

(جایی که K_v از K انحراف پیدا می‌کند) ترکیب جامد به سرعت افزایش یافته و در $V = V_a$ به c_c نزدیک می‌شود.

۹-۴-۲. رشد هم‌محور در مذاب به تحت انجماد رفته $(G_l < 0)$

در این بحث، فرض می‌شود که نوک دندریت ایزوترمال بوده و در مذاب به تحت انجماد رفته تشکیل می‌شود. بنابراین شیب دمایی در جامد (G_s) برابر صفر بوده و ترم $G_s \xi_s$ در G^* برابر صفر می‌شود. بنابراین برای شعاع نوک دندریت با فرض قابلیت هدایت برابر در مذاب و جامد معادله (۹-۴۸) به دست می‌آید:

$$r = \left\{ \left(\frac{1}{\sigma^*} \right) \left[\frac{\Gamma}{(mG_c \xi_c - 0.5 G_l \xi_l)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (9-48)$$

در اینجا $K = 0.5$ است (K فلزات).

اکنون معادله انتقال کامل (معادله (۹-۲۹)) را حل می‌کنیم. چون در مذاب، آلیاژ به تحت انجماد رفته است نوک دندریت، منبع گرما و ماده حل شده است. توسط تعیین شیب با کمک معادلات موازنه جریان Γ نتیجه می‌شود.

$$G_c = - \frac{\gamma P_c C_l P}{r} \quad (9-49)$$

$$G_c = - \gamma P_c P C_l A(p_c)/r \quad (9-50)$$

$$G_l = - \frac{\gamma P_l \Delta h_f}{Cr} \quad (9-51)$$

که در این معادلات $P_l = \frac{Vr}{\gamma a}$ و $P_c = \frac{Vr}{\gamma D}$ ، $p = 1 - k$ است در نتیجه:

$$r = \frac{(\Gamma/\sigma^*)}{(\gamma P_c \theta_c \xi_c + P_l \theta_l \xi_l)} \quad (9-52)$$

که در آن $\theta_l = \frac{\Delta h_f}{c}$ تحت انجماد گرمایی واحد و $\theta_c = \Delta T \cdot KA(P_c)$ تحت انجماد حل‌شونده واحد است و

$$\xi_l = \xi_i = 1 - \frac{1}{[1 + (\gamma \pi / P_l)^2]^{1/2}}$$

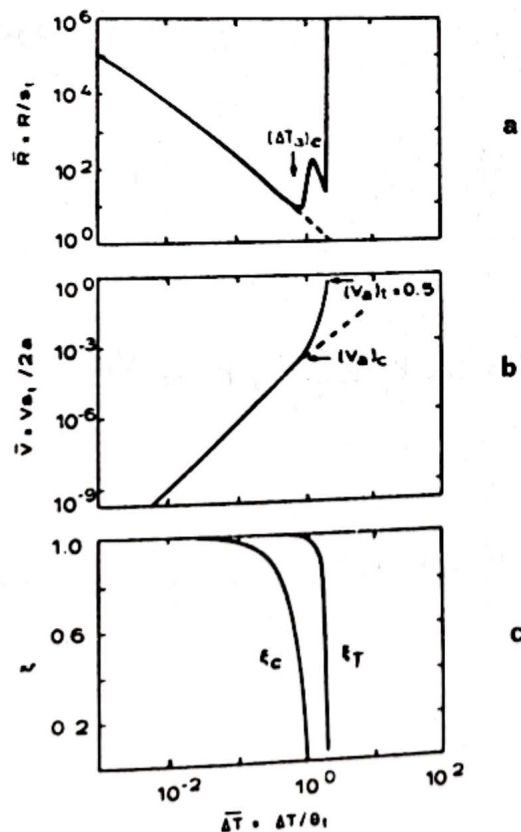
که در آن $P_l = \frac{V_l}{a_l}$ است و

$$\xi_c = 1 - \frac{2K}{\{[1 + (2\pi/P_c)^2]^{1/2} - 1 + 2K\}}$$

در پایان، تحت انجماد، شعاع نوک و سرعت رشد مشخص می‌شود.

نتیجه کاربرد این مدل در شکل ۹-۱۰ برای یک ماده خالص و یک آلیاژ نشان داده شده است. به علت حضور میدان گرمایی در اطراف نوک دندریت، در مقایسه با حالت $G > 0$ رفتار بسیار پیچیده‌ای در آلیاژ به تحت انجماد رفته وجود دارد.

اگر وابستگی سرعت رشد به ضریب توزیع غیرتعادلی (معادله ۹-۴) در نظر گرفته شود و برای ساده شدن، D ثابت فرض شده و از ΔT_K صرف‌نظر شود، همان‌گونه که در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است، سرعت رشد برحسب تحت انجماد به شدت تغییر می‌کند. در بالای یک تحت انجماد بحرانی، ضریب توزیع به واحد نزدیک می‌شود و دندریت، گرمایی خالص می‌شود (شکل ۹-۱۱). در شکل ۹-۱۱ منحنی $V(\Delta T)$ به منحنی $C_0 = 0$ متصل می‌شود. همچنین این انتقال ناگهانی و تند



شکل ۹-۱۰

رشد دندریتی در مذاب به تحت انجماد رفته.

در شکل ۹-۱۲ نیز دیده می شود.

این شرایط، که تولید تعداد زیادی دانه هم محور در ریختگی تحت شرایط طبیعی می کند، لازم نیست در طی انجماد سریع انجام شود. برای مثال در ذرات به میزان بسیار زیاد به تحت انجماد رفته، یک ذره اغلب درست یک دانه است.

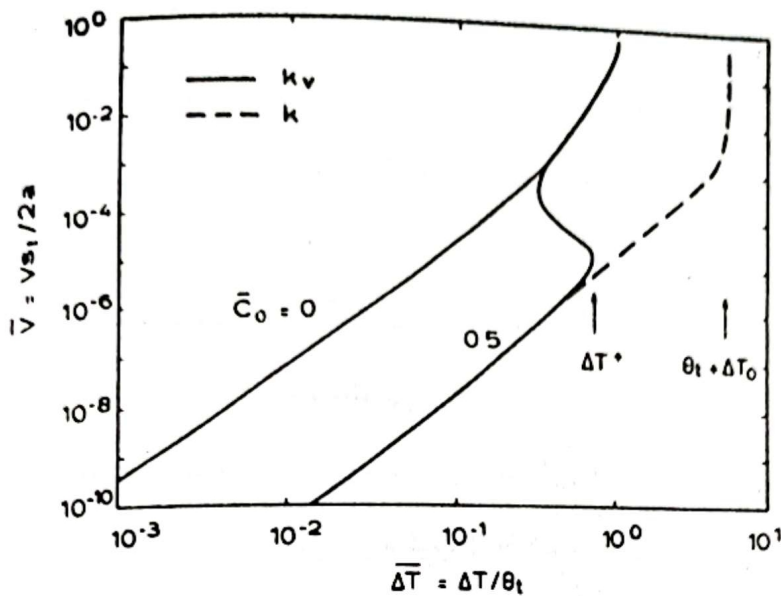
به هر حال، رشد توسط تحت انجماد کنترل می شود و میدان نفوذ گرمایی در نوک دندریت رفتار رشد را شکل می دهد (در مقایسه با رشد ستونی).

در شکل ۹-۱۲، شعاع نوک و سرعت رشد برای یک آلیاژ که به تحت انجمادهای مختلف برده شده، نشان داده شده است ($K = \text{ثابت}$). برای ترکیب انتخاب شده از این آلیاژ و در تحت انجماد کم، دندریت توسط نفوذ اتم حل شونده کنترل می شود و هنگامی که این دندریتها به تحت انجمادی رسیدند که در ارتباط با حد پایداری مطلق برای نفوذ ماده حل شده است، انتقال از دندریتهای تقریباً حل شدنی به دندریتهای خالص گرمایی مشاهده می شود. چون ضریب نفوذ گرمایی فلزات بیشتر از D است، شعاع نوک به سرعت افزایش می یابد. فراتر از این تحت انجماد ($\Delta T_{\max} = \theta_i + \Delta T_i$) پیشگویی می شود که جبهه مسطح انجماد رخ دهد.

توجه کنید که در غیاب ریزجدایشی^۱، پیشگویی می شود که بالای ΔT_a (منطبق بر $(V_a)_c$) چنین اتفاقی رخ می دهد.

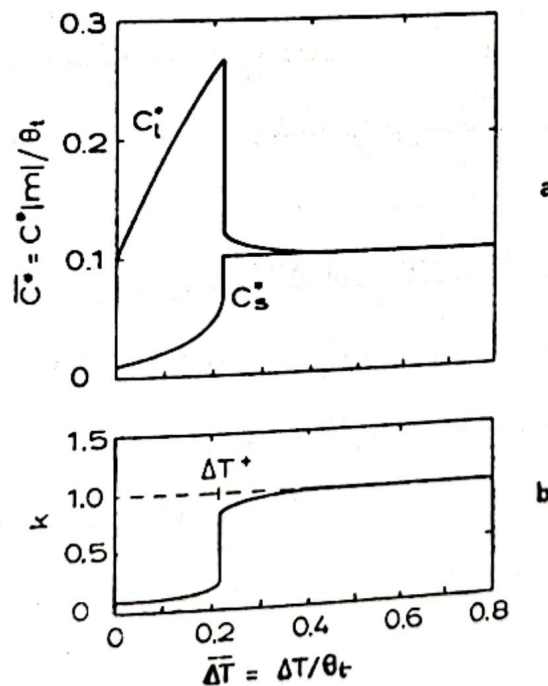
در ΔT کم، تغییرات شیب سرعت رشد با ΔT رابطه $V = \Delta T^n$ را نشان می دهد که در این رابطه n بین ۳-۵/۲ بوده و وابسته به ترکیب مورد بررسی است. این افزایش در نزدیک $(V_a)_i$ سریعتر می شود. تغییر در پارامترهای پایداری ξ_s و ξ_l در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است. در این شکل \bar{V} و $\Delta \bar{T}$ مقادیر بدون دیمانسیون هستند.

سرعت زیاد رشد که توسط مذاب به تحت انجماد زیاد رفته، به دست می آید، K_v را می تواند به سمت واحد میل دهد. اگر این تأثیر در نظر گرفته شود، ارتباط $V(\Delta T)$ به شدت تغییر می کند. بالای یک تحت انجماد خاص، جایی که K_v به سمت واحد میل می کند، دندریتهای آلیاژی حل شدنی، دندریتهای کاملاً حرارتی می شوند یعنی مثل اینکه، رفتار ترکیبشان (C_i)، برابر صفر می شود.



شکل ۹-۱۱

تأثیر به دام افتادن ماده حل شده بر روی رشد دندریت به تحت انجماد رفته.



شکل ۹-۱۲

ترکیب نوک دندریت تابعی از مذاب به تحت انجماد رفته.

(a) تغییر در ترکیب فصل مشترک به عنوان تابعی از تحت انجماد کل (b) در تحت انجماد بحرانی، چون V به تندی زیاد شده، K_v به طور ناگهانی تغییر می‌کند و در بالاتر از این تحت انجماد جامد همگن تشکیل می‌شود.

- 1- K. F. Kelton, A.L.Greer, J. Non-Crystalline Solids 79 (1986) 295.
- 2- J. C. Baker, J.W.Cahn, in Solidification, ASM, Metals Park, OH, 1971, p. 23.
- 3- M.J.Boettinger, S.R.Corriell, R.F.Sekerka, Mater. Science Engineering 65 (1984).
- 4- W.J.Boettinger, S.R.Corriell, R.F.Sekerka, Mater. Science Engineering 65 (1984) 27.
- 5- J.H.Perepezko, W.J.Boettinger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 19 (1983) 223.
- 6- W.J.Boettinger, S.R.Corriell, in Science and Technology of the Undercooled Melt, (P.R.Sahm, H.Jones, C.M.Adam, Eds.) Martinus Nijhoff Publication, Dordrecht, 1986, p. 81.
- 7- R.Trivedi and W. Kurz, Acta Metallurgica 34 (1986) 1663.
- 8- W.Kurz, B.Giovanola and R.Trivedi, Acta Metallurgica 34 (1986) 823.
- 9- W.Kurz, B. Giovanola and R.Trivedi, Journal of Crystal Growth 91 (1988) 123.
- 10- J.Lipton, W.Kurz and R.Trivedi, Acta Metallurgica 35 (1987) 957.
- 11- T.Trivedi, J.Lipton and W.Kurz, Acta Metallurgica 35 (1987) 965.
- 12- R.Trivedi, P.Magnin and W.Kurz, Acta Metallurgica 35 (1987) 971.
- 13- W.J. Boettinger in Rapidly Solidified Amorphous & Crystalline Alloys (B.H.Kear, B.C.Giessen, Eds.) Elsevier North Holland, New York, 1982.
- 14- B.Giovanola, W.Kurz, in State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes, E-MRS Conference Proceedings, Les E'ditions de Physique, 1986.
- 15- B.Giovanola, W.Kurz, Metallurgical Transactions 20A (1989) in press.
- 16- J.C.Baker, J.W.Cahn, in Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p.23.
- 17- W.J.Boettinger, S.R.Coriell, in Science and Technology of the Undercooled Melt (P.R.Sahm, H.Jones, C.M.Adam, Eds.), Martinus Nijhoff Publications, Dordrecht, 1986, p.81.
- 18- D.Turnbull, Journal of Physical Chemistry 66 (1962) 9609.
- 19- M.J.Aziz, Journal of Applied Physics 53 (1982) 1158.
- 20- W.W.Mullins, R.F.Sekerka, Journal of Applied Physics 35 (1964) 444.
- 21- R.Trivedi, W.Kurz, Acta Metallurgica 34 (1986) 1663.

فصل دهم

بررسی رفتار ذرات نامحلول در فصل مشترک مذاب - جامد

مباحث انجماد ساختارهای چند فازي، با انجماد آلیاژهایی مانند ترکیبات یوتکتیک، منوتکتیک و... روبرو است. در این میان ساختارهای دو فازي ناشی از حضور ذرات خارجی موجود در مذاب نیز مطرح می‌باشند. با در نظر گرفتن انجماد در ساختارهای دو فازي اخیر، برای هر نوع خاصی از ذرات یک سرعت بحرانی پیشرفت جبهه انجماد مشاهده می‌شود؛ که در سرعت‌های کمتر از آن ذرات توسط جبهه انجماد به داخل مذاب پس زده شده و در سرعت‌های بیشتر از آن، درون جامد به دام می‌افتند. به عنوان مثال برای ذراتی با اندازه کمتر از ۱۵ میکرون، سرعت بحرانی بسته به نوع ماده بین ۰/۲ تا ۲۰ میکرون بر ثانیه است.

از مباحث گسترده و در عین حال ظریف ساختارهای دو فازي، بحث رفتار ذرات (ذرات نامحلول) در فصل مشترک جامد - مذاب است. به طور کلی رفتار ذرات نامحلول در فصل مشترک جامد - مذاب و مسائل پیرامون آن اولین بار در سال ۱۹۶۴ میلادی (۱۳۴۳ شمسی) مورد نقد و بررسی قرار گرفته و در نشریه‌های علمی به چاپ رسیده است. در سال‌های اخیر اهمیت این موضوع و بررسی آن در سیستم‌های مهم، بیشتر مطرح شده است. برای مثال تخلخل‌های حاصل از آزاد شدن حباب‌های گازی در حین انجماد و یا ایجاد آنها در فصل مشترک قالب - فلز در فرآیند ریخته‌گری را

می توان نام برد و یا اگر میزان ناخالصیهای مذاب نسبتاً زیاد باشند، مانند فسفیدها در چدن یا فولاد، در نواحی بین دانه ای قرار نمی گیرند.

به طور کلی، ساختار در آلیاژهای منوتکتیک باید، بر اساس رفتار ذره (مثلاً به صورت مذاب) در فصل مشترک بررسی و توضیح داده شود. گرافیتهای کروی در چدن سرانجام وارد فولاد می شوند، به خصوص در مواد مرکب؛ مانند آلیاژهای آهن - کاربید و انادیم و به ویژه در کامپوزیت های با زمینه فلزی که مثالهایی درباره تأثیر متقابل ذرات جامد با فصل مشترک جامد - مذاب در حین انجماد می باشند. هنگامی که جبهه انجماد در حال پیشرفت، با یک ذره نامحلول درگیر می شود، ذره را پس زده و یا آن را در برمی گیرد. اگر جبهه انجماد به صورت سلولی، دندردیتی یا دانه های هم محور بوده و یا جبهه ها بیشتر بتوانند روی ذره به هم برسند؛ در این حالت، اگر ذره در یکی از جبهه ها محبوس نشده باشد، ممکن است بین دو یا چند جبهه انجماد فشرده شود و سرانجام در آخرین نقطه انجماد (به صورت انجماد موضعی) به دام افتد.

اغلب رفتار ذره در فصل مشترک جامد - مذاب در فرآیندهای انجماد جهت دار، به سهولت قابل بررسی است. هنگامی که جبهه انجماد مسطح، پایدار باشد هر کدام از ذرات فقط می توانند تحت فشار قرار گرفته یا محبوس شوند. در انجماد چند جهته (ریخته گری)، ذرات می توانند تحت فشار قرار گیرند، در برگرفته شوند و یا به دام افتند. در ادامه، تئوری تحولات و نتایج تجربی برای هر دو انجماد منظم و چند جهته بررسی می شود. همچنین تجدید نظر و دوره مطالب صورت خواهد گرفت.

۱۰-۱. رفتار ذره در انجماد جهت دار (انجماد رهبری شده)

از مزایای استفاده از انجماد جهت دار، تهیه مرفولوژی فصل مشترک (از قبیل مسطح، سلولی و یا شاخه ای) و زمان کافی برای مطالعه رفتار ذره در آن خواهد بود. زیرا طبیعت پیشرفت فصل مشترک جامد - مذاب، نقش مؤثری در رفتار ذره دارد.

دو راه برای مطالعه تئوریک رفتار ذره در فصل مشترک جامد - مذاب؛ ترمودینامیک و کینتیک موضوع می باشد که در ادامه بررسی می شود.

۱۰-۲. ترمودینامیک موضوع

محققین برای بررسی این موضوع حالت تک ذره‌ای را که در فصل مشترک جامد - مذاب در برگرفته شده است را همراه با این فرض که جبهه انجماد مسطح باقی بماند در نظر گرفته‌اند (در محاسبات از نیروهای هیدرولیکی چشم‌پوشی شده است).

در رابطه با شکل ۱۰-۱ بر اثر حرکت ذره از موقعیت ۲ به موقعیت ۳، درصد انرژی آزاد واحد سطح تغییر می‌کند:

$$\Delta F_{23} = \frac{1}{4} (\sigma_{ps} - \sigma_{pl}) - \frac{1}{4} \sigma_{sl} \quad (1-10)$$

به طور مشابه، حرکت از موقعیت ۳ به موقعیت ۴ نیز درصد انرژی آزاد واحد سطح را تغییر می‌دهد:

$$\Delta F_{34} = \frac{1}{4} (\sigma_{ps} - \sigma_{pl}) - \frac{1}{4} \sigma_{sl} \quad (2-10)$$

در این روابط، σ انرژی فصل مشترک بین ذره (p)، مذاب (l) و جامد (s) است. که در ترکیبات مختلف، متفاوت است. کل تغییرات انرژی آزاد، در اثر در برگرفته شدن ذره از رابطه زیر به دست می‌آید:

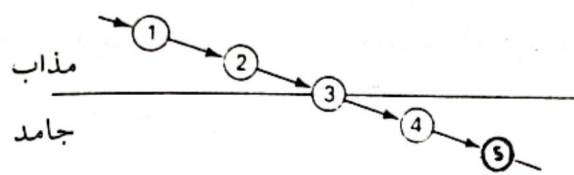
$$\Delta F_{net} = \Delta F_{23} + \Delta F_{34} = \sigma_{ps} - \sigma_{pl} \quad (3-10)$$

اگر $\Delta F_{net} < 0$ شود، یعنی ذره در برگرفته شده است (آنچه که انتظار می‌رود) و اگر $\Delta F_{net} > 0$ شود، یعنی ذره تحت فشار می‌باشد.

۱۰-۳. سینتیک موضوع

این بررسی بر پایه اصل ساده‌ای استوار است و آن وجود لایه‌ای مذاب بین ذره و جامد است که از در برگرفته شدن ذره توسط جامد جلوگیری می‌کند. به بیان دیگر، برای یک ذره تحت فشار، لایه مذاب بین ذره و جامد لازم است تا انتقال جرم صورت گیرد.

از مسائل مهم، سرعت بحرانی فصل مشترک (R_{cr}) است، که مشخص‌کننده آن است که چه نرانی تحت فشار (و پس زده می‌شوند) و یا در برگرفته می‌شوند. برای یک ذره تحت فشار، اغلب یک نیروی رانش بین جامد و ذره وجود دارد. طبیعت این نیروی رانش شناخته شده نیست، ولی چندین احتمال توسط محققین مختلف در این رابطه ارائه گردیده است.



شکل ۱۰-۱

تصویر شماتیک محاسبات ترمودینامیکی به دام افتادن ذره.

۱۰-۴. اظهار نظرها درباره نیروی رانش

در اثر تغییر در انرژی آزاد ($\Delta\sigma$) فصل مشترک، پس از نزدیک شدن ذرات به جبهه خواهیم داشت:

$$\Delta\sigma = \sigma_{ps} - (\sigma_{pl} + \sigma_{ls})$$

این تغییرات به همراه فاصله ذره - جامد (d)، معادله (۱۰-۵) را نتیجه می دهد.

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{d}{d_0}\right)^n$$

در این معادله d ، مینیمم فاصله بین ذره و جامد و n توانی برابر ۴ یا ۵ است. هنگامی که $d = d_0$ باشد $\Delta\sigma = \Delta\sigma_0$ خواهد بود.

همچنین ممکن است نیروهای کولن، عامل به وجود آمدن نیروی رانش (F_r) باشند.

$$F_r = \frac{e_s e_p}{d^Y}$$

در این معادله e_p و e_s ، به ترتیب بار الکتریکی اتم مربوط به جامد و ذره است.

در حقیقت ذرات به صورت الکتریکی تحریک می شوند. به عقیده محققین تحریک ذرات بر روی نیروی رانش در میدان آنها بی اثر است بنابراین ارتباطی بین میانگین تحریک ذرات در یک سیستم و سرعت بحرانی فصل مشترک وجود ندارد.

$$F_r = \frac{\pi B_r \Gamma}{d^Y}$$

در این معادله، B_r ثابت ($\sim 10^{-7}$ J)، Γ شعاع ذره و $d = 10^{-5}$ cm می باشد. به طور کلی می توان در یک معادله کلی، نیروی رانش را به صورت معادله (۱۰-۸) بیان کرد:

(۸-۱۰)

$$F_r = \frac{B}{d_\sigma^n}$$

در این معادله B ثابت است. در بلورهای یونی، نیروی رانش از معادله (۸-۱۰) با $n = ۲$ تعیین می‌شود و در تعیین نیروی رانش بین مولکولها در مذابها و گازها، $n = ۷$ در نظر گرفته می‌شود.

