ، از بین روند . چندین نوع عیب که پله‌ها را ایجاد می‌کنند ، و نیز غیرممکن است که بوسیله رشد از بین بروند نشان داده شده‌اند . این‌ها ناشی از نابجائی‌های پیچی (a) [۴۸ (۱۹۴۹) مباحث انجمن فارادی ۵ ، F.C.Frank] ، که منجر به ایجاد سرایشی (صعود) حلزونی (مارپیچی) شده است ؛ گوشه به سمت داخل رفته به علت دوقلوئی شدن (b) [۱۱۶۵ (۱۹۶۰) ژورنال فیزیک کاربردی ۳۱ D.R.Hamilton , R.G.Seidensticker] که به عنوان یک پله ماکروسکوپی عمل می‌کند ؛ و مرز پیچشی (چرخشی) که همپنین پله‌های مؤثری ایجاد می‌کند (c) ، است . بسته به نوع عیب موجود ، کریستال مسطح می‌تواند مورفولوژی‌های گوناگونی ارائه کند : سوزن‌ها در مورد عیوب خطی (a) ، یا صفحات در مورد عیوب سطحی - برای مثال Si در آلیاژ Al-Si (b) یا گرافیت در چدن (c) [۱۹۶۸ ، لندن ، در انجماد فلزات ، نشریه انجمن آهن و فولاد ۱۱۰ ، I.Minkoff] . دو عیب اخیر در درک رشد ریزساختارهای یوتکتیک بی‌فائده (Irregular) مهم هستند .

در نهایت این را باید به خاطر داشته باشیم که تحت یک نیروی پیش‌برنده به قدر کافی بالا (برای مثال تحت تبرید بالا) ، فصل مشترک اتمی حتی یک فاز انتروپی ذوب بالا ، ممکن است ناهموار شود . در این زمان ، رفتار رشدش (همسان‌گردتر) ایزوتروپ‌تر می‌شود .



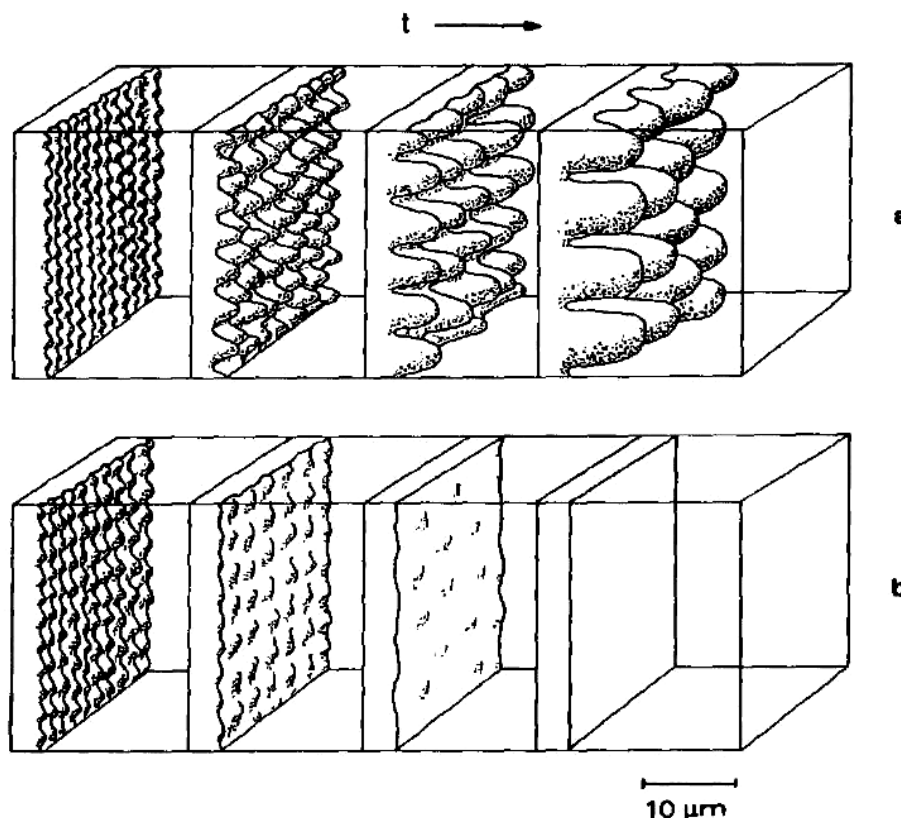


## فصل سوم

### ناپایداری مورفولوژیکی فصل مشترک جامد/مایع

تعاریف ترمودینامیکی کلاسیک پایداری به تعیین مورفولوژی یک فصل مشترک در حال رشد غیر قابل اطلاقند و عبارات متداول تعادل ترمودینامیکی ، هنوز یک پیشنهاد (چاره) کاملاً قابل قبول تهیه نکرده است . درضمن ، به منظور اقدام به آنالیزهای تئوریک مورفولوژیهای رشد ، فهمیده شد که این ضروری است که از معیارهای پایداری بر پایه چیزهایی که در گذشته تجربه شده است ، استفاده شود . ساده ترین

فرض طرح شده این است که مورفولوژی‌ای که ظاهر می‌شود آنی است که حداکثر سرعت رشد یا حداقل تحت تبرید را دارد. یک روش پیشنهادی (راه چاره)، استفاده از استدلهای پایداری است. این‌ها شامل بر هم زدن (بطور ریاضی) مورفولوژی فصل‌مشترک جامد/مایع در حال رشد به منظور تعیین این است که آیا تغییر در دیگری محتمل است. اگر آشفته‌گی (اختلال) با گذشت زمان تقویت شود، گفته می‌شود، در این زمان، فصل‌مشترک از لحاظ مورفولوژیکی ناپایدار است و اگر تعدیل شود (میرایی)، از لحاظ مورفولوژیکی پایدار است (شکل ۳.۱).



شکل ۳.۱. سیر تکامل ابتدائی یک فصل مشترک پایدار (b) یا ناپایدار (a).

چنین فصل مشترکی ممکن است در طی مشاهده میکروسکوپی مواد آلی غیرمسطح شفاف دیده شود. در طی رشد، هر فصل مشترک بوسیله ذرات غیر محلول، نوسانات حرارتی یا مرزهای دانه، در معرض آشفستگی خواهد بود. یک فصل مشترک پایدار از یک فصل مشترک ناپایدار بوسیله پاسخ به چنین آشفستگی‌هایی مشخص می‌شود. در اینجا تصور می‌شود که فصل مشترک در ابتدا بوسیله آشفستگی منظم (باقاعده) فضایی (سه بعدی) کمی از شکل طبیعی خارج می‌شود. اگر این فصل مشترک از شکل طبیعی خارج شده، ناپایدار باشد (a)، ممکن است برآمدگی‌ها خود را در یک موقعیت مفید برای رشد بیابند و بنابراین برجستگی افزایش یابد. در مورد یک فصل مشترک پایدار (b)، این آشفستگی‌ها بطور نامساعدی واقع خواهند شد و تمایل به ناپدید شدن دارند. در طی ریختن آلیاژها، فصل مشترک جامد/مایع معمولاً ناپایدارند. یک فصل مشترک پایدار فقط در موارد خاص مانند انجماد ستونی فلزات خالص (شکل ۱.۷a) یا انجماد جهت دار آلیاژها در کوره نوع Bridgman (شکل ۱.۴a) تحت یک گرادیان (شیب)،  $G$ ، دمای به قدر کافی بالا بدست می‌آید. مقیاس اشاره شده، برای آلیاژها تحت وضعیت‌های ریخته‌گری عادی (نرمال) متداول است.

### ۳.۱ ناپایداری فصل مشترک مواد خالص

در مورد یک ماده خالص ، وضعیت‌هایی که منجر به ناپایداری می‌شوند ، به راحتی می‌توانند فهمیده شوند . شکل ۳.۲ به روش شماتیک ، توسعه یک آشفتگی در طی رشد هم‌محور و ستونی را نشان می‌دهد (شکل ۱.۷ را نیز ببینید) .

در طی رشد ستونی یک ماده خالص (شکل ۳.۲a) ، دمای تعیین شده بوسیله سیلان (شار) حرارت ،  $T_q$  ، در جهت  $z$  افزایش می‌یابد (یعنی  $G$  مثبت است) . فصل مشترک در ایزوترمی (هم‌دمایی) که دمای تحمیل شده بوسیله سیلان (شار) حرارت ،  $T_q$  ، برابر با نقطه ذوب تعادلی ،  $T_f$  ، است ، پیدا شد<sup>۷</sup> .

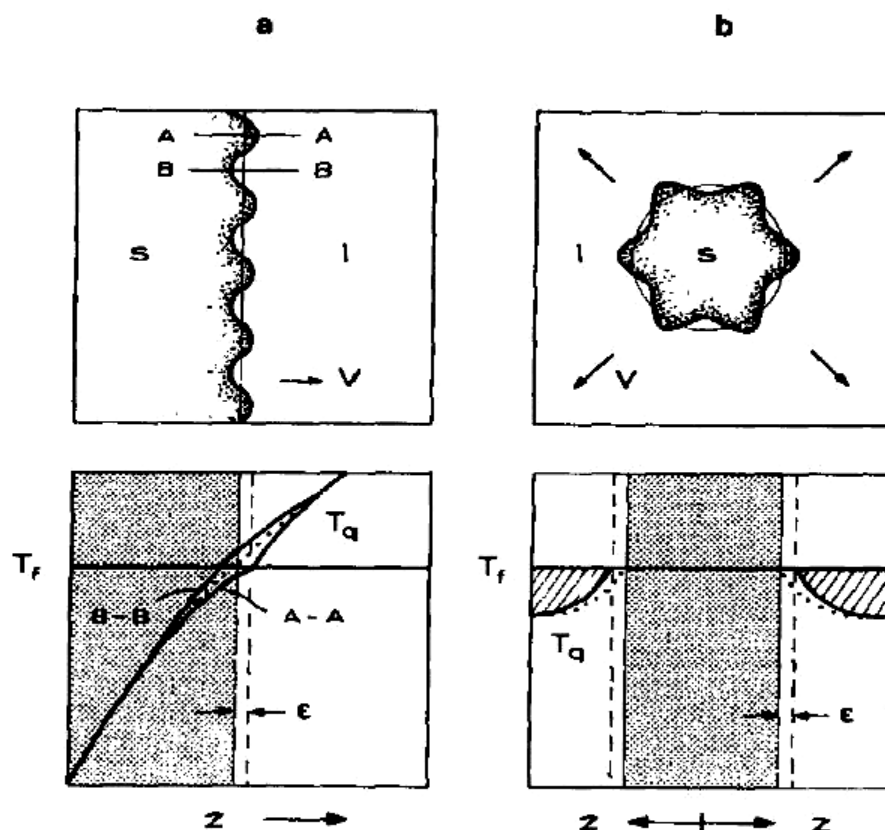
اگر یک آشفتگی فصل مشترک در نقطه ذوب روی تمام سطحش باقی بماند و اثرات انحنای روی  $T_f$  صرف نظر شود ، حوزه دمایی ( $T_q$ ) باید طوری تغییر شکل دهد که گرادیان (شیب) دما در مایع در نوک (در طول خط A-A) افزایش یابد درحالی‌که گرادیان (شیب) دما در جامد کاهش یابد . بر طبق قانون اول فوریه ، این بدان معنی است که سیلان (شار) حرارت از مایع به نوک افزایش یابد و این شار در جامد کاهش یابد . بنابراین حرارت بیشتری به نوک سیلان می‌کند و سیلان (جریان یافتن) آن را به خارج ، کمتر خواهد کرد . درضمن ، وضعیت عکس این ، در فرورفتگی‌ها روی می‌دهد

---

<sup>۷</sup> در کل ، یک فصل مشترک در حال رشد ، همیشه مقداری تحت‌تبرید (جنبشی) زیر نقطه ذوب تعادلی در پیشروی نیاز خواهد داشت (شکل ۲.۸ و معادله ۲.۱۳) . در مواد مسطح ، این تحت‌تبرید ممکن است محسوس باشد (بیشتر از  $1K$ ) . در مواد غیرمسطح مانند فلزات ، مقدارش در بسیاری از موارد به قدری کوچک است که قابل صرف‌نظر می‌باشد . بطور کلی اثر این می‌تواند برای این موادی که تحت وضعیت‌های انجماد نرمال قرار دارند ، نادیده گرفته شود .

(خط B-B) . در نتیجه ، آشفته‌گی‌ها تمایل به میرایی دارند . بنابراین فصل مشترک یک ماده خالص در طی رشد ستونی ، همیشه پایدار خواهد بود .

حال باز می‌گردیم به انجماد هم‌محور ، که وضعیت کاملاً متفاوت است (شکل ۳.۲b) . در این مورد ، سیلان (شار) حرارت توسط جامد به دیواره قالب نمی‌رسد بلکه از میان مذاب می‌رسد . بنابراین به منظور ایجاد گرادیان (شیب) دمایی لازم در فصل مشترک جامد/مایع ، مذاب باید تحت تبرید شود . گرادیان (شیب) دمایی در مایع منفی می‌باشد ، درحالی‌که گرادیان (شیب) در جامد تقریباً صفر است . یک آشفته‌گی که یک گرادیان (شیب) منفی در نوکش دریافت می‌کند ، منجر به یک سیلان (شار) حرارت افزایش یافته و یک افزایش حاصل شده در سرعت رشد نوک می‌شود . بنابراین ، فصل مشترک یک ماده خالص (با تحت تبرید جنبشی قابل صرف نظر) ، همیشه تحت وضعیت‌های انجماد هم‌محور ، ناپایدار خواهد بود . نتیجه این است که دانه‌های هم‌محور در یک فلز خالص ، همیشه یک مورفولوژی دندریتی اتخاذ می‌کنند (شکل ۱.۷b) . چون جدایش وجود ندارد ، شکل دندریتی در یک فلز خالص ریخته‌گی قابل تشخیص نخواهد بود . خوشبختانه ، مشخصات رشد دندریتی در این مورد ، می‌تواند با دقت زیادی در مواد آلی خالص یا در آب خالص مشاهده شود .



شکل ۳.۲. انجماد هم محور و ستونی یک ماده خالص .

در یک ماده خالص ، پایداری به جهت سیلان (شار) حرارت بستگی دارد . در انجماد جهت دار مانند ناحیه ستونی در یک جسم ریخته شده ، دمای مایع همیشه در امتداد (جلوی) فصل مشترک افزایش می یابد (a) . بنابراین ، جهت سیلان (شار) حرارت عکس جهت انجماد است . زمانیکه یک آشفته گامنه ،  $\epsilon$  ، در فصل مشترک مسطح (صاف) ابتدائی تشکیل می شود ، گرادیان (شیب) دمایی در مایع افزایش می یابد ، درحالیکه گرادیان (شیب) در جامد کاهش می یابد (در مقطع A-A خط پیوسته (کامل) را با نقطه چین مقایسه کنید) . از آنجاییکه سیلان (شار) حرارتی متناسب با گرادیان (شیب) است ، پس حرارت بیشتری به نوک آشفته گامنه سیلان خواهد کرد و کمتر از آن به جامد سیلان می کند . در نتیجه ، آشفته گامنه به عقب می شود و فصل مشترک صفحه ای (مسطح) ، پایدار می شود . در انجماد هم محور ، موقعیت عکس این پدیدار می شود (b) . در اینجا ، کریستال های آزاد ، به داخل یک مذاب تحت تبرید شده (ناحیه هاشور خورده) رشد می کنند و گرمای نهان تولید شده در طی رشد نیز به پایین گرادیان (شیب) دمای منفی در مایع سیلان می کند . یک آشفته گامنه روی کره تشکیل می شود ، این گرادیان (شیب) را تندتر می کند (خط پیوسته (کامل) را با نقطه چین مقایسه کنید) و به نوک اجازه می دهد که حرارت را پس بزند . در نتیجه ، سرعت رشد موضعی افزایش می یابد و فصل مشترک همیشه از نظر مورفولوژیکی ناپایدار است .

می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که اگر گرادیان (شیب) دمایی ، مثبت باشد ، فصل مشترک جامد/مایع یک فلز خالص ، همیشه پایدار خواهد بود و اگر گرادیان (شیب) منفی باشد ، ناپایدار است . آشفته‌گی‌ها رشد خواهند کرد ، اگر گرادیان (شیب) دما در فصل مشترک ، بوسیله سیلان (شار) حرارت ،  $G = dT_q/dz$  ، تعیین شود که از رابطه زیر پیروی می‌کند :

$$G < 0 \quad \text{(فلزات خالص)} \quad [3.1]$$

### ۳.۲ تجمع عنصر حل‌شونده در فصل مشترک جامد/مایع مسطح

در آلیاژها معیار رفتار پایدار/ناپایدار بسیار پیچیده است زیرا نقطه ذوب تعادلی موضعی می‌تواند در طول فصل مشترک جامد/مایع تغییر کند . در طی انجماد یک آلیاژ ، به علت قابلیت انحلال کم جامد زمانیکه ضریب توزیع کمتر از یک است ، عنصر حل‌شونده در جلوی فصل مشترک تجمع خواهد کرد (شکل ۱.۱۱) . عنصر حل‌شونده اضافی پس زده شده از جامد ، در یک لایه مرزی غنی شده در جلوی فصل مشترک انباشته خواهد شد . لایه مرزی نفوذی کاملاً توسعه یافته در شکل ۳.۳ نشان داده شده است . این در طی یک دوره گذرا (کوتاه) قبل از اینکه رشد حالت پایدار (مستقل از زمان) شروع شود ، ایجاد می‌گردد (شکل ۶.۱) . در این موقعیت حالت پایدار که همه غلظت‌ها نسبت به دستگاه (قاب) مقایسه‌ای (مرجع) که با فصل مشترک جامد/مایع در حال حرکت است ، ثابتند ، جامد در دمای Solidus شکل می‌گیرد . بنابراین ترکیب شیمیایی جامد برابر ترکیب شیمیایی ،  $C_0$  ، مذاب در خیلی دورتر از جلوی

فصل مشترک (جایی که اثر تجمع عنصر حل شوند هنوز احساس نشده است) می باشد .  
 غلظت عنصر حل شونده در لایه مرزی به صورت اکسیپونانسیلی از  $C_0/k$  تا  $C_0$  مطابق  
 معادله زیر کاهش می یابد (پیوست ۲) :

$$C_l = C_0 + \Delta C_0 \exp\left(-\frac{V_z}{D}\right) \quad [۳.۲]$$

از لحاظ ریاضی ، ضخامت ،  $\delta_c$  ، لایه مرزی نامحدود می باشد . با این حال برای  
 اهداف آزمایشی (عملی) ، این می تواند برابر با لایه مرزی معادل در نظر گرفته شود  
 (پیوست ۲) :

$$\delta_c = \frac{2D}{V} \quad [۳.۳]$$

این طول برابر با طول قاعده مثلث قائم الزاویه ای است که ارتفاعی برابر غلظت  
 عنصر حل شونده اضافی در فصل مشترک و سطحی مشابه سطح زیر منحنی  
 اکسیپونانسیلی دارد . معادله ۳.۳ آشکار می کند که ضخامت لایه مرزی معادل ، به طور  
 معکوس متناسب با سرعت رشد می باشد .