۱۰-۵. فرضیات پیرامون انتقال جرم بین ذره - جامد

۱۰-۵-۱. انتقال جرم فقط توسط نفوذ

فرض کنید انتقال جرم بین ذره - جامد فقط توسط نفوذ صورت می‌گیرد. در این حالت نیروی رانش و تنش سطحی مانع چسبندگی بین ذرات و بهم پیوستن ذرات بزرگ می‌شود ولی این نیروها برای ذرات کوچک کم اثرتر می‌باشند. محققین معادلات (۹-۱۰) و (۱۰-۱۰) را برای سرعت پیشرفت فصل مشترک بحرانی (R_{cr}) تعیین کرده‌اند.

برای ذرات کوچک

$$R_{cr} = \frac{1}{\gamma} (n + 1) \frac{La \cdot V \cdot D}{kTr_b^{\gamma}} \quad (۹-۱۰)$$

و برای ذرات بزرگ

$$R_{cr} = \frac{d_s h La d_1}{6 \eta r_b^{\gamma} n} \left[\left(1 + \frac{6 \eta r_b (n + 1) V \cdot D}{d_s h d_1 k T} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (۱۰-۱۰)$$

جایی که L گرمای نهان ذوب به ازای واحد حجم، a قطر مولکول، V حجم اتمی، D ضریب نفوذ مذاب، k ثابت بولتزمن، T دما، r_b شعاع هر ذره بی‌قاعده و یا شعاع برآمدگی (برای ذرات با قاعده $r_b = r$ می‌باشد)، η گرانیروی مذاب، d_1 مینیمم فاصله (10^{-7} cm) و بالاخره h و d_s مسافتهای ثابت می‌باشند. مسافتهای ثابت d_1 ، d_s و h برای هر سیستمی تخمین زده می‌شوند.

۱۰-۵-۲. انتقال جرم توسط نفوذ و جریان سیال

عده‌ای دیگر از محققین انتقال جرم را توسط نفوذ و جریان سیال فرض می‌نمایند. در این حالت ذرات در جامد تر نمی‌شوند ولی مانند مذاب قابلیت هدایت حرارتی دارند (در اینجا نیروی رانش توسط معادله (۵-۱۰) تشریح می‌شود)، روابط کلی در این فرض معادلات (۱۱-۱۰) تا (۱۴-۱۰) می‌باشند.

برای ذرات کوچک و یکنواخت ($r < r_b$):

$$\eta^r R^r r^r = N \frac{\psi(\alpha)}{9\pi} kT\sigma_{sl} a. \quad (11-10)$$

برای ذرات بزرگتر و یا برآمدگیها ($r \geq r_b$):

$$\eta^r R^r r_b^r + \frac{\psi(\alpha)}{9\alpha} g\Delta\rho a \cdot \eta R^r r_b^r = \frac{\psi(\alpha)}{9\pi} kT\sigma_{sl} a. \quad (12-10)$$

برای ذرات بسیار بزرگ ($r \gg r_b$):

$$\eta R^r r^r = \frac{\alpha N k T \sigma_{sl}}{\pi r_b g \Delta\rho} \quad (13-10)$$

و برای حالتی که برآمدگی وجود نداشته باشد می توان از معادله (۱۴-۱۰) استفاده نمود.

$$\eta R^r r^r = \frac{\alpha k T \sigma_{sl}}{\pi g \Delta\rho} \quad (14-10)$$

در این روابط N تعداد نقاطی از ذره است که در تماس با فصل مشترک می باشد (برای سطح یک دانه یا فصل مشترک مسطح $N = 1$ ، برای مرزدانه $N = 2$ و برای یک نقطه سه گانه $N = 3$ است)، α پارامتر میل ترکیبی برای فصل مشترک (که برای یک فصل مشترک مسطح $\alpha = 0$ و برای فصل مشترکی که مانند ذره به صورت منحنی است $\alpha = 1$ خواهد بود)، $\psi(\alpha)$ تابعی از α ، g شتاب ثقل و $\Delta\rho$ اختلاف بین چگالی مذاب و ذره می باشد.

۱۰-۵-۳. انتقال جرم فقط توسط جریان سیال

محققین دیگری فرض کرده اند انتقال جرم، فقط توسط جریان سیال صورت می گیرد و رانش ذره بر اثر نیروهای مولکولی (معادله (۷-۱۰)) و جذب ذره، در اثر کشیده شدن ذره به دلیل غلظت زیاد مذاب صورت می گیرد. این محققین دو طول مشخصه (L و λ) را تعریف کرده اند:

$$\lambda = \left(\frac{V \cdot \sigma_{sl}}{\Delta S G} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$L = \left(\frac{B_r V \cdot \sigma_{sl}}{\Delta S G} \right)^{\frac{1}{2}}$$

در این روابط ΔS و G به ترتیب، آنتروپی ذوب شدن و شیب دمایی در مذاب هستند. همچنین در ذرات کوچک $\lambda^2/L < r$ و در ذرات بزرگ $\lambda^2/L > r$ تعریف شده است. معادلات (۱۶-۱۰) و (۱۷-۱۰) به ترتیب برای ذرات کوچک و بزرگ بکار می روند.

$$R_{cr} = \frac{0.14 B_r}{\eta r} \left(\frac{\sigma_{sl}}{B_r r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16-10)$$

$$R_{cr} = \frac{0.15 B_r}{\eta r} \left(\frac{\Delta SG}{B_r V_*} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (17-10)$$

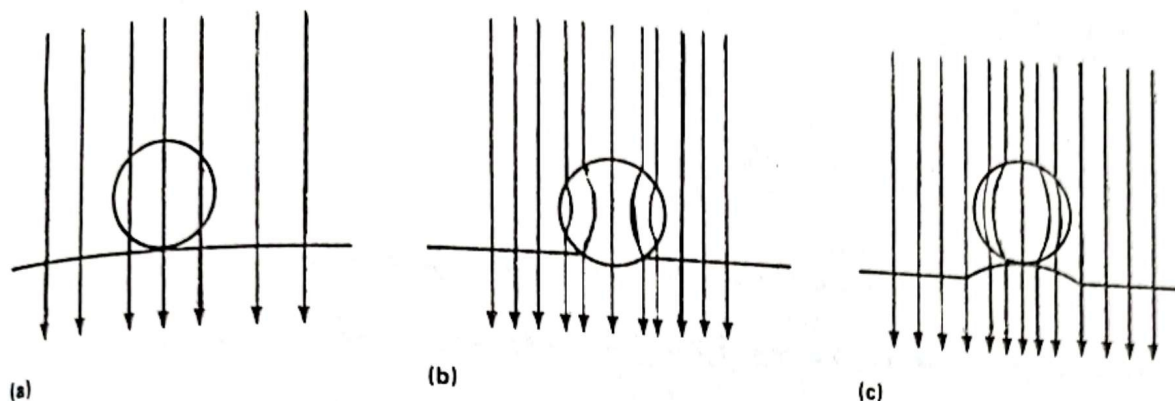
تمام تماسها، مربوط به حالتی است که فصل مشترک مذاب - جامد مسطح نیست ($N \neq 1$). همچنین فرض شده است که تنها یک ذره در فصل مشترک وجود دارد و هدایت حرارتی ذره (K_p) با هدایت حرارتی مذاب (K_l) برابر است.

معادله (۱۸-۱۰) برای زمانی که هدایت حرارتی ذره و مذاب متفاوت است بکار می‌رود.

$$R_{cr} = \frac{\Delta \sigma \cdot d_*}{6(n-1)\eta r} \left[2 - \frac{K_p}{K_l} \right] \quad (18-10)$$

تجزیه و تحلیل معادله (۱۸-۱۰) نشان می‌دهد که؛ متغیرهای مربوط به نفوذپذیری عبارت‌اند از: $\Delta \sigma$ ، که می‌تواند مثبت یا منفی باشد، n (در معادله (۱۰-۵) تعریف شد) و K_l/K_p که می‌تواند بزرگتر یا کوچکتر از ۱ باشد. بسته به نسبت K_l/K_p ، هر کدام از ذرات می‌توانند تحت فشار و یا در برگرفته شده باشند. بنابراین همان‌گونه که در شکل (۱۰-۲) نشان داده شده است، معادله (۱۸-۱۰) به عنوان معیارهای ترمودینامیکی ترکیب شدن و هدایت حرارتی عمل می‌کند. هنگامی که $K_l \gg K_p$ است، یک برآمدگی تشکیل شده و همچنین ذره قادر است در سرتاسر برآمدگی بغلتد و سپس دوباره ذوب شود. اما این بار برآمدگی می‌خواهد در نزدیکی محل جدید ذره تشکیل شود. بنابراین، فصل مشترک تمایل دارد آرام گرفته تا مسطح باقی بماند، و در این حالت ذره غیر ممکن است در برگرفته شود، بنابراین متمایل است پیوسته تحت فشار باشد.

عملاً برای محاسبه R_{cr} (سرعت بحرانی رشد) در سیستم Al-SiC معادله (۱۸-۱۰) بکار می‌رود. برای ذره‌ای با شعاع ۵۰ میکرومتر (۲۰۰ میکرواینچ)، در $R_{cr} >$ بیشتر از ۱۲۸۰ میکرومتر بر ثانیه (۵۱۲۰۰ میکرواینچ بر ثانیه)، فصل مشترک نمی‌تواند مسطح باشد. در حقیقت، ناپایداری فصل مشترک آنقدر شدید است که انجماد می‌خواهد به صورت سلولی یا دندریتی انجام شود. پس از آن ذرات می‌توانند در اثر به تله افتادن بیشتر توسط در برگرفته شدن با جامد ترکیب شوند. ولی اگر $K_p \gg K_l$ باشد، حالتی شبیه فضای بین دو موج شکل می‌گیرد (شکل ۱۰-۲). ولی هنوز $\Delta \sigma$ و



شکل ۱۰-۲

تأثیر ضریب هدایت حرارتی K مربوط به ذره (K_p) ، مذاب (K_l) و جامد (K_s) روی شکل فصل مشترک جامد - مذاب. (a) فصل مشترک مسطح K_s و $K_p = K_l$. (b) فرورفتگی فصل مشترک K_s و $K_p > K_l$. (c) برآمدگی فصل مشترک K_s و $K_p < K_l$.

η در تعیین مقدار R_{cr} ، تأثیر زیادی دارند. همچنین نقش هدایت حرارتی بر روی رفتار ذره، به واسطه معیار ضریب نفوذ گرمایی تجربی $\frac{1}{2} (K_p C_p \rho_p / K_l C_l \rho_l)$ اهمیت دارد. تا هنگامی که این ضریب بزرگتر از ۱ باشد، فرض می‌شود ذرات در برگرفته شده‌اند. در این رابطه هماهنگی خوبی بین اطلاعات تجربی و پیش‌بینی‌های تئوری به‌دست آمده است.

۱۰-۶. نتایج تجربی

سرعت بحرانی فصل مشترک (R_{cr}) ، به صورت تجربی، هم برای ذرات مذاب (اکسایلن^۱، اورتوترفنیل^۲ در آب) و هم برای ذرات جامد (یدید نقره، گرافیت، اکسید منیزیم، لجن، سیلیسیم، قلع، الماس، نیکل، اکسید آهن و روی در اورتوترفنیل، سالول^۳ و تیمول^۴) با اشکال مختلف (کروی و بی‌قاعده) و اندازه‌های مختلف (۱ تا ۳۰۰ میکرومتر) تأیید شده است. دیگر محققین نیز رفتار ذرات تنگستن و مس را در آب، ذرات آلومینیم، نقره، مس، اکسید سیلیسیم، تنگستن و کاربید تنگستن را در سالول مورد بررسی قرار داده‌اند. به منظور بررسی بیشتر آنالیز، نتایج تجربی روی

4 - Thymol

1 - Xylene

2 - Orthoterphenyl

3 - Salol

ذرات شیشه، تفلون، پلی استرن، نایلون و استال^۱ (با قطر ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومتر) در بای فنیل^۲ و نفتالین نیز انجام شده است.

اما، برای یک سیستم نیازمند به ذره، رفتار ذره به سه صورت است:

الف) در سرعتهای بالا، ذرات به سرعت در برگرفته می شوند.

ب) در سرعتهای متوسط، ذرات تحت فشار می باشند.

ج) در سرعتهای پایین، ذرات در طول انجماد پیوسته تحت فشار می باشند.

منحنی حاصل از نتایج تجربی نشان می دهد، که سرعت بحرانی طبق معادله (۱۰-۱۹) به شعاع ذره (r) بستگی دارد:

$$R_{cr} \cdot r^n = \text{ثابت} \quad (۱۰-۱۹)$$

در این رابطه محدوده n بین ۰/۲۸ تا ۰/۹۰ است.

به صورت تجربی میزان هدایت حرارتی برای تعدادی از ذرات فلزی (تنگستن، تانتالم، مولیبدن،

آهن، نیکل و کرم) در قلع و بیسموت بررسی شده است.

معادلات (۱۰-۱) تا (۱۹-۱۰) با در نظر گرفتن یک تک ذره در جلوی فصل مشترک مسطح،

ارائه شده است. هنگامی که چندین ذره مورد بررسی قرار می گیرند، احتمال داده می شود که در سطح

فصل مشترک یک ردیف برآمدگی و نیز فضاها بین موجی تشکیل شود و در ادامه در فصل مشترک

فروریختگی به وجود آید (فصل مشترک از حالت مسطح خارج شود).

۷-۱۰. خلاصه سازی

به منظور خلاصه سازی مطالب گفته شده تعدادی از متغیرهای فرآیند فهرست شده است:

گروه اول: شامل آنهایی است که در معادله (۱۰-۱۸) گنجانده شده اند، که عبارت اند از: شعاع ذره،

گرانروی مذاب، انرژی سطحی بین ذره مذاب و جامد که اغلب به صورت $\Delta\sigma$ ذکر شده است؛ و با

تغییر سطح ذرات اصلاح می شود (برای مثال، به کمک پوشش دادن یا عملیات حرارتی).

گروه دوم: متغیرهای این گروه، با توجه به سیستم مورد نظر (تک ذره - فصل مشترک) به علت

پیچیده شدن محاسبات بررسی نشده‌اند. متغیرهای این گروه عبارت‌اند از: شکل ذره و اجتماع ذره (که ممکن است به یکی از حالت‌های گاز، مذاب یا جامد باشد)، میزان جابجایی مذاب، چگالی مذاب و چگالی ذره.

معادلات (۱۰-۱) تا (۱۹-۱۰) با فرض کروی بودن ذرات نوشته شده‌اند. احتمال دارد ذرات غیر کروی در مقابل حرکت فصل مشترک ظاهر شوند که این ذرات مزاحم (ممانعت‌کننده) سطح فصل مشترک را بخش‌بخش می‌سازند و بدین ترتیب نیروی رانش را حداقل می‌کنند. تحت تأثیر سرعت بحرانی، اجتماع ذره در فرآیند موجب افزایش تغییر شکل داده شدن ذرات در فصل مشترک می‌شود.

هنگامی که از اهمیت جابجایی بحث می‌شود، پارامتر اندازه مهم است. زیرا حتی برای ذرات کوچک ($15 \mu m$) نیز موضوع جابجایی ریزمقیاس^۱ اتفاق می‌افتد (در اثر نیروهای براونی^۲) که در بررسی باید مورد توجه قرار گیرد. برای ذرات بزرگ اولین تأثیر، شناور شدن ذرات است که ناشی از جابجایی است (در نتیجه جابجایی و شیب دمایی در مذاب). در نتیجه نیروهای استوک^۳ وارده به ذرات از طرف مذاب فلو تاسیون و یا رسوب‌سازی ذرات اتفاق می‌افتد. همچنین شناوری و جابجایی به میزان وزن ذرات بستگی دارد. پیرامون مسیر جابجایی، اختلاف بین چگالی ذرات و مذاب نقش مهمی در جابجایی استوک دارد، که به خوبی در سیستم‌های آهن - گرافیت و آهن - کاربید و آنادیم مشاهده شده است.

به دلیل اهمیت فصل مشترک سلولی و دندریتی، بررسی پیرامون این موضوع در سیستم‌های فلز - سرامیک (مانند کامپوزیت‌های زمینه فلزی)، بیشتر آلیاژها در مقایسه با فلزات خالص و تعدادی ذره در مقایسه با یک ذره، مورد بررسی قرار گرفته است. در این سیستم‌ها به دلیل خلوص مذاب و

۱ - Micro convection 2 - Brownian

۳ - قانون stoke: هرگاه گلوله‌ای توپر داخل مایعی چسبنده یا گرانیرو (ویسکوز)، که از قانون مایعات نیوتن پیروی می‌کند، سقوط کند، سرعت سقوط با فرمول زیر تعیین می‌شود:

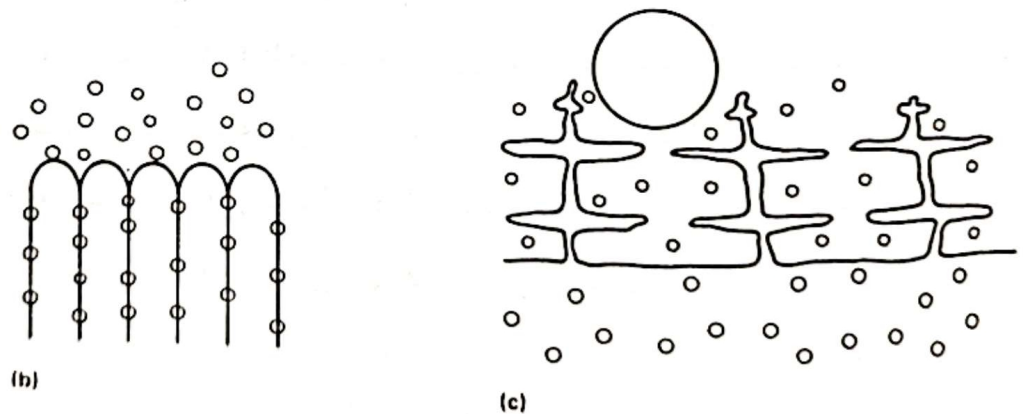
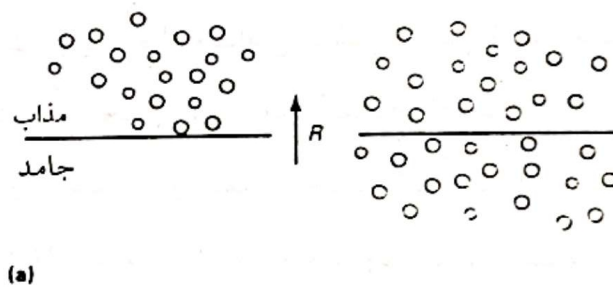
$$V = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\Delta\rho) g}{\eta}$$

که در آن $\Delta\rho$ اختلاف چگالی بین گلوله و مایع، V سرعت، r شعاع گلوله، g شتاب ثقل و η گرانیروی (گرانروی) مایع است.

تأثیر ذرات، فصل مشترک متمایل به فرو ریختگی (غیر مسطح شدن) به صورت سلولی و بیشتر به صورت دندریتی است.

از پارامترهای مهم و قابل کنترل فرآیند، در مورد سیستم یک ذره - فصل مشترک (به صورت مسطح) سرعت بحرانی فصل مشترک (R_{cr}) است. این موضوع حتی در سیستمهای چند ذره - فصل مشترک زبر (فلز - سرامیک) نیز مطرح است.

گروه سوم: متغیرهای فرآیند در این گروه نیز با اهمیت می باشند، به خصوص در سیستمهای چند ذره ای - فصل مشترک زبر، که عبارت اند از: شکل فصل مشترک مذاب - جامد، کسر حجمی ذرات در فصل مشترک و شیب دمایی جلوی فصل مشترک. تأثیر شکل فصل مشترک مذاب - جامد بر رفتار ذره در حین انجماد جهت دار، در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۳

تأثیر شکل فصل مشترک روی جلو راندن یا به دام انداختن ذرات. (a) فصل مشترک مسطح باعث جلو راندن (چپ تصویر) یا بلعیدن ذرات (راست تصویر) می شود. (b) فصل مشترک سلولی باعث جلو راندن ذرات در فصل مشترک و به دام انداختن ذرات بین سلولها می شود. (c) فصل مشترک دندریتی، ذرات کوچک در فضای بین دندریتی به دام افتاده و ذرات بزرگ جلو رانده می شوند.

اگر فصل مشترک مسطح باشد، ذره یا به درون فلز تمیز (عاری از ذره) پس زده شده و یا در برگرفته می شود (مانند کامپوزیتهای زمینه فلزی یا اکسید مواد توزیع شده در زمینه برای تقویت توده قطعه (شکل ۱۰-۳ a)).

اگر فصل مشترک سلولی باشد، ذرات می توانند به طرف نوک سلولها پس زده شده و تعدادی نیز در مرز سلولها به دام افتند. ذرات در یک کامپوزیت ویژه، به صورت ردیفی (صف مانند) درمی آیند (شکل ۱۰-۳ b). این موضوع برای ذرات، در سیستمهای یخ - آب، $Pb-1\%Sn-Fe$ و آب - نایلون مشاهده شده است.

در مواردی که فروریختگی فصل مشترک زیاد بوده و به صورت دندریتی پیش می رود حالتی پیچیده ای رخ می دهد، به این صورت که ذرات کوچک بین دندریتها به دام افتاده و ذرات بزرگ (شاید توسط نوک دندریتها) تحت فشار قرار گرفته و یا پس زده می شوند (شکل ۱۰-۳ c).

فروریختگی فصل مشترک در یک فلز خالص بیشتر ناشی از سرعت نامناسب است. در کامپوزیتهای زمینه فلزی علت فرو ریختگی فصل مشترک، ناهمبستگی بیش از حد سطح ناخالصیها می باشد. به طور کلی منابع ایجاد اغتشاش و آشفته گی خود ذرات هستند. شکل ۱۰-۴ اختلاف بین فصل مشترک دو آلیاژ $Al-2\%Mg$ منجمد شده با انجماد جهت دار، تحت شرایط یکسان را نشان می دهد. اختلاف اصلی در این است که در شکل ۱۰-۴ a که سریع سردی شده، ذرات کاربرد سیلیسیم مشاهده و در شکل ۱۰-۴ b که سریع سردی نشده، کاربردهای مختلف مشاهده می شود. ذرات کاربرد سیلیسیم در تقویت آشفته گی (اغتشاش) فصل مشترک سلولی مؤثر بوده و این مطلب از تصاویر نیز نتیجه می شود. این رفتار توسط آشفته گی میدان حرارتی در جلوی فصل مشترک نیز قابل توجیه است. در ادامه، مدل مربوطه مورد بررسی قرار می گیرد که در آن هدایت حرارتی نیز سهیم است. با توجه به معادله (۱۰-۱۸) در حرکت فصل مشترک با سرعت بحرانی، ذرات در برگرفته می شوند زیرا برای این حالت به خصوص $K_p \gg K_f$ می باشد.