یک تعادل سیلانی ساده نشان می دهد که یک فصل مشترک از سطح ،  $A$  ،  $J_s$  اتم را  
 در ثانیه پس می زند و داریم :

$$J_s = A \left( \frac{dz'}{dt} \right) (C_l^* - C_s^*) \quad [۳.۴]$$

که عبارت  $A(dz'/dt)$  حجم مایعی را که در واحد زمان به جامد تبدیل شده است  
 نشان می دهد و عبارت دوم اختلاف غلظت عنصر حل شونده در مایع و جامد در  
 فصل مشترک را نشان می دهد . تحت وضعیت های حالت پایدار ، سیلان حاصل از عنصر



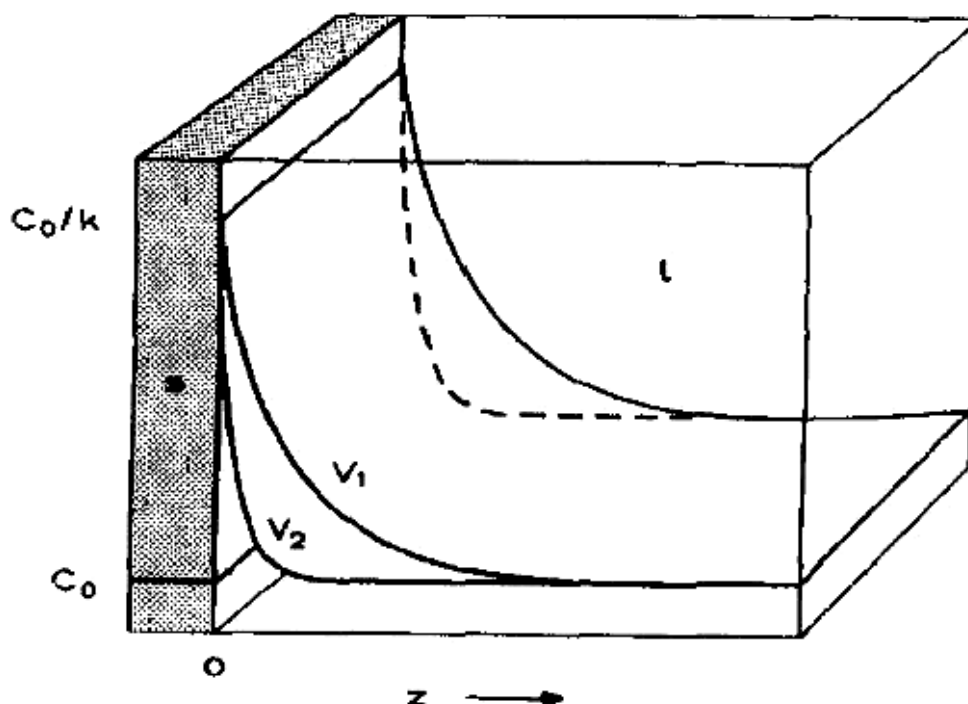
حل شونده پس زده شده باید با سیلان برابری که عنصر حل شونده را بوسیله نفوذ از فصل مشترک دور می کند ، موازنه شود (به تعادل برسد) . سیلان در مایع برای یک یک سطح مقطع معین ،  $A$  ، برابر است با :

$$J_l = -AD \left( \frac{dC_l}{dz} \right) \quad [3.5]$$

از مساوی قرار دادن سیلان ها (شارها) و به خاطر داشتن این نکته که در حالت

پایدار داریم  $C_1^* = C_0/k$  ، موازنه سیلان (شار) مهمی را بدست می آوریم :

$$G_c = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_{z=0} = - \left( \frac{V}{D} \right) \Delta C_0 \quad [3.6]$$



شکل ۳.۳. لایه مرزی حالت پایدار در یک فصل مشترک جامد/مایع مسطح.

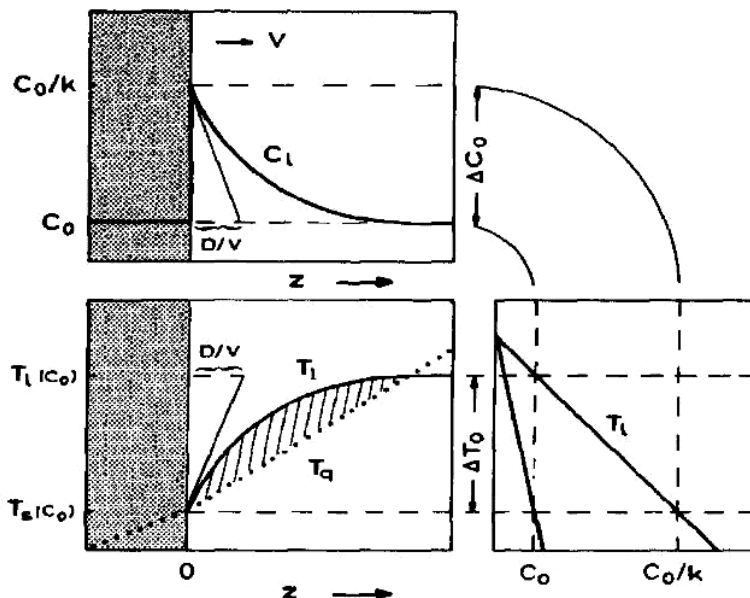
در مورد یک آلیاژ، استدلالات (مباحث) پایداری مشابه مباحث پیش برده شده در زیر نویس شکل ۳.۲ است به استثنای اینکه، نفوذ عنصر حل شونده علاوه بر تأثیر سیلان (شار) حرارت، باید مورد بررسی قرار گیرد. مورد قبلی (اول) در اینجا بررسی خواهد شد. در ابتدا، اگر قابلیت انحلال عنصر حل شونده در جامد کمتر از آن در مایع باشد ( $k$  کوچکتر از یک)، همانطور که فصل مشترک پیشروی می کند، عنصر حل شونده پس زده می شود. زمانیکه فصل مشترک برای مدت کمی پیشروی می کند، توزیع غلظت مستقل از زمان خواهد شد (حالت پایدار). اگر فصل مشترک مسطح (صفحه ای) تحت وضعیت های حالت پایدار پیشروی کند، در این زمان غلظت عنصر حل شونده در جامد مشابه غلظت آن در مذاب اصلی است (پیوست ۲). تحت این اوضاع، غلظت در مایع به صورت اکسپونانسیلی از ترکیب شیمیایی حداکثر،  $C_0/k$ ، در فصل مشترک به ترکیب شیمیایی اصلی،  $C_0$ ، در دورتر از فصل مشترک کاهش می یابد. در کل، سرعت (نرخ) پس زدن عنصر حل شونده در فصل مشترک متناسب با سرعت رشد می باشد. عنصر حل شونده پس زده شده بوسیله نفوذ به پایین گرا دیان (شیب) غلظت فصل مشترکی، به نواحی دورتر برده می شود و به همین علت سرعت رشد در حال افزایش، تندتر می شود. در شکل، لایه های مرزی برای دو سرعت رشد،  $V_2 > V_1$ ، نشان داده شده است.

### ۳.۳ ناپداری فصل مشترک آلیاژها

همانگونه که در بالا دیده شد ، در طی انجماد یک آلیاژ ، یک تغییر اساسی در غلظت جلوی فصل مشترک وجود دارد . این تغییرات ، بر دمای انجماد تعادلی موضعی ،  $T_1$  ، مایع که بصورت زیر وابسته به ترکیب شیمیایی است ، تأثیر خواهد گذاشت .

$$T_l(C_0) - T_l = m(C_0 - C_l) \quad [۳.۷]$$

که  $T_l(C_0)$  دمای Liquidus متناظر با ترکیب شیمیایی آلیاژ اولیه است . این رابطه در شکل ۳.۴ نشان داده شده است و به این اشاره دارد که لایه مرزی غلظت می تواند با استفاده از دیاگرام فازی به یک لایه مرزی دمای Liquidus تبدیل شود . زمانیکه مقدار  $k$  کوچکتر از یک باشد ، دمای Liquidus ، با افزایش  $z$  افزایش می یابد ، زیرا مقدار  $m$  در این زمان منفی است . این ، دمای تعادلی موضعی برای انجماد یک حجم متناظر عنصر مذاب را نشان می دهد . به منظور بررسی پایداری ، تعیین دمای ،  $T_q$  ، تحمیل شده بوسیله سیلان (شار) حرارت نیز لازم است . هر دو دما در فصل مشترک باید برابر باشند (پاورقی قبل را ببینید) . در رشد حالت پایدار یک فصل مشترک مسطح (صفحه ای) ، بطوریکه در شکل ۳.۴ نشان داده شده است ، این برابر (مطابق) با دمای Solidus برای این ترکیب شیمیایی ،  $C_0$  ، خواهد بود .



شکل ۳.۴. تحت تبرید ترکیبی در آلیاژها .

لایه مرزی نفوذی حالت پایدار نشان داده شده در شکل ۳.۳، دوباره در اینجا برای یک سرعت رشد معین تولید شده است (نمودار بالایی). از آنجاییکه غلظت مایع،  $C_l$ ، با فاصله  $z$ ، کاهش می یابد، دمای  $T_l$ ، Liquidus (یعنی نقطه ذوب)، آلیاژ همانگونه که بوسیله دیاگرام فازی نشان داده شده است، افزایش خواهد یافت. این بدان معنی است که اگر حجم های کوچک مایع در فواصل مختلف در جلوی فصل مشترک جامد/مایع با برخی وسایل بیرون کشیده شوند و منجمد گردند، نقاط انجماد (Freezing) تعادلی آن ها با مکان، در روشی که بوسیله منحنی تیره در نمودار سمت چپ پایین شرح داده شده است، تغییر خواهد کرد. با این حال هر حجمی از عنصر، خود را در یک دمایی،  $T_q$ ، که بوسیله گرادیان (شیب) دمائی برخاسته از سیلان (شار) حرارت اتفاق افتاده در ریخته گری تحمیل شده است، می یابد. از آنجاییکه در فصل مشترک جامد/مایع ( $z=0$ )،  $T_q$  باید کوچک تر یا مساوی  $T_s$  باشد به منظور اینکه مکانیزم اضافه شدن اتمی را تحریک کند، اینجا باید یک حجمی از مایع که زمانی که گرادیان (شیب)  $T_q$  کمتر از گرادیان (شیب)  $T_l$  است، تحت تبرید شده است، وجود داشته باشد. این ناحیه (هاشور خورده) منطقه تحت تبرید ترکیبی نامیده می شود. اینجا یک نیروی محرکه برای توسعه آشفستگی (تلاطم) مانند ناحیه هاشور خورده شکل ۳.۲b وجود دارد.

بسته به گرادیان (شیب) دمایی ،

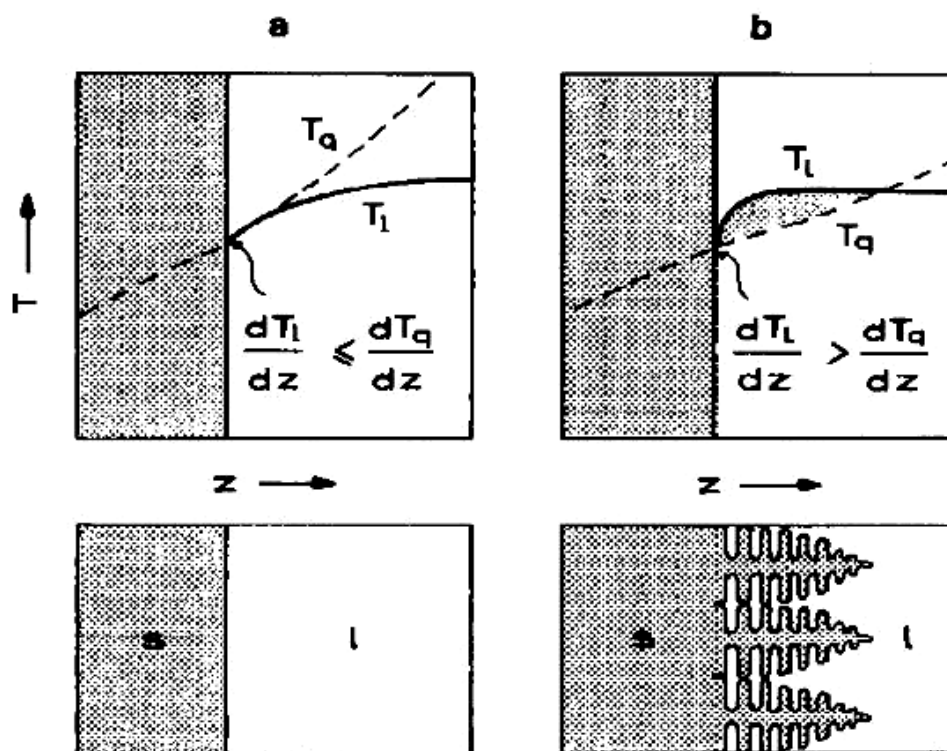
$$G = \left( \frac{dT_q}{dz} \right)_{z=0} \quad [۳.۸]$$

در مذاب در فصل مشترک جامد/مذاب (که بوسیله سیلان (شار) حرارتی خارجی تحمیل شده است) ممکن است یک منطقه از تحت تبرید ترکیبی در اینجا وجود داشته باشد یا نداشته باشد (شکل ۳.۵) . این ناحیه به این شکل تعریف شد که آن حجم از مذاب جلوی فصل مشترک باشد که در آن ، دمای واقعی ،  $T_q$  ، کمتر از دمای انجماد تعادلی موضعی ،  $T_l$  ، است . بنابراین ، مذاب در این منطقه تحت تبرید شده ، یعنی به حالت نیمه پایدار ، است . به سرعت مشاهده شده است که وضعیت لازم برای وجود یک چنین منطقه تحت تبرید ترکیبی ای ، این است که گرادیان (شیب) دما ،  $G$  ، در فصل مشترک در مایع باید کمتر از گرادیان (شیب) تغییر دمای Liquidus در مذاب باشد . گرادیان (شیب) اخیر (دوم) بوسیله ضرب کردن گرادیان (شیب) غلظتی ،  $G_c$  ، در شیب Liquidus ،  $m$  ، بدست می آید . بنابراین فصل مشترک زمانی به طور ترکیبی تحت تبرید شده است که :

$$G < mG_c \quad (\text{آلیاژها}) \quad [۳.۹]$$

همانند قبل ، رفتار یک آشفستگی که در طی انجماد جهت دار رخ داده است ، ملاحظه می شود . یک چنین آشفستگی ای (برآمدگی ای) در فصل مشترک جامد/مذاب ، گرادیان (شیب) دمایی موضعی در مذاب را افزایش خواهد داد . در مورد یک فلز خالص (شکل ۳.۲) ، این منجر به ناپدید شدن آشفستگی می شود . با این حال در یک مذاب آلیاژی

(شکل ۳.۴) ، شیب غلظت موضعی نیز تندتر خواهد شد و بطور متعاقب ، گرادیان (شیب) دمای Liquidus ، افزایش خواهد یافت . از این رو منطقه فوق تبرید ترکیبی تمایل دارد که خود را حفظ کند .



شکل ۳.۵. وضعیت برای تحت تبرید ترکیبی در فصل مشترک جامد/مایع ، و ساختارهای حاصل .

زمانیکه گرادیان (شیب) دمائی به علت سیلان (شار) حرارتی بیشتر از گرادیان (شیب) دمایی Liquidus در فصل مشترک جامد/مایع باشد ، دومی پایدار خواهد بود (a) . از طرف دیگر ، زمانیکه شیب منحنی نقطه ذوب موضعی (دمای Liquidus) در فصل مشترک ، بیشتر از شیب توزیع دمایی واقعی باشد ، این می تواند مشاهده شود که یک نیروی محرکه برای تغییر فصل مشترک حضور خواهد داشت . این به آسانی فهمیده شد از آنجاییکه تحت تبرید مواجه شده با نوک یک برآمدگی (آشفستگی) در حال پیشروی به داخل مذاب ، افزایش می یابد و بنابراین یک فصل مشترک مسطح (صفحه ای) ناپایدار است (b) . به خاطر داشته باشید که پروفیل دما در b فقط یک فرض است ؛ بعد از اینکه ریزساختار دندریتی نشان داده شده در شکل پایینی توسعه یابد ، منطقه تحت تبرید ترکیبی تا حد زیادی حذف می شود. بطوریکه در شکل ۴.۷c نشان داده شده است ، فقط یک تحت تبرید بسیار کوچک تر در نوک های دندریت ها باقی می ماند .

در مقدمه این فصل بیان شد که قوانین ترمودینامیک‌های تعادلی نمی‌توانند به درستی در مورد انجماد بکار روند. اگرچه این جالب است که تا جایی را که استفاده از این روش‌های کلاسیک در این موقعیت غیرتعادلی می‌تواند پیگیری کند، ببینیم. در کل، فهمیدیم که سرعت‌های رشد و تحت‌تبریدها باید به دقت بوسیله توابعی که بسته به فرآیندی که رشد (پیوستن اتم‌ها، نفوذ جرمی، یا نفوذ حرارتی) را کنترل می‌کند، تشکیل می‌شوند، شرح داده شوند. در هر مورد، سرعت رشد با افزایش تحت‌تبرید افزایش می‌یابد. یک آشفستگی (تلاطم) فصل مشترک می‌تواند برای آزمایش، یک نیروی محرکه‌ای،  $f'$ ، برای رشد شتاب‌داری (سریعی) در نظر گرفته شود که بوسیله مقدار منفی مشتق اول انرژی آزاد گیبس نسبت به فاصله بدست می‌آید.

$$f' = -\frac{d(\Delta G)}{dz} \quad [3.10]$$

برای تحت‌تبریدهای کوچک  $\Delta G = -\Delta S_f \Delta T$  و ثابت  $\Delta S_f$  است، بنابراین

$$f' = \Delta S_f \left( \frac{d\Delta T}{dz} \right) = \Delta S_f \phi \quad [3.11]$$

که  $\Delta T = T_l - T_q$  و  $\phi$  اختلاف بین گرادیان (شیب) دمایی Liquidus ( $mG_c$ ) و

گرادیان (شیب) دمایی ناشی از سیلان (شار) حرارتی در فصل مشترک (G) می‌باشد.

$$\phi = \left( \frac{d\Delta T}{dz} \right)_{z=0} = \left( \frac{dT_l}{dz} - \frac{dT_q}{dz} \right)_{z=0} = mG_c - G \quad [3.12]$$

یک نیروی محرکه مثبت وجود خواهد داشت که باعث می‌شود زمانیکه  $\phi$  مثبت است یعنی زمانیکه یک منطقه تحت تبرید ترکیبی در جلوی فصل مشترک وجود دارد ، هر آشفته‌گی (تلاطم) رشد کند . اگر مقدارش منفی باشد ،  $G$  بزرگتر از  $mG_c$  است . بنابراین شرط حدی برای تحت تبرید ترکیبی برابر است با :

$$\phi = 0 \quad [3.13]$$

بنابراین این ترمودینامیک کاذب (ساختگی) به نتایج مشابه آنچه بوسیله بررسی منطقه تحت تبرید ترکیبی استنتاج شد ، می‌رسد . از آنجاییکه گرادیان (شیب) غلظت در فصل مشترک شناخته شده است ، این ساده است که از این معیار برای وجود تحت تبرید ترکیبی به شکل دیگر نتیجه‌گیری کنیم (مشتق بگیریم) . اگر معادله ۳.۹ برقرار باشد ، فصل مشترک همیشه ناپایدار خواهد شد . با استفاده از معادله ۳.۶ ، این می‌تواند بصورت زیر نوشته شود :

$$G < -\frac{mV\Delta C_0}{D} \quad [3.14]$$

همچنین ، چون  $-m\Delta C_0 = \Delta T_0$  (معادله ۱.۱۰) است ، حد تحت تبرید ترکیبی می‌تواند به شکل معمول آن بصورت زیر بیان شود :

$$\frac{G}{V} = \frac{\Delta T_0}{D} \quad [3.15]$$

یا

$$V_c = \frac{GD}{\Delta T_0}$$

$\Delta T_0$  می‌تواند بوسیله عبارت  $mC_0(k-1)/k$  (معادلات ۱.۱۰ و ۱.۱۱) جایگزین شود . اگر  $G/V$  کوچکتر از  $\Delta T_0/D$  باشد ، ناپایداری حاصل خواهد شد . استفاده از



گرادیان (شیب) دمای متوسط با قابلیت هدایت وزنی  $\bar{G} = (G_S \kappa_S + G_I \kappa_I) / (\kappa_S + \kappa_I)$  به جای گرادیان (شیب) دما در مایع ، مقدار دقیق تر این حد را می دهد<sup>۸</sup> .

جدول ۳.۱ انواع مورفولوژی فصل مشترک را که تحت وضعیت های مختلف انتظار می رود ، خلاصه کرده است و جدول ۳.۲ مقادیر عددی عمومی را که در تحت تبرید ترکیبی ایجاد می شود ارائه می کند . بدیهی است که حتی برای غلظت های نسبتاً پایین عنصر حل شونده ، گرادیان های (شیب های) دمای بالایی به منظور خنثی کردن ناپایداری فصل مشترک و رشد سلولی یا دندریتی باید تحمیل شود . به خاطر داشته باشید که در تهیه تک کریستال ها یا به منظور فرآیندهای رشد جهت دار دیگر ، ملاحظه شده است که یک گرادیان (شیب)  $20 \text{ K/mm}$  باید زیاد باشد .