بر اثر فروریختگی فصل مشترک، احتمال به دام افتادن ذرات بیشتر می شود (شکل ۱۰-۴ b). بنابراین، معادلات برون یابی^۱ نسبت به آنهایی که قبلاً (برای فصل مشترکهای مسطح) مورد بحث

1 - Extrapolat

قرار گرفت و تفسیر سیستمهای آلیاژی جایی که سطح فصل مشترک مستعد به فروپاشی توسط هر کدام از ذرات یا شرایط انجماد باشد، مشکل تر می شود.

قبلاً نقش کسر حجمی ذرات مورد بررسی قرار گرفت. در کسرهای حجمی متفاوت ذرات در مذاب، گرانروی مخلوط به صورت تابعی از مقدار ذرات با افزایش کسر حجمی افزایش می یابد. این موضوع توسط معادله اینشتین بیان می شود.

$$\eta^* = \eta^0 (1 + \frac{5}{2} \phi) \quad (20-10)$$

در این رابطه η^* گرانروی مؤثر، η^0 گرانروی سیال و ϕ کسر حجمی ذرات است. چون $R_{cr} \propto 1/\eta$ می باشد (طبق معادله (۱۸-۱۰))، انتظار می رود ذرات در برگرفته شوند. این موضوع به طور کیفی، برای ذرات کاربید سیلیسیم در آلیاژ $Al-6/1\%Ni$ مشاهده شده است.

اگر چه معادله (۱۷-۱۰) به بعضی از تأثیرات احتمالی شیب دمایی G اشاره می کند، ولی پذیرفتن چنین اثری در سیستمهای تک ذره - فصل مشترک مسطح، مشکل است. ولی در مقابل، مدارک تجربی نسبتاً زیادی برای سیستمهای فلز - سرامیک دال بر نقش پارامتر G وجود دارد. شکل ۵-۱۰ اثرات زیاده از حد به دام افتادن ذرات را با افزایش G ، برای کامپوزیتهای آلومینیم - کاربید سیلیسیم نشان می دهد. این مطلب برای زمانهایی که فصل مشترک یکنواخت پیش می رود معقول است. با افزایش G ، فصل مشترک مسطح ثبات بیشتری یافته و ذرات تحت فشار قرار گرفته و پس رده می شوند، زیرا امکان در برگرفته شدن وجود ندارد. در مجموع تأثیر متغیرها بر سرعت بحرانی فصل مشترک برای به دام انداختن ذرات، در سیستمهای فلز - سرامیک، به صورت معادله (۲۱-۱۰) جمع بندی می شود.

$$R_{cr} = f\left(\frac{\Delta\sigma}{\eta\phi}, \frac{1}{r}, \frac{K_I}{K_p}, G\right) \quad (21-10)$$

اگر چه این معادله شکل فصل مشترک را ارائه نمی دهد ولی می تواند به عنوان یک راهنما، با تغییر در پارامترها، به منظور به دام انداختن ذره در سیستمهای فلز - سرامیک استفاده شود. زیرا همه پارامترها قابل تغییر هستند و می توان به صورت تجربی نتیجه خوبی به دست آورد.



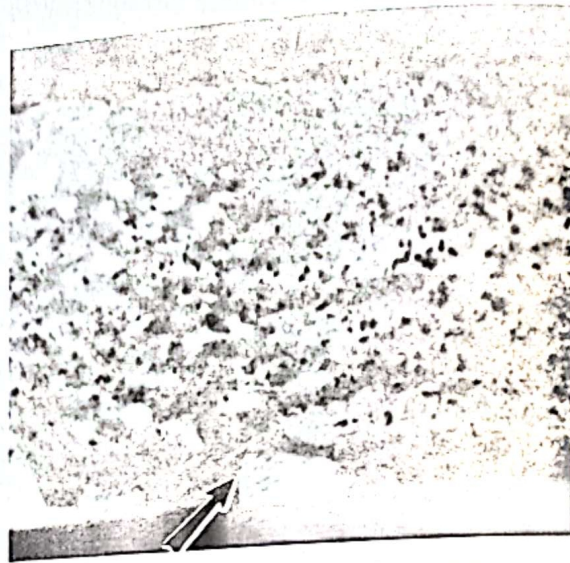
(a)



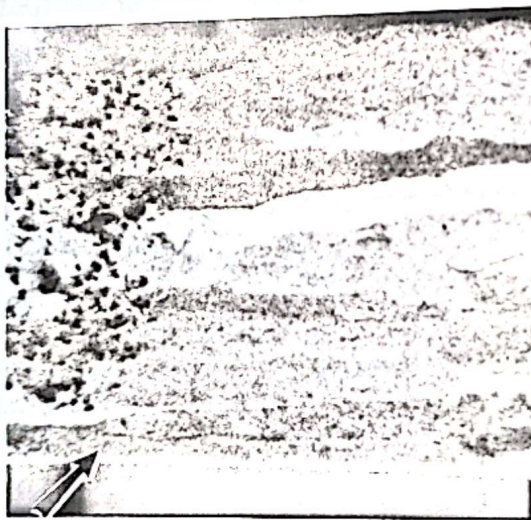
(b)

شکل ۱۰-۴

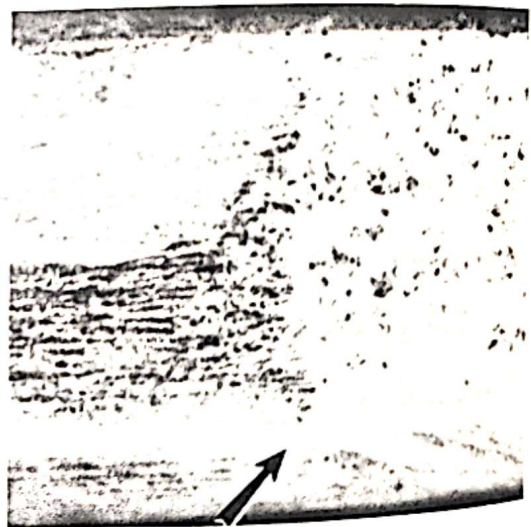
تأثیر ذرات کاربید سیلیسیم بر مورفولوژی فصل مشترک مذاب - جامد در آلیاژهای $Al-2\%Mg$. برای دو حالت (a) و (b) شرایط انجماد یکسان است. جهت انجماد در هر مورد به طرف بالا بوده است. (a) آلیاژ بدون کاربید، فصل مشترک سلولی - دندریتی مغشوش نشده. (b) آلیاژ با کاربید، فصل مشترک سلولی - دندریتی کاملاً مغشوش.



(a)



(b)



(c)

شکل ۱۰-۵

تأثیر شیب دمایی G در فصل مشترک بر رفتار ذرات کاربید سیلیسیم از ۱۰ تا ۱۵۰ میکرونی در آلیاژ $Al-2\%Mg$. جهت انجماد در هر سه مورد به طرف بالاست و شروع انجماد در (a) و (b) با علامت نشان داده شده است. (a) $G = 74^\circ C/cm$ و ذرات به دام می‌افتند. (b) $G = 95^\circ C/cm$ و ذرات به جلو رانده شده و به دلیل تجمع حجمی به دام می‌افتند. (c) $G = 117^\circ C/cm$ و ذرات به جلو رانده شده و در ناحیه سریع سردی جمع می‌شوند. در اینجا انتقال از انجماد جهت‌دار به ناحیه سریع سردی با علامت نشان داده شده است.

۱۰-۸. رفتار ذره در انجماد چند جهته

انجماد قطعات ریختگی تحت انتقال حرارت چند جهته صورت می‌پذیرد و اغلب در آنها سرعت انجماد سریع بوده و فصل مشترک مسطح در آنها ارزشمندتر است. بیشتر آلیاژها (نسبت به فلزات خالص) ریخته‌گری می‌شوند. بنابراین، انجماد در ریختگیهای طبیعی بیشتر به صورت رشد چند جهته دندریتها بوده و انجماد نهایی انجماد بین دندریتها است. در این حالت، رشد یا به صورت رشد هم‌محور و یا رشد دانه‌ای صورت می‌پذیرد.

تحت این شرایط نیز، امکان به‌دست آوردن بعضی اطلاعات (به صورت کیفی) پیرامون رفتار ذرات در جلوی فصل مشترک (در مذاب) وجود دارد. در این رابطه برخی حالتها باید بررسی شوند، از جمله:

- آیا ساختار انجماد دندریتی است یا هم‌محور

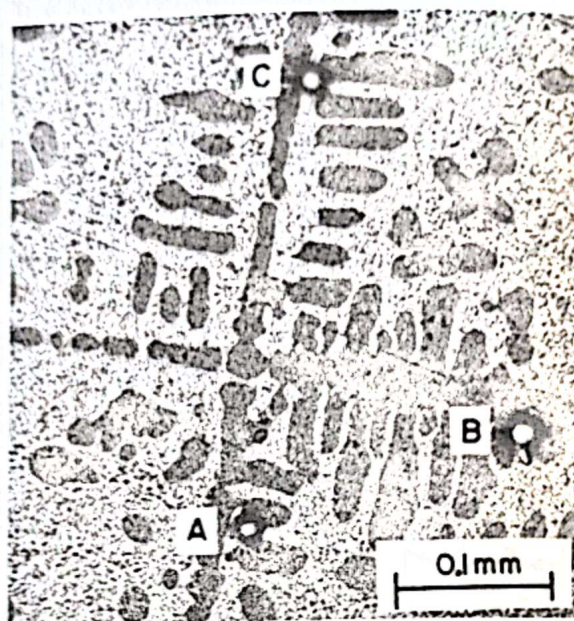
- چگونگی ساختار با توجه به اندازه ذره

- آگلومراسیون ذرات

انجماد دندریتی اولین حالتی است که مورد بررسی قرار گرفت و در آن اهمیت چگونگی توزیع ذرات در به وجود آمدن بازوی دندریتی (دندریتهای ثانویه) بررسی شد. اگر ذرات توسط مذاب‌تر نشوند، در برگرفتشان توسط مذاب در سرعتهای انجماد طبیعی و عمومی ریخته‌گری امکان‌پذیر نیست و در این حالت ذرات توسط دندریتهای در حال رشد تحت فشار خواهند بود. اما سرانجام در نواحی بین دندریتها به دام خواهند افتاد (شکل ۱۰-۶).

هنگامی که ذرات بزرگتر از فضاها بین دندریتی باشند، بعضی از ذرات ممکن است توسط نوک دندریتها پس‌زده شوند. ولی دوباره به صورت تصادفی در نواحی بین دندریتی به دام می‌افتند. چون این عمل کاملاً به صورت اتفاقی رخ می‌دهد، دستیابی به توزیع بهتر برای ذرات در سراسر زمینه امکان‌پذیر می‌شود. البته در صورتی که کسر حجمی ذرات و دیگر پارامترهای فرآیند برای کامپوزیت به طور مطلوب در نظر گرفته شده باشد.

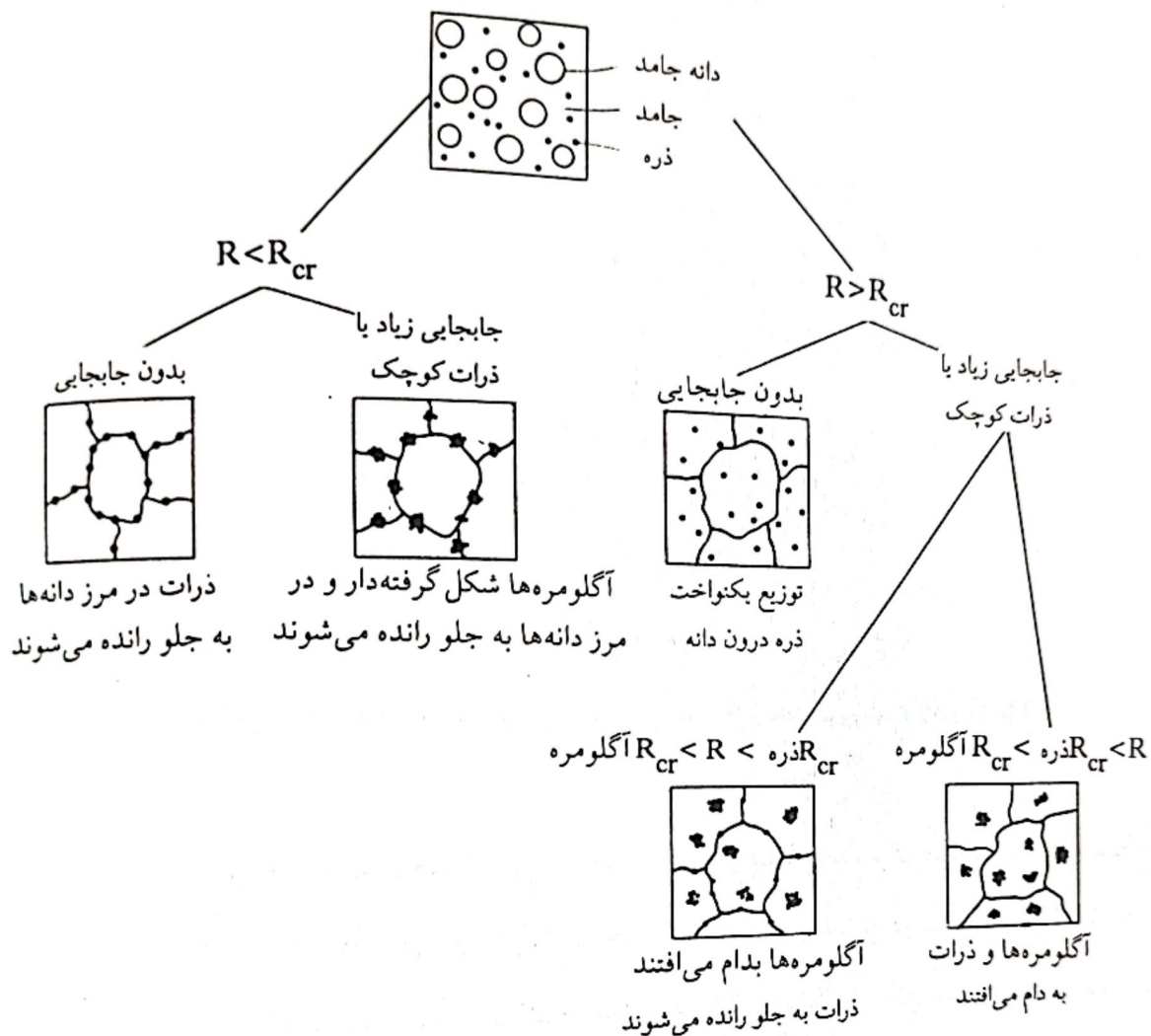
در رابطه با انجماد هم‌محور، شکل ۱۰-۷ شماتیکی از امکان به وجود آمدن ساختاری که در آن اندازه ذرات بسیار کوچکتر از اندازه دانه است را نشان می‌دهد. در اینجا مفهوم سرعت فصل مشترک



شکل ۱۰-۶

ذرات آهن به دام افتاده در نواحی بین دندریتی در آلیاژ ریخته‌گری شده Pb-۵۰٪Sn.

بحرانی در مقیاس حجمهای میکرونی^۱ مطرح است و فصل مشترک مذاب - دانه سطح فرض می‌شود. همچنین انتظار می‌رود ذرات به خوبی تر نشوند. همچنین در سرعتهای $R < R_{cr}$ ، ذرات به طرف مرز دانه‌ها پس‌زده می‌شوند. در میزان جابجایی بیشتر، ممکن است ذرات به صورت آگلومره درآیند. آگلومره‌ها نیز در مذاب به بین دانه‌ها پس‌زده می‌شوند. ولی در سرعتهای $R > R_{cr}$ ، پیش‌بینی می‌شود ذرات به خوبی تر شده و در برگرفته شوند و در پایان توزیع یکنواختی از ذرات در دانه وجود داشته باشد. میزان جابجایی زیاد می‌تواند موجب تشدید پیچیدگی موضوع شود (شکل ۱۰-۷). در اینجا نیز وضعیت ذره نسبت به دانه (در اندازه‌های متفاوت ذره)، در حین انجماد، ممکن است شبیه وضعیت ذرات در انجماد دندریتی باشد.



شکل ۱۰-۷

ساختارهای محتمل در انجماد چند جهت به صورت تابعی از سرعت انجماد، میزان جابجایی و اندازه دانه.

- 1- S.N. Omenyi and A.W. Neumann, Thermodynamic Aspects of Particle Engulfment by Solidifying Melts, *J. Appl. Phys.*, Vol 47 (No.9), 1976. P 3956.
- 2- A.A. Chernov, D.E. Temkin, and A.M. Melnikova, Theory of the Capture of Solid Inclusions During the Growth of Crystals From the Melt, *Sov. Phys. Crystallogr.*, Vol 21 (No.4), 1976, P369.
- 3- D.R. Uhlmann, B. Chalmers, and K.A. Jackson, Interaction Between Particles and a Solid-Liquid Interface. *J. Appl. Phys.*, Vol 35 (No.10), 1964. P 2986.
- 4- G.F. Bolling and J. Cisse, A Theory for the Interaction of Particles With a Solidifying Front. *J. Cryst. Growth*, Vol 10. 1971. P 56
- 5- D.M. Stefanescu, B.K. Dhindaw, S.A. Kacar, and A. Moitra, Behavior of Ceramic Particles at the Solid Liquid Metal Matrix Composites, *Metall. Trans.* in print.
- 6- M.K. Surappa and P.K. Rohatgi. *J. Mater. Sci.*, Vol 16 (No.2), 1981, p 562.
- 7- J. Cisse G.F. Bolling, The Steady-State Rejection of Insoluble Particles by Solid Growth From the melt, *J. Cryst. Growth*, Vol 11, 1971, p 25
- 8- A.M. Zubko, V.G. Lobanov, and V.V. Nikonova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, Vol 18, 1973, P 239
- 9- B.K. Dhindaw, A. Kacar, and D.M. Stefanescu, Entrapment/Pushing of Particles During Directional Solidification of Aluminum-Silicon Carbide Metal Matrix Composites, in *Advanced Materials and processing Techniques for Structural Applications*, Proceedings of the ASM Europe Conference, Paris 1987.

نقش مواد جوانه‌زا در انجماد و ریز شدن دانه‌های آلیاژهای آلومینیم

در انجماد آلیاژهای ریختگی آلومینیم سه نوع شکل دانه مختلف (هم‌محور، ستونی و جفت ستونی) ممکن است به وجود آید. در بیشتر موارد از تشکیل دانه‌های ستونی در شمشهای آلیاژ آلومینیم و ورقهای ریختگی جلوگیری می‌کنند. تشکیل ساختار انجماد هم‌محور که توسط افزودن جوانه‌زاها به مذاب قبل از ریخته‌گری انجام می‌شود در صنعت مرسوم است. چندین دلیل برای اینکه چرا کنترل اندازه دانه‌ها و ساختار در ریختگی اهمیت دارد وجود دارد. ساختار دانه‌های هم‌محور بخواهی خواص مکانیکی، کاهش ترکهای شمش، بهبود تغذیه به منظور محدود کردن تخلخلهای انقباضی، توزیع فازهای ثانویه و ریزتخلخلها تحت یک اندازه مناسب، بهبود قابلیت ماشینکاری و زیبایی سطح و کیفیت ظاهری را تأمین می‌کند.

جوانه‌زایی که اغلب در صنعت آلومینیم استفاده می‌شود آمیزانهایی از $Al-Ti$ و $Al-Ti-B$ هستند. با وجود اهمیت تجاری ریزکننده‌ها و حجم مطالعات علمی انجام شده روی این موضوع هنوز چگونگی کار و عملکرد ریزکننده‌های $Al-Ti-B$ مشخص نشده است [۱].
این موضوع به خوبی شناخته شده است که افزایش برخی عناصر آلیاژی بدون آنکه تأثیر قابل

ملاحظه‌ای از نظر آلیاژی کردن داشته باشند، باعث ریز کردن دانه‌ها در هنگام ریخته‌گری می‌شوند. نتیجه ریز شدن دانه‌ها بهبود کیفیت قطعه ریختگی توسط کاهش انقباض، افزایش مقاومت در مقابل ترکهای گرم و کاهش مکهای هیدروژنی است. این نتایج بهبود خواص مکانیکی و حتی پرداخت سطحی را در قطعه ریختگی موجب می‌شود. از طرف دیگر مصرف مواد جوانه‌زای مناسب باعث افزایش سرعت ریخته‌گری خواهد شد.

آزمایش‌ها نشان داده است که در انجماد آلیاژهای آلومینیم بدون مصرف مواد جوانه‌زا، ساختار حاوی دانه‌های درشت هم‌محور خواهد شد که مقاومت قطعه را در مقابل ترک در هنگام انجماد کاهش می‌دهد. استفاده از جوانه‌زای مناسب دانه‌های هم‌محور ریز را موجب می‌شود. اگر چه تاکنون هیچ نظریه و یا مکانیزم کاملی که بتواند این فرآیند را توجیه کند ارائه نشده است اما مشخص شده است که ریز شدن دانه‌ها در اثر افزودن جوانه‌زها بیشتر ناشی از عوامل زیر است:

الف) تأثیر آن به صورت جوانه‌زنی ناهمگن (هتروژن).

ب) حالتی از تحت انجماد ترکیبی [۴].

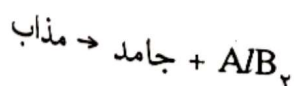
مکانیزم جوانه‌زنی کاملاً روشن است. قدرت زیاد هسته‌های ناهمگن که در مذاب توزیع شده‌اند، باعث می‌شود در طی انجماد تعداد زیادی از این محلها فعال شده و تشکیل هسته و جوانه دهند. مواد جوانه‌زا هنگامی که به آلیاژ اصلی اضافه می‌شوند، زمینه آلومینیم ذرات درون فلزی را حل کرده و آنها را آزاد می‌کنند.

در ادامه از آنجا که سریعترین و عمومیت‌ترین ریزکننده‌های دانه‌ها برای آلومینیم، آلیاژهای جوانه‌زای $Al-Ti$ و $Al-Ti-B$ هستند، ضمن ارزیابی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها، اساسی‌ترین تئوریهایی که در بیان مکانیزم جوانه‌زنی این ریزکننده‌ها ارائه شده است بررسی می‌شود. همچنین با در نظر گرفتن جدیدترین مطالعات روی مکانیزم و اهمیت ریزکننده‌ها و بررسی و مطالعه آزمایشات و تئوریهای قبلی، تجدید نظر سودمندی صورت خواهد گرفت [۱].

۱-۱۱. بررسی سیستمهای تعادلی آلیاژهای ریزکننده

۱-۱-۱۱. سیستم آلومینیم - بُر

این سیستم دارای یوتکتیکی به صورت زیر است:



این استحاله در مقادیر کم بُر انجام می‌شود (بُر حلالیت پائینی در جامد دارد، $100 \text{ ppm} <$) مطالعات اخیر نشان می‌دهد که یوتکتیک در 0.22% درصد وزنی بُر در دمای $659/7^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد و حلالیت بالاتری از بُر در دمای بیشتر از 900°C به دست می‌آید. ترکیب شیمیایی بُر در مذاب بیپریوتکتیک توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

$$X_B^I = \frac{-\Delta H_f \Delta T}{RTT_f(1 - K_B)} \quad (1-11)$$

که در این معادله X_B^I کسر مولی بُر در مذاب، ΔH_f گرمای نهان ذوب، ΔT تحت انجماد که توسط بُر موجود ایجاد می‌شود، R ثابت گازها، T دمای آزمایش بر حسب کلوین، T_f نقطه ذوب آلومینیم خالص بر حسب کلوین و K_B ضریب توزیع بُر بین مذاب و جامد است ($K_B = X_B^I / X_B^S$). ترکیب بُر در جامد بسیار کمتر از مذاب است یعنی $K_B = \frac{X_B^S}{X_B^I} \cong 0$.