جدول ۳.۱. خلاصه ای از وضعیت های پایداری در آلیاژها و فلزات خالص .

|          | وضعیت های رشد          |  |
|----------|------------------------|--|
|          | هم محور<br>( $G < 0$ ) | ستونی<br>( $G > 0$ )                             |
| فلز خالص | ناپایدار               | پایدار   |
| آلیاژ    | ناپایدار               | ناپایدار ( $\phi > 0$ )<br>پایدار ( $\phi < 0$ ) |

<sup>۸</sup> به خاطر داشته باشید که یک آنالیز پایداری فصل مشترک دقیق ، منجر به یک معیار کمی اصلاح شده ، می گردد (پیوست ۷) .

شکل ۳.۲. گرادیان (شیب) دمای پایدار کردن حداقل (K/mm) بر حسب تابعی از ضریب توزیع برای  $V=0.01 \text{ mm/s}$  ،  $D=0.005 \text{ mm}^2/\text{s}$  ،  $m = -10 \text{ K/wt\%}$

| k   | $C_0 \text{ (wt \%)}$ |     |      |
|-----|-----------------------|-----|------|
|     | ۱۰                    | ۱   | ۰.۰۱ |
| ۰.۵ | ۲۰۰                   | ۲۰  | ۰.۲  |
| ۰.۱ | ۱۸۰۰                  | ۱۸۰ | ۱.۸  |

تا حالا فقط حد پایداری تخمین زده شده است . چیزی درباره شکل و اندازه آشفته‌گی (تلاطم) که اگر فصل مشترک ناپایدار باشد ، گسترش خواهد یافت ، گفته نشد . از اطلاعات مربوط به ابعاد اولیه ، مورفولوژی آشفته شده (تلاطم یافته) خیلی مهم است زیرا این بر اندازه مورفولوژی‌های رشد حاصل تأثیر خواهد داشت . با این حال باید یادآور شویم که مورفولوژی‌ای که در ابتدا بالای حد پایداری توسعه می‌یابد ، معمولاً یک ساختار گذرا است که به محض ایجاد مورفولوژی دندریتی یا سلولی حالت پایدار ، ناپدید می‌شود (برای مثال شکل ۴.۳ را ببینید) .

### ۳.۴ آنالیز آشفته‌گی (تلاطم)

یک مانع معیار تحت‌تبرید ترکیبی این است که آن ، اثر کشش سطحی فصل مشترک را نادیده می‌گیرد . این که تصور کنیم ، دومی باید یک اثر مشخص بر روی پایداری فصل مشترک داشته باشد ، منطقی (قابل قبول) است . به منظور بررسی

این امکان و یادگیری بیشتر درباره تغییرات مورفولوژیکی که نزدیک حد پایداری اتفاق می افتد ، لازم است ، فرض کنیم که فصل مشترک از قبل کمی آشفته بوده است و گسترش آن تحت محدودیت های نفوذ و مویینگی را مطالعه کنیم . جزئیات بیشتر این فرآیند در پیوست ۷ موجود است و بحث حاضر صرفاً قصد بررسی برخی از ابهامات قوانین (اصول) فیزیکی را دارد .

در ابتدا برای سادگی فرض می شود که آشفته گی های کاملاً ریاضی (شکل ۳.۶ را ببینید) که یک دامنه بی نهایت کوچک دارند ، حوزه های نفوذ عنصر حل شونده یا حرارت را تحت تأثیر قرار نمی دهند . فصل مشترک آشفته شده می تواند بوسیله یک تابع سینوسی ساده بصورت زیر توصیف شود :

$$z = \varepsilon \sin(\omega y) \quad [3.16]$$

که  $\varepsilon$  دامنه است و  $\omega = (2\pi/\lambda)$  تعداد موج است . دمای ،  $T^*$  ، فصل مشترک می تواند از فرض تعادل موضعی بدست آید :

$$T^* = T_f + mC_l^* - \Gamma K^* \quad [3.17]$$

این معادله توضیح می دهد که اختلاف بین نقطه ذوب ،  $T_f$  ، و دمای فصل مشترک ،  $T^*$  ، برابر با مجموع اختلاف های دما به علت ترکیب شیمیایی فصل مشترک موضعی و انحنا ی فصل مشترک موضعی است . در اینجا ، هر اختلاف دمایی که برای تحریک (پیشروی) فرآیندهای اتمی ، نیاز شده باشد ، صرف نظر می شود . این ، در مورد فلزات و سایر موادی که یک انتروپی ذوب پایین دارند ، یک فرض منطقی (قابل قبول) است .

فقط با داشتن دو نقطه ، در نوک‌ها (t) و گودی‌های (d) فصل مشترک و محاسبه

اختلاف دما داریم :

$$T_t - T_d = m(C_t - C_d) - \Gamma(K_t - K_d) \quad [3.18]$$

انحنای در نوک‌ها و گودی‌هایی که پستی و بلندی زیادی ایجاد نکرده‌اند ،

می‌توانند از مشتق دوم تابعی که شکل فصل مشترک را توصیف می‌کنند (معادله ۳.۱۶)

در  $y = \lambda/4$  و  $3\lambda/4$  تعیین شوند :

$$K_t = -K_d = \frac{4\pi^2 \varepsilon}{\lambda^2} \quad [3.19]$$

(به خاطر داشته باشید که K علامت معکوس با آن که برخاسته از تعریف ریاضی

است ، دارد - معادله ۱.۶) . از آنجاییکه فرض شده است که حوزه‌های غلظت و دما

بوسیله حضور یک آشفته‌گی بسیار کوچک متأثر نمی‌شوند ، اختلاف‌های غلظت و دما

بین نوک‌ها و گودی‌ها می‌توانند از گرادیان‌هایی (شیب‌هایی) که در فصل مشترک

مسطح (صفحه‌ای) در ابتدا وجود دارد ، بدست آیند . (این مربوط به فرض اعداد

Péclet کوچک ،  $1 < \lambda V/2D < \lambda V/2\alpha$  است) . بنابراین :

$$T_t - T_d = 2\varepsilon G \quad [3.20]$$

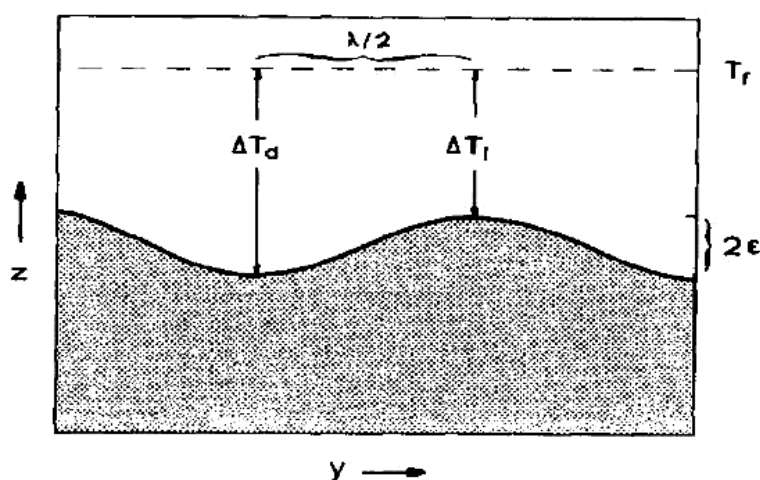
و

$$C_t - C_d = 2\varepsilon G_c \quad [3.21]$$

جاگذاری معادله ۳.۱۹ در معادله ۳.۱۸ منجر می‌شود به :

$$\lambda = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{\phi} \right)^{1/2} \equiv \lambda_i \quad [3.22]$$

که  $\phi$  درجه تحت تبرید ترکیبی است بطوریکه در معادله ۳.۱۲ تعریف شد .  
 طول موج ،  $\lambda_i$  (که بوسیله معادله ۳.۲۲ بدست می آید) ، یک آشفستگی بحرانی را  
 تعریف می کند که هر دوی حوزه های نفوذ عنصر حل شونده و حرارت را تطبیق  
 می دهد . در این مورد ، شکل موج نسبت به فصل مشترک آشفته نشده ، بی تغییر  
 (ثابت) خواهد بود . این است که نه نوک و نه گودی رشد نخواهند کرد .



شکل ۳.۶. آشفستگی های فصل مشترک در یک فصل مشترک جامد/مایع .

وجود یک منطقه تحت تبرید ترکیبی بر این دلالت دارد که یک نیروی محرکه برای یک تغییر  
 در مورفولوژی در دسترس است ، اما هیچ نشانه ای از اندازه مورفولوژی ای که ظاهر خواهد شد ،  
 نمی دهد . مشاهدات تجربی نشان می دهد که شکل اولیه مورفولوژی جدید متناوب (Periodic)  
 است و ممکن است بوسیله یک منحنی سینوسی تقریب زده شود . آنالیز آشفستگی اجازه محاسبه  
 طول موج پایداری هایی که گسترش یافته اند ، را می دهد . این نتیجه از اهمیت زیادی در تئوری  
 رشد دندریت برخوردار است .

به منظور بدست آوردن یک رابطه بین  $\lambda$  و  $\epsilon$  وابسته به زمان ، می توان معادله  
 ۷.۳ را بوسیله فرض کردن اینکه قابلیت انحلال جامد در آلایژ تقریباً صفر است ،  
 ساده کرد . بنابراین ،  $k$  تقریباً برابر با صفر و  $p$  تقریباً برابر با یک است . به علاوه ،

این اختلافات در گرادیان‌های (شیب‌های) حرارت در مایع و جامد و اثر گرمای نهان ، می‌تواند صرف نظر شود .

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon} = \left( \frac{V}{mG_c} \right) \left( b - \frac{V}{D} \right) (-\omega^2 \Gamma - G + mG_c) \quad [3.23]$$

که  $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$  است . این تابع  $(\dot{\varepsilon}/\varepsilon - \lambda)$  در شکل ۳.۷ برای آلیاژ Al-Cu رسم شده است و یک حداکثر مشخصه را نشان می‌دهد . در مقادیر  $\lambda$  زیر حداکثر ، آشفته‌گی ، با سرعت کمتری توسعه می‌یابد یا به علت اثر انحنای زیاد ، ناپدید می‌شود ( $\dot{\varepsilon} < 0$ ) . در مقادیر  $\lambda$  بالای حداکثر ، آشفته‌گی به علت محدودیت‌های نفوذ ، با سرعت کمتری توسعه می‌یابد . طول موج ،  $\lambda_i$  ، مورفولوژی آشفته شده‌ای را که در حد پایداری ( $\dot{\varepsilon} = 0$ ) تحت وضعیت‌های تحت تبرید ترکیبی است ، توصیف می‌کند . از بین این سه عبارت ، اولی در سمت راست معادله ۳.۲۳ صفر نیست ، عبارت دوم صفر می‌شود ، در عوض برای  $b$  زمانیکه :

$$\lambda = \infty$$

عبارت سوم به سمت صفر می‌رود زمانیکه :

$$\omega^2 \Gamma = mG_c - G = \phi$$

یا

$$\lambda_i = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{\phi} \right)^{1/2}$$

این دقیقاً مشابه معادله ۳.۲۲ است که در بالا با استفاده از یک روش ساده‌تر استنتاج شد. همانطور که گرادیان‌های (شیب‌های) دما در جامد و مایع، لزوماً مشابه نیستند،  $G$  باید گرادیان (شیب) دمای متوسط گرفته شده باشد.

$$\bar{G} = (G_S \kappa_S + G_L \kappa_L) / (\kappa_S + \kappa_L)$$

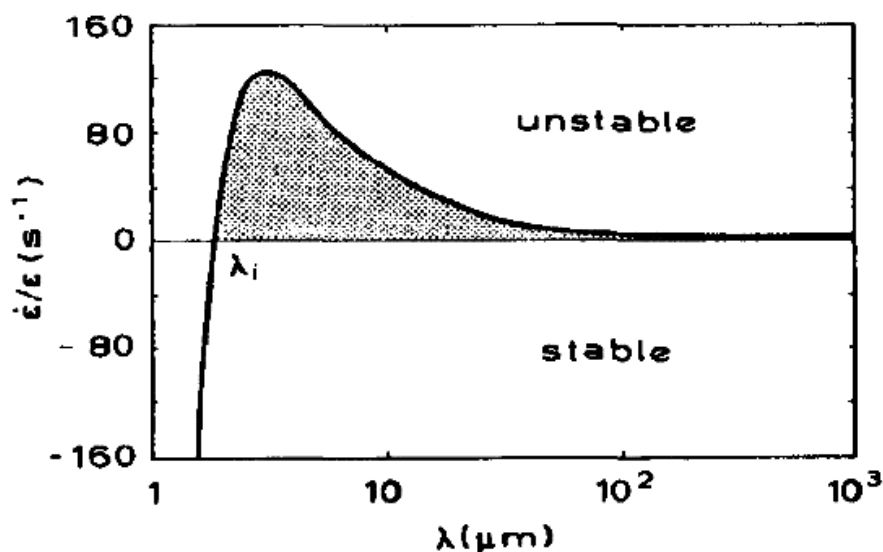
عبارت  $\Gamma/\phi$ ، نسبت نیروی موینگی به نیروی محرکه برای پایداری است. اگر  $\phi$  به صفر میل کند (حد تحت تبرید ترکیبی)، طول موج ناپایدار حداقل به بی‌نهایت نزدیک می‌شود. این از آنجاییکه در حد، فقط فصل مشترک مسطح (صفحه‌ای) باید مشاهده شود، انتظار می‌رود. از طرف دیگر، در دورتر از حد تحت تبرید ترکیبی در رژیم ناپایدار داریم:

$$G \ll mG_c = \frac{\Delta T_0 V}{D} \quad [۳.۲۴]$$

بنابراین، طول موج برای  $V \gg GD/\Delta T_0$  می‌شود:

$$\lambda_i = 2\pi \left( \frac{D\Gamma}{V\Delta T_0} \right)^{1/2} \quad [۳.۲۵]$$

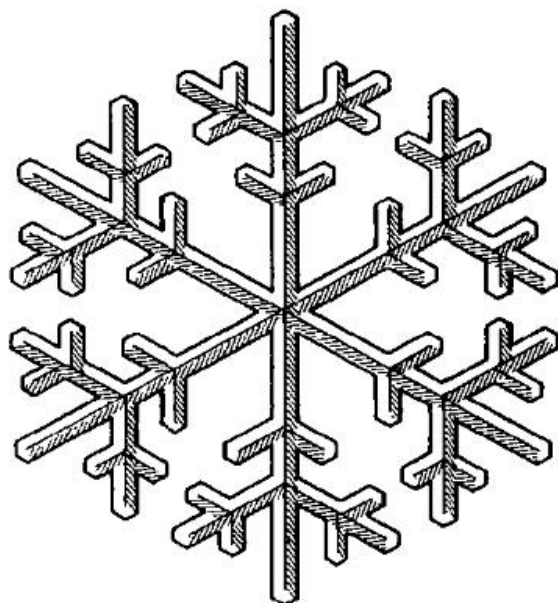
عبارت اخیر آشکار می‌کند که طول موج مورفولوژی ناپایدار، با میانگین هندسی (ریشه  $n$  ام) یک طول نفوذ ( $D/V$ ) و یک طول موینگی ( $\Gamma/\Delta T_0$ ) متناسب است. با افزایش  $D$  یا  $\Gamma$  و کاهش  $V$  یا  $\Delta T_0$  طول موج ناپایدار حداقل، کاهش خواهد یافت.



شکل ۳.۷. سرعت توسعه یک آشفستگی در یک فصل مشترک تحت تبرید شده ترکیبی .

در اینجا ،  $\dot{\epsilon}/\epsilon$  ، سرعت نسبی توسعه دامنه یک آشفستگی سینوسی را در مورد یک آلیاژ خاص (Al-۲wt%Cu) تحت وضعیت های رشد معین ( $G=10\text{ K/mm}$  و  $V=0.1\text{ mm/s}$ ) توصیف می کند . در طول موج های بسیار کوتاه ، مقدار این پارامتر ، به علت میرایی (تضعیف) انحنا ، منفی است و آشفستگی تمایل به ناپدید شدن خواهد داشت (شکل ۳.۱ b) . در طول موج های بزرگ تر از  $\lambda_i$  و بالا ، شکل سینوسی ، برجسته تر خواهد شد (ناپایداری - شکل ۳.۱ a) . طول موجی که بالاترین سرعت توسعه را دارد احتمالاً چیره می شود . دلیل تمایل به پایداری در مقادیر  $\lambda$  بالا ، مشکل انتقال جرم نفوذی در مسافت زیاد است . زمانیکه فصل مشترک کاملاً پایدار است ، منحنی ، برای تمامی طول موج ها ، زیر خط  $\dot{\epsilon}/\epsilon=0$  باقی می ماند . این بر ناپدید شدن آشفستگی هایی که هر کدام از این طول موج ها را دارند ، دلالت می کند (پیوست ۷) .





## فصل چهارم

### ریزساختارهای انجمادی : سلول‌ها و دندریت‌ها

تقریباً تمام ریزساختارهای انجمادی که می‌توانند بوسیله یک فلز خالص یا یک

آلیاژ ارائه شوند ، به دو گروه می‌توانند تقسیم‌بندی شوند : کریستال‌های اولیه تک

فاز و ساختارهای چند فازی . مهم‌ترین شکل رشد و آن شکل رشدی که در این فصل

مورد بحث قرار گرفته است ، کریستال اولیه درختی شکل یعنی دندریت می باشد .  
ساختارهای چند فاز (یوتکتیک ها) در فصل بعدی شرح داده خواهند شد .  
همانطور که در فصل ۱ نشان داده شد ، دندریت ها ، یوتکتیک ها ، یا ترکیبی از  
این ها ، دانه های هر ریزساختار فلزی را بعد از انجماد تشکیل می دهند . رشد هر دو  
مورفولوژی می تواند بوسیله مدل های تئوریک مشابه شرح داده شود که پیشرفت آن  
مشمول بر دو مرحله است :

۱- مشتق یک معادله که رابطه عمومی بین مقیاس ریزساختار ، تحت تبرید و  
سرعت رشد را شرح می دهد .

۲- انتخاب یک معیار که اجازه تعریف یک رابطه منحصر به فرد بین مقیاس  
ریزساختار و تحت تبرید (در مورد رشد هم محور) یا سرعت رشد (در مورد  
رشد جهت دار) را می دهد .

(این یک روش (دیدگاه) کلاسیکی است . رفتارهای پیشرفته تر این مشکل که در  
سال های اخیر توسعه یافته است ، نشان می دهد که راه حل مناسب مشکلات می تواند  
در راه های کاملاً متفاوت بدست آید (Langer 1986 ، Pelcé 1988 را ببینید)) .

درباره قسمت اول مشکل ، لازم است که یک عبارت برای توزیع حرارت و/یا  
حل شونده و برای محاسبه اثر موینگی تعیین شود . مرحله ۲ بالا ، باید بوسیله  
بکارگیری یکی از دو معیار رشد پیشنهادی متناوب ایفا شود . این ها عبارتند از :

۱- رشد در اکستررم - یعنی در حداکثر سرعت رشد یا حداقل تحت تبرید ؛ این فرض باید روی اساس مفاهیم ترمودینامیک غیرتعادلی مانند تولید انتروپی حداقل ، توجیه شود .

۲- رشد در حد پایداری مورفولوژیکی ؛ در مورد رشد دندریتی ، استفاده از این معیار منجر به توافق رضایت بخش (دلخواه) بین تئوری و عمل شده است .