۱- افزودن مقدار کمی از عنصر J (ممکن است تیتانیم یا بُر باشد) به محلول مذاب آلومینیم را در نظر بگیرید. دو ثابت تعادل که توزیع عنصرها بین جامد و مذاب را ارائه می‌دهد مشخص می‌کنیم:

$$Al(s) = Al(l) \Rightarrow K_{Al} = \frac{\gamma_{Al}^I X_{Al}^I}{\gamma_{Al}^S X_{Al}^S} \cong \frac{X_{Al}^I}{X_{Al}^S}$$

برای آلومینیم:

$$j(s) = j(l) \Rightarrow K'_j = \frac{\gamma_j^S X_j^S}{\gamma_j^I X_j^I}$$

برای عنصر J :

$$\Rightarrow \frac{X_j^S}{X_j^I} = \frac{\gamma_j^I}{\gamma_j^S} K'_j \cong K_j$$

$$K_{Al} = (1 - X_j^I) (1 - X_j^S)^{-1} = \frac{(1 - X_j^I) (1 + X_j^S)}{1 - (X_j^S)^2}$$

می‌توان از ترم $(X_j^S)^2$ در برابر یک، چشم‌پوشی کرد زیرا مقدار عنصر حل شونده بسیار کم است.

$X_j \rightarrow 0$

$$\Rightarrow K_{Al} = 1 - X_j^I + X_j^S = 1 - X_j^I (1 - K_j)$$

(ادامه پاورقی در صفحه بعد)

اگر ΔH_f برابر $2580 \text{ cal.mol}^{-1}$ و T_f برابر $933/25^\circ\text{K}$ باشد، با استفاده از رابطه (۱-۱۱) درصد بُر در یوتکتیک برابر است با:

$$X_B^I = \frac{-2580 \times (-0/4)}{1/986 \times 933/25 \times 932/85} = 5/97 \times 10^{-2}$$

که معادل با $0/024$ درصد وزنی بُر است.^۱

این ترکیب ثوری یوتکتیک به دست آمده توافق بسیار خوبی با اکثر اطلاعات جدید دارد ($0/022$ درصد وزنی بُر). رابطه (۱-۱۱) همچنین برای محاسبه K_B استفاده می شود. برای مثال در ترکیب یوتکتیک و در دمای $659/7^\circ\text{C}$ مقدار K_B برابر با $0/08$ به دست می آید. این به این معنی است که درصد بُر در جامد برابر با هشت درصد میزان بُر در مذاب است. در ترکیب یوتکتیک، جامد حاوی $0/018$ درصد وزنی یا 18 ppm بُر می باشد. شکل ۱-۱۱ نتایج نمودار فاز دوتایی آلومینیم - بُر را در قسمت غنی از آلومینیم نشان می دهد. میزان حلالیت A/B_γ (برحسب درصد وزنی) در ترکیب های پریوتکتیک توسط رابطه زیر به دست می آید:

$$\log_{10} \text{pct B} = \frac{-5255}{T} + 3/975 \quad (2-11)$$

که در آن T دمای آزمایش (برحسب کلوین) می باشد.

(ادامه پاورقی از صفحه قبل)

$$\Rightarrow \ln K_{Al} = \ln [1 - X_j^I (1 - K_j)] \cong X_j^I (1 - K_j) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln K_{Al}}{\partial T} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow X_j^I = \frac{\Delta H_f \Delta T}{RTT_f (1 - K_f)}$$

ΔH_f = گرمای نهان ذوب آلومینیم
 T_f = نقطه ذوب آلومینیم ($933/25^\circ\text{K}$)
 ΔT = تحت انجماد

۱۱-۱-۲. سیستم آلومینیم - تیتانیم

نمودار فازی عمومی قابل قبول برای آلیاژ آلومینیم - تیتانیم در قسمت غنی از آلومینیم در شکل ۱۱-۲ نشان داده شده است. نمایش ریاضی تغییرات غلظت تیتانیم در آلیاژ دوتایی آلومینیم - تیتانیم عبارت است از:

$$X'_{Ti} = \frac{-\Delta H_f \Delta T}{RTT_f (1 - K_{Ti})} \quad (3-11)$$

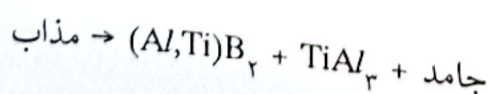
در دمای 665°C ، ΔT برابر با $4/9^\circ\text{C}$ است. از نظر تئوری ضریب توزیع تیتانیم (K_{Ti}) باید $9/6\text{NS}$ باشد در حالی که از آزمایشات مقدار آن $7/7$ به دست آمده است. این اختلاف کوچک می‌تواند با ارائه اندکی خطا برای حلالیت تیتانیم در جامد توجیه شود ($1/15 \text{ pct NS}$ $1/4 \text{ pct}$) حلالیت TiAl_3 در مذاب هایپریتکتیک توسط رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\log_{10} \text{pct Ti} = -\frac{3996}{T} + 3/435 \quad (4-11)$$

که در آن T دمای آزمایش می‌باشد.

۱۱-۱-۳. سیستم آلومینیم - تیتانیم - بُر

هلاول و همکارانش^۱ شکل‌گیری فازها در مذاب غنی از آلومینیم را در آلیاژهای Al-Ti-B مطالعه کرده و فازهای TiAl_3 و TiB_2 و AlB_2 را شناسایی کردند. در این مطالعات TiB_2 و AlB_2 به صورت هم شکل مشاهده شدند. این مطلب آنها را راهنمایی نمود که اظهار کنند $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ یک محلول جامد است زیرا فاز $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ را در آزمایشات مشاهده نکردند. منحنی‌های سرد شدن برای تعدادی از آلیاژهای Al-Ti-B در مقادیر تیتانیم و بُر بالا تعیین گردیده و بر اساس این نتایج نمودارهای فازی پیشنهاد شدند. همچنین با بررسی‌های پراش پرتو ایکس و آنالیزهای شیمیایی مشخص گردید که TiAl_3 به تدریج بدون ایجاد تغییری در ساختار بلوری از ساختار محو می‌شود. همچنین هلاول و همکارانش از روی مقدار و شکل توقفهای حرارتی، یوتکتیک سه‌تایی زیر را پیشنهاد کرده‌اند:

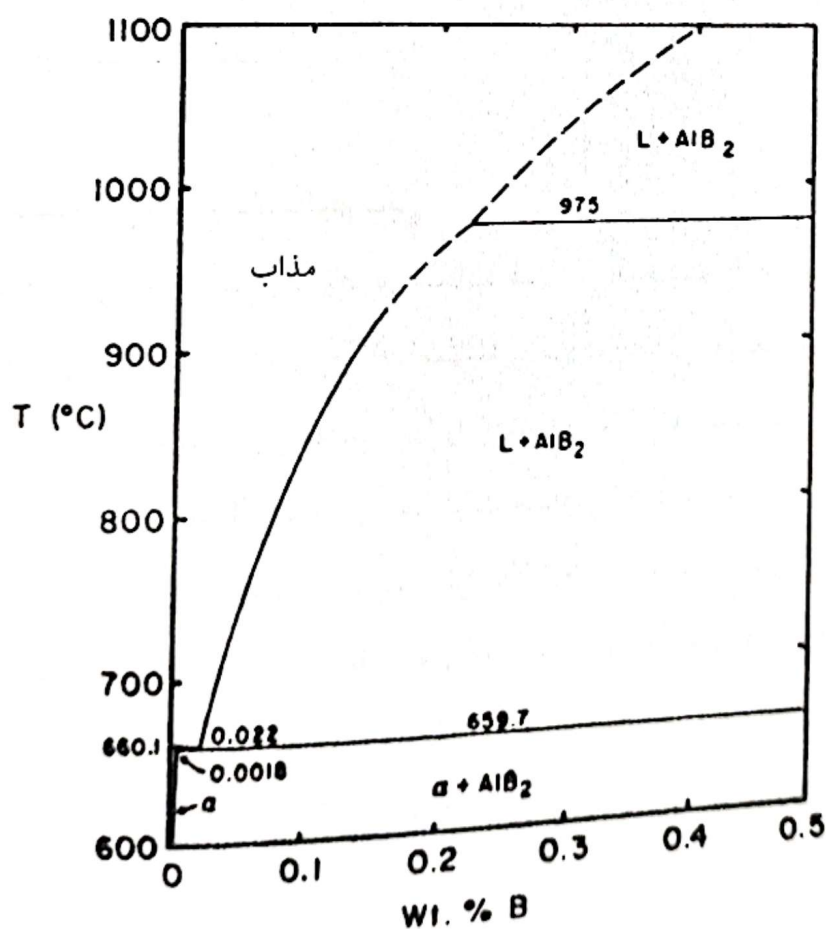


این یوتکتیک در حدود ۰/۰۵ درصد وزنی تیتانیم و ۰/۰۱ درصد وزنی بُر و در دمای $659/6^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد.

از نتایج هلالول و همکارانش و از اندازه‌گیریهای دیگر محققان مشخص شده است که حلالیت TiB_2 بسیار کم است و در دمای 700°C در حدود 10^{-10} می‌باشد [۵].

شکل ۱۱-۳ اثر حضور بُر که باعث افزایش میزان تأثیر و زمان اثرگذاری بر ریزکنندگی دانه‌ها در آلیاژ آلومینیم - تیتانیم می‌شود را نشان می‌دهد. چهار تئوری برای ویژگیهای وجود بُر در ترکیب آلیاژی پیشنهاد شده است:

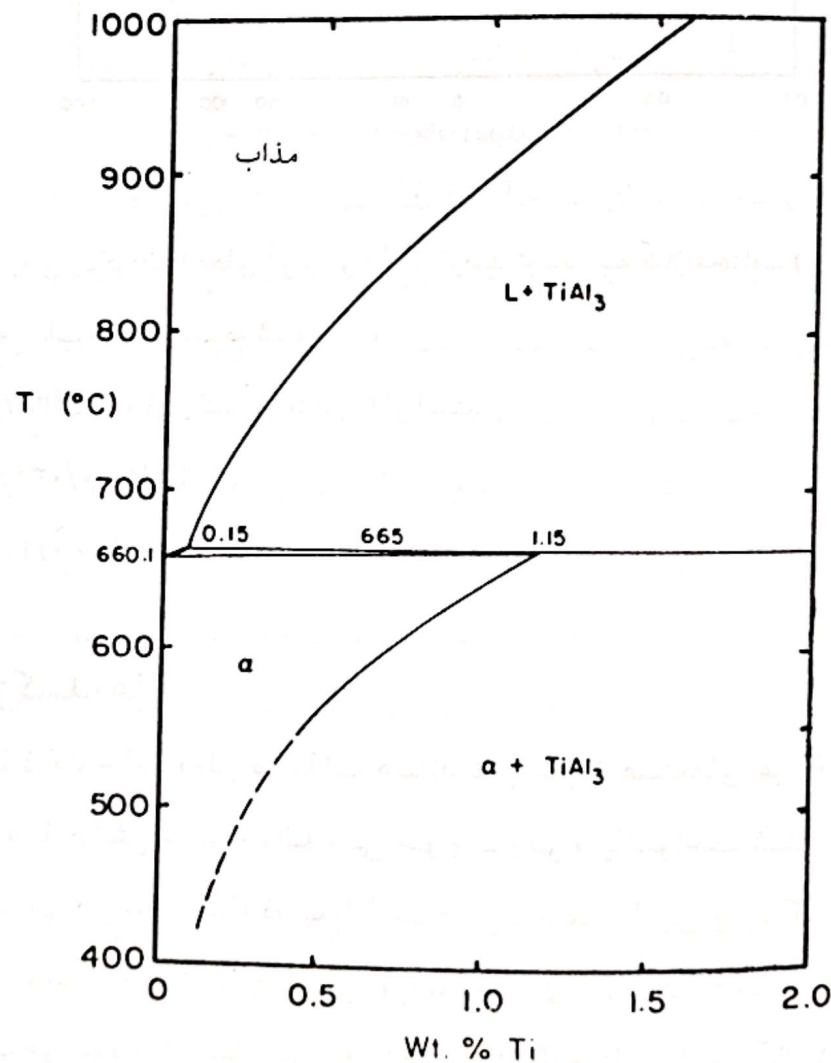
الف) در حضور بُر حلالیت TiAl_3 کاهش می‌یابد، به طوری که سرعت حل شدن بسیار آهسته و یا حتی متوقف می‌شود.



شکل ۱۱-۱

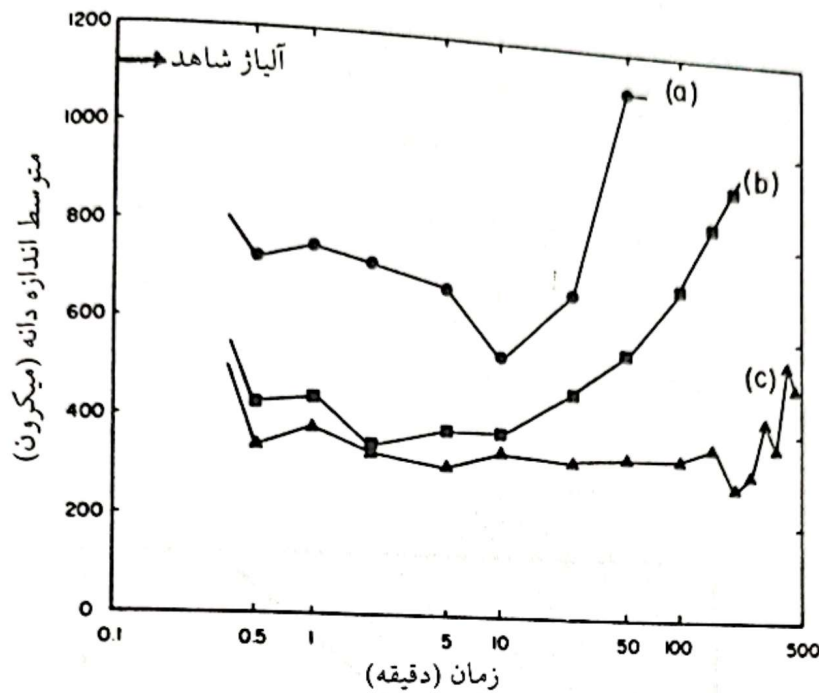
قسمتی از نمودار فاز تعادلی سیستم دوتایی آلومینیم - بُر .

ب) بُر برای $TiAl_3$ در طی انجماد می‌تواند به عنوان هسته عمل کند.
 ج) بُر به صورت فازهای تیتانیم - بُر حلالیت پایینی در آلومینیم دارد.
 د) فاز کم ثبات $(Al-Ti)B_2$ ، در آلومینیم به عنوان ریزکننده دانه‌ها عمل می‌کند.
 دو مورد اول به سیستم سه‌تایی $Al-Ti-B$ و نمودار تعادلی فازي آنها مربوط می‌شود. مورد سوم و چهارم را می‌توان تئوریهای بُر و بُر شبه پایدار نامید [۲].



شکل ۱۱-۲

قسمتی از نمودار فاز تعادلی سیستم دوتایی آلومینیم - تیتانیم.



شکل ۱۱-۳

تأثیر افزودن بُر روی ریزکردن دانه‌های آلومینیم ۹۹/۷ درصد توسط سه آلیاژ مختلف (در هر سه مورد ۰/۰۱ درصد تیتانیم به مذاب ۷۰۰°C اضافه شده است).

(a) آلیاژ ۵/۳۵٪Ti که حاوی کمتر از ۲۰ ppm بُر است.

(b) آلیاژ ۵/۴٪Ti - ۰/۰۳۴٪B

(c) آلیاژ ۵/۰٪Ti - ۰/۲٪B

۱۱-۲. ریزکننده‌ها^۱

ریزکننده‌ها ذرات جامد معلق در مذاب هستند که به عنوان هسته‌های غیریکنواخت در انجماد عمل می‌کنند و با افزایش مراکز جوانه زنی موجب ریز و یکنواخت شدن دانه‌ها می‌شوند. مشخصات عمومی این ذرات نقطه ذوب بالا، شباهت ساختمان بلوری و نزدیکی ابعاد سلولی آن به ساختار جامد آلومینیم و قابلیت چسبندگی و آغشته‌پذیری بالاست. کاربید تیتانیم که در دمای ۳۲۵۰°C ذوب می‌شود دارای ساختمان f.c.c (نوع NaCl) و ثابت شبکه $a = ۴/۳۲۴ \text{ \AA}$ است.

نسبت سلولی کاربید تیتانیم به آلومینیم برابر $1/0.7$ می‌باشد (ثابت شبکه آلومینیم $a = 4/0.418^\circ$ است). با توجه به اختلاف ابعادی ۷ درصد، کاربید تیتانیم می‌تواند به عنوان مرکز جوانه‌زنی ناهمگن در آلومینیم مذاب عمل کند. نیتريد تیتانیم با نقطه ذوب بالا در حدود 2950°C و ساختمان f.c.c. (نوع NaCl) و ثابت شبکه $a = 4/2.38^\circ$ از ترکیبات دیگری است که به عنوان جوانه‌زا در آلیاژهای آلومینیم به کار می‌رود.

زیرکونیم که به صورت آمیزان K_2ZrF_6 به مذاب اضافه شده و در آلیاژ مذاب تبدیل به کاربید زیرکونیم (ZrC) می‌شود، دارای ساختمان f.c.c و ثابت شبکه $a = 4/7.63^\circ$ است و با داشتن نسبت سلولی $1/17$ ، خاصیت ریزکنندگی کمتری نسبت به کاربید و نیتريد تیتانیم دارد. از طرفی ترکیبات بُر به صورت KBF_4 به مذاب اضافه شده و در دمای مذاب به سهولت به KF ، BKF_3 تجزیه می‌شوند. این ترکیبات در ریزکردن دانه‌های آلومینیم تأثیر فراوانی دارند. BF_3 بر اثر ترکیب با آلومینیم تولید Al/B_3 می‌کند که دارای ساختمان هگزاگونال با پارامترهای $a = 3/0.18^\circ$ و $c = 3/2.58^\circ$ بوده و تا دمای 1350°C پایدار است. اگرچه نسبت سلولی این ترکیب با آلومینیم زیاد است ولی تحت پدیده‌ای که هنوز مشخص نشده است، تأثیر بُر در ریز شدن دانه‌ها حتی از کاربید تیتانیم هم بیشتر است. در صورت وجود تیتانیم و زیرکونیم در مذاب آلومینیم، این عناصر به سهولت با بُر ترکیب شده و ترکیبات براید تیتانیم و زیرکونیم (TiB_3 و ZrB_3) با ساختمانهای هگزاگونال پدید می‌آورند که تأثیر آنها نیز در ریزکردن دانه‌ها قابل ملاحظه است. توضیح این نکته ضروری است که ریز شدن دانه‌ها با توجه به شرایط سرد شدن هم انجام می‌شود، به خصوص در ششهای ریخته‌گری مداوم و نیمه‌مداوم به دلیل سرعت زیاد انجماد اندازه دانه‌ها بسیار کوچک است [۴].

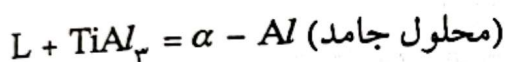
۱۱-۳. تئوریهای مربوط به ریز شدن دانه‌ها در آلومینیم و آلیاژهای آن

اگرچه مدت زمان زیادی است که از آمیزانهای Al-Ti و Al-Ti-B برای ریزکردن دانه‌های آلومینیم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود، ولی هنوز هیچ تئوری و مکانیزمی که چگونگی جوانه‌زایی را توجیه کند وجود ندارد. در مورد Al-Ti پیشنهاد شده است که ترکیب بین فلزی TiAl_3 عامل جوانه‌زنی می‌باشد. از طرف دیگر به علت اینکه مقدار TiAl_3 در مذاب در حد یک دهم و یا کمتر از حد

حلالیت آن است، بنابراین بحث حل شدن آن با زمان در مذاب وجود دارد که تقریباً بعد از ۱۰ تا ۲۰ دقیقه صورت گرفته و تأثیر ریزکنندگی آن از بین خواهد رفت [۲].

۱۱-۳-۱. تئوریهای نمودار فازی (تئوری پری تکتیک)

اولین تحقیق در مورد ارائه مکانیزم ریزکننده‌ها به سال ۱۹۵۱ برمی‌گردد. کروسلی^۱ و مندلفو^۲ تئوری پری تکتیک را پیشنهاد کردند که پایه و اساس تئوری واکنش پری تکتیک مربوط به نمودار فازی Al-Ti است. این که بلورهای آلومیناید تیتانیم در بین آلیاژ اصلی به عنوان جوانه‌زهای فعال اضافه می‌شوند و به تدریج محو می‌شوند (چون با گذشت زمان حل می‌شوند) دلیل واضح و روشنی برای تئوری آنها است.



محققان ذرات TiAl_3 را در مرکز دانه‌های $\alpha - \text{Al}$ مشاهده کرده‌اند. در ادامه با رسم منحنی‌های سرد شدن توسط آرنبرگ^۳ و همکارانش مشخص شد که جوانه‌های مشاهده شده در تحت انجماد نبوده بلکه دمای تشکیل آنها (T_H) بالاتر از دمای ذوب آلیاژ (T_m) است. این مشاهدات نشان می‌دهد که هسته‌ها در هنگام واکنش پری تکتیک و در محدوده دمایی پری تکتیک (665°C) که بالاتر از نقطه ذوب آلومینیم خالص است، تشکیل می‌شوند.

تئوری پری تکتیک در نشان دادن رفتار آمیزانه‌های اصلی Al-Ti موفقیت‌آمیز بوده است ولی توافق عمومی در تولید جوانه‌زهای تجاری حاوی تیتانیم و بُر به خوبی روشن نیست. آنالیزهای دقیقتر از تئوریهای ارائه شده نشان می‌دهد که هیچ کدام کاملاً رضایت‌بخش نبوده است. حمایت‌کنندگان از تئوری پری تکتیک توصیه استفاده از آمیزانه‌های شامل بُر و جایگزینی آنها در ترکیب پری تکتیک $0.15\% \text{Ti}$ به سمت مقادیر بالاتر تیتانیم در نمودار فازی آلومینیم - تیتانیم را پیشنهاد می‌کنند. بنابراین باید از پایداری ترمودینامیکی ترکیب TiAl_3 در مقادیر کمتر تیتانیم در آمیزان ($\sim 0.02\%$) مطمئن شد. این نسبت اگرچه با پری تکتیک نمودار فازی Al-Ti-B حاصل از تحقیقات گوناگون فینچ^۴ ناسازگاری دارد ولی از طرف دیگر محاسبات نسبت‌های فازی نشان می‌دهد که قابلیت حل شدن

$TiAl_3$ تحت تأثیر وجود بُر قرار نمی‌گیرد. اگرچه، با پیش‌گوییهای ترمودینامیکی مغایرت دارد. مندلفو و همکارانش ادعا نمودند که نتایجی به دست آورده‌اند که نشان می‌دهد بُر در جابجا کردن پری‌تکتیک به سمت ناحیه غنی از آلومینیم نقش دارد. همچنین هنگامی که تمام بُر به شکل TiB_2 درمی‌آید، اثرش ناپدید شده و ریزکننده‌ها محو می‌شوند [۱].