#### ۴.۱ رشد تحمیل شده (اجباری) و تحمیل نشده

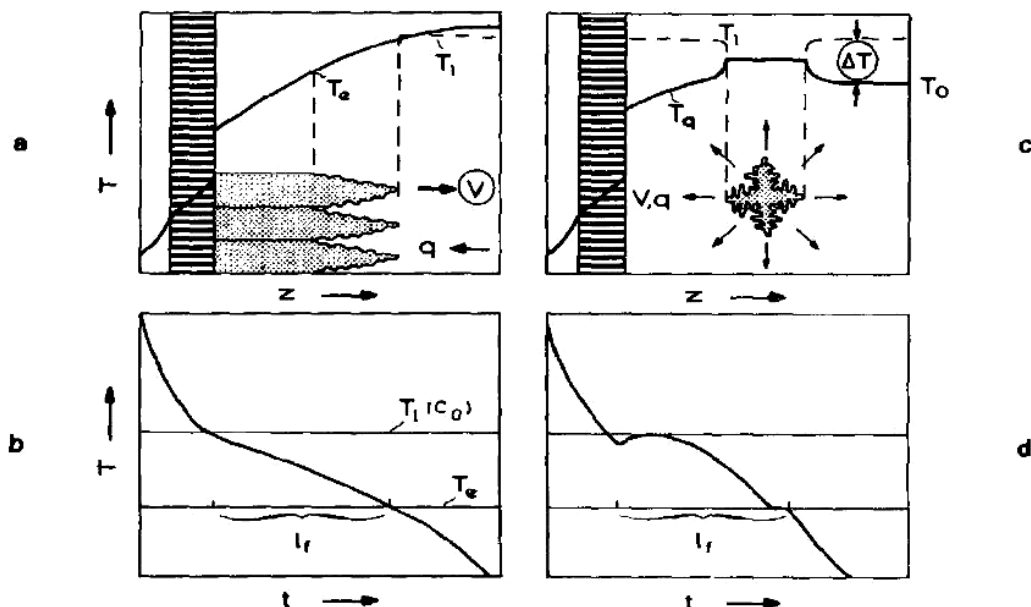
وضعیتی که در آن سیلان حرارت عکس جهت رشد (یعنی انجماد ستونی یا جهت دار - شکل ۱.۷a,c و ۴.۱a) است ، اغلب به رشد تحمیل شده اشاره دارد . این ، سرعت پیشرفت ایزوترم هایی است که دندریت ها را (که در این وضعیت فقط در انجماد آلیاژ بوجود می آید) به رشد در یک سرعت معین مجبور می کنند . این ، آن ها را مجبور به قبول تحت تبرید متناظر نوک می کند . مرزدانه ها موازی محورهای (بدنه های) دندریت اولیه می باشند و بطور پیوسته در طول جامد هستند . هر دندریت مرزهای کم زاویه با همسایه های خود تشکیل می دهد و بسیاری از بدنه ها ، که بوسیله شاخه دار شدن مکرر تشکیل شده اند ، با هم یک دانه را ایجاد می کنند (شکل ۴.۲) .

زمانیکه حرارت از کریستال به داخل مذاب سیلان می کند (انجماد هم محور - شکل ۱.۷a,d و ۴.۱c) دندریت ها می توانند آزادانه ، در آلیاژها و مواد خالص ، با سرعتی که تحت تبرید تحمیلی اجازه می دهد ، رشد کنند . دندریت ها تا زمانیکه با

دندریتهای ناشی از هسته‌های دیگر تصادف کنند ، در یک مدل شعاعی رشد کرده و مرزدانه‌ها یک شبکه پیوسته در سرتاسر جامد تشکیل می‌دهند (شکل ۱.۹) .

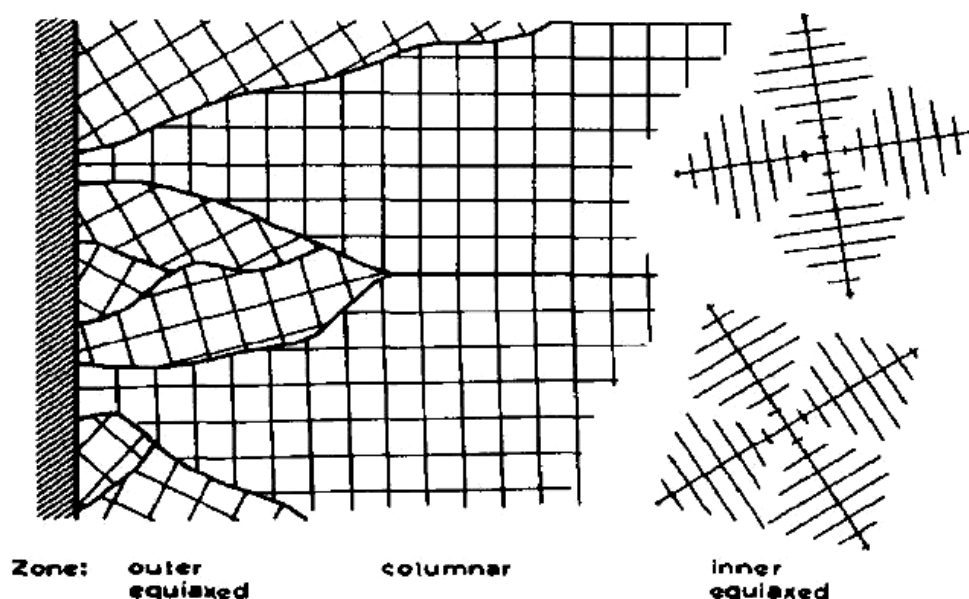
در مورد رشد جهت‌دار ، اکثر دندریتهای موازی یکدیگر قرار گرفته‌اند و یک فاصله بدنه مشخصه ( $\lambda_1$ ) می‌تواند تعریف شود . در مورد انجماد هم‌محور ، هر دندریت ، یک دانه تشکیل داده و فاصله اولیه ،  $\lambda_1$  ، معمولاً برابر قطر دانه می‌باشد .

یک فاصله بازویی ثانویه ،  $\lambda_2$  ، برای هر دوی دندریتهای هم‌محور و ستونی می‌تواند تعریف شود .



شکل ۴.۱. حوزه‌های حرارتی و نمودارهای سرمایش دندریت‌های آلیاژی.

قسمت بالای شکل مربوط به قسمت پایین شکل ۱.۷، با دماهای Liquidus پایین (خط چین) است. حالت رشد جهت دار (ستونی) در دیاگرام (a) و حالت رشد هم‌محور در دیاگرام (c) نشان داده شده است. اگر یک ترموکوپل در یک وضعیت ثابت در مذاب قرار داده شود و بوسیله دندریت‌ها بیش از حد رشد کند، منحنی‌های سرمایش مختلفی برای رشد جهت دار (b) و رشد هم‌محور (d) ثبت خواهد شد. این تفاوت در اصل به علت جوانه‌زنی در حالت انجماد هم‌محور است. به علت ریزجدایش (فصل ۶) تعدادی یوتکتیک معمولاً در مراحل آخر انجماد (یعنی در  $T_e$ ) تشکیل خواهد شد. به خاطر داشته باشید که در مورد رشد جهت دار، کریستال‌ها در تماس با قالب هستند و حرارت باید در طول آن‌ها در جهتی که موازی و عکس جهت رشد آن‌هاست، هدایت شود. بنابراین مذاب گرم‌ترین بخش سیستم است. در مورد رشد هم‌محور، حرارت تولید شده بوسیله انجماد باید در طول مایع منتقل شود. بنابراین در این مورد، کریستال‌ها گرم‌ترین بخش بوده و سیلان حرارت،  $q$ ، شعاعی و در جهت مشابه جهت رشد است. زمان انجماد موضعی،  $t_f$ ، زمان سپری شده بین شروع و پایان انجماد در یک نقطه ثابت در سیستم، یعنی از نوک تا ریشه دندریت است.



شکل ۴.۲. تشکیل ریزساختارهای دندریتی هم محور و ستونی .

رقابت آغازین کریستال‌هایی که بطور تصادفی در دیواره قالب جوانه‌زنی کرده‌اند و رشدشان در داخل مذاب ، منجر به انتخاب دانه می‌شود . در فلزات مکعبی ، دانه‌های ستونی که یک محور [۰۰۱] نزدیک جهت سیلان حرارت دارند ، سرانجام بیش از سایرین رشد می‌کنند . به خاطر داشته باشید که در این بخش ، تفاوت‌ها در چرخش محور رشد دانه‌های ستونی قابل رؤیت نیست . تفاوت‌های جهت بزرگ ، در مرزدانه‌های با زاویه زیاد همراه می‌شود . شاخه‌دار شدن دندریت‌ها منجر به تشکیل بدنه‌های جدیدی که از نظر کریستالوگرافی در ارتباط با بدنه اولیه آغازین هستند ، می‌شود و یک دانه را تشکیل می‌دهد . انتقال از رشد ستونی به رشد هم محور زمانی اتفاق می‌افتد که مذاب ، فوق تبرید خود را از دست داده ، کم کم شروع به تحت تبرید شدن کند و بازوهای دندریت جدا شده ، در مذاب که یک مانع جلوی ناحیه ستونی تشکیل داده ، رشد کنند .

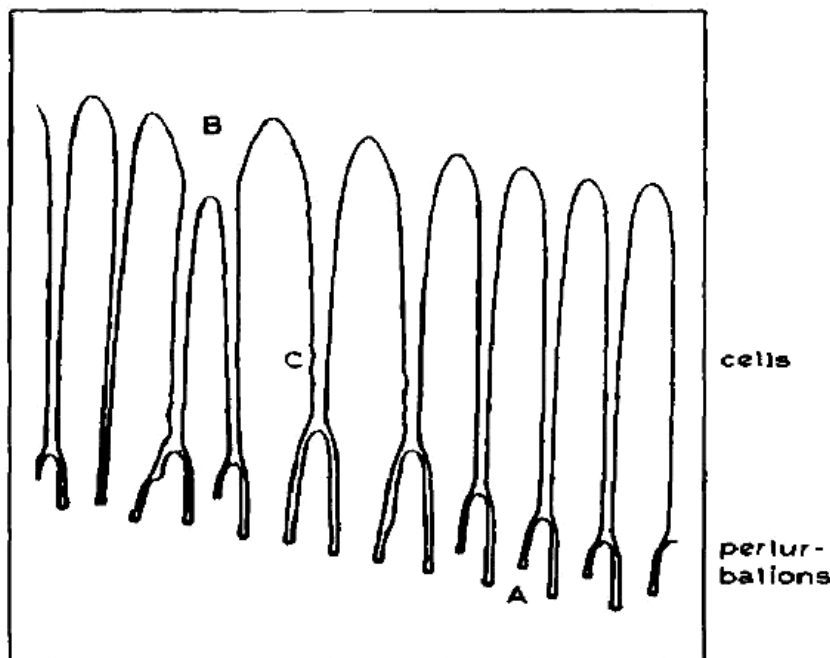
## ۴.۲ مورفولوژی و کریستالوگرافی دندریت‌ها

تشکیل یک دندریت با تجزیه شدن (breakdown) یک فصل مشترک جامد/مایع

صفحه‌ای ناپایدار شروع می‌شود . تا زمانی که یک اختلاف مشخص (محسوس) در رشد

نوک‌ها و گودی‌های فصل مشترک آشفته شده رخ دهد ، آشفته‌گی‌ها تقویت می‌شوند .

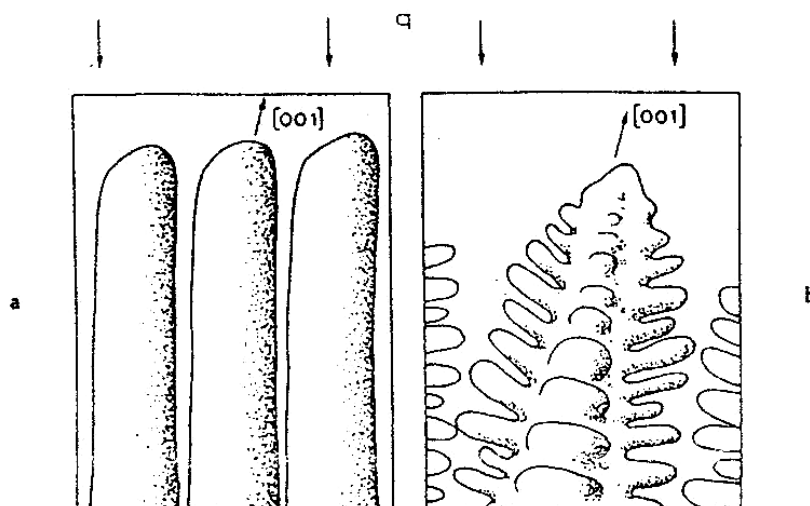
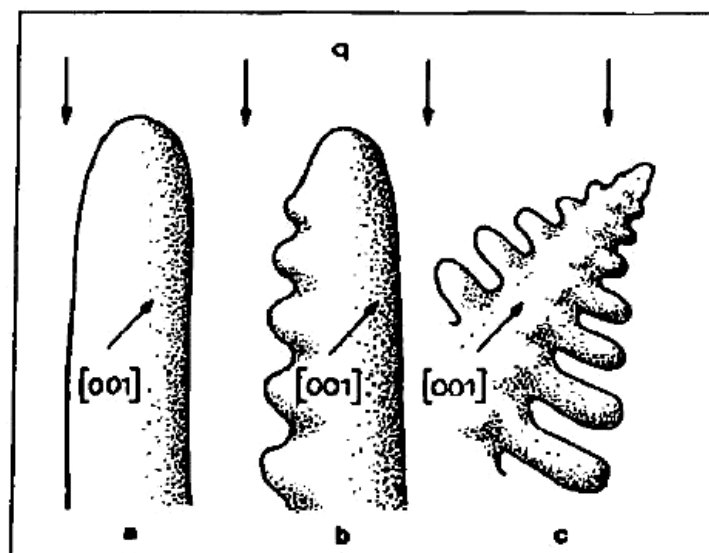
از آنجاییکه نوک می تواند همچنین حل شونده را در جهت جانبی پس بزند ، این ، تمایل به رشد بسیار سریع تر از یک گودی که تمایل به جمع کردن حل شونده اضافی پس زده شده بوسیله نوک ها را دارد ، خواهد داشت . بنابراین شکل آشفته گی مدت زیادی سینوسی نیست ، اما شکل سلول ها را می پذیرد (شکل ۴.۳) . اگر وضعیت های رشد مانند آنچه منجر به تشکیل دندریت می شود ، باشد ، سلول ها به سرعت به دندریت هایی که بازوهای ثانویه را نشان می دهند و از نظر کریستالوگرافیکی جهات رشد را کنترل می کنند ، تغییر خواهند کرد . فواصل دندریت اولیه و سلول بسیار بیشتر از طول موج آشفته گی اصلی که مورفولوژی رشد متناظر را آغاز می کند ، می باشد (شکل ۴.۳) . این مهم است که به خاطر داشته باشیم که تحت وضعیت های انجماد عادی ، سلول ها فقط می توانند در طی رشد جهت دار آلیاژها یعنی برای  $G > 0$  ظاهر شوند . برای مثال ، سلول ها می توانند تحت وضعیت هایی مانند آنچه در شکل ۱.۷c نشان داده شده است ، رشد کنند . در سایر موارد (شکل ۱.۷b,d) ، فقط دندریت ها مشاهده خواهند شد . شکل ۴.۴ این اختلاف ها را بین سلول ها و دندریت ها خلاصه می کند . سلول ها معمولاً یک مورفولوژی کریستالی هستند که موازی و عکس جهت سیلان حرارت رشد می کنند . آن ها تحت وضعیت هایی که نزدیک به حد تحت تبرید ترکیبی فصل مشترک صفحه ای متناظر است ، رشد می کنند . در سرعت های رشد بالا ، نزدیک به وضعیت های پایداری مطلق ، سلول ها نیز می توانند مشاهده شوند (فصل ۷ را ببینید) . همیشه تعداد زیادی سلول در یک دانه وجود دارد .



شکل ۴.۳. تجزیه یک فصل مشترک جامد/مایع صفحه‌ای برای ایجاد سلول‌ها.

پیشروی آشفته‌گی‌ها در فصل مشترک که تحت تبرید ترکیبی شده است (قسمت پایین شکل)، فقط یک پدیده ناپایدار و زودگذر است. نوک‌های آشفته‌گی‌ها می‌توانند به آسانی حل‌شونده را پس بزنند درحالی‌که قسمت‌های گود شده فصل مشترک، حل‌شونده را جمع می‌کنند و بسیار آهسته‌تر پیشروی می‌کنند. طول موج اولیه برای اینکه رشد سریع‌تر اتفاق بیافتد، بسیار کوچک است و نتیجه نهایی تشکیل یک ساختار سلولی است. به خاطر داشته باشید که طول موج تقریباً دو برابر بین آشفته‌گی اولیه و سلول‌های نهایی است. همچنین فاصله بین سلول‌ها ثابت نیست. مورفولوژی سلول اولیه می‌تواند خودش را تنظیم کند تا شکل رشد بهینه‌تری توسط توقف رشد برخی سلول‌ها (B) به منظور کاهش تعدادشان، یا بوسیله تقسیم سلول‌ها به منظور افزایش تعداد موجود بدهد. تقسیم سلول‌ها در اینجا نشان داده نشده است، اما این مشابه تغییر در نقطه A، با دو شاخه که به رشد ادامه می‌دهند، می‌باشد. به علاوه، سلول‌های مرکزی بزرگ‌تر (C) سطوح کمی آشفته شده دارند و این به آن اشاره دارد که در مایع بین سلولی، مقداری نیروی محرکه برای تغییر مورفولوژیکی بیشتر که ممکن است منجر به تشکیل دندریت شود، باقی بماند.





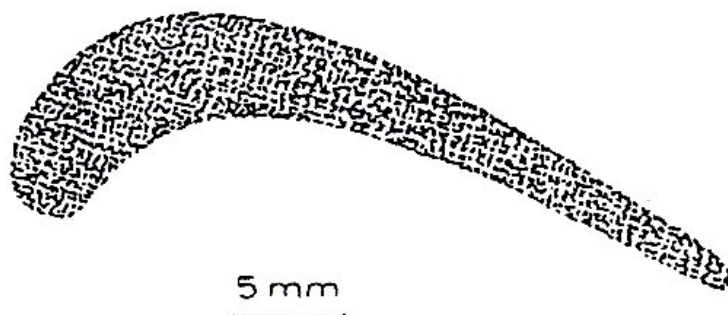
شکل ۴.۴. سلول ها و دندریت ها .

در طی رشد جهت دار در یک شیب دمایی مثبت ، سلول ها می توانند به عنوان یک شکل رشد پایدار (a) وجود داشته باشند . دندریت ها ، مخصوصاً در ریخته گری های سنتی و مرسوم ، متداول خواهند بود و بوسیله رشد بدنه ها و شاخه ها در طول جهات کریستالوگرافی ترجیحی ، مانند  $[001]$  در کریستال های مکعبی (b) ، مشخص شده اند . به علت ناهمسان گردی (انیزوتروپی) خواصی مانند انرژی فصل مشترک جامد/مایع و کینتیک های (انرژی های جنبشی) رشد ، دندریت ها در آن جهت کریستالوگرافی مرجح که نزدیک به جهت سیلان حرارت است (q) رشد خواهند کرد ، در حقیقت سلول های کاملاً پیشروی کرده ، با محورهایشان ، موازی جهت سیلان حرارت ؛ بدون توجه به جهت کریستال ، رشد می کنند . فقط در نوک در حال رشد (a) ممکن است مقدار ناچیزی جهت گیری وجود داشته باشد . بین این دو کران ، یک محدوده از اشکال میانی (سلول دندریتی ، دندریت سلولی) وجود دارد .

از طرف دیگر دندریت‌ها اشکالی کریستالی هستند که دورتر از حد پایداری جلوی صفحه رشد می‌کنند و یک جهتی را که تا حد ممکن نزدیک به جهت سیلان حرارت یا عکس آن است، قبول می‌کنند، اما یکی از محورهای رشد مرجح را دنبال می‌کنند. این جهات از لحاظ کریستالوگرافیکی معین می‌باشند (جدول ۴.۱). زمانیکه خروج حرارت همسان‌گرد (ایزوتروپیک) است، همانطور که این مورد در یک مذاب تحت تبرید شده هست، دندریت‌های هم‌محور در طول تمام جهات مرجح ممکن، رشد می‌کنند. در کریستال‌های مکعبی، شش محور  $[100]$  بدنه‌ها را تشکیل می‌دهند و بنابراین جهت کریستال می‌تواند به سادگی تعیین شود. در مورد یک تک کریستال دندریتی که بطور جهت‌دار منجمد شده است (برای مثال پره توربین) تمام دندریت‌هایی که تک دانه را می‌سازند، در یک ردیف قرار گرفته‌اند (شکل ۴.۵) که منجر به بهبود خواص دمای بالا می‌شود.

جدول ۴.۱. جهات رشد مرجح دندریت‌های مواد مختلف.

| مثال                                  | جهت دندریت                   | ساختار |
|---------------------------------------|------------------------------|--------|
| Al                                    | $\langle 100 \rangle$        | fcc    |
| $\delta$ -Fe                          | $\langle 100 \rangle$        | bcc    |
| Sn                                    | $\langle 110 \rangle$        | bct    |
| H <sub>2</sub> O (برف)                | $\langle 101\bar{0} \rangle$ | hcp    |
| Co <sub>17</sub> Sm <sub>2</sub> (Cu) | $\langle 0001 \rangle$       |        |

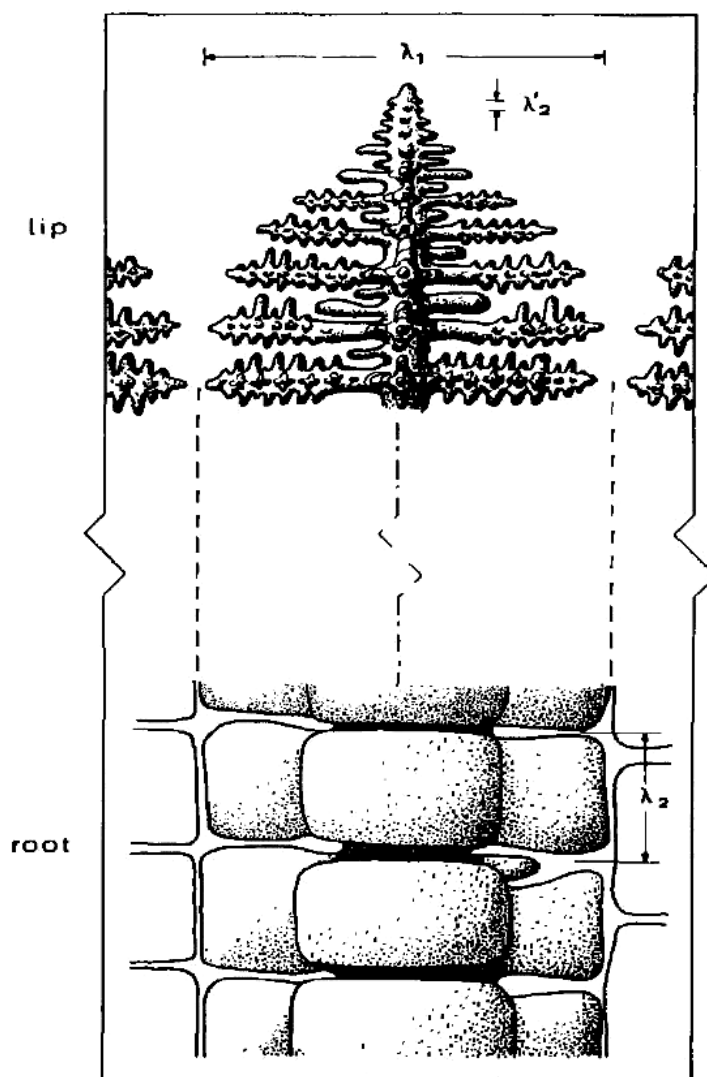


شکل ۴.۵. مقطع عرضی یک پره توربین گازی تک کریستالی .

در یک آلیاژ ، آخرین مایع (بین دندریتی) که منجمد می شود در مقایسه با کریستال های اول که از مایع تشکیل می شوند (بدنه های دندریت) ، یک ترکیب شیمیایی متفاوت دارد . بنابراین ساختار دندریتی می تواند در یک جسم ریختگی به علت تفاوت هایی در رفتار etching مشاهده شود . این در مقطع عرضی یک پره توربین تک کریستالی که بصورت جهت دار منجمد شده است در بالا دیده می شود . جهت بدنه های دندریت ، موازی محور پره (و عمود بر صفحه این مقطع) است . نبود مرزدانه های با زاویه زیاد ، استحکام دمای بالا و رفتار خستگی اجسام ریختگی سوپر آلیاژی استفاده شده در هواپیمای جت را بهبود می دهد . تشکیل چنین تک کریستالی می تواند به کمک شکل ۴.۲ درک شود . در طی مراحل اولیه رشد ، زمانیکه یک ناحیه ستونی به فاصله ای از یک صفحه مبرد پیشروی می کند ، دانه ها یک محدودیت در مسیر کریستال های در حال رشد وارد می کنند . به عنوان یک نتیجه فقط یک دانه می تواند به رشد ادامه دهد و پره را تشکیل دهد . این بصورت اصولی در جسم ریختگی تک کریستال استفاده شده است . (عکس-Pratt و Whitney) .

اگر یک تک دندریت بتواند در طی رشد از ناحیه ستونی یک جسم ریختگی خارج شود ، این شبیه به آنچه در شکل ۴.۶ بصورت شماتیکی نمایش داده شده است ، خواهد بود . پشت یک منطقه نوک مخروطی کوتاه که اغلب کمتر از ۱٪ طول کل دندریت را تشکیل می دهد ، به عنوان مثال در مورد تجزیه (breakdown) یک فصل مشترک صفحه ای ، آشفته گی ها روی سوزن صاف ابتدائی ظاهر می شوند . این آشفته گی ها رشد می کنند و شاخه هایی در چهار جهت [۰۰۱] که عمود بر بدنه می باشند ، تشکیل می دهند . اگر فاصله اولیه به اندازه کافی بزرگ باشد ، این شاخه های ثانویه

سلولی شکل در میان شاخه‌های دندریتی شکل پیشروی خواهند کرد و منجر به تشکیل بازوهای ثالثیه و بازوهای مرتبه بالاتر می‌شوند. زمانیکه نوک‌های شاخه‌ها با حوزه نفوذ شاخه‌های دندریت‌های همسایه مواجه شوند، رشدشان متوقف خواهد شد و شروع به کامل شدن و ضخیم شدن می‌کنند. بنابراین فاصله ثانویه نهایی خیلی متفاوت با فاصله آغازین خواهد بود. قسمت‌های بالایی و پایینی شکل ۴.۶ را مقایسه کنید. مقدار نهایی  $\lambda_p$  تا حد زیادی بوسیله زمان تماس بین شاخه‌ها و مایع تعیین می‌شود. این مدت به عنوان زمان انجماد موضعی،  $t_f$ ، معروف است و بوسیله زمان مورد نیاز به عنوان مثال برای عبور یک ترموکوپل واقع شده در یک نقطه ثابت از نوک تا ریشه دندریت در حال رشد، تعیین می‌شود (شکل ۴.۱).



شکل ۴.۶. رشد نوک دندریت و ریشه دندریت در یک ساختار ستونی .

بسته به وضعیت های رشد جهت دار ، دندریت (از کلمه یونانی dendron = درخت) بازوهایی از مرتبه های گوناگون را گسترش خواهد داد . یک شکل دندریتی معمولاً در عبارات فاصله (بدنه دندریت) اولیه ،  $\lambda_1$  ، فاصله (بازوی دندریت) ثانویه ،  $\lambda_2$  ، مشخص می شود . بازوهای ثالثیه نیز اغلب نزدیک به نوک دندریت مشاهده می شوند . این مهم است که به خاطر داشته باشیم که مقدار  $\lambda_1$  اندازه گیری شده در ساختار منجمد شده مشابه مقدار آن در طی رشد است ، درحالیکه فاصله ثانویه به علت زمان تماس طولانی ساختار شاخه ای شده که بطور زیادی انحنا یافته است و مذاب ، به مقدار فوق العاده زیادی افزایش می یابد . فرآیند تکمیل شدن ، نه تنها طول موج آغازین آشفستگی های ثانویه ،  $\lambda_2'$  ، را برای ایجاد فاصله ای که در نهایت مشاهده می شود ، اصلاح می کند ، بلکه اغلب باعث انحلال بازوهای ثالثیه یا مرتبه بالاتر نیز می شود . دو قسمت این شکل در مقیاس مشابه رسم شده اند ، با مراجعه به دندریت مشابه ، مورفولوژی هایی که در یک زمان مشابه بوجود آمده اند نه آن هایی که به طور وسیعی در طول بدنه (تقریباً  $10 \cdot \lambda_1$ ) جدا شده اند نشان داده می شوند .

### ۴.۳ حوزه نفوذ در نوک یک کریستال سوزنی شکل :

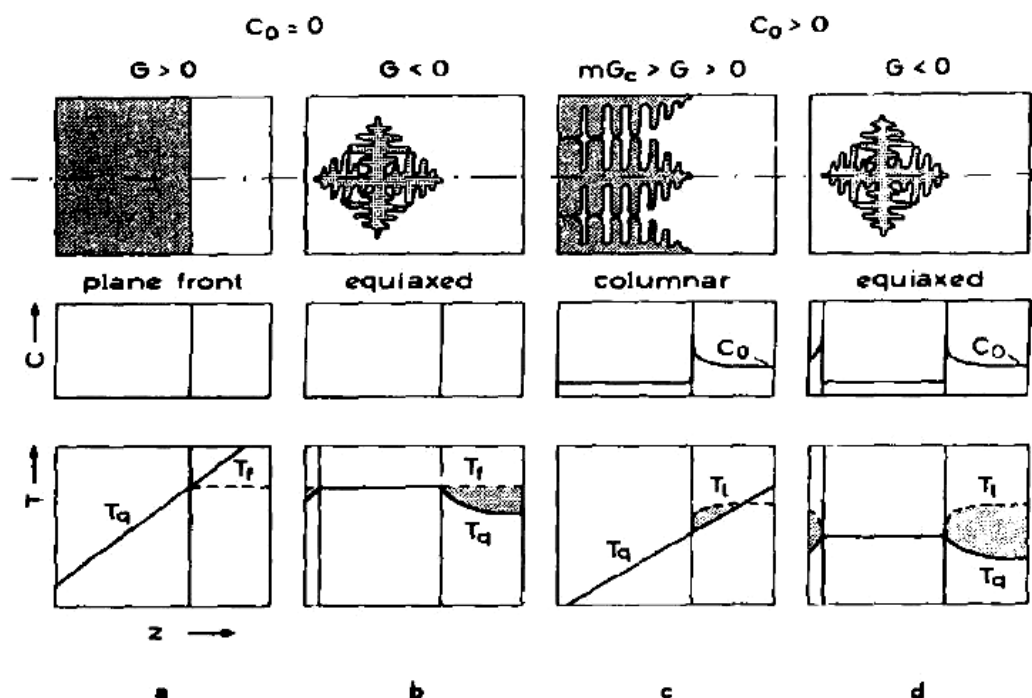
سرعت رشد ، مانند فاصله یا مورفولوژی دندريت ، به مقدار زیادی به رفتار منطقه نوک بستگی دارد . در طی رشد نوک ، حرارت (در مورد فلزات خالص) یا حرارت و حل‌شونده (در آلیاژها) پس زده می‌شود (شکل ۴.۷) . این فرآیندهای نفوذی بوسیله گرادیان‌ها در مایع به پیش برده می‌شوند و این‌ها به ترتیب به علت اختلاف در دما ( $\Delta T_t$ ) و غلظت ( $\Delta C$ ) جلوی کریستال در حال رشد می‌باشد . اختلاف غلظت ،  $\Delta C$  ، می‌تواند به یک اختلاف دمای Liquidus ،  $\Delta T_c$  ، توسط دیاگرام فازي ، بطوریکه در شکل ۸.۱ نشان داده شده است ، تبدیل شود . بعد از اضافه شدن اختلاف دما در فصل مشترک جامد/مایع که ناشی از انحنای نوک ( $\Delta T_r$ ) می‌باشد ، وضعیت کلی (ترکیبی) می‌تواند بصورت زیر نوشته شود :

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_t + \Delta T_r \quad [۴.۱]$$

در این معادله ، امکان یک تحت‌تبرید شدن جنبشی (کینتیکی) برای پیوستن اتم صرف نظر شده است . این یک فرض قابل قبول در مورد موادی مانند فلزاتی است که یک انتروپی ذوب پایین تحت وضعیت‌های انجماد عادی ارائه می‌دهند .

در حال حاضر ، این حالت از دانش درباره رشد دندریتی هم‌محور اجسام خالص بوسیله Huang و Glicksman (۱۹۸۱) بررسی شده است . از طرف دیگر ، در تئوری رشد دندریتی هم‌محور آلیاژها ، مشکل انتقال حرارت و جرم که به هم جفت شده‌اند باید حل شود (پیوست ۹) . در مورد رشد جهت‌دار دندریت‌های آلیاژی ، مسئله تا حدی ساده‌تر می‌باشد ، زیرا به علت گرادیان دمای تحمیل‌شده ، گرمای

نهان از میان جامد منتقل می شود و به عنوان یک تقریب اولیه ، تا زمانی که حل شونده ، جلوی نوک ها پس زده می شود ، اثری روی رشد نوک ندارد . در این مورد ، فقط نفوذ جرم باید در نظر گرفته شود . این یک راه حل ساده مشکل رشد دندريت آلياژي در ناحیه ستونی را اجازه می دهد . این مورد از اهمیت عملی زیادی برخوردار است و در اینجا با جزئیات بیشتر مورد توجه قرار خواهد گرفت .



شکل ۴.۷. حوزه‌های دما و غلظت دندریت‌ها.

این نمودارها، حوزه‌های نفوذ جرم و حرارت را که در طول محورهای دندریت وجود دارند، نشان می‌دهد و مربوط به موارد ممکن گوناگون است (شکل ۱.۷). در مواد خالص (a و b)، هیچ پس زدن حل‌شونده‌ای وجود ندارد و دندریت‌ها می‌توانند فقط در یک مذاب تحت تبرید شده تشکیل شوند. در مورد اخیر (b)، پس زدن حرارت که در طی رشد اتفاق می‌افتد، یک گرادیان دمای منفی جلوی فصل مشترک ایجاد می‌کند. این منجر به ایجاد وضعیت‌های لازم برای ناپایداری دندریت‌های حرارتی می‌شود. در مورد آلیاژها (c و d)، با وجود گرادیان دما اگر فصل مشترک ذاتاً (از لحاظ ترکیبی) ناپایدار باشد، دندریت‌ها می‌توانند تشکیل شوند. اگر  $G$  بزرگ‌تر از صفر باشد (c)، گرمای نهان همراه با سیلان حرارت هم‌جهت به جامد منتقل می‌شود. برای اولین تقریب، بنابراین، پس زدن حل‌شونده به تنهایی نیاز دارد که در مورد دندریت‌هایی (حل‌شده) که بصورت جهت‌دار منجمد شده‌اند، مورد توجه قرار گیرد. دندریت‌های هم‌محور در آلیاژها (d) هر دوی حرارت و حل‌شونده را پس می‌زنند.

پس زدن حل‌شونده، دمای فصل مشترک جامد/مایع را در نوک تغییر می‌دهد

(شکل ۴.۸). نسبت تغییر در غلظت در نوک،  $\Delta C$ ، به اختلاف غلظت تعادلی،

$\Delta C^* = C_1^* [1 - k]$  (طول خط اتصال (tie-line) در دمای نوک) به فوق‌اشباع،  $\Omega$ ،



معروف است . این فوق اشباع (یا تحت تبرید مربوطه به آن  $\Delta T_c$ ) نیروی محرکه را برای نفوذ حل شونده در نوک دندریت در یک آلیاژ ارائه می کند . زمانیکه فوق اشباع برابر با صفر است ، سرعت استحاله صفر خواهد بود . با افزایش فوق اشباع ، سرعت رشد فاز جدید (جامد) افزایش خواهد یافت . سرعت پس زدن و بنابراین ، سرعت رشد بوسیله شکل نوک تحت تأثیر قرار می گیرد و در زمان مشابه ، شکل نوک بوسیله توزیع حل شونده و حرارت پس زده شده تحت تأثیر قرار می گیرد . این اثر متقابل (برهم کنش) باعث توسعه یک تئوری دقیق به شدت پیچیده می شود . با این وجود ، شکل دندریتی می تواند به طور رضایت بخشی بصورت یک سهموی دوار (مخروط) ، بطوریکه اولین بار بوسیله Papapetrou (۱۹۳۵) پیشنهاد شد ، توصیف شود . راه حل ریاضی مشکل نفوذ برای یک سهمی گون (مخروط) بوسیله Ivantsov (۱۹۴۷) استنتاج گردید که رابطه زیر بین فوق اشباع ،  $\Omega$  ، شعاع نوک دندریت ،  $R$  ، و سرعت رشد ،  $V$  ، را استنباط کرد :

$$\Omega = I(P_c) \quad [۴.۲]$$

که

$$I(p_c) = p_c \exp(p_c) E_1(p_c) \quad [۴.۳]$$

و عدد Péclet برای نفوذ حل شونده ،  $P_c = VR/2D = R/\delta_c$  ، می باشد . در اینجا  $E_1(P)$  تابع انتگرال اکسپوناسیلی است (پیوست ۸) . شکل تابع Ivantsov ،  $I(P)$  ، در

---

<sup>۹</sup> زمانیکه شعاع نوک مربوط به طول نفوذ حرارتی ،  $\delta_l$  ، است ، گروه بدون بعد متناظر ، عدد Péclet حرارتی ،  $P_t = VR/2\alpha$  ، می باشد .

شکل A۸.۴ نشان داده شده است . این جالب است که به خاطر داشته باشیم که معادله ۴.۳ می تواند بوسیله یک جزء پیوسته نوع زیر (Abramowitz و Stegun ، ۱۹۶۵) ، تخمین زده شود :

$$I(P) = \frac{P}{P + \frac{1}{1 + \frac{1}{P + \frac{2}{1 + \frac{2}{P + \dots}}}}}$$

اگر فقط عبارت اول گرفته شود ، بدست می آید :

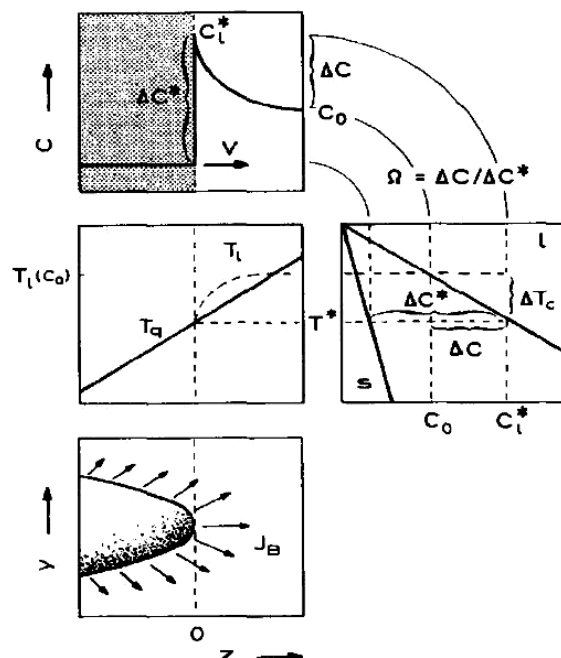
$$I(P) = P \quad [۴.۴]$$

و با جاگذاری این تقریب در معادله ۴.۲ داریم :

$$\Omega \cong P_c \quad [۴.۵]$$

این یک راه حل ساده برای حوزه نفوذ موجود در اطراف یک کلاه نیم کره بدست می دهد (معادله A۸.۱۱) و در بحث زیر استفاده خواهد شد زیرا این اجازه یک بینش شفاف تر را راجع به فیزیک رشد دندريت در اعداد Péclet کم ، نسبت به رابطه پیچیده تر معادله ۴.۳ می دهد . با این حال ، این را باید به خاطر داشت که معادله ۴.۳ یا معادلات پیچیده تر (Trivedi ، ۱۹۱۰) می توانند به راحتی در محاسبات عددی استفاده شوند و این سپس به راه حل های دقیق تری منجر خواهد شد . معادله ۴.۵ به سادگی شرح می دهد که پاسخ (واکنش) سیستمی که بوسیله عدد Péclet مشخص شده است با نیروی محرکه تعریف شده بوسیله فوق اشباع متناسب است . به خاطر

داشته باشید که  $P$ ، نسبت شعاع نوک،  $R$ ، به طول نفوذ،  $\sqrt{D/V}$ ، می باشد (شکل ۲.۵).