۱۱-۳-۲. تئوریهای مربوط به ذرات

سیبولا^۱ و دیگران کاربید - براید را پایه برای تئوری ذرات پیشنهاد نمودند. آنها پیشنهاد نمودند با افزودن مقدار جزئی از آمیزان $Al-Ti$ در حضور بُر و کربن شکل‌گیری کاربید تیتانیم توسعه پیدا می‌کند که این عمل به دنبال واکنش با کربن و راسب شدن در مذاب آلومینیم انجام می‌شود. همچنین افزودن آمیزان $Al-Ti-B$ به مذاب باعث توزیع ذرات براید تیتانیم در مذاب می‌شود که به دلیل نامحلول بودن براید و کاربید تیتانیم در مذاب آلومینیم این ذرات مانند جوانه‌زاهای ناهمگن عمل می‌کنند.

تحقیقات آزمایشی و تئوری مربوط به برایدها بسیار گسترده و وسیع است ولی در مورد رفتار کاربید تیتانیم اطلاعات زیادی در دسترس نیست. سیس^۲ و همکارانش اظهار کرده‌اند که برای ذرات کاربید تیتانیم، عمل روئشستی^۳ رخ می‌دهد. اگرچه این موضوع از نقطه‌نظر کریستالوگرافی میسر است ولی اساس آن روشن و واضح نیست چرا که کاربید تیتانیم در مذاب آلومینیم پایدار است. در سالهای اخیر مهانتی^۴ و گرازلسکی^۵ به صورت آزمایشگاهی ثابت نمودند که ذرات کاربید تیتانیم در مذابهای آلومینیم ناپایدارند و به نظر می‌رسد که تئوری براید یک تئوری بی‌پایه و باطل است. مسائل و مشکلات بسیار زیادی می‌تواند همراه تئوری براید یافت شود. سه فاز برایدی که در مبحث ریزکننده‌ها مطرح می‌شود عبارت‌اند از: TiB_2 ، Al/B_2 و $(Al,Ti)B_2$.

محققان نشان داده‌اند که Al/B_2 ریزکننده ضعیفی بوده و تنها در ترکیبات هایپریوتکتیک فعال است و چنانچه TiB_2 به عنوان یک فاز ریزکننده دانه بکار رود منحنی‌های مربوطه نشان می‌دهند که

1 - Cibula

2 - Sisse

3 - Epitaxy

4 - Mohanty

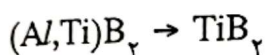
5 - Gruzleski

TiB_3 از $TiAl_3$ مؤثرتر است.

در مورد فاز کمپلکس $(Al,Ti)B_3$ تحقیقات زیادی صورت گرفته و همانند تئوری برای تئوری دیگری پیشنهاد شده است. پیشنهاد شده است که فاز $(Al,Ti)B_3$ نیز، مانند یک هسته جوانه‌زا عمل نموده و با جوانه‌زائی $TiAl_3$ در طی سرد شدن به صورت غیرمستقیم عمل جوانه‌زنی را انجام می‌دهد. هم AlB_3 و هم TiB_3 دارای شبکه هگزاگونال بوده و هم شکل هستند (به ترتیب با پارامترهای شبکه $c = 0.3229nm$, $a = 0.3031nm$ و $c = 0.325nm$, $a = 0.3009nm$).

اگرچه پایداری فازهای TiB_3 و AlB_3 به خوبی شناخته شده‌اند ولی وضعیت پایداری یا ناپایداری $(Al,Ti)B_3$ به خوبی روشن نیست.

محققان با انجام مطالعات زیادی بیان نموده‌اند که هنگام نگه داشتن آمیزان $Al-Ti-B$ در مذاب یک استحاله به صورت زیر رخ می‌دهد:



به نظر می‌رسد پس از تشکیل و کامل شدن ترکیبات TiB_3 خالص، واکنش متوقف می‌شود. گزارش شده است که هنگامی که استحاله فوق رخ می‌دهد راندمان ریزکنندگی افزایش می‌یابد [۱].

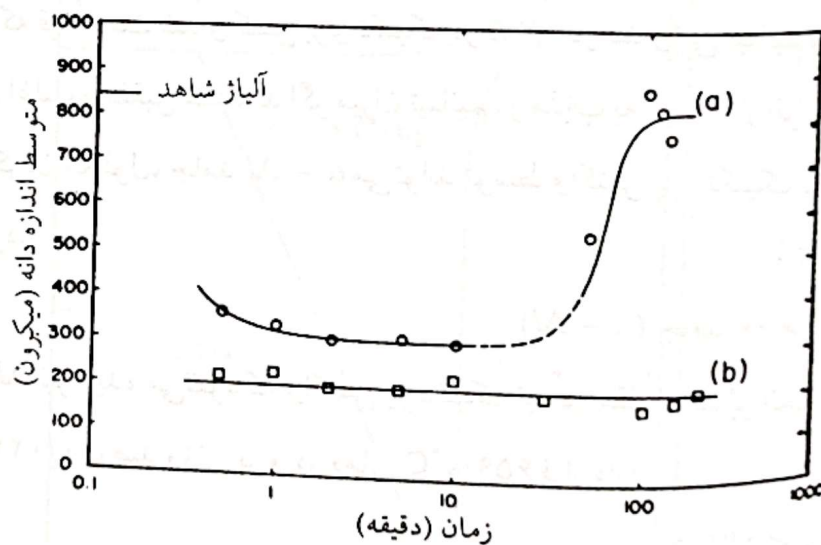
۱۱-۳-۳. تئوری سیبولا^۱

این تئوری که در ابتدا توسط سیبولا پیشنهاد شد، بیان می‌کند که جوانه‌زنی آلومینیم روی ذرات ناخالصی بلوری که در مذاب معلق بوده و از پایداری کافی برخوردارند و نیز دارای پارامتر شبکه مناسب نیز هستند انجام می‌شود. منطبق شدن شبکه بلوری می‌تواند رشد بلور آلومینیم را فراهم کند. این ذرات بلوری ناشی از واکنش آلومینیم با تیتانیم یا دیگر عناصر ناخالصی محلول در مذاب می‌باشند [۴].

سیبولا برای اولین بار مشاهده نمود که حضور تیتانیم، به ویژه در حضور بُر و کربن تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی ریزکردن دانه‌های آلومینیم دارد. بررسی‌های سیبولا منشاء توسعه ترکیبات جوانه‌زائی به نام آمیزانهای تیتانیم - بُر شد که از یک طرف از مواد ارزانتری تهیه می‌شدند و از طرف

دیگر اضافه کردن مستقیم آنها مؤثرتر بود. آمیزان $Al-Ti-B$ به طور قابل ملاحظه‌ای باعث افزایش خاصیت جوانه‌زنی خواهد شد. همچنین زمان از بین رفتن اثر جوانه‌زائی نیز در مقایسه با آمیزان $Al-Ti$ در هنگام تماس با مذاب به شدت افزایش می‌یابد (شکل ۴-۱۱) [۲].

۴-۳-۱۱. تئوری‌هایی که اساس آن نمودارهای فازی و ذرات است
جوزف ایدۀ جوانه‌زائی بالا در فصل مشترک مذاب - TiB_p را ارائه داد. توسط محاسبات و اندازه‌گیری اکتیویته تیتانیم در مذاب و TiB_p ، نشان داد که اتمهای تیتانیم در فصل مشترک مذاب - TiB_p جدا می‌شوند و یک لایۀ پایداری از اتمهای تیتانیم و آلومینیم روی سطح بلور TiB_p ایجاد می‌شود. این لایه یک محلول جامد از تیتانیم و آلومینیم است و در بالای نقطه ذوب آلومینیم



شکل ۴-۱۱

تأثیر آمیزان ریزکننده $Al-5/35\%Ti$ در دو حالت.

(a) $0.05\%Ti$ به مذاب آلومینیم $99/9\%$ اضافه شده است.

(b) $0.05\%Ti$ به مذاب آلومینیم $99/9\%$ که حاوی 100 ppm بُر حل شده می‌باشد اضافه شده است.

خالص پایدار باقی می ماند. تحت شرایط سرد شدن، لایه ها اجازه خواهند داشت که از توده مذاب $\alpha - Al$ منجمد شده و هسته را رشد دهند.

بکراد^۱ و همکارانش نیز پیشنهاد نمودند که تئوری پری تکتیک هولک^۲ و اساس این تئوری به شکل گیری بلورهای دوتایی که در بیشتر تحقیقات روی آن بحث شده وابسته است. آنها اظهار نمودند که ترکیب اصلی ریزکننده ها حل نمی شود و بر شکل گیری لایه براید محافظ در فصل مشترک $Al-TiAl_3$ دلالت دارد که از تجزیه آلومینیم جلوگیری می کند.

از جمله تحقیقات جدید پیرامون جوانه زائی در آلومینیم تزریق بلورهای مصنوعی TiB_2 به داخل مذاب آلومینیم است، به طوری که تمام مشخصات شیمیایی و فیزیکی آن ثابت بماند. بر روی این ذرات (باتجزیه وبدون تجزیه تیتانیم) مطالعه شده و مکانیزم هسته زائی روشن شده است [۱]. برای بررسی ترمودینامیکی تئوریهای مذکور سیستمهای فازی $Al-Ti$ و $Al-B$ مورد بررسی قرار می گیرد (شکلهای ۱-۱۱ و ۲-۱۱).

همانگونه که قبلاً بحث شد واکنش پری تکتیک در ۰/۱۵ درصد وزنی تیتانیم و در دمای $665^\circ C$ انجام می شود. اغلب محققین معتقدند اگر میزان تیتانیم در مذاب به این مقدار افزایش پیدا کند، آنگاه در هنگام سرد کردن محلول، جامد $\alpha - Al$ می تواند توسط واکنش پری تکتیک بر روی ذرات اولیه $TiAl_3$ قرار گیرد.

$(\alpha - Al)$ جامد $\rightarrow <TiAl_3> +$ مذاب

در سیستم $Al-B$ نیز دیده می شود که واکنش یوتکتیک نیز در مقادیر کم بر انجام می شود. نقطه یوتکتیک در ۰/۰۲۲ درصد وزنی بر و در دمای $659/7^\circ C$ قرار دارد.

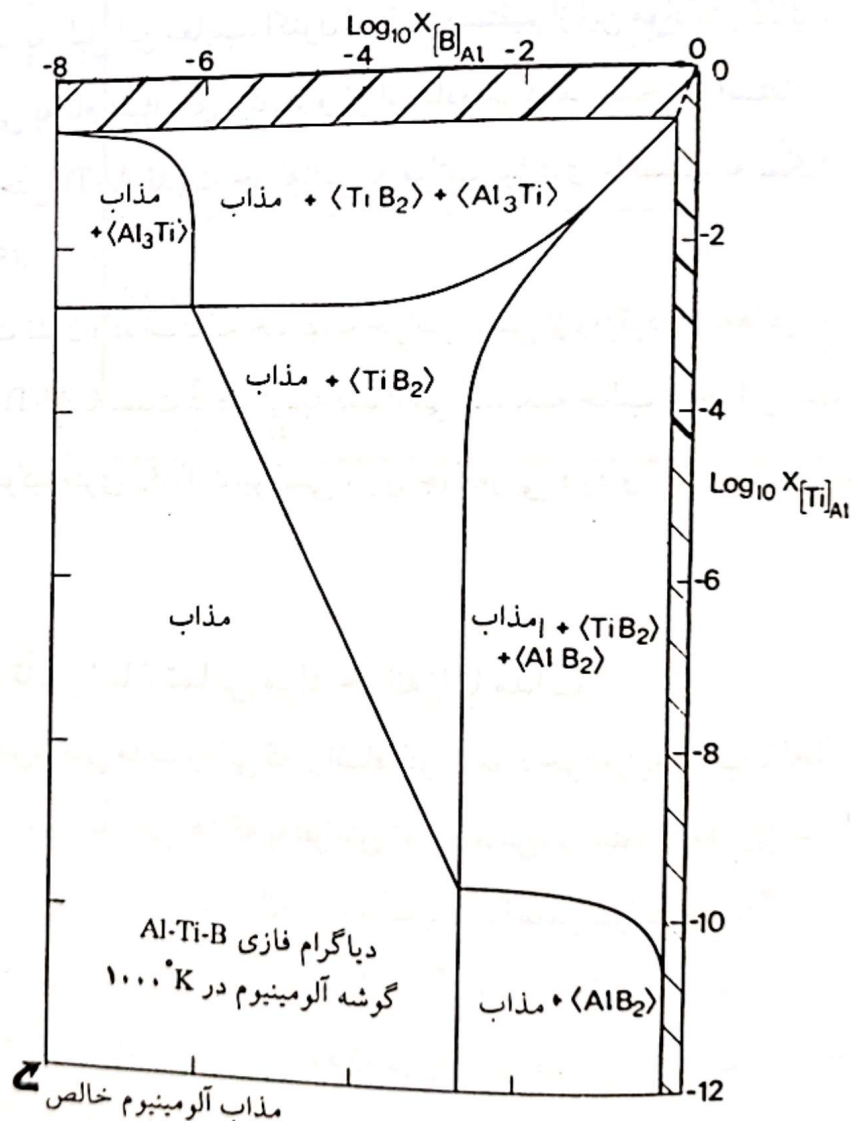
$<Al/B_2> +$ جامد \rightarrow مذاب

همانگونه که دیده می شود بر حلالیت بسیار کمی (کمتر از ۱۰۰ ppm) در جامد دارد. با افزایش دما به بالاتر از $900^\circ C$ ، مقادیر بیشتری از بر در مذاب حل خواهد شد.

در مورد مکانیزم جوانه زنی جوانه زهای حاوی بر و نقش بر در ریز کردن دانه ها نیز سه تئوری عمده پیشنهاد شده است:

الف) بُر تغییر چشمگیری در سیستم فازي $Al-Ti-B$ ایجاد می‌کند.
 ب) بُر به صورت ترکیب TiB_2 تقریباً نامحلول بوده و به عنوان مرکز جوانه‌زنی عمل می‌کند.
 ج) امکان ایجاد فاز شبه پایدار $(Al,Ti)B_2$ نیز وجود دارد که به جوانه‌زنی ناهمگن کمک می‌کند [۲].

برای توضیح بیشتر در مورد تئوریهای فوق مقطعی از سیستم سه‌فازی $Al-Ti-B$ در دمای $1000^\circ K$ ($727^\circ C$) که از نظر عملی کاربرد دارد در شکل ۵-۱۱ نشان داده شده است. این نمودار از گوشه آلومینیم خالص می‌باشد و مقدار کسر مولی تیتانیوم و بُر در آلومینیم برحسب لگاریتم بیان



شکل ۵-۱۱

نمودار تعادلی سیستم سه‌تایی $Al-Ti-B$ با تقسیم‌بندی لگاریتمی.

شده‌اند. ذرات برآید که در هنگام ریزکردن دانه‌های آلومینیم در حضور تیتانیم به وجود می‌آیند از نوع TiB_2 می‌باشند. از طرف دیگر امکان تشکیل Al/B_2 نیز در حضور بُر اضافی وجود دارد [۴].

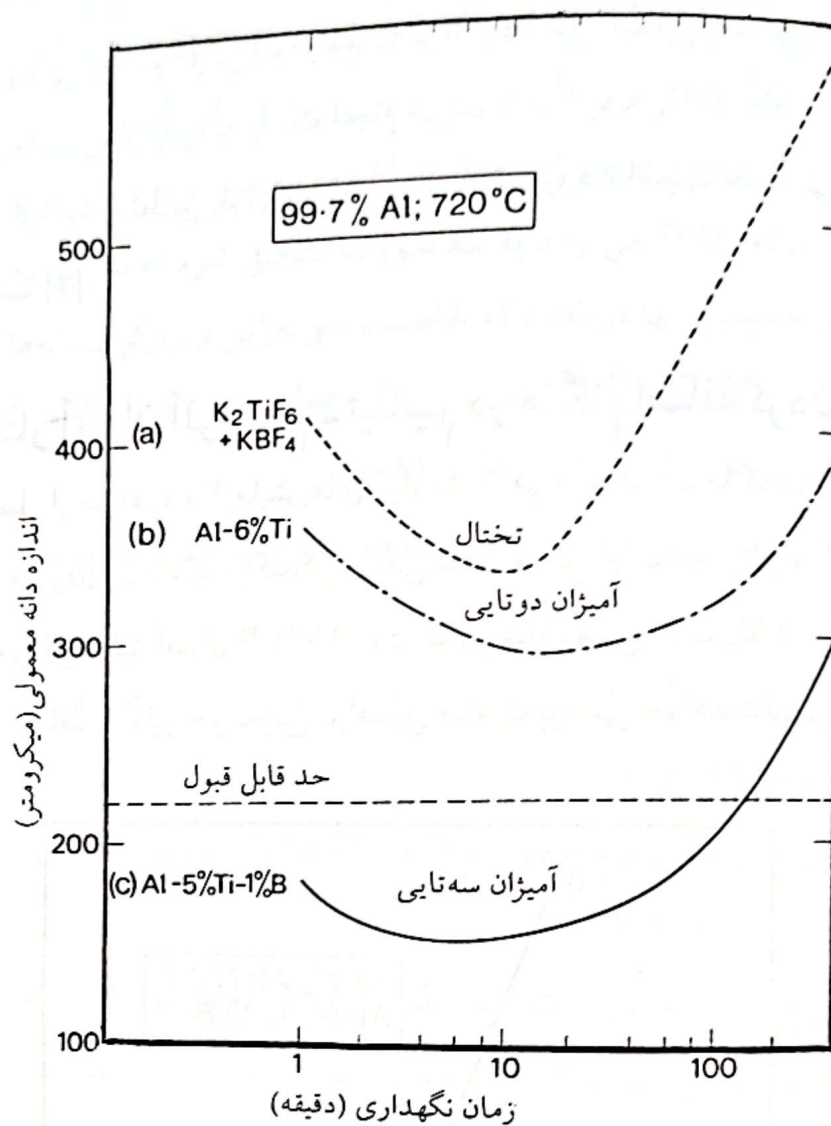
۱۱-۴. توسعه روشهای ریزکردن دانه‌های آلومینیم و آلیاژهای آن

در ابتدا مخلوط نمک‌هایی مانند $K_2TiF_6 + KBF_4$ و گاهی بوراکس به مذاب اضافه می‌شد. این نمک‌ها توسط مذاب احیاء شده و تولید ترکیبات $Al-Ti-B$ می‌کنند. ولی استفاده مستقیم از این مواد معایب زیادی به همراه داشت که از آن جمله می‌توان به تفاوت در میزان بازیابی و احیاء تیتانیم و بُر اشاره کرد. از طرف دیگر این مواد، سرباره و دود زیادی ایجاد می‌کنند و در مجموع مشکلات زیادی به همراه دارند. به دلیل این معایب، اکنون استفاده مستقیم از این مواد کنار گذاشته شده و به جای آن از جوانه‌زاهائی به نام آمیزانهای تیتانیم و بُر استفاده می‌کنند. همچنین استفاده از آمیزان سه‌تایی $Al-Ti-B$ و حتی $Al-Ti$ قدرت جوانه‌زائی به مراتب بیشتری را نسبت به نمک‌های گفته شده دارد (شکل ۱۱-۶).

آزمایشات نشان داده است که حد بهینه خواص ناشی از ریزکردن دانه‌ها در آلومینیم با استفاده از جوانه‌زای $Al-Ti-B$ با نسبت $\frac{Ti}{B} = \frac{5}{1}$ به دست می‌آید. نکته جالب توجه این است که آمیزان جوانه‌زا با ترکیب استوکیومتری TiB_2 تأثیر کمی روی جوانه‌زایی دارد و حتی ممکن است بدون تأثیر باشد [۴].

۱۱-۴-۱. تأثیر زمان تماس مواد جوانه‌زا با مذاب

زمان تماس، یعنی مدت زمانی که از اضافه کردن مواد جوانه‌زا به مذاب تا لحظه ریخته‌گری طول می‌کشد. آزمایشها نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، در ابتدا دانه‌ها ریز شده و سپس شروع به رشد می‌کنند. زمان تماس مواد جوانه‌زا با مذاب باید براساس شرایط ریخته‌گری و نوع ماده جوانه‌زا، از نظر زمان تأثیر روی جوانه‌زائی انتخاب شود. اگر مدت زمان زیادی مذاب در کوره باقی می‌ماند بهتر است از مواد جوانه‌زایی استفاده شود که در زمانهای طولانی تأثیر بیشتری داشته باشند، در غیر این صورت از آمیزانهای استفاده می‌شود که در زمانهای کوتاه‌تر تأثیر بیشتری دارند (شکل ۱۱-۷). همان‌گونه که دیده می‌شود آمیزان (a) بعد از ۳۰ دقیقه تأثیر آن روی ریزکردن دانه‌ها مفید خواهد بود، در حالیکه آمیزان (b) بعد از ۲ دقیقه این تأثیر را دارد [۴].

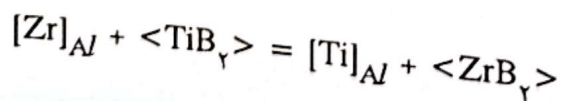


شکل ۱۱-۶

مقایسه بین ریزکننده‌های مختلف با سرعت‌های اضافه کردن یکسان.