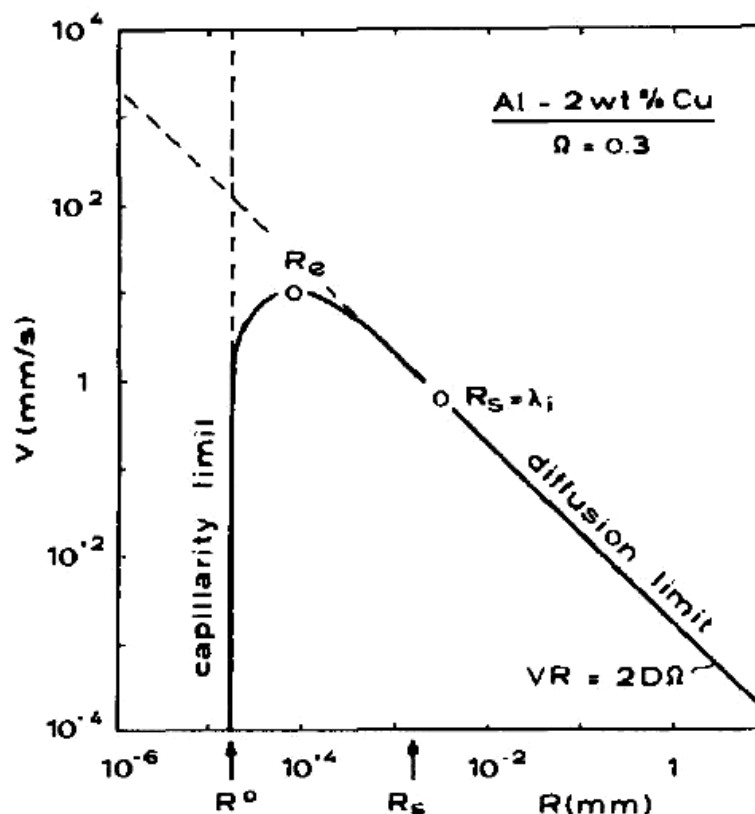


شکل ۲.۵. پس زدن حل شونده در نوک یک دندريت مجزا (Isolated dendrite).

در طی انجماد جهت دار که ایزوترم ها به علت سیلان حرارت تحمیل شده حرکت می کنند، یک کریستال سوزنی شکل به علت توزیع مجدد حل شونده مؤثرتر، می تواند بسیار سریع تر از یک فصل مشترک تخت رشد کند: اتم های B پس زده شده در فصل مشترک یک سوزن نازک می تواند به طرف بیرون در داخل یک حجم بزرگ از مایع نفوذ کند. بنابراین، لایه مرزی نفوذی،  $\delta_c$ ، سوزن، کوچک تر از لایه مرزی نفوذی یک فصل مشترک صفحه ای است. همچنین، چون فصل مشترک صفحه ای نیست، جامدی که تشکیل شده است، ترکیب شیمیایی مشابه با مایع اصلی (بطوریکه در مورد رشد جلوی صفحه حالت پایدار بود - شکل ۳.۴) را ندارد. زمانیکه یک گرادیان مثبت تحمیل شده است، مثلاً در انجماد جهت دار، حرارت در طول جامد خارج می شود. از این گذشته، اگر نفوذ حرارتی سریع باشد (مثلاً در فلزات)، شکل ایزوترم ها فقط کمی بوسیله مورفولوژی فصل مشترک تحت تأثیر قرار خواهد گرفت. بنابراین در مورد دندريت هایی که بصورت جهت دار منجمد شده اند، نفوذ حل شونده به تنهایی فاکتور محدود کننده خواهد بود. دمای رشد،  $T^*$ ، نوک، یک تحت تبرید حل شونده،  $\Delta T_c$ ، یا توسط دیاگرام فازی، درجه فوق اشباع،  $\Omega = \Delta C / \Delta C^*$ ، را تعریف خواهد کرد. تعیین  $\Omega$  بر حسب تابعی از پارامترهای دیگر به حل معادله نفوذ که توزیع حل شونده را شرح می دهد، نیاز دارد. ساده ترین راه حل زمانی بدست می آید که فرض شود مورفولوژی نوک نیم کره است. در عوض، شکل واقعی نوک دندريت به دقت بوسیله یک سهموی دوار (مخروط) بیان شده است.

راه حل مشکل نفوذ که بوسیله معادله ۴.۵ شرح داده شده است ، در شکل ۴.۹ برای یک دندريت آلیاژي (تحت وضعیت های انجماد جهت دار) ، بصورت یک خط مستقیم در یک زاویه  $45^\circ$  در پایه لگاریتمی دیده می شود . این به آن اشاره دارد که برای یک مقدار  $\Omega$  معین ،  $R$  و  $V$  بصورت غیرمبهمی تعریف نمی شوند . بنابراین ، حل مشکل نفوذ چه دندريت به سرعت با  $R$  کوچک و چه به آرامی با  $R$  بزرگ رشد کند ، نمایان نمی شود ، اما ، صرفاً تیزی (Sharpness) نوک به سرعت انتشار (گسترش) آن مربوط است .

لایه مرزی نفوذی در اطراف نوک متناسب با شعاع نوک است (معادله ۲.۲۶). چون گرادیان  $C$  به طور معکوس با ضخامت لایه مرزی متناسب است ، یک نوک تیزتر ، یک گرادیان تندتر دارد . یک نوک تیزتر می تواند سریع تر رشد کند زیرا این می تواند حل شونده (یا حرارت در مورد یک دندريت حرارتی) را بصورت مؤثرتری پس بزند ؛ این سیلان متناسب با گرادیان است . به هر حال ، یک حدی برای تیزی ممکن نوک دندريت وجود دارد که بوسیله شعاع بحرانی جوانه زنی ،  $R^\circ = r^\circ$  ، بیان می شود (جدول ۲.۱) . در  $r^\circ$  ، سرعت رشد صفر می باشد و بنابراین تمام فوق اشباع برای ایجاد انحنا استفاده می شود و چیزی برای پیش بردن فرآیندهای نفوذ باقی نمی ماند (شکل ۴.۹) .



شکل ۴.۹. سرعت رشد بهینه نشده یک سوزن نیم کره‌ای برای ثابت  $\Omega$ .

برای یک کریستال سوزنی نیم کره‌ای، حل معادله نفوذ نشان می‌دهد که فوق‌اشباع  $\Omega$ ، برابر نسبت شعاع نوک به طول نفوذ مشخصه است. این نسبت بدون بعد، به عنوان عدد Péclet،  $P_e = RV/2D$ ، معروف است. بنابراین برای یک فوق‌اشباع معین، حاصل  $RV$ ، ثابت است و به این معنی است که یک دندریت با یک شعاع کوچک، به سرعت رشد خواهد کرد یا یک دندریت با شعاع بزرگ به آرامی رشد خواهد کرد (خط مورب). در مقادیر  $R$  کوچک، حد نفوذ بوسیله حد مویینگی قطع می‌شود. شعاع حداقل،  $R^0$ ، بوسیله شعاع بحرانی جوانه‌زنی،  $r^0$ ، بدست می‌آید (جدول ۲.۱). بنابراین یک مقدار حداکثر  $V$  وجود دارد. چون این سبب می‌شود که دندریت‌های در حال رشد سریع‌تر بر رشد حالت پایدار مسلط (چیره) شوند، این قبلاً فرض شد که شعاعی که بوسیله سیستم انتخاب شده است، باید شعاعی باشد که بالاترین سرعت رشد را می‌دهد (مقدار اکسترمم،  $R=R_e$ ). با این حال، تجربه نشان می‌دهد که شعاع انحنای دندریت تقریباً برابر آشفته‌گی نوک با کمترین طول موج است که نزدیک به  $\lambda_i$  می‌باشد (شکل ۳.۷). این به رشد در حد پایداری ( $R=R_s$ ) اشاره دارد.

#### ۴.۴ نقطه عملیاتی کریستال سوزنی - شعاع نوک

منحنی رشد کلی یک کریستال سوزنی شکل که منعکس کننده مجموع اثرات نفوذ و مویینگی می باشد ، از منحنی توپر (پیوسته) در شکل ۴.۹ پیروی می کند و یک حداکثر را نزدیک  $R^0$  ارائه می دهد . تا کنون ، تصور می شد این حداکثر ،  $R_c$  ، شعاعی باشد که در آن دندریت عملاً رشد خواهد کرد . این معیار به اصطلاح اکسترمم ، اجازه تشکیل یک راه حل منحصر به فرد را برای مشکل رشد نامعین طور دیگری ، بوسیله قرار دادن مشتق اول معادله رشد برابر با صفر ، می داد .

Langer و Müller-Krumbhaar (۱۹۷۷) استدلال کردند که یک دندریت با یک نوکی که اندازه ای در حد پایداری (پایداری حاشیه ای (بحرانی ، مرزی)) دارد ، رشد می کند .<sup>۱۰</sup> بنابراین سپس توانستند فوراً شعاع نوک مورد انتظار را تعیین کنند بوسیله قرار دادن :

$$R_s = \lambda_i \quad [۴.۶]$$

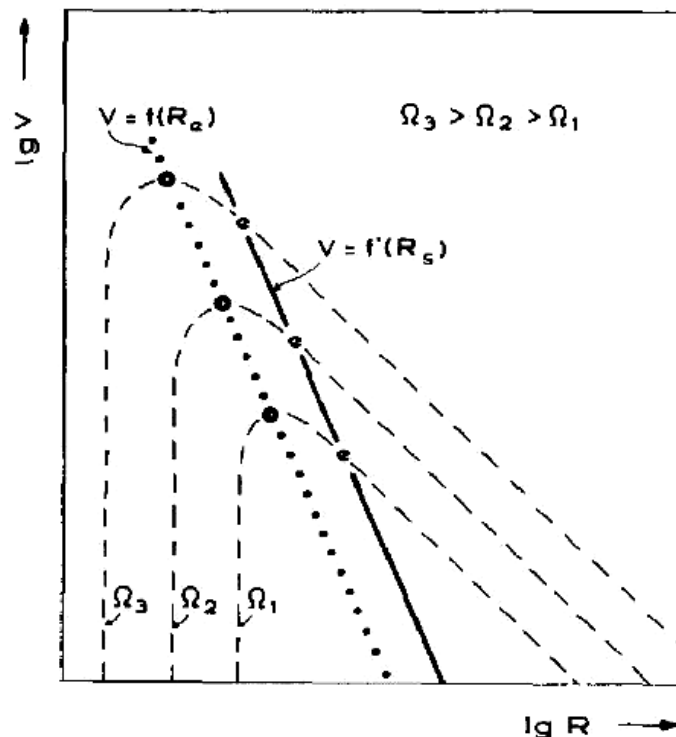
که  $\lambda_i$  کوتاه ترین طول موج آشفستگی است که باعث خواهد شد نوک دندریت دستخوش ناپایداری مورفولوژیکی شود . با یک تقریب اولیه ، طول موج آشفستگی به طور حاشیه ای (marginally) پایدار در یک فصل مشترک صفحه ای می تواند مورد استفاده قرار گیرد . این بوسیله معادله ۳.۲۲ شرح داده می شود و برای وضعیت  $G \ll mG_c$  (که برای دندریت ها درست (صادق) است) بوسیله معادله ۳.۲۵ می دهد :

<sup>۱۰</sup> پس از این ، مدل سازی تئوریک نامحدود (بسط داده شده) نشان داد که این معیار باید بوسیله وضعیت قابل حل جایگزین شود (Langer ، ۱۹۸۶ و Peclé ، ۱۹۸۸) . با این حال ، رابطه اصلی (اولیه) که در اصل توسعه یافته بود (معادله ۴.۶) مشابه باقی ماند .

$$\lambda_i = 2\pi(\delta_c s)^{1/2} \quad [4.7]$$

که این طول موج ، میانگین هندسی یک طول نفوذ ،  $\delta_c (\sim D/V)$  ، و یک طول مویینگی ،  $s (\sim \Gamma/\Delta T_0)$  ، است . در شکل ۴.۹ این مقدار ،  $R_s$  ، در  $R$  ای در حد پایداری مورفولوژیکی می باشد نیز نشان داده شده است . این می تواند دیده شود که این نقطه عملیاتی در مکانی با کمی فاصله از اکسترمم واقع شده است و منجر به پیش بینی مقادیر  $R$  بزرگ تر می شود . این پیش بینی با اندازه گیری های تجربی و نیز با مدل سازی ریاضی و تحلیلی جدیدتر سازگار است .

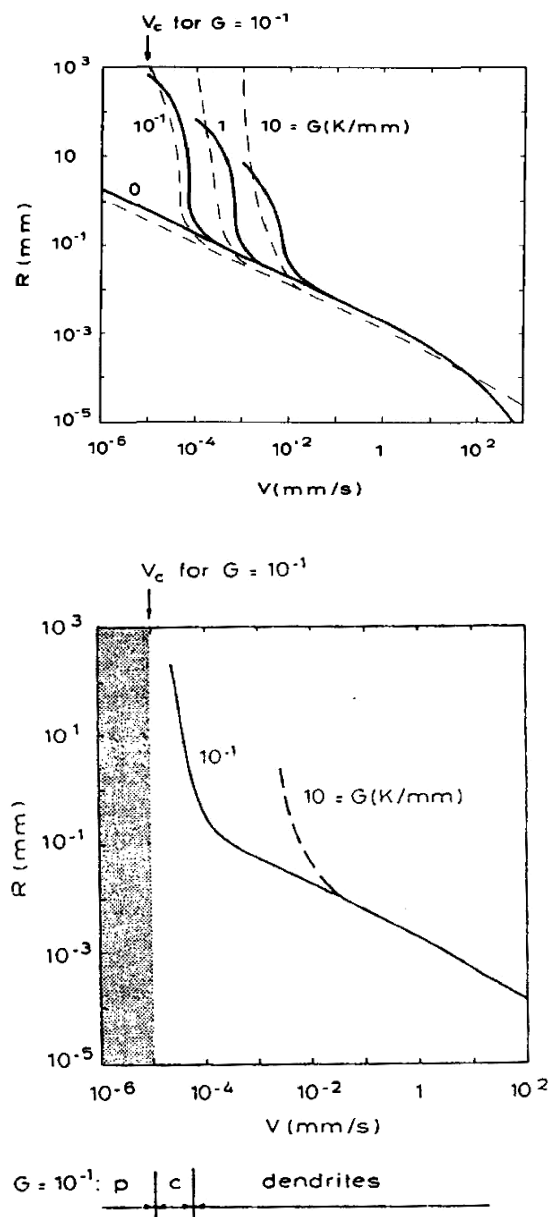
ار آنجاییکه  $R_s$  به طور قابل ملاحظه ای بزرگ تر از  $R_e$  می باشد ، اثر انحناء روی منحنی رشد می تواند صرف نظر شود . (این نقطه ،  $R_s = \lambda_i$  ، روی منحنی نفوذ کاملاً محدود شده واقع شده است ، بنابراین  $\Delta T_r$  در معادله ۴.۱ تقریباً صفر است .) پس انحناء اثرش را اساساً از طریق مقدار  $\lambda_i$  توسط طول مویینگی نشان می دهد . شکل ۴.۱۰ چگونگی بدست آوردن یک راه حل منحصر به فرد را بوسیله استفاده از معیار اکسترمم (خط نقطه چین) یا با کمک مباحث پایداری (خط توپر (پیوسته)) نشان می دهد . بوسیله استفاده از معادله ۴.۶ ،  $\Omega$  از رابطه  $V-R$  حذف می شود . نتیجه نهایی برای رشد اجباری (تحمیل شده) ( $V=f'[R_s]$ ) در شکل ۴.۱۱ برای سرعت های رشد ،  $V > V_c$  ، یعنی بالای حد تحت تبرید ترکیبی جلوی صفحه ، داده شده است .



شکل ۴.۱۰. سرعت رشد بر حسب یک تابعی از شعاع نوک برای رشد بهینه .

در این شکل ، چگونگی استفاده از معیارهای بهینه سازی گوناگون نشان داده شده است ، مقادیر  $V-R$  مشاهده شده بر حسب یک تابعی از  $\Omega$  بدست آمده اند . از این رو ، برای یک مقدار معین  $V$  ، یک مقدار معین  $R$  مشخص شده است . سرعت رشد بهینه نشده ،  $V$  ، شکل ۴.۹ در اینجا بر حسب یک تابعی از شعاع نوک ،  $R$  ، برای فوق اشباع های گوناگون ،  $\Omega_3 > \Omega_2 > \Omega_1$  (خط چین ها) نشان داده شده است . دو معیار بهینه سازی در اینجا استفاده شده است . یکی اینکه رشد نوک در اکسترمم اتفاق می افتد (خط نقطه چین) و دیگری آنکه ، این در حد پایداری روی می دهد (خط توپر (پیوسته)). منحنی بهینه شده ، از معیار پایداری (خط توپر (پیوسته)) متناظر با بخش با سرازیری کمتر خط توپر (پیوسته) در شکل ۴.۱۱ استنباط شده است . (به خاطر داشته باشید که در اینجا تناسب ها برعکس هستند) .





شکل ۴.۱۱. شعاع نوک دندریت بهینه شده بر حسب یک تابعی از سرعت رشد.

اگر این فرض شود که در انجماد جهت دار، رشد با یک شعاعی که برابر با طول موج ناپایداری حداقل،  $\lambda_i$ ، است، اتفاق بیافتد، نمودارهایی مانند بالا می تواند ایجاد شود. آنها، اندازه شعاع نوک دندریت را برای یک گرادیان دما و سرعت رشد معین نشان می دهند. اثر مشخص گرادیان دما را بر روی شعاع انحناء در سرعت های رشد پایین به خاطر داشته باشید (روند رشد تحمیل شده اجباری) یا روند سلولی (c) برای مثال برای  $G = 0.1$  K/mm بین  $V = 10^{-4}$  و  $V = 10^{-5}$  mm/s. یک گرادیان به اندازه کافی بالا یا سرعت رشد به اندازه کافی پایین ( $V_c = GD/\Delta T_0$ ) به تشکیل مجدد یک فصل مشترک صفحه ای (p) منجر خواهد شد (یعنی یک دندریت با یک شعاع انحنای نامحدود (بی نهایت)).

به منظور درک کامل تر این روابط ، محاسبه (Kurz & Fisher ، ۱۹۸۱) شعاع نوک یک دندريت در حال رشد تحت وضعیت های انجماد جهت دار<sup>۱۱</sup> و اعداد Péclet پایین در جزئیات بیشتر توسعه خواهد یافت . این یک مورد حل شدنی با یک حوزه دمای تحمیل شده است ، مانند شکل ۴.۸ . حداقل طول موج ناپایداری نوک بوسیله معادله ۳.۲۲ تخمین زده شد :

$$\lambda_i = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{\phi} \right)^{1/2}$$

با استفاده از معادله ۴.۶ و جاگذاری زیرنویس برای R داریم :

$$R = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{\phi} \right)^{1/2} \quad [۴.۸]$$

که  $\phi = mG_c - G$  است . برای ارزیابی  $\phi$  ، فرض می شود که  $G_s = G_l = G$  باشد . همه مقادیر به جز  $G_c$  در معادله ۴.۸ معلوم هستند و  $G_c$  در نوک (در حالت پایدار) می تواند از یک موازنه سیلان حاصل شود یعنی

$$G_c = -VC_l^* p / D \quad [۴.۹]$$

مجهول در اینجا غلظت نوک در مایع ،  $C_l^*$  ، می باشد که می تواند بوسیله ترکیب

تعریف فوق اشباع ،  $\Omega$  ، (معادله A۸.۱)

$$C_l^* = \frac{C_0}{1 - p\Omega}$$

---

<sup>۱۱</sup> به خاطر داشته باشید که انجماد جهت دار می تواند بوسیله استفاده از کوره نوع Bridgman (مستقل از G و V) یا بوسیله ریخته گری جهت دار (G و V جفت شده) بدست آید - تمرین ۱.۹ را ببینید .