۱۱-۴-۲. تأثیر عناصر آلیاژی بر جوانه‌زنی و ریز شدن دانه‌ها

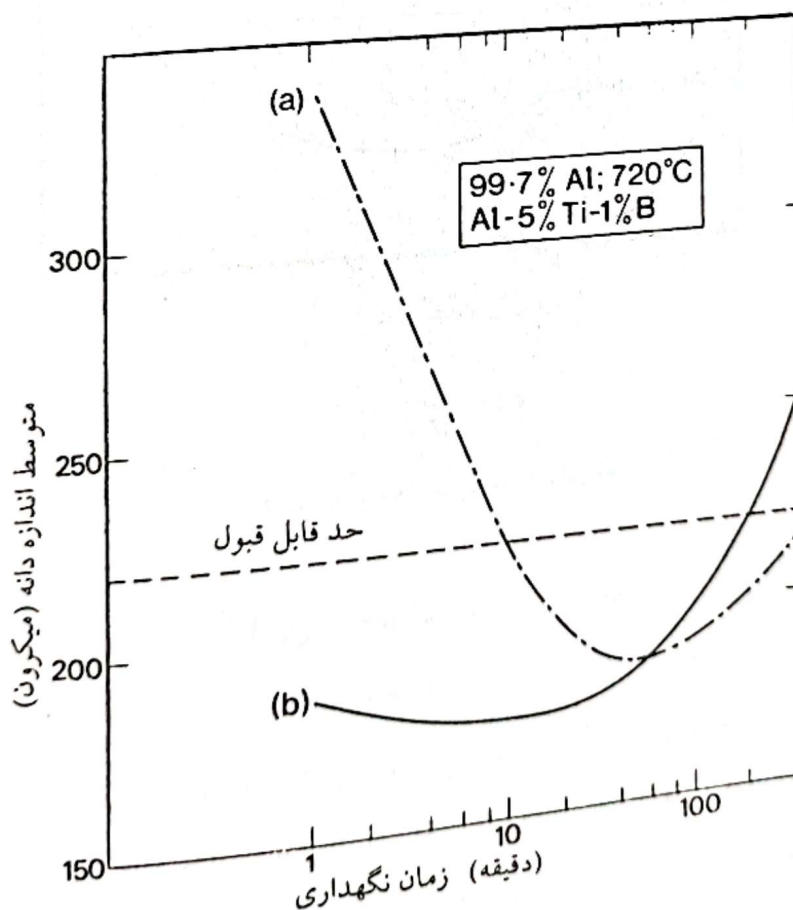
به‌طور کلی نتایج حاصل از تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که با افزایش عناصر آلیاژی و ناخالصیها (بجز عناصر خاصی) جوانه‌زنی و ریز شدن دانه‌ها در ارتباط با زمان بهینه تماس افزایش می‌یابد. برعکس توسط برخی عناصر آلیاژی نظیر کرم و زیرکونیم تأثیر آمیژان Al-Ti-B به شدت از بین خواهد رفت. تأثیر نامطلوب زیرکونیم بر روی جوانه‌زنی را با استفاده از واکنش زیر می‌توان توجیه کرد.



این واکنش تا زمانی که کسر مولی زیرکونیم بیشتر از چهار برابر تیتانیم باشد و با توجه به منفی بودن انرژی آزاد این واکنش، از چپ به راست انجام می‌شود. در نتیجه ZrB_2 حاصل، روی ذرات TiB_2 رسوب کرده و از آنجا که تطابق بلوری این ذرات از بین می‌رود خاصیت جوانه‌زنی ذرات TiB_2 نیز از بین خواهد رفت [۴].

۱۱-۵. رفتار آمیزان آلومینیم - تیتانیم در هنگام اضافه کردن به مذاب

نتایج حاصل از مشاهده و آزمایش‌های زیاد نشان می‌دهد که اضافه کردن جوانه‌زا به مذاب آلومینیم و به هم زدن آن باعث پراکندگی و حل شدن سریع ذرات معلق در مذاب خواهد شد. با توجه به اینکه روش تولید آمیزان $Al-Ti-B$ روی شکل ساختمانی ذرات $TiAl_3$ مؤثر می‌باشد، نقش این شکلها در ارتباط با تأثیر جوانه‌زنی در همین قسمت بررسی خواهد شد. برخی از محققان با



شکل ۱۱-۷

زمان ناپایداری و ضعیف شدن قدرت اصلاح‌کنندگی برای دو آلیاژ ریزکننده مختلف.

توجه به سرعت سریع حل شدن این ذرات، تأثیر آنها را روی جوانه‌زنی و ریز شدن دانه‌ها ناچیز فرض کرده‌اند. بر خلاف آن، ذرات TiB_2 که به وجود می‌آیند به طور گسترده‌ای بدون آنکه حل شوند، در مذاب باقی می‌مانند و در سرتاسر مذاب پراکنده و به صورت یکنواخت توزیع می‌شوند. محققان دریافته‌اند که $TiAl_3$ می‌تواند به سه صورت تشکیل شود که بستگی به دمای تشکیل ترکیب جوانه‌زا دارد. همچنین آنها دریافتند که خاصیت جوانه‌زایی و ریز کردن دانه‌ها به حالت و شکل ساختمانی ذرات $TiAl_3$ بستگی دارد. بررسی‌های عملی نیز نشان داده است که فاز جامد به یکی از صورتهای زیر می‌تواند ایجاد شود (شکل ۸-۱۱):

الف) آلیاژی که در دمای بالا و به آرامی سرد شده باشد، فاز جامد در آن به صورت صفحه‌ای^۱ است (شکل ۸-۱۱ a).

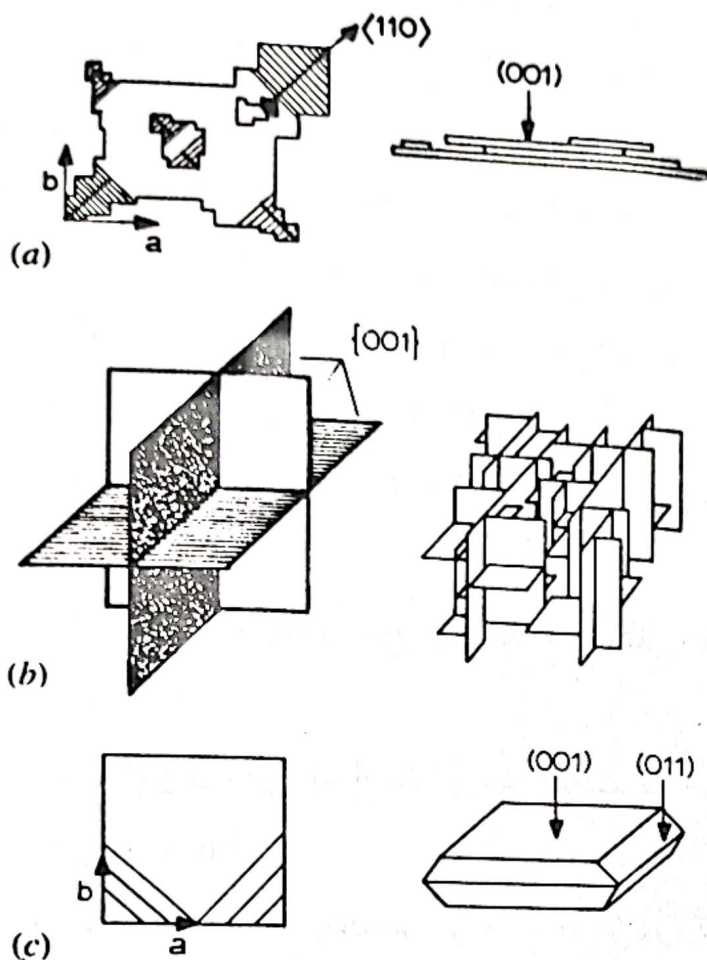
ب) آلیاژی که در دمای بالا تهیه و بسیار سریع سرد شده باشد، فاز جامد در آن به صورت برگ‌شکل^۲ است (شکل ۸-۱۱ b).

ج) آلیاژی که در دمای پایین و با فوق اشباع بالا تهیه شده باشد، فاز جامد در آن به صورت بلوکی شکل^۳ است (شکل ۸-۱۱ c).

د) با نگر داشتن مذاب رقیق در مدت زمان طولانی ملاحظه می‌شود که ذرات $TiAl_3$ اطراف ذرات برآید را احاطه کرده و موجب تشکیل ذرات با ترکیب فاز $(Al, Ti)B_2$ می‌شود که این ذرات را ذرات ثانویه می‌نامند.

ه) در اثر سریع سرد کردن از دمای بالا، فاز نیمه پایداری به صورت $TiAl_x$ مشاهده می‌شود که غلظت تیتانیم در آن از غلظت تیتانیم در ترکیب $TiAl_3$ کمتر است [۲].

به لحاظ سادگی، تنها انواع صفحه‌ای و بلوکی ذرات آلومینا در آمیزانه‌های جوانه‌زای معمول وجود دارد. به طوری که بلورهای صفحه‌ای شکل نیاز به زمان تماس بیشتری دارند تا بیشترین ماکزیمم ریزکنندگی انجام شود ولی بلورهای بلوکی شکل در زمانهای تماس کوتاه بیشتر مؤثر هستند [۲].

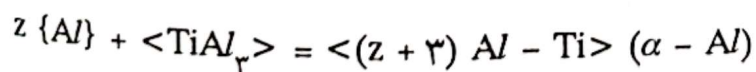


شکل ۱۱-۸







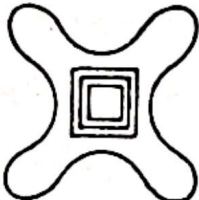
شکلهای شماتیک از بلورهای $TiAl_3$ با مورفولوژیهای مختلف.

۱۱-۵-۱. مکانیزم جوانه زنی

همانگونه که قبلاً گفته شد، هنگامی که پتانسیل جوانه زنی روی ذرات $TiAl_3$ وجود دارد، واکنش پری تکتیک زیر اتفاق می افتد.



این واکنش در دماهای بالاتر از نقطه ذوب آلومینیم خالص تأثیر زیادی بر سرعت جوانه زنی آلومینیم دارد (شکل ۱۱-۹). ذرات $TiAl_3$ که در تماس با مذاب آلومینیم یا آلیاژ آن قرار گرفته است را در نظر بگیرید. مدت زمانی کوتاه پس از اضافه کردن جوانه ز، یک ناحیه نفوذی در اطراف

- ۱- ذره Al_3Ti تمیز 
- ۲- میدان دیفیوژیونی 
- ۳- هسته‌هایی از α - آلومینیم 
- ۴- واکنش کامل شدن ذرات 
- ۵- تغییر شکل ذرات 
- ۶- رشد اولیه α - آلومینیم‌ها 
- ۷- شروع تشکیل دندریته‌های α - آلومینیم 

شکل ۹-۱۱

نمایش شماتیک از فرآیند انجماد در نمونه‌های آلومینیمی که از جوانه‌زای تیتانیم استفاده شده است.

بلورهای TiAl_3 ایجاد شده و در سطح TiAl_3 ، مقدار تیتانیم به حدود ۰/۱۵ درصد وزنی می‌رسد (در حالی که غلظت تیتانیم در فاصله‌ای دورتر از این بلور در مذاب به مراتب کمتر می‌باشد). با سرد شدن مذاب، از آنجا که افزایش غلظت تیتانیم، دمای انجماد مذاب اطراف TiAl_3 را افزایش می‌دهد و از طرف دیگر به دلیل آن که TiAl_3 یک عامل جوانه‌زای بسیار مؤثر است یک لایه

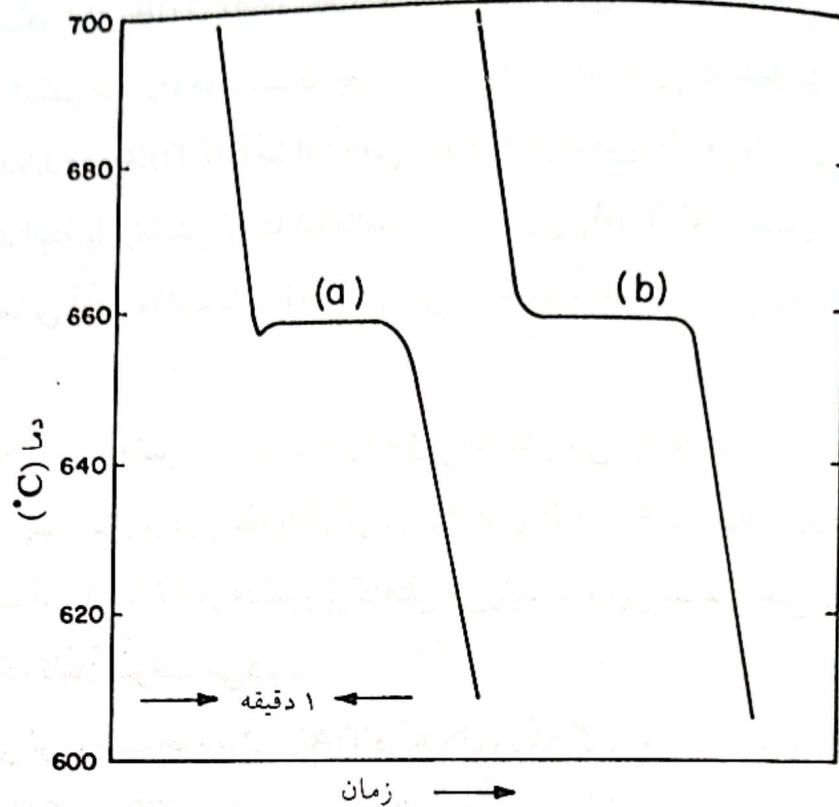
آلومینیم جامد روی سطح $TiAl_3$ تشکیل می‌شود. ایجاد این لایه جامد، به دام افتادن ذرات $TiAl_3$ در میان فاز جامد را به دنبال دارد و در نتیجه ادامه رشد توسط نفوذ تیتانیم از $TiAl_3$ و از میان پوسته جامد آلومینیم محدود می‌شود. رشد دندریتی نرمال نمی‌تواند انجام شود زیرا دما در داخل مذاب هنوز بالاتر از دمای انجماد است آنچه که بیان شد به طور شماتیکی در شکل ۱۱-۹ نشان داده شده است [۲].

بنابراین می‌توان گفت که نواحی غنی از تیتانیم دارای رشد آهسته، غیر دندریتی و قدرت جوانه‌زنی بالا هستند. همچنین یکی دیگر از پارامترهایی که مکانیزم جوانه‌زنی و رشد را توضیح می‌دهد، منحنی‌های سرد شدن است. در شکل ۱۱-۱۰ نتایج آزمایش بر روی آلومینیم ۹۹/۷ درصد وزنی نشان داده شده است. هنگامی که از جوانه‌زا استفاده نشده باشد (شکل ۱۱-۱۰ a) تحت انجمادی حدود $2^\circ C - 1^\circ C$ به وجود آمده و دمای رشد دانه‌ها به دمای بالاتر منتقل شده است. در این حالت ساختار دارای دانه‌های خشن و درشت خواهد بود.

هنگامی که از جوانه‌زا استفاده می‌شود، مقدار تیتانیم در مذاب به $0.03 - 0.02\%$ درصد وزنی می‌رسد و تحت انجماد از بین می‌رود (شکل ۱۱-۱۰ b). در این حالت جوانه‌زنی در دمایی نزدیک به نقطه ذوب آلیاژ انجام می‌شود، اما هنوز کمتر از دمای واکنش پری تکتیک است [۲].

اگر زمان تماس جوانه‌زا با مذاب افزایش یابد، دانه‌ها درشت شده و منحنی سرد شدن در این حالت شبیه به آلومینیم خالص خواهد بود. بنابراین روشن است که در زمانهای تماس طولانی، $TiAl_3$ حل شده و اثر جوانه‌زایی آن از بین خواهد رفت. می‌توان گفت هنگامی که غلظت تیتانیم کمتر از مقدار هایپرپری تکتیک باشد ($0.15\% Ti$ در دمای $665^\circ C$) با گذشت زمان بعد از اضافه کردن جوانه‌زا، اثر جوانه‌زایی کاهش می‌یابد [۲]. رفتار آمیزانه‌های $Al-Ti-B$ در هنگام اضافه کردن به مذاب (همان‌گونه که در آمیزانه‌های $Al-Ti$ ، $Al-Ti-B$ گفته شد) بر وجود در آن به شدت باعث افزایش جوانه‌زایی و ریز شدن دانه‌ها می‌شود. برخی از محققین عقیده دارند که بر واکنش پری تکتیک را به طرف انتهای آلومینیم خالص جابجا کرده و در نتیجه احتمال انجام واکنش پری تکتیک را بیشتر می‌کند.

در سیستم آلیاژی $Al-Ti-B$ ، تقریباً ۵۰ درصد از تیتانیم در تشکیل براید شرکت می‌کند. ذرات براید که در هنگام ریز کردن دانه‌های آلومینیم در حضور تیتانیم به وجود می‌آیند از نوع TiB_2 و



شکل ۱۰-۱۱

منحنیهای سرد شدن در آلیاژ ۹۹/۷ درصد آلومینیم.

(a) نمونه‌های دانه درشت.

(b) نمونه‌های دانه ریز پس از افزودن آمیزان Al-Ti.

AlB_2 هگزاگونال می‌باشند و پارامتر شبکه آنها نیز یکسان است.

$$AlB_2 : a = 3/009 \text{ \AA}, c = 3/252 \text{ \AA}$$

$$TiB_2 : a = 3/031 \text{ \AA}, c = 3/229 \text{ \AA}$$

از طرف دیگر احتمال تشکیل گروهی از محلولهای جامد پیوسته توسط AlB_2 و TiB_2 مطرح است. در این راستا توسط بکورد^۱ فرضیه‌ای مطرح شده است که در آن تشکیل فاز سه‌تایی $(Al,Ti)B_2$ را ممکن می‌داند.

اندیسه‌های شبکه فاز $(Al, Ti)B_2$ در حد فاصل اندیسه‌های شبکه Al/B_2 و TiB_2 قرار دارد. آزمایش‌های پرتو ایکس نشان داده است که بعد از سه ساعت در حالی که خطوط پراش حاصل از Al/B_2 ناپدید شده‌اند فاز $(Al, Ti)B_2$ مشاهده می‌شود و خطوط مربوط به TiB_2 نیز در همه حالات باقی مانده است. البته با آزمایش ثابت شده است که تشکیل $(Al, Ti)B_2$ بستگی به شرایط تهیه آمیزان و زمان تماس آن با مذاب دارد. لحظاتی پس از تماس، تمام ذرات برآید تبدیل به TiB_2 می‌شوند.

قبلاً اشاره شد که در حضور بُر قدرت جوانه زنی افزایش می‌یابد و زمان تماس جوانه‌زا نیز طولانی می‌شود. چهار تئوری در رابطه با اثر بُر در آلیاژهای $Al-Ti-B$ پیشنهاد شده است:

الف) حلالیت آمیزان $Al-Ti$ در حضور بُر کاهش می‌یابد. بنابراین سرعت حل شدن آن آهسته‌تر شده و یا اینکه کاملاً متوقف می‌شود.

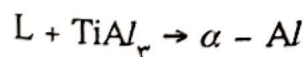
ب) به طریقی بُر موجب جوانه‌زنی $TiAl_3$ در خلال ریخته‌گری می‌شود.

ج) بُر باعث تشکیل TiB_2 می‌شود که حلالیت کمی در آلومینیم داشته و سبب افزایش قدرت جوانه‌زنی می‌شود.

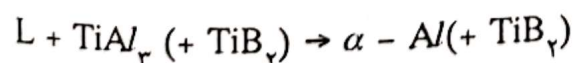
د) تشکیل فاز شبه پایدار $(Al, Ti)B_2$ در مذاب آلومینیم، به عنوان جوانه‌زا و ریزکننده عمل می‌کند.

مکانیزم‌های الف) و ب) در ارتباط با نمودار تعادل فاز $Al-Ti-B$ می‌باشند. به تئوری‌های ج) و د) تئوری برآید و تئوری شبه پایدار گفته می‌شود [۲].

تئوری نمودار فاز: بارزترین مشخصه این تئوری، نشان دادن اهمیت واکنش پری تکتیک است.



و در پری تکتیک سه‌تایی



از مهمترین روش‌های بررسی این تئوری، بررسی ترمودینامیکی است که توسط گروهی از محققان انجام شده است.

تئوری برآید: سیبولا اولین کسی بود که TiB_2 را به عنوان جوانه‌زای مؤثر و غیرقابل حل در آلومینیم معرفی کرد. به علاوه وضعیت سطحی آن به عنوان عامل مقابله‌کننده با کاهش خاصیت

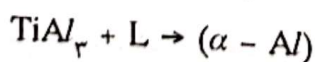
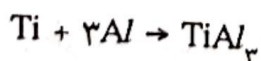
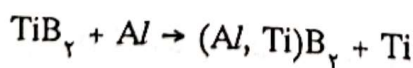
جوانه‌زنی با گذشت زمان تماس، در آلیاژ Al-Ti-B عمل می‌کند.

در سالهای اخیر نس^۱ و رنینگن^۲ ذرات برآید را در مرکز دانه‌های آلومینیم مشاهده کرده‌اند. با وجود این، مسائلی در رابطه با تئوری برآید مطرح است که در ادامه بررسی خواهند شد. اگر TiB_p عامل جوانه‌زنی باشد همان‌گونه که در شکل ۱۱-۳ دیده شد قدرت جوانه‌زنی آن به مراتب بیشتر از $TiAl_p$ است، اما شواهدی وجود دارد که عکس این مطلب را نشان می‌دهد. ساختمان میکروسکوپی آلیاژهای Al-Ti-B نشان می‌دهد که ذرات $TiAl_p$ در مرکز دانه‌ها بوده و ذرات TiB_p به مرز دانه‌ها رانده شده‌اند. دلیل این موضوع را انرژی آزاد سطح بین دندریته‌های در حال رشد و ذرات TiB_p می‌دانند. به عبارت دیگر اگر TiB_p دارای انرژی آزاد سطحی و سایر مشخصات لازم برای جوانه‌زا بودن را داشته باشد باید در مرکز دانه‌های آلومینیم قرار گرفته باشد. بنابراین وجود ذرات $TiAl_p$ در مرکز دانه‌های آلومینیم و TiB_p در مرز دانه‌ها دلالت بر جوانه‌زایی بیشتر $TiAl_p$ دارد.

همچنین آزمایشهای عملی و آزمایشگاهی نشان می‌دهند، آمیزانهایی که در آن نسبت تیتانیم به بُر TiB_p استوکیومتری است ($\frac{B}{Ti} = 2/22$) کمترین تأثیر جوانه‌زایی را دارند. تیتانیم بیشتر از این مقدار با تشکیل $TiAl_p$ باعث جوانه‌زنی مناسب می‌شود.

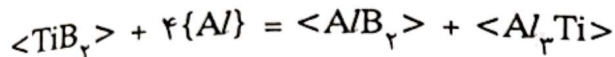
تئوری شبه پایدار: در آزمایشهای متعددی فاز کمپلکس $(Al, Ti)B_p$ مشاهده شده است. این فاز چون در زمانهای تماس طولانی ممکن است از بین برود، شبه پایدار نامیده می‌شود. احتمال دارد فاز $(Al, Ti)B_p$ به طور مستقیم و یا با تشکیل $TiAl_p$ به عنوان جوانه‌زا عمل کند. همچنین آنالیز شیمیایی ذرات کمپلکس نشان داده است که تیتانیم و آلومینیم می‌توانند به جای یکدیگر در شبکه قرار گیرند.

بکورد پیشنهاد نمود که فاز $(Al, Ti)B_p$ ریز کردن دانه‌ها را با جوانه‌زنی $TiAl_p$ از طریق یک سری واکنش انجام می‌دهد:



در حالی که جدیدترین اطلاعات ترمودینامیکی ارتباط فازی، در سیستم Al-Ti-B نشان داده است که این واکنشها از نظر ترمودینامیکی امکانپذیر نیست [۲].