با حل نفوذ (معادله ۴.۲) منجر شود به :

$$C_l^* = \frac{C_0}{1 - pI(P_c)} \quad [۴.۱۰]$$

که همچنین می تواند نوشته شود بصورت :

$$\frac{C_l^*}{C_0} = A(P_c) \quad [۴.۱۱]$$

که  $A(P_c) = [1 - p.I(P_c)]^{-1}$  است . از این ، گرادیان غلظت نوک می تواند بدست

آید :

$$G_c = -VpC_0A(P_c)/D \quad [۴.۱۲]$$

جاگذاری این گرادیان در معادله ۴.۸ منجر می شود به :

$$R = 2\pi \frac{\Gamma^{1/2}}{\left\{ -\frac{mVpC_0A(P_c)}{D} - G \right\}^{1/2}} \quad [۴.۱۳]$$

و با تعریف عدد Péclet به

$$V^2 A' + VB' + G = 0 \quad [۴.۱۴]$$

با

$$A' = \frac{\pi^2 \Gamma}{P_c^2 D^2}$$

و

$$B' = mC_0(1 - k)A(P_c)/D$$

این معادله درجه دوم می‌تواند به راحتی حل شود و مقدار  $R$  بر حسب یک تابعی از  $V$  بدست آید (شکل ۴.۱۱) <sup>۱۲</sup>. به خاطر داشته باشید که برای روند رشد دندریتی، گرادیان دمای تحمیل شده،  $G$ ، اثر کوچکی دارد پس می‌توان معادله ۴.۱۴ را دوباره بصورت زیر نوشت:

$$V = \frac{-B'}{A'}$$

یا

$$V = \frac{\Delta T_0 k A (P_c) P_c^2 D}{\pi^2 \Gamma} \quad [4.15]$$

با  $\Delta T_0 k = -m C_0 p$ . بطوریکه برای اعداد Péclet کوچک،  $A(P_c)$  می‌تواند بوسیله  $1 + pI(P_c)$  که در این مورد نزدیک به یک است، تقریب زده شود (برابر باشد). با یک حل تقریبی بدست می‌آید:

$$V = \frac{\Delta T_0 k P_c^2 D}{\pi^2 \Gamma}$$

یا

$$R^2 V = \frac{4\pi^2 D \Gamma}{\Delta T_0 k} \quad [4.16]$$

این نتیجه مشابه نتیجه‌ای است که در تقریب عدد Péclet کوچک نیم‌کره‌ای معادله ۴.۵ (Kurz & Fisher، ۱۹۸۱) می‌باشد. معادلات نهایی بدست آمده اخیر منجر به روابط ساده‌ای که برای بدست آوردن اندازه (بزرگی) تخمین‌ها مفید است، می‌گردند و در جدول ۴.۲ داده شده‌اند.

---

<sup>۱۲</sup> در استفاده از معادله ۴.۱۴، از یک چیز باید مطمئن شد که همیشه آنی که شعاع مشابه متناظر با  $\lambda_i$  از دو مقدار  $\lambda$  که بوسیله تئوری پایداری پیش‌بینی شده است، انتخاب شود.

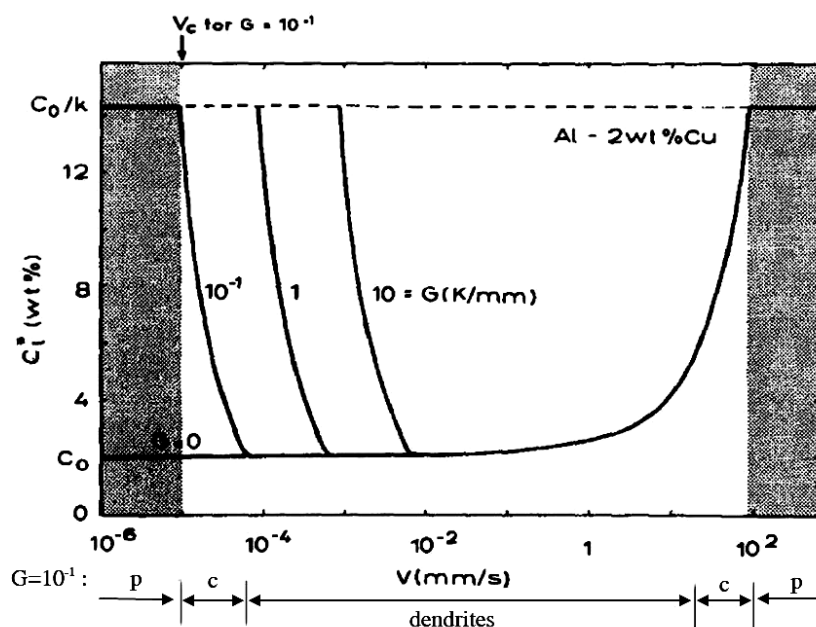
جدول ۴.۲. متغیرهای رشد دندریتی بر طبق تقریب نیم کره ای  $[ (1-k)P_c < 1 ]$  .

|  |
|--|
| $R \cong 2\pi \left( \frac{D\Gamma}{\Delta T_0 k V} \right)^{1/2}$       |
| $P_c \cong \pi \left( \frac{V\Gamma}{D\Delta T_0 k} \right)^{1/2}$       |
| $\frac{C_l^*}{C_0} \cong \frac{1}{1 - (1-k)P_c} \cong 1 + (1-k)P_c$      |
| $\Delta T = \Delta T_c = mC_0 \left( 1 - \frac{1}{1 - (1-k)P_c} \right)$ |

شکل ۴.۱۲ غلظت نوک را برای سلول‌ها و دندریت‌ها نشان می‌دهد . این جالب توجه است که به خاطر داشته باشیم که ترکیب شیمیایی در روند سلولی نزدیک جلوی صفحه در سرعت‌های رشد پایین و بالا ، بالا می‌باشد . در حالت پایدار ، مورد اخیر (دوم) که با ترکیب شیمیایی  $C_0/k$  رشد می‌کند ؛ منجر به یک جامد هموژن با ترکیب شیمیایی  $C_0$  می‌شود . دما توسط خط Liquidus وابسته به غلظت است و برای یک شیب منفی ( $k < 1$ ) ، یک رفتار برعکس نشان می‌دهد (شکل ۴.۱۳) .

شعاع نوک دندریت ، اگر سایر پارامترهای مورفولوژیکی سلول یا دندریت را تحت تأثیر قرار ندهد خیلی مهم نخواهد بود . تئوری‌ای که در اینجا معرفی شد ، در مورد سوزن‌های مجزا شده (جدا شده) مفید است . دندریت‌ها می‌توانند مانند کریستال‌های مجزا شده ، دست کم در نوک‌هایشان ارجاع داده شوند (مراعات شوند) اما قابلیت این فرض برای رشد سلولی ، از آنجاییکه سلول‌ها همیشه با نوک‌هایشان نزدیک یکدیگر رشد می‌کنند ( $R \cong \lambda$ ) و حوزه‌های نفوذشان روی هم افتاده است (هم‌پوشانی

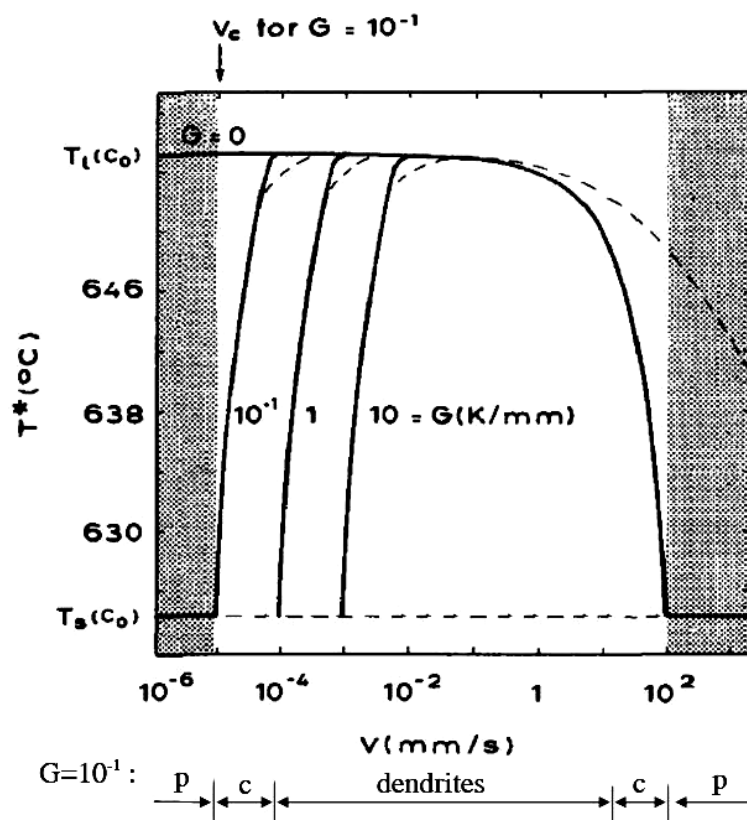
دارد)، محدود شده است. به علاوه، نوک‌هایشان از شکل دندریتهای سهمی‌گون متفاوت است.



شکل ۴.۱۲. غلظت مایع در نوک یک کریستال سوزنی در رشد جهت دار.

از شعاع انحنای پیش‌بینی شده بوسیله شکل ۴.۱۱، غلظت فصل مشترک وابسته می‌تواند مشتق شود. نوک‌های سلول ضخیم (پهن) (c) که نزدیک به حد تحت‌تبرید ترکیبی،  $V_c = GD/\Delta T_0$ ، وجود دارند، نمی‌توانند به راحتی حل‌شونده پس زده شده در اینجا را پراکنده کنند و بنابراین غلظت نوک از غلظت جلوی یک نوک دندریته‌تیز، بالاتر خواهد بود. اگر گرادیان دما صفر یا منفی باشد، چون در این مورد هیچ سلولی تشکیل نشده است، این اتفاق نخواهد افتاد. در سرعت‌های رشد خیلی بالا، غلظت فصل مشترک در مایع به علت افزایش در فوق‌اشباع لازم برای پیشبرد فرآیند، دوباره به مقادیر بالا افزایش خواهد یافت. دوباره در سرعت‌های رشد خیلی بالا،  $V \geq V_a = \Delta T_0 D / k \Gamma$ ، یک کریستال با یک فوق‌اشباع واحد (یک) رشد خواهد کرد که

ترکیب شیمیایی مشابه،  $C_0$ ، با آلیاژ دارد (ترکیب شیمیایی مایع در فصل مشترک سپس برابر با  $C_0/k$  است). تحت این وضعیت‌ها، مانند رشد در سرعت‌های پایین در یک گرادیان دمای مثبت (منطقه خاکستری)، یک فصل مشترک جامد/مایع صفحه‌ای (p) حاصل خواهد شد. به خاطر داشته باشید که ترکیب شیمیایی جامد، توسط ضریب توزیع،  $k$ ، وابسته به  $C_1^*$  است. مورد اخیر یک تابعی از  $V$  در سرعت‌های رشد به اندازه  $100 \text{ mm/s}$  یا بالاتر می‌شود (فصل ۷ را ببینید).



شکل ۴.۱۳. دمای فصل مشترک یک کریستال سوزنی در رشد جهت دار .

استفاده از دیاگرام فازی و فرض وجود تعادل موضعی در فصل مشترک جامد/مایع ، اجازه محاسبه دمای وابسته به غلظت نوک را می دهد (شکل ۴.۱۲) . در سرعت های رشد بالا و پایین ، دمای نوک به دمای Solidus می رسد . در محدوده سرعت رشد پایین ، زیر سرعت بحرانی که دمای نوک دندریت و دمای Solidus برابرند (منطقه خاکستری در سمت چپ) ، جلوی صفحه ای پایدارتر است ، چون این می تواند در یک دمای بالاتر رشد کند . (این روش دیگر تفسیر حد تحت تبرید ترکیبی است) . یک استدلال مشابهی در سرعت های رشد بالا بکار می رود .

## ۴.۵ فاصله اولیه دندریت ها بعد از رشد جهت دار

فاصله بدنه اولیه ، یک مشخصه مهم دندریت های ستونی است و یک اثر مشخص روی خواص مکانیکی دارد . از طرف دیگر در رشد هم محور در نبود یک فاصله اولیه ، یک پارامتر متناظر ، فاصله بین هسته ها یا اندازه دانه است .

برمی گردیم به فاصله اولیه در موقعیت رشد ستونی (جهت دار) ، این فرض می شود که محفظه (محیط) دندریت یا سلول که سطح مقطع میانی بدنه و شاخه ها را نشان می دهد ، می تواند تقریباً بوسیله یک بیضی شرح داده شود (شکل ۴.۱۴) . شعاع انحنای کوچک تر بیضی بدست می آید بوسیله :

$$R = \frac{b^2}{a} \quad [4.17]$$

نیم محور  $b$  متناسب با  $\lambda_1$  است که ثابت تناسب به طرح هندسی دندریت ها بستگی دارد . یک طرح هگزاگونال در شکل ۴.۱۴ فرض شده است که فرض شده است ، آخرین مایع در مرکز ثقل مثلث متساوی الاضلاع که بوسیله سه دندریت که از روی تراکم تشکیل شده است ، منجمد می شود . این فرض منجر می شود به  $b = 0.58\lambda_1$  . طول نیم محور  $a$  بوسیله اختلاف بین دمای نوک و دمای ریشه تقسیم بر گرادیان دمای میانگین (متوسط) در منطقه خمیری بدست می آید :

$$\alpha = \frac{\Delta T'}{G} = \frac{T^* - T'_s}{G}$$

که به علت ریزجدایش ، اگر یک یوتکتیک در سیستم وجود داشته باشد ،  $T'_s$  اغلب برابر با دمای یوتکتیک است (فصل ۶) . بنابراین این می تواند فرض شود که شعاع نوک و طول ناحیه مایع بین دندریتی با هم ، به علت نیازمندی های کاملاً هندسی ، فاصله اولیه را تعیین می کنند . از معادله ۴.۱۷ ، داریم  $\lambda_1 \propto \sqrt{Ra}$  ، و :

$$\lambda_1 = \left( \frac{3\Delta T'R}{G} \right)^{1/2} \quad [4.18]$$



می‌دانیم که  $\Delta T'$  شدیداً به دمای نوک ،  $T^*$  ، وابسته است ، یک تغییر تیز (تند) ،  
 Sharp) در  $T^*$  در  $V$  بالا یا پایین (شکل ۴.۱۳) ، بطوریکه در شکل ۴.۱۵ نشان داده  
 شده است ، سبب تغییر تندی در  $\lambda_1$  نیز می‌شود . سلول‌ها از یک رابطه متفاوت برای  
 $\lambda_1$  در مقایسه با رابطه دندریت‌ها پیروی می‌کنند . برای مهم‌ترین محدوده رشد  
 دندریتی در سرعت‌های رشد ملایم (محدود) ، معادله زیر می‌تواند بوسیله جاگذاری  
 معادله ۴.۱۶ در معادله ۴.۱۸ و فرض اینکه در این محدوده  $\Delta T' \cong \Delta T_0$  است ، بدست  
 آید :

$$\lambda_1 = \frac{4.3(\Delta T_0 D \Gamma)^{0.25}}{k^{0.25} V^{0.25} G^{0.25}} \quad [4.19]$$

این معادله به این اشاره دارد که یک تغییر در سرعت رشد نسبت به یک تغییر در  
 گرادیان دما ، یک اثر کوچک‌تری روی  $\lambda_1$  دارد . در نتیجه در رشد جهت‌دار ، سرعت  
 سرد شدن ،  $\dot{T}$  ، بدست می‌آید بوسیله :

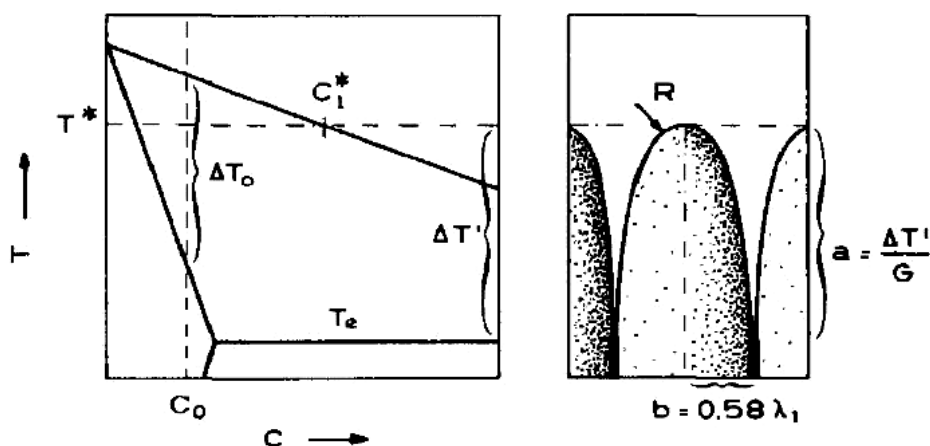
$$\dot{T} = -GV \quad [4.20]$$

این می‌تواند دیده شود که  $\lambda_1$  برای دندریت‌ها با روابط ساده‌ای مانند آن‌هایی که  
 اغلب در نشریات پیشنهاد شده است ، موافقت نمی‌کند مثل :

$$\lambda_1 = K |\dot{T}|^n$$

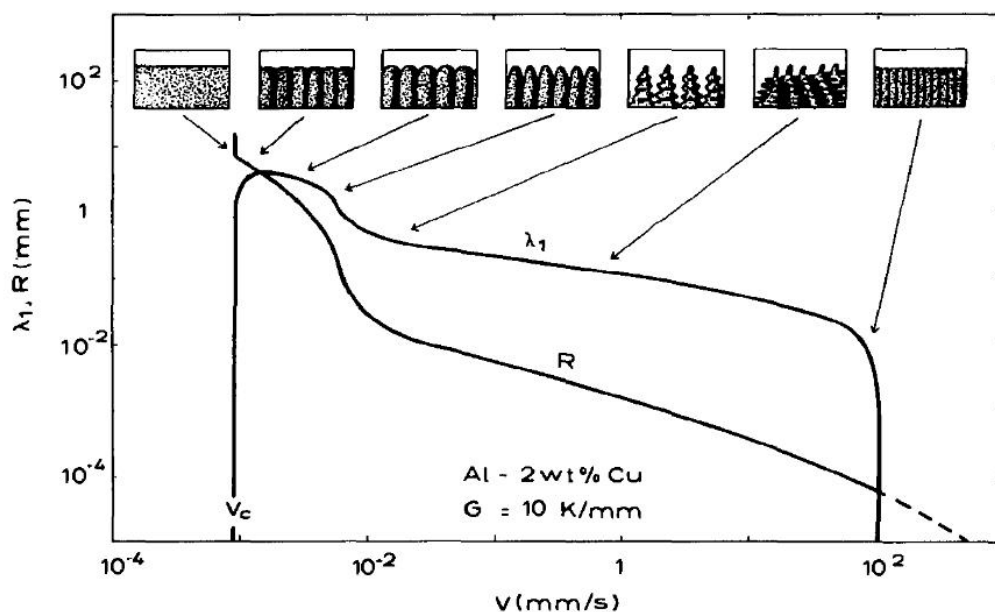
هرچند به علت مدل ساده شده استفاده شده ، معادله ۴.۱۹ فقط یک تعریف کیفی  
 از  $\lambda_1$  می‌دهد ، با این حال این اشاره دارد بر اینکه  $G$  و  $V$  یک رابطه وابسته متفاوت با  
 $\lambda_1$  ؛ یک نتیجه که بوسیله آنالیز Hunt (۱۹۷۹) یا Trivedi (۱۹۸۴) نیز ایجاد شده  
 است (پیوست ۹ را ببینید) ، دارند .

به محض اینکه فاصله اولیه ایجاد شود ، این در طی یا بعد از ، انجماد ، تغییر نخواهد کرد . این درباره بازوهای ثانویه که دستخوش یک فرآیند تکمیل قرار می گیرند ، درست نیست .



شکل ۴.۱۴. تخمین فاصله اولیه در انجماد جهت دار .

در کاربردهای عملی ، شعاع نوک دندریت ، از آنجاییکه این خیلی مشکل است که این را مستقیماً اندازه گیری کنیم ، به مهمی یک پارامتر مانند فاصله اولیه نیست . با این حال ، شعاع نوک تأثیر زیادی روی فاصله اولیه دارد . به منظور تخمین فاصله اولیه ، فرض می شود که دندریت ها بیضی شکل باشند . طول نیم محور بزرگ ،  $a$  ، بیضی برابر با  $\Delta T' / G$  است . در اینجا  $\Delta T'$  ، اختلاف بین دمای نوک و نقطه ذوب آخرین مایع بین دندریتی است . فاصله اولیه ،  $\lambda_1$  ، که متناسب با نیم محور کوچک ،  $b$  ، است ، می تواند از بررسی های (طرح های) هندسی ساده تعیین شود . فاکتور ۰.۵۸ از این فرض که طرح بدنه دندریت ، هگزاگونال فشرده (close-packed hexagonal) است ، برخاسته است (ناشی شده است) .



شکل ۴.۱۵. مورفولوژی، شعاع نوک و فاصله سلولها و دندریتهای.