اگر از دید دیگری به تئوری بکورد نگاه شود و آن را جمع دو واکنش اول در نظر بگیرید، خواهیم داشت:



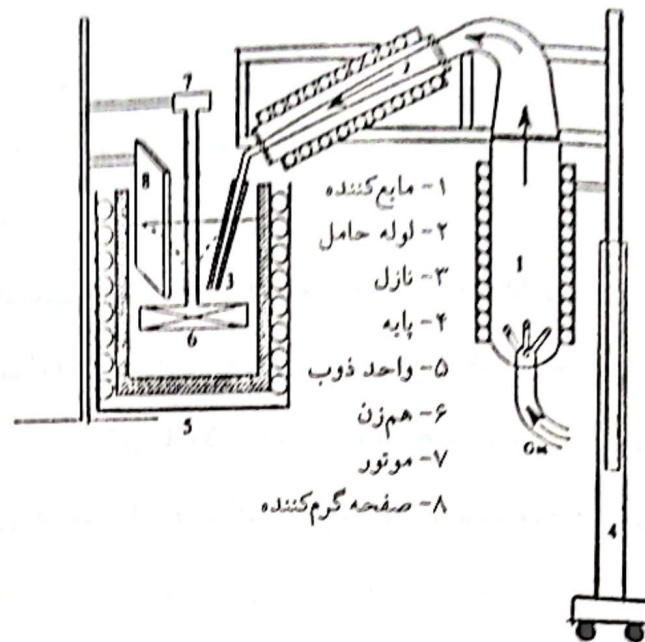
با توجه به شکل ۱۱-۵ در دمای $727^{\circ}C$ ($1000^{\circ}K$) واکنش از چپ به راست گرماگیر است، بنابراین انجام این واکنش امکانپذیر نیست.

به عبارت دیگر در حضور Al/B_p که ناشی از واکنش اول است، $TiAl_p$ نمی تواند وجود داشته باشد. زیرا با آن واکنش داده و واکنش را به سمت چپ که گرمازا است می راند. بنابراین در مجموع این واکنش از نظر ترمودینامیکی انجامپذیر نیست [۴].

در ادامه برای درک بهتر مطالب، یک مثال عملی و نتایج حاصل از آن بررسی می شود.

۱۱-۶. آزمایش

در شکل ۱۱-۱۱ یک سیستم افزودن ماده تلقیحی مخصوص به طور شماتیک نشان داده شده است. در اینجا اصول روش افزودن ماده تلقیحی به این صورت است که از حرارت دادن یک بستر حاوی ذرات با ابعاد مشخص، در یک اتمسفر داخلی و سپس بادافشان کردن^۱ آنها به منظور وارد شدن گاز حاوی ذرات به داخل مذاب استفاده می شود. در مذاب، ذرات به صورت یکنواخت توزیع می شوند که این عمل توسط در هم شکسته شدن و تفکیک حبابهای بادافشان شده حاوی ذرات، به کمک همزن صورت می گیرد. در اینجا از ذرات TiB_p با خلوص بالا استفاده می شود. میزان افزودن مواد تلقیحی باید به طور دقیق اندازه گیری شود (نزدیک به یک درصد وزنی از مذاب) همچنین باید ذرات در لوله های دمش باد افشان در دمای $250-200^{\circ}C$ و به مدت ۲ تا ۳ ساعت پیشگرم شوند. در طی زمان پیشگرم کردن جریان آرامی از گاز آرگون به طور مداوم بستر پودر ذرات را حرکت می دهد. ترکیب آلومینیم خالص تجاری مورد استفاده در آزمایش در جدول ۱۱-۱ آمده است [۱].



شکل ۱۱-۱۱

شماتیک نحوه افزودن ماده تلقیحی

جدول ۱-۱۱

ترکیب شیمیایی آلومینیم خالص تجارتي و آلیاژهای $Al-6\%Ti$

ترکیب (درصد وزنی)

آلومینیم	عناصر دیگر [§]	وانادیم	کربن	بر	تیتانیم	منیزیم	سیلیسیم	آهن	ماده
بنفیه	۰/۰۰۱ ~	۰/۰۱	< ۰/۰۱	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۶	۰/۰۸	۰/۱۸	آلومینیم خالص تجارتي
بنفیه	< ۰/۰۱	۰/۲۳	§ § §	۰/۰۰۱	۶/۰۳	< ۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۱۵	آلیاژهای $Al-6\%Ti$

§ مس، نیکل، استرانسیم § سودمند نیست.

هنگامی که مذاب آماده شد، همزن به آرامی وارد مذاب می شود. در حین عمل تلقیح، دمای مذاب اغلب حدود $770^{\circ}C$ نگه داشته می شود. نازل ابتدا پیشگرم شده و سپس در مذاب غوطه ور می شود. تماس مستقیم حبابهایی که مواد تلقیحی را با خود حمل می کنند با پره های همزن، حبابها

را در مذاب غوطه‌ور کرده و ذرات، در مذاب پراکنده می‌شوند. سرعت چرخش همزن در حدود ۲۵۰ دور در دقیقه است.

پس از افزودن مواد تلقیحی و پایان یافتن دمش، دمای ذوب به $700-705^{\circ}\text{C}$ می‌رسد. در ادامه مذاب به مدت ۱۰-۵ دقیقه نگه داشته می‌شود تا دمای آن به حدود 730°C برسد و سپس به داخل قالب ریخته‌گری می‌شود.

شمشهای حاوی مواد تلقیحی، دوباره ذوب شده و اثرات نگهداری ذوب و اضافه شدن عناصر آلیاژی، بر رفتار ذرات مطالعه شده است. به منظور بررسی پایداری ذرات در مذاب، ظرف حاوی مذاب برای مدت ۶ ساعت در دمای 750°C بدون افزودن هیچ نوع ترکیب حاوی تیتانیم نگه داری می‌شود. سپس نمونه‌های به دست آمده، متالوگرافی شده و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) رفتار مواد تلقیحی بر روی نمونه‌های جامد شده مطالعه می‌شود [۱].

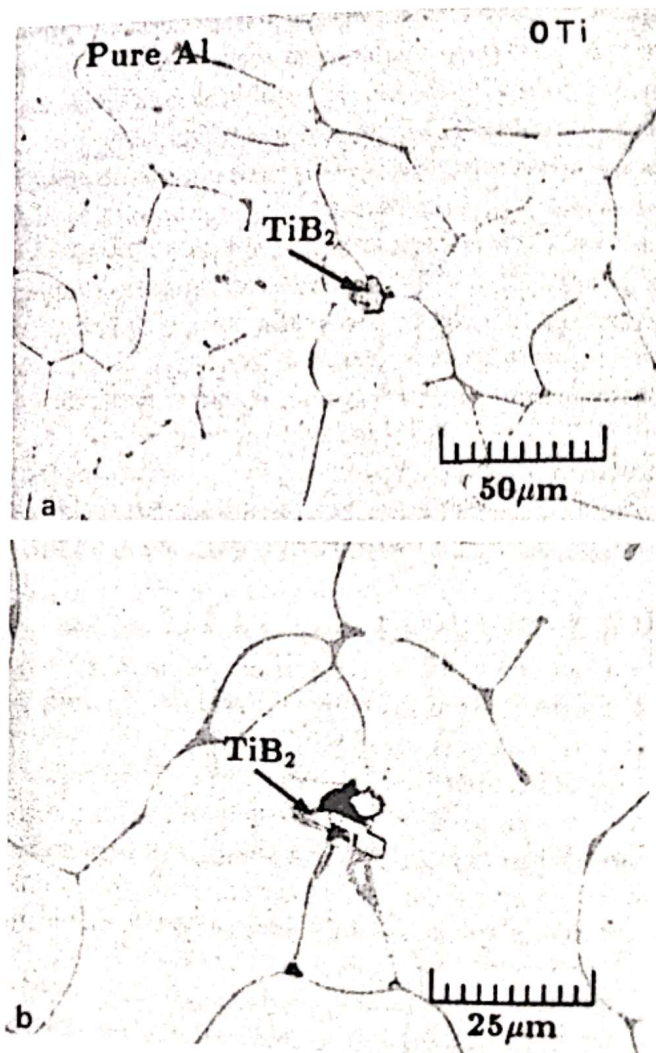
۱۱-۷. نتایج

با استفاده از روش تزریقی که در قسمت قبل تشریح شد، فاز TiB_2 می‌تواند به طور موفقیت‌آمیز بدون آنکه در تماس با اتمسفر قرار گیرد به داخل مذاب آلومینیم اضافه شود. توزیع یکنواخت ماده تلقیحی و ترکیب شیمیایی چندین ذره TiB_2 توسط میکروسکوپ پیشرفته EPMA به اثبات رسیده است (به عنوان مثال درصد وزنی بُر و تیتانیم به ترتیب ۳۰/۵۱ و ۶۹/۴۹). هیچ نوع ترکیب اکسیژن و یا نیتروژن داری در ذرات توسط سیستم EPMA (WDS) مشاهده نشده است که دلالت بر این دارد که ترکیب شیمیایی ذرات در طی فرآیند اضافه کردن به مذاب تغییر نکرده است.

چگالی تعداد ذرات در سطح (قبل از عملیات ذوب مجدد)، به صورت دستی شمارش شده که حدود ۴۳ عدد در واحد سطح (سانتیمتر مربع) می‌باشد. آنالیز تصویری بر روی نمونه‌ها به دلیل کم بودن اختلاف قابل مشاهده بین ذرات و زمینه در فیلم، نمی‌تواند انجام شود. چگالی تعداد ذرات یا ترکیب شیمیایی آنها ایجاد نشده است.

آنالیز توسط پروب الکترونی^۱ نیز تأیید می‌کند که ذرات TiB_7 در داخل مذاب پایدارند و حلالیت بسیار کمی در آلومینیم دارند. شکل ۱۱-۱۲ توزیع تجمعی ذرات TiB_7 را در آلومینیم خالص جامد نشان می‌دهد (در سرعت سرد شدن $3^\circ C \cdot sec^{-1}$).

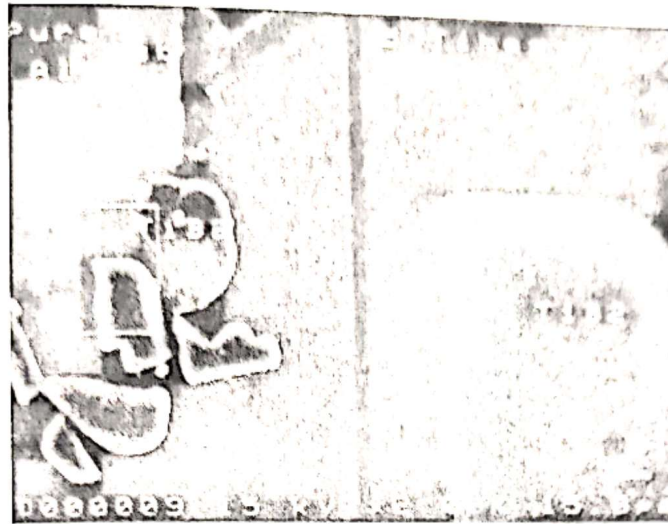
قرار گرفتن ذرات TiB_7 در ناحیه بین دندریتی در شکلهای نشان داده شده، دلالت بر این دارد که در $\alpha - Al$ جوازهایی انجام نگرفته است. ذرات TiB_7 توسط فصل مشترک جامد - مذاب پیوسته



شکل ۱۱-۱۲

توزیع ذرات TiB_7 در زمینه آلومینیم خالص در غیاب تیتانیوم محلول.

(a) تک ذره‌ای (b) ذرات خوشه‌ای



شکل ۱۱-۱۳

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از انحلال ترجیحی توسط محلول اچ در مرز زمینه - ذره ($\times 2000$).

پس زده شده و توسط مکانیزم به دام افتادن، در محلهای پایانی انجماد، در مرز دانه‌ها قرار گرفته‌اند. پرداخت و حک شیمیایی نمونه‌ها با معرف کِلیر^۱ (2ml HCl , 3ml HNO_3 , 2ml HF) نشان می‌دهد که یک تجزیه ترجیحی در طول مرز زمینه - ذره رخ می‌دهد که انرژی فصل مشترک بالایی دارد.

شکل ۱۱-۱۳ فتومیکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی از محل تجمع ذرات TiB_2 را در مرز دانه آلومینیم خالص نشان می‌دهد. در تصویر، مکانیزم به دام افتادن کاملاً مشخص است. ذرات جوانه‌زائی که به صورت آمیزان دوتایی اضافه شده باشند حل شدن تیتانیم در مذاب را تسهیل می‌کنند [۱].

هنگامی که تیتانیم در ترکیب شیمیایی حضور دارد، بیشتر ذرات TiB_2 در درون دانه‌ها یافت می‌شوند. در شکل ۱۱-۱۴ ریزساختار جوانه‌زاهای TiB_2 ، بعد از افزودن تیتانیم، نشان داده شده

است. ریزساختار اصلی در شکل‌های ۱۱-۱۲ a و b آمده است. بدیهی است از هر جوانه‌زا با هر شکل خاصی، دانه‌ها همواره توسط رشد بلوری ایجاد می‌شود. افزودن ۰/۰۱ درصد وزنی تیتانیم، موجب جوانه‌زنی روی ذرات می‌شود.

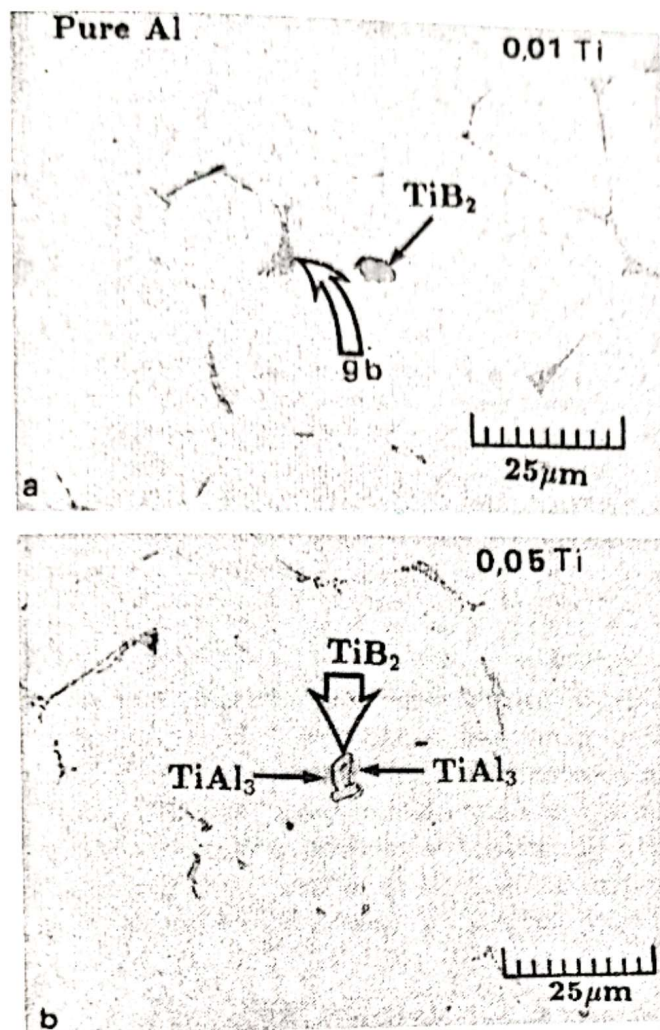
در شکل ۱۱-۱۴ b به نظر می‌رسد که یک لایه نازک از $TiAl_3$ در بین زمینه آلومینیم و بلور TiB_2 ایجاد شده است.

آنالیز EPMA نشان می‌دهد که این فازها شامل ۷۹ درصد اتمی آلومینیم و ۲۰ درصد اتمی تیتانیم است و در غلظت بالایی از تیتانیم، مانند ۰/۰۵٪ که بسیار از ترکیب پری تکتیک پایینتر است، دیده می‌شود.

از لایه‌های نازک تیتانیم نرمال، در ذرات جوانه‌زا به میزان زیادی (۰/۰۱٪ \approx) استفاده می‌شود و حتی فرضیه‌ای توسط مشاهدات TiB_2 موجود در مرکز دانه‌های $\alpha - Al$ در ۰/۰۱٪ تیتانیم ارائه شده است (شکل ۱۱-۱۴ a). در شکل ۱۱-۱۴ b دیده می‌شود که تیتانیم وجه اشتراکی روی فصل مشترک شکل گرفته بین $TiAl_3$ و بلور TiB_2 دارد.

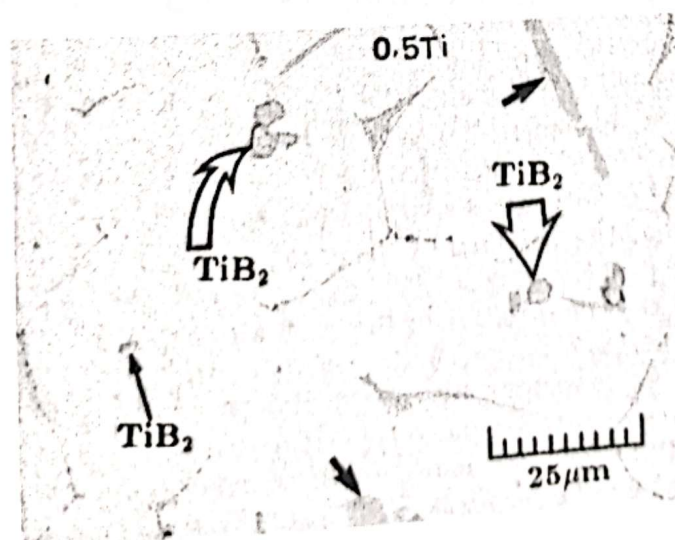
لایه $TiAl_3$ فقط روی بعضی از قسمتهای سطوح TiB_2 رشد داشته است. در مقادیر تیتانیم بالاتر، تمامی ذرات با بلورهای $TiAl_3$ در ارتباط بوده و ذرات تجمعی در دورن دانه‌ها وجود دارند (شکل ۱۱-۱۵).

شکل‌های ۱۱-۱۶ a, b نشان می‌دهند که ذرات $TiAl_3$ جوانه‌زنی روی ذرات TiB_2 را ترجیح می‌دهند، حتی در غلظت‌های بالایی از تیتانیم (پری تکتیک $Ti > ۰/۰۵\%$) تا جایی که جوانه‌زنی همگن در توده مذاب از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر باشد. تمامی ذرات TiB_2 توسط بلورهای $TiAl_3$ کاملاً پوشیده نمی‌شوند ولی تقریباً همه ذرات TiB_2 در ارتباط با بلورهای $TiAl_3$ یافت می‌شوند. در ترکیب حاوی ۲ درصد تیتانیم، ذرات TiB_2 هم در سطوح خارجی و هم در داخل فاز $TiAl_3$ یافت می‌شوند (شکل ۱۱-۱۷).



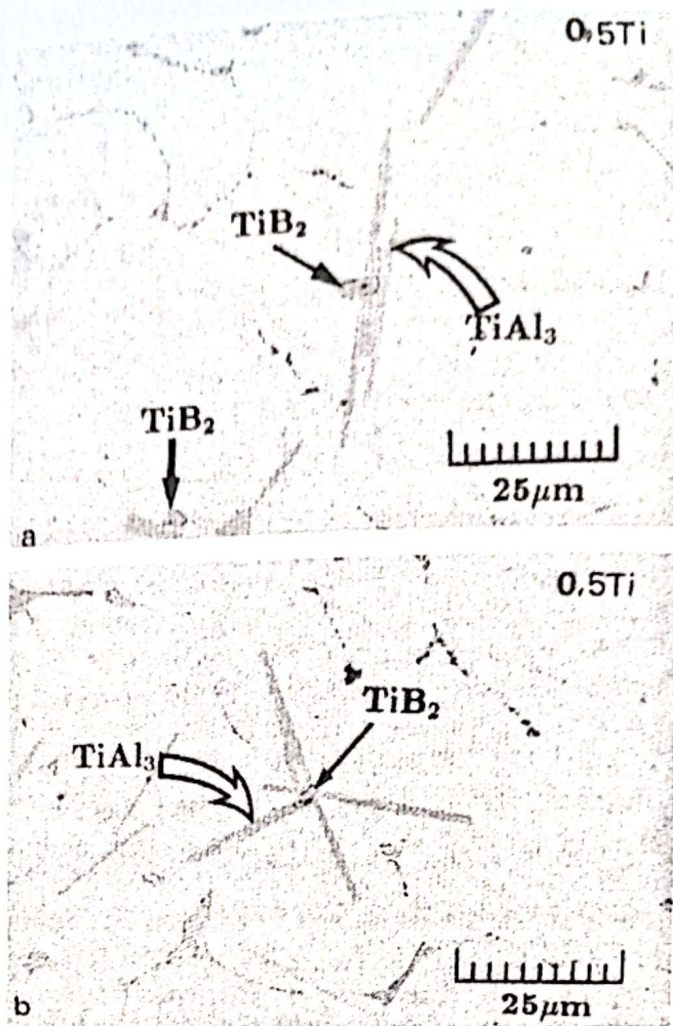
شکل ۱۱-۱۴

توزیع ذرات TiB_2 در زمینه آلومینیم خالص در حضور (a) ۰/۰۱٪ تیتانیوم محلول (b) ۰/۰۵٪ تیتانیوم محلول.



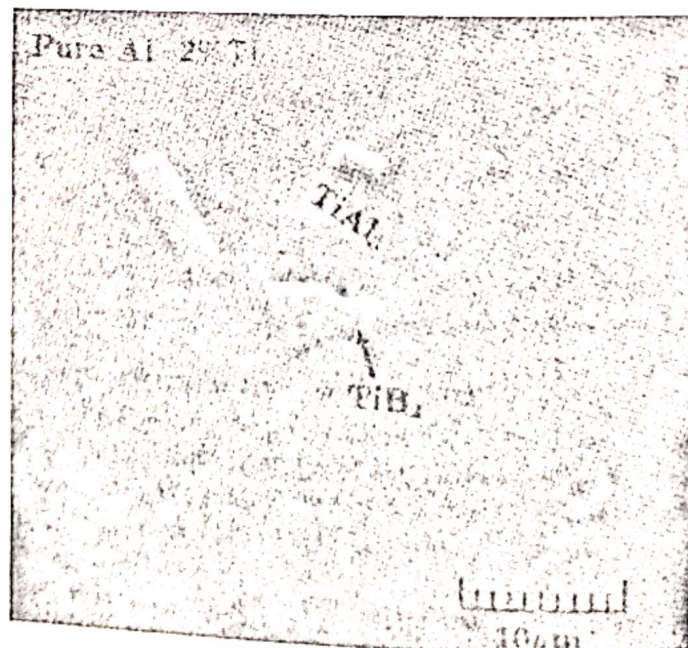
شکل ۱۱-۱۵

شکل کروی ذرات TiB_2 در حضور تیتانیوم محلول.



شکل ۱۱-۱۶

جوانه‌های $TiAl_3$ روی TiB_2 ($Ti = 0.5\%$) (a) تک‌هسته‌ای (b) چندهسته‌ای.



شکل ۱۱-۱۷

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فراگرفتن ذرات TiB_2 توسط $TiAl_3$.