بر طبق مدل دندریته، شعاع نوک از مقادیر بزرگ در حد تحت تبرید ترکیبی،  $V_c$ ، به مقادیر کوچک در سرعت‌های رشد بالا، کاهش می‌یابد (مانند شکل ۴.۱۱). بالای محدوده رشد دندریته، فاصله اولیه تقریباً بر حسب ریشه دوم (جذر)  $R$  کاهش می‌یابد (معادله ۴.۱۸). ساختارهای فصل مشترک متناظر نیز نشان داده شده‌اند و از صفحه‌ای در سرعت‌های رشد کمتر از  $V_c$  به سلولها و به دندریتهایی که ریزتر و ریزتر می‌شوند تا آنها دوباره موجب ساختارهای سلولی شوند، وقتی نزدیک به حد پایداری مطلق هستند، تغییر می‌کند. در  $V > V_a$  ساختارهای انجماد سلول ناپدید می‌شوند و دوباره یک فصل مشترک صفحه‌ای می‌دهند. (برای جزئیات بیشتری در رشد سریع، فصل ۷ را ببینید).

## ۴.۶ فاصله ثانویه بعد از رشد جهت دار یا هم محور :

همانگونه که از شکل ۴.۶ دیده می‌شود، بازوهای ثانویه خیلی نزدیک به نوکها شروع می‌شوند. آنها در ابتدا بصورت یک آشفته‌گی سینوسی سهمی‌گون ظاهر می‌شوند. مثلاً در مورد یک فصل مشترک جامد/مایع صفحه‌ای که ناپایدار می‌شود (شکل ۴.۳)، این آشفته‌گیها رشد می‌کنند، سلولی شکل می‌شوند، گاهی اوقات بوسیله همسایه‌هایشان حذف می‌شوند و در نهایت، یک تعدادی از آنها دندریتهای

ثانویه واقعی در حال رشد عمود بر بدنه اولیه (در مورد کریستال مکعبی) می‌شوند . این بازوهای ثانویه با شاخه‌های مرتبه بالاترشان ، رشد می‌کنند و یکدیگر را از بین می‌برند به شرطی که طولشان کمتر از  $\lambda_1/2$  باشد . به محض اینکه حوزه‌های نفوذ نوک‌هایشان در تماس با حوزه‌های شاخه‌های در حال رشد از دندریت‌های همسایه قرار بگیرند ، رشدشان متوقف می‌شود . یک فرآیند تکمیل باعث می‌شود که بازوهای خیلی شاخه‌دار شده ، با زمان درشت‌تر (خشن‌تر) ، کم شاخه‌تر و فاصله‌شان زیادتر (پهن‌تر) شود (شکل ۴.۶ و ۴.۱۶) .

با بازبینی دقیق عکس‌ها در شکل ۴.۱۶ این به ذهن خطور می‌کند که یک مکانیزم ممکن برای فرآیند درشت (خشن) شدن ، ذوب بازوهای ثانویه نازک‌تر و یک افزایش در قطر شاخه‌های ضخیم‌تر است . این فرآیند با تکمیل (کامل شدن) رسوبات Ostwald قابل قیاس است . (Ostwald جذب ذرات ریز پراکنده توسط ذرات بزرگ‌تر را بیان می‌کند) . فرآیند به طور شماتیک در دیاگرام بالایی شکل ۴.۱۶ نشان داده شده است . هر زمان که یک بازوی ثانویه نازک ، ذوب می‌شود ، فاصله موضعی دوبرابر می‌شود . نیروی محرکه برای فرآیند تکمیل ، اختلاف در پتانسیل شیمیایی کریستال‌ها با ایجاد اختلاف در انرژی‌های فصل‌مشتک به علت ایجاد اختلاف در انحناها می‌باشد . مثلاً در تکمیل رسوب‌گذاری‌ها ، فاصله شاخه‌ها ،  $\lambda_2$  ، متناسب با ریشه سوم زمان است (معادله ۹.۵۵) . با پیروی از Kattamis و Flemings (۱۹۶۵) و Feurer & Wunderlin (۱۹۷۷) می‌توان نوشت :

$$\lambda_2 = 5.5(Mt_f)^{1/3} \quad [4.21]$$

با

$$M = \frac{\Gamma D \ln\left(\frac{C_l^m}{C_0}\right)}{m(1-k)(C_0 - C_l^m)} \quad [4.22]$$

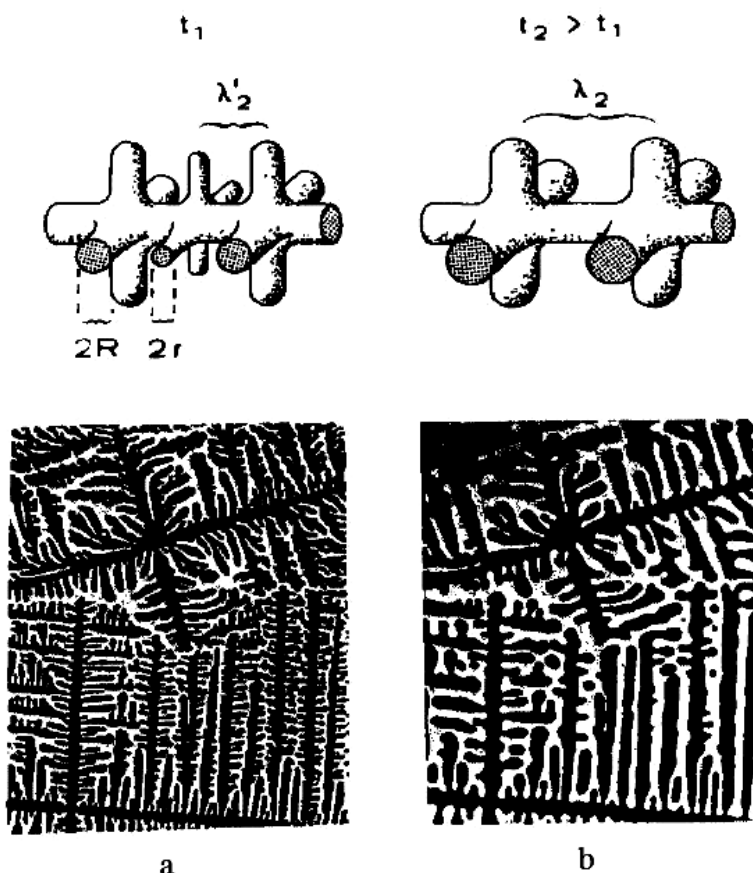
که  $C_l^m$  اغلب برابر با  $C_e$  است .

مقدار  $M$  می تواند به راحتی بوسیله مرتبه بزرگی ، تغییر کند . با این حال چون اثر این بر روی  $\lambda_2$  فقط متناسب با ریشه سوم است ، اختلاف ها ، زمانیکه با پراکندگی اجتناب ناپذیر که در اندازه گیری های تجربی (عملی) انتظار می رود ، مقایسه می شود ، نسبتاً کوچک خواهند بود . چنین نتایجی در شکل ۴.۱۷ برای فاصله ثانویه یک آلیاژ  $Al-4.5\ wt\%Cu$  موجود است .

اندازه گیری های فاصله ثانویه که در ساختارهای منجمد شده جهت دار یا هم محور مشاهده شدند ، نشانه ای از وضعیت های انجماد موضعی می دهد و زمانیکه منحنی های سرد شدن غیر قابل استفاده هستند (در دسترس نیستند) ، می تواند مفید باشد . در مورد انجماد جهت دار ، زمان انجماد موضعی بدست می آید بوسیله :

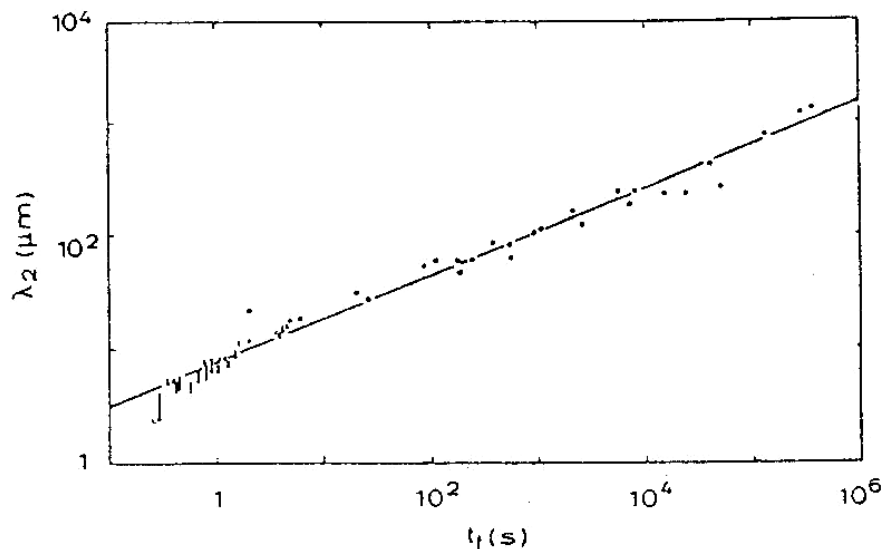
$$t_f = \frac{\Delta T'}{|\dot{T}|} = \frac{\Delta T'}{|GV|} \quad [4.23]$$

زمانیکه هیچ واکنش یوتکتیکی در سیستم ، وجود ندارد ، تعیین  $\Delta T'$  ممکن است مشکل باشد . در فصل ۶ نشان داده می شود که یک مقدار تقریبی می تواند در این موقعیت بدست آید .



شکل ۴.۱۶. تشکیل فاصله بازوی دندریت ثانویه در انجماد هم محور .

در برابر فاصله اولیه ، فاصله بازوی دندریت ثانویه ، بطوریکه در فلز منجمد شده اندازه گیری شد ، تا حد زیادی بوسیله فرآیندهای آنیل که در طی رشد دندریت ها اتفاق می افتد ، تعیین می شود (شکل ۴.۶) . به علت یک پدیده تکمیل ، طرح های کوچک تر (انحنای بالاتر) ناپدید می شوند و رشد طرح های بزرگ تر قبلی را تغذیه می کنند . اشکال بالایی ، مدل فرض شده در محاسبه اثر این تغییرات را نشان می دهند ، درحالیکه عکس های پایینی دندریت های cyclohexane (a) را درست بعد از انجماد و (b) ۲۰ دقیقه بعد از انجماد را نشان می دهند . در این عکس ها ، مناطق سیاه متناظر با فاز جامد و مناطق سفید متناظر با فاز مایع است . به خاطر داشته باشید که فاصله اولیه در یک ساختار هم محور به خوبی قابل تعریف نیست و معمولاً متناظر با قطر دانه متوسط است . [عکس ها : D.R.Uhlmann ، J.D.Hunt ، K.A.Jackson ، T.P.Seward ، تراکنش جامعه متالورژیکی AIME ۲۳۶ (۱۹۶۶) ۱۴۹] .



شکل ۴.۱۷. فاصله ثانویه بر حسب یک تابعی از زمان انجماد .

منحنی با بیشترین تطبیق با نکات عملی برای آلیاژ Al-۴.۵wt%Cu بالای یک محدوده وسیع از وضعیت‌های انجماد ، نشان می‌دهد که فاصله ثانویه تقریباً بر حسب ریشه سوم زمان انجماد موضعی تغییر می‌کند . مورد اخیر (زمان انجماد موضعی) ، به عنوان زمانی که در طی آن هر بازو در تماس با مایع است ، تعریف می‌شود (شکل ۴.۱) و بنابراین ، یک تابعی از سرعت رشد ، گرادیان دما و ترکیب شیمیایی آلیاژ است . فاصله ثانویه مهم است زیرا همراه با  $\lambda_1$  ، این ، فاصله رسوبات یا تخلخل‌ها را تعیین می‌کند و بنابراین یک اثر قابل توجه بر روی خواص مکانیکی مثلاً آلیاژهای منجمد شده دارد (شکل ۱.۲) . [M.C.Flemings ، H.D.Brody ، T.F.Bower] . تراکنش جامعه متالورژیکی AIME ۲۳۶ (۱۹۶۶) ۶۲۴ .

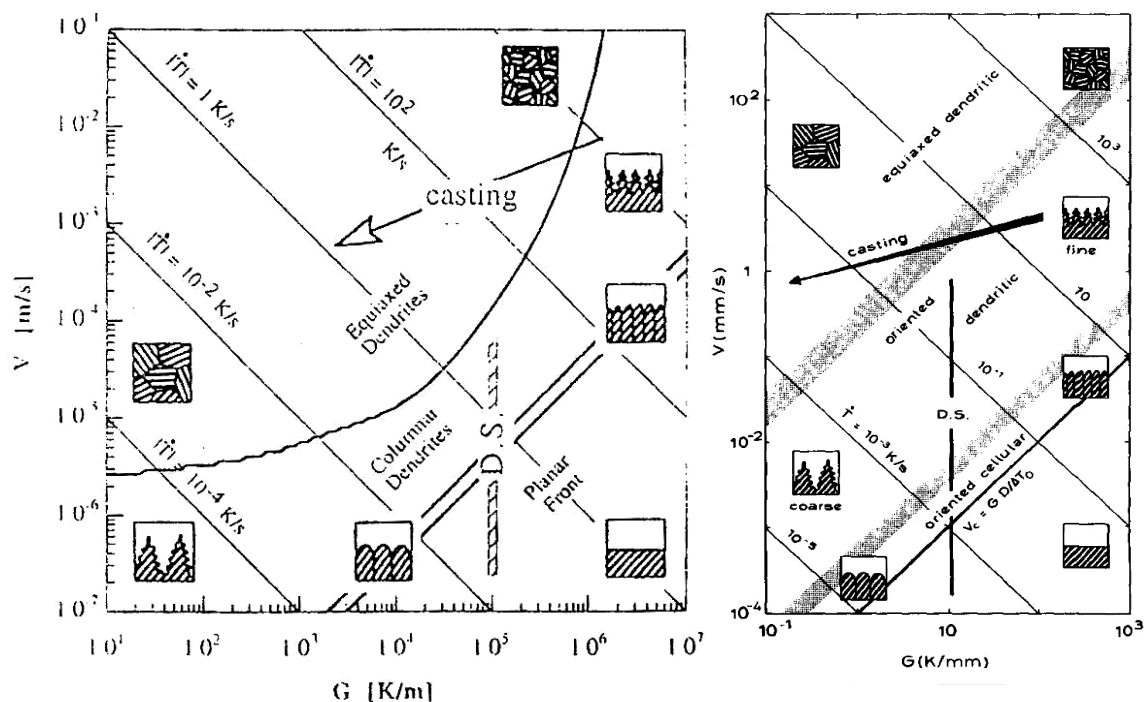
شکل ۴.۱۸ نکات اصلی مطرح شده در این فصل را خلاصه می‌کند . بنابراین برای یک آلیاژ ،  $G$  و  $V$  متغیرهای اصلی هستند که شکل و مقیاس ریزساختارهای پدیدار شده بعد از انجماد یک آلیاژ معین را تعیین می‌کنند . مقادیر مشخص  $G/V$  (خط‌ها و باندهایی که از پایین سمت چپ تا بالا سمت راست کشیده شده‌اند) یک پایداری ریزساختار (صفحه‌ای ، سلولی ، ستونی و هم‌محور دندریتی) را نشان می‌دهد . از طرف دیگر ، مقادیر گوناگون  $G.V (=|\dot{T}|)$  (خط‌هایی که از بالا سمت چپ تا پایین سمت

راست کشیده شده‌اند) به یک مقیاس ثابت برای این ساختارها (برای مثال  $\lambda_2$ ) اشاره دارند. بنابراین دندریته‌های ریز یا درشت، زمانیکه  $G$  و  $V$  می‌توانند به طور مستقل (آزادانه) تغییر کنند، می‌توانند تولید شوند (نقشه تکمیلی در شکل ۴.۱۸ را ببینید). یکی از این موارد مقدار روش انجماد جهت‌دار ( $DS$ ) است. این است که ساختارها می‌توانند تا حدی برای داشتن خواص بهینه، مثلاً در مورد یک پره توربین، مناسب باشند (شکل ۴.۵). در ریخته‌گری عادی،  $G$  و  $V$  تمایل دارند که توسط سیلان حرارت و خواص حرارتی فلز به هم وابسته باشند. بنابراین، فقط وضعیت‌هایی که نزدیک به پیکان در شکل ۴.۱۸ هستند، می‌توانند مورد بهره‌برداری قرار گیرند (استفاده شوند). زمانیکه سرعت رشد، زیر حد تحت‌تبرید ترکیبی،  $V_c$ ، است (معادله ۳.۱۵)، انجماد جلوی صفحه بدست می‌آید و هیچ ریزساختار انجمادی‌ای توسعه نخواهد یافت. به خاطر داشته باشید، با این حال، آن انجماد با یک فصل مشترک صفحه‌ای به تنهایی تضمین نمی‌کند که یک تک‌کریستال بدست خواهد آمد. برای دست یافتن به این، حذف همه دانه‌ها به جز یکی لازم است.

در اجسام ریختگی در اینجا، فاکتورهای مهم دیگری در مذاب روی می‌دهد که در اینجا بررسی نخواهد شد. این، سیلان انتقال گرما (همرفت) است که می‌تواند بطور مشخصی انتقال از رشد دندریتی ستونی به هم‌محور را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بطور کلی حضور همرفت (انتقال گرمای) قوی طول ناحیه دندریتی ستونی را کاهش خواهد داد و تشکیل دانه هم‌محور را زیاد خواهد کرد. این اساساً به علت ذوب شدن (melting-off) اجزای دندریته‌ها و مقادیر کاهش یافته  $G$  است و یک اثر مفید بر



روی کیفیت داخلی اجسام ریختگی دارد . در ریخته‌گری مداوم فولاد ، بخصوص ، هم‌زدن الکترومغناطیسی ، یک وسیله مهم تکنولوژیکی کنترل ساختارهای انجمادی شده است .



شکل ۴.۱۸. خلاصه شماتیک مورفولوژی های انجماد تک فاز .

این دیاگرام ، ریزساختارهای گوناگونی را که می تواند با استفاده از یک آلیاژ بارز با  $\Delta T_0 = 38K$  ، زمانیکه گرادیان دمای تحمیل شده ،  $G$  ، یا سرعت رشد ،  $V$  ، تغییر می کند ، بدست آید ، خلاصه می کند . به شرط آنکه یک سیلان حرارت تک جهت (یک سو) تحمیل شده باشد ، حاصل  $G.V$  معادل سرعت سرد شدن ،  $\dot{T}$  ، است که مقیاس ریزساختارهای تشکیل شده را کنترل می کند . با حرکت از پایین سمت چپ به بالا سمت راست در طول محورها در  $45^\circ$  منجر به یک اصلاح اندازه ساختار برای یک مورفولوژی معین می شویم . نسبت  $G/V$  تا حد زیادی مورفولوژی رشد را تعیین می کند . با عبور از پایین سمت راست به بالا سمت چپ منجر به تغییراتی در مورفولوژی (از رشد صفحه ای به سلولی ، به دندریتی) می شویم . تحمیل شده اضافی روی دیاگرام ، وضعیت های بارز برای دو فرآیند انجماد ، ریخته گری و انجماد جهت دار (D.S) ، است .

وضعیت هایی که برای تولید پره توربین تک کریستال (شکل ۴.۵) نیاز است ، آن هایی هستند که در انتهای بالایی خط عمود بر مشخصه D.S قرار دارند . فرآیندهایی که تک کریستال های کامل (هموژن) تحت وضعیت های رشد جلوی صفحه تولید می کنند ، مانند آن هایی که برای وسایل نیمه هادی نیاز است (سیلیکون) ، در پایین خط عمود مشابه پدیدار می شوند . در یک ریخته گری سنتی ، وضعیت های رشد در فصل مشترک جامد/مایع که با زمان تغییر می کند ، تقریباً به روشی که از پیکان مورب از راست به چپ پیروی می کند ، اشاره دارد . منحنی ، انتقال از ستونی به هم محور برای این آلیاژ با  $k=0.64$  و یک دانسیته جوانه زنی و تحت تبرید جوانه زنی به ترتیب  $N_0=4.1 \times 10^{13} m^{-3}$  و  $\Delta T_n=1.5 K$  را نشان می دهد ، Gäumann و همکاران . (۱۹۹۷) .