منابع

- 1- I.Maxwell and A. Hellawell: *Acta Metall.*, 1975, Vol.23, PP.895-99
- 2- I.Maxwell and A. Hellawell: *Acta Metall.*, 1975, Vol.23, PP.901-09
- 3- K.F.Kobayashi, S. Hashimoto, And P.H Shinghu: *Z. Metallkunde*, 1983, Vol. 74, PP. 751-54.
- 4- L.Bäckerud: *Light Metal Age*, October 1983, PP.3-7.
- 5- I.Maxwell and A. Hellawell: *Acta Metall.*, 1975, Vol.23, PP.229-37
- 6- H. Klang: Ph.D. Thesis, 1981, University of Stockholm, *chemical Communications*, 1981, No.4.
- 7- S. Hori, H. Tai, and Y. Narita: *J. Japanese Inst. Light Metals*, 1982. Vol. 32, PP. 596-603.
- 8- F.A. Crossley and L.F. Mondolfo: *Trans. AIME*, 1951, vol. 191. PP. 1143-48.
- 9- I.Maxwell and A. Hellawell: *Metall. Trans.*, 1972, vol.3, PP. 1487-93.
- 10- G.P. Jones and J. Pearson: *Metall. Trans. B*, 1976, vol. 7B. PP. 223-34.
- 11- Discussion of Ref. I, *Metall. Trans. A*, 1986, vol. 17A, PP. 349-50
- 12- A. Cibula: *J. Inst. Metals*, 1949, vol. 76, PP. 321-60.
- 13- A. Cibula: *J. Inst. Metals*, 1951-52, vol. 80, PP. 1-16.
- 14- S.E.Naess and J.A. Ronningen: *Metallography*, 1975. vol 8. PP.391-400.
- 15- J. Moriceau: *Met.Ital.*, 1970, vol. 62.PP.295-301.
- 16- J. Moriceau: *Mem.Sei Rev. Met.*, 1970, vol. 77.PP.787-94.
- 17- D.R.Uhlmann, B. Chalmers, and K.A. Jackson: *J. Applied physics*, 1964. vol, 35, PP. 2986-93.
- 18- A.J. Cornish: *Metal Science*, 1975, vol, 9, PP. 477-84.
- 19- J.Moriceau: *Rev. Aluminium*, Dec. 1972, PP. 977-88.
- 20- T.Tanaka, S.Asami, and K. Nishitsuji: *Proc. Seventh International Light Metals Congress*, Vienna, June 1981, PP. 266-67.

فصل دوازدهم

انجماد کامپوزیتهای (مواد مرکب) زمینه فلزی

فرآیندهای انجماد سالهاست که برای ریخته‌گری ساختارهای کامپوزیتی مانند $Al-SiC$ و چدن بکار می‌رود. ولی تنها در چندین سال اخیر بوده است که فلزات تقویت شده به طور جدی در کاربردهای مهندسی استفاده شده است. امروزه مشخص شده است که کامپوزیتهای هنگامی حضور موافقی در صنعت خواهند داشت که فرآیند تولیدشان اقتصادی و مطمئن باشد. پیچیدگی فرآیند تولید کامپوزیت زمینه فلزی و بحرانی بودن این ماده از نظر قیمت و خواص باعث شده است که در سالهای اخیر مطالعات زیادی برای به کنترل در آوردن آن انجام شود. امروزه مقادیر بسیار زیادی از کامپوزیتهای زمینه فلزی تولید می‌شوند. جدول ۱-۱۲ ترکیب فلز زمینه آلیاژ و ذرات معلق نرم و سخت را برای کامپوزیتهای ریخته‌گری نشان می‌دهد.

بیشتر کامپوزیتهای زمینه فلزی توسط روش ریخته‌گری تولید می‌شوند، چراکه این روش نسبت به حالت جامد (مانند پیوند فلزی نفوذی، یا متالورژی پودر) به علت در دسترس بودن فلز مذاب و سادگی بیشتر ترکیب دو فاز هنگامی که یکی از آنها مذاب است مزیت دارد. این فصل مروری بر

اصول اساسی فرآیند انجماد کامپوزیتهای زمینه فلزی (MMC_s)^۱ است. بحث بیشتر در مورد فرآیندهایی است که فلز در حالت مذاب با مواد تقویت کننده ترکیب می شود. در این فصل مطالب به سه قسمت اصلی تقسیم می شوند که مربوط به مراحل اولیه، میانی و نهایی انجماد کامپوزیت است. مرحله اول شامل ترشوندگی تقویت کننده ها توسط فلز می باشد که شامل فرآیندی است که در ابتدا فلز و مواد تقویت کننده با یکدیگر ترکیب می شوند. جریان سیال، انتقال حرارت و پدیده انجماد قبل از اینکه کامپوزیت کامل منجمد شود در بخش دوم بحث می شود. در مرحله اصلی یا همان مرحله سوم انجماد نهایی و آخرین مرحله در تشکیل مواد و ریز ساختار بررسی می شود.

جدول ۱-۱۲

ترکیبات مختلف زمینه و ذرات پراکنده در ساخت کامپوزیتهای ریختگی

زمینه	ذرات پراکنده	اندازه (میکرون)	مقدار (درصد وزنی)
پایه آلومینیم	گرافیت پولکی	۲۰-۶۰	۰/۸۱۵-۰/۹
	گرافیت دانه ای	۱۵-۵۰۰	۱-۸
	بالون های ریزکربن	(ضخامت ۱-۲ میکرون) ۴۰	-
	پوسته زغال سنگ	۱۲۵	۱۵
	ذرات Al_2O_3	۳-۲۰۰	۳-۳۰
	ذرات پراکنده Al_2O_3	طول ۳-۶mm ۱۵-۲۵μm	درصد حجمی ۰-۲۳
	ذرات SiC	۱۶-۱۲۰	۳-۲۰
	ویسکرها ی SiC	۵-۱۰	(۰-۰/۵) درصد حجمی ۱۰
	میکا	۴۰-۱۸۰	۳-۱۰
	سیلیس (SiO_2)	۵-۵۳	۵

1 - Metal Matrix Composites

«ادامه جدول شماره ۱۲-۱»

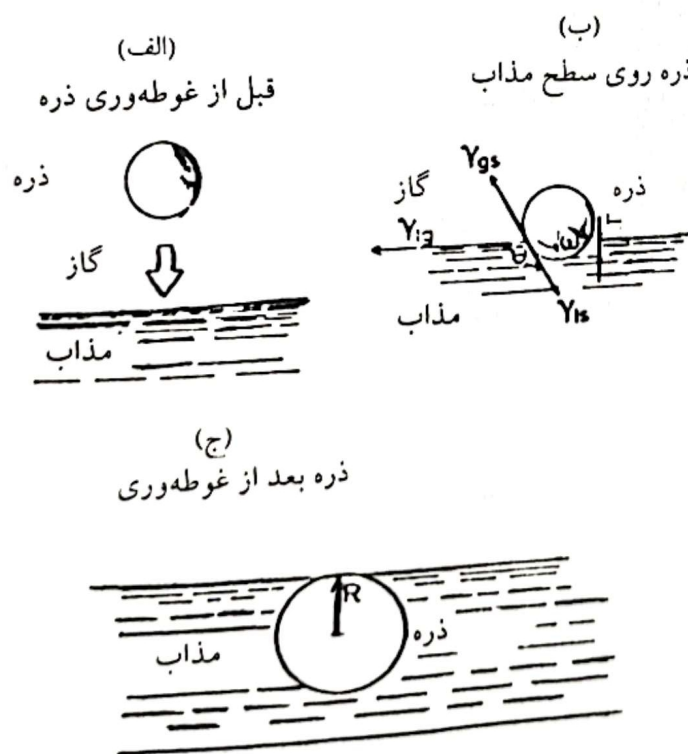
زمینه	ذرات پراکنده	اندازه (میکرون)	مقدار (درصد وزنی)
	زیرکون (سیلیکات زیرکونیم)	۴۰	۰-۳۰
	ذرات شیشه	۱۰۰-۱۵۰	۸
	مهره‌های شیشه‌ای (کروی)	۱۰۰	۳۰
	منیزیت (MgO) کروی	۴۰	۱۰
	ماسه	۷۵-۱۲۰	۳۶ درصد حجمی
	ذرات TiC	۴۶	۱۵
	ذرات نیتريد بور	۴۶	۸
	ذرات Si_3N_4	۴۰	۱۰
	آهن سرد شده	۷۵-۱۲۰	۳۶ درصد حجمی
	ZrO_2	۵-۸۰	۴
	TiO_2	۵-۸۰	۴
	سرب	-	۱۰
پایه مس	گرافیت	-	-
	Al_2O_3	۱۱	کسر حجمی ۰/۷۴
	ZrO_2	۵	۲-۱۲ درصد حجمی
پایه فولاد	TiO_2	۸	-
	CeO_2	۱۰	-
	خاک ایلیتی	۷۵۳	۳
	بالونهای ریزگرافیت	-	-
پایه قلع	ذرات گرافیت	-	-
	Al_2O_3	-	-
	Zn	-	-
پایه منیزیم	الیاف گرافیتی	-	۴۰ درصد حجمی
پایه روی	گرافیت پوشش داده شده بانیکل	-	-
	سرب	-	-

۱-۱۲. شیمی و مکانیک ترشوندگی

تلاشهای اولیه نشان داده است که ذرات سرامیکی به راحتی نمی‌توانند توسط روشهای غوطه‌وری دستی یا تزریق در زیر سطح مذاب و یا از طریق گاز خنثی وارد مذاب شوند. یک توضیح کافی برای ترشوندگی ضعیف تقویت‌کننده‌ها، افزایش انرژی سطحی هنگام ترکیب دو فاز است (شکل ۱-۱۲).

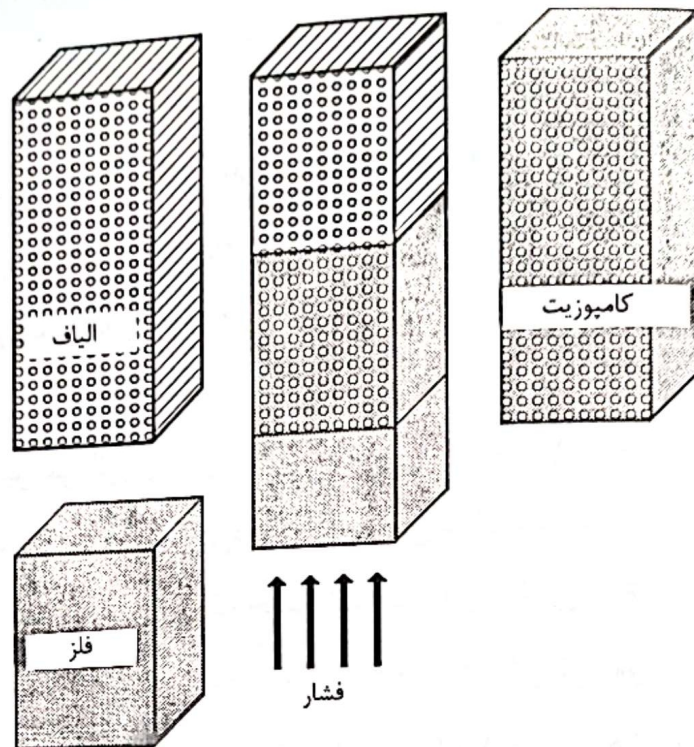
ترشوندگی در فرآیند انجماد MMC_s قابل اندازه‌گیری توسط اندازه‌گیری کمترین فشار ΔP_y است که باید بر روی تقویت‌کننده وارد آید تا دو فاز تقریباً در سرعت بسیار کمی با یکدیگر به طور کامل ترکیب شوند. در عملیات تقویت فلز هنگامی که ΔP_y منفی است گفته می‌شود که فلز، تقویت‌کننده را "تر" می‌کند، که در نتیجه فلز خورانی یا آغشته‌سازی به صورت خود به خود خواهد بود. همان‌گونه که در مذاب مس با الیاف تنگستن اتفاق می‌افتد (شکل ۱-۱۲).

با این حال این موضوع بندرت اتفاق می‌افتد و اغلب ترشوندگی به صورت خود به خودی صورت نمی‌گیرد و یک فشار مثبت و در نتیجه یک کار اضافی نیاز است تا کامپوزیت ایجاد شود. اگر آغشته‌سازی فلز در پیش شکل برگشت‌پذیر باشد (بدون انجام واکنش شیمیایی) کار لازم



شکل ۱-۱۲

مراحل انتقال یک ذره کروی از گاز به مذاب.



شکل ۱۲-۲

آغشته شدن الیاف تقویت کننده توسط مذاب فلز. برای آغشته سازی نیمه ساکن، فشار وارده از طرف مذاب باید بر کاهش فشار لوله های موئینه الیاف تقویت کننده در جلو جبهه غلبه کند.

جهت تهیه حجمی از کامپوزیت شامل یک مترمربع وجه مشترک برابر جابجایی سطح - تقویت کننده اتمسفر با انرژی σ_{sa} توسط سطح مذاب - تقویت کننده جامد با انرژی σ_{sl} می باشد. اگر $\sigma_{sa} > \sigma_{sl}$ ، عملیات فلز خورانی یا آغشته سازی خود به خود انجام خواهد شد. از سوی دیگر اگر $\sigma_{sa} < \sigma_{sl}$ باشد، کار به صورت خود به خودی انجام نخواهد شد و برای فلز خورانی نیاز به اعمال فشار بر روی مذاب خواهد بود.

یک محاسبه ساده نشان می دهد که حداقل فشار لازم برای ترشوندگی خود به خود برابر است با:

$$P = \Delta P_y = S_f (\sigma_{sl} - \sigma_{sa}) \quad (1-12)$$

در این فرمول S_f سطح فصل مشترک در حجم واحد فلز زمینه است. رابطه (۱-۱۲) همچنین نشان می دهد که پارامتر بحرانی در ترشوندگی تقویت کننده ها توسط فلز، انجام کار غوطه وری $W_i = \sigma_{sl} - \sigma_{sa}$ می باشد. W_i به زاویه تماس فلز بر روی سرامیک (θ) ، و به کشش سطحی مذاب (σ_{la}) توسط رابطه زیر

مرتبط است.

$$\sigma_{sa} - \sigma_{sl} = \sigma_{la} \cos \theta$$

(۲-۱۲)

بنابراین برای ترشوندگی بهتر، یا باید σ_{sa} افزایش یابد و یا باید σ_{sl} کاهش داده شود. کاهش کشش سطحی مذاب (σ_{la}) در $\sigma_{sa} - \sigma_{sl}$ ثابت، باعث کاهش زاویه تماس در سیستم ترشوندگی می شود اما هرگز سیستمی که با $\theta > 90^\circ$ تر نمی شود را تبدیل به سیستمی که با $\theta < 90^\circ$ تر می شود نمی کنند.

شکل ۱۲-۳ تغییر کلی انرژی برای یک ذره گرافیتی به اندازه ۲۵۰ میکرومتر را با افزایش زاویه غوطه‌وری در مذاب آلومینیم نشان می دهد. دو منحنی نشان داده شده در این شکل مربوط به دو زاویه تماس یکی $\theta = 157^\circ$ (ذره‌ای که خیس نمی شود) و دیگری $\theta = 60^\circ$ (ذره خیس شونده) است. ذره گرافیتی پوشش داده شده با نیکل (وقتی $\theta = 60^\circ$) برای غوطه‌وری کامل انرژی را به اندازه یک میکروژول نسبت به ذره پوشش داده نشده (وقتی $\theta = 157^\circ$) کاهش می دهد. در حالت اولیه ($\theta = 60^\circ$) کل انرژی آزاد منفی شده و ذره خود به خود وارد مذاب می شود که توسط تجربه نیز این امر به اثبات رسیده است.

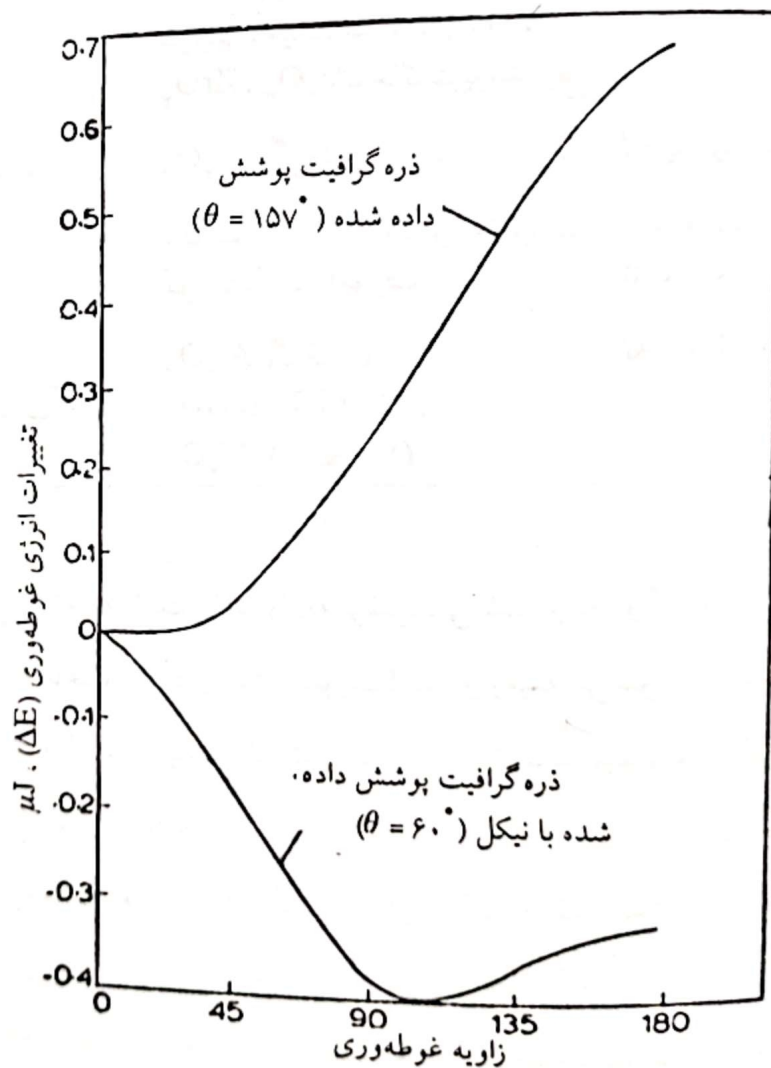
در تمام حالتی که $\theta < 90^\circ$ است ورود اولیه ذره به داخل مذاب از نظر انرژی انجام پذیر است. به هر حال در تمام حالات، آخرین مرحله غوطه‌وری همراه با افزایش انرژی است، حتی هنگامی که ذره خیس شونده است. در طی آخرین مراحل غوطه‌وری هنگامی که بالاترین قسمت ذره در تماس با گاز بوده و لحظه‌ای بعد در مذاب فرو رفته و دو سطح تبدیل به یک سطح می شود، انرژی کل هم برای ترشونده و هم ذرات غیر ترشونده افزایش می یابد. سد انرژی برای مقادیر ثابت زاویه تماس هنگامی که جهت و طرز قرار گرفتن ذره به گونه‌ای است که بزرگترین وجه به موازات سطح مذاب است، افزایش می یابد.

۱۲-۲. تکنیکهای مورد استفاده در افزایش خاصیت ترشوندگی ذرات معلق

تکنیکهای گوناگونی در سالهای اخیر برای افزایش خاصیت ترشوندگی بکار رفته است که اساس آنها کم کردن زاویه خیس شوندگی توسط افزایش انرژی سطحی جامد - ذره (γ_{sv})، کاهش انرژی فصل مشترک جامد - مذاب (γ_{sl}) و یا کاهش کشش سطحی مذاب - ذره (γ_{lv}) می باشد.

در جدول ۱۲-۲ تکنیک‌های مختلفی که به طور گسترده برای افزایش خاصیت ترشوندگی بکار می‌رود آورده شده است. این تکنیک‌ها شامل موارد زیر است:

- الف) استفاده از پوشش‌های نیکل و مس روی ذرات دیرگداز.
- ب) اضافه کردن عناصر واکنشی مانند منیزیم، مس، تیتانیم، زیرکونیم، فسفر به مذاب.
- ج) عملیات حرارتی ذرات.
- د) اعمال امواج اولتراسونیک به مذاب.



شکل ۱۲-۳

تغییرات انرژی برای یک کره به صورت تابعی از زاویه غوطه‌وری. ذره گرافیت ۲۵۰ میکرونی در مذاب آلومینیم.

جدول ۱۲-۲

تکنیکهای بهبود ترشوندگی مذاب - ذره

تکنیک	ذره	زمینه
پوشش فلزروی ذرات سرامیکی	گرافیت پوشیده شده با Ni یا Cu، پوسته زغال سنگ، میکا، آلومین	Al و آلیاژ Al، Ni یا آلیاژ Cu (برای Al_2O_3)
اضافه کردن عناصر	یا قوت کبود	مذاب Cu، عنصر Ti
واکنشی به مذاب	گرافیت	آلیاژ Al (P)
	گرافیت	آلیاژ Cu (Ti و Cr و Zr و Mn)
	گرافیت، پوسته زغال سنگ، زیرکون، سیلیس، میکا، شیشه، TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، خاکستر پوسته برنج	Al یا آلیاژ Al (Mg)
عملیات حرارتی ذرات	Al_2O_3 ، گرافیت	Al یا آلیاژ Al
قبل از توزیع	یا قوت کبود، شیشه، گرافیت، کوارتز، کربن آمورف	Ga خالص و آلیاژهایی با Ni و Ag، Sn، Cu، In
اعمال امواج اولتراسونیک به مذاب	Al_2O_3 ، گرافیت، WC (۱۵-۲۱ KHz) Al_2O_3 (۲۰ KHz)	Pb، Al

عوامل افزودنی به زمینه باعث تغییر زاویه ترشوندگی شده و به دو گروه تقسیم می شوند:

الف) افزودنیایی که باعث بهبود واکنش تقویت کننده و زمینه می شوند، مانند لیتیم در آلومینیم برای ترشوندگی الیاف آلومین، لیتیم برای ترشوندگی کاربرد سیلیسیم توسط آلومینیم و کاربرد آنها در آلومینیم برای ترشوندگی الیاف کربن.

ب) افزودنیها به آلومینیم باعث بهبود واکنش با تقویت کننده نشده بلکه باعث اصلاح شاخصهای لایه اکسیدی بر روی سطح فلز می شوند، مانند منیزیم در آلومینیم با بیشتر تقویت کننده ها.

این دو روش عملی یا باعث واکنش در فصل مشترک زمینه - الیاف شده یا باعث اصلاح لایه اکسیدی که اغلب آلومینیم مذاب را پوشش می دهد، می شود. عناصر واکنش زا به طور وسیعی برای پخش کردن ذرات سرامیکی در مذاب فلزی بکار رفته است. به طوری که در سالهای اخیر توانسته اند

حدود ۳۰ درصد گرافیت را در آلیاژهای آلومینیم توسط افزودن عناصری مانند وانادیم، کرم، زیرکونیم یا نیوبیم توزیع نمایند. واکنش میان تقویت‌کننده‌ها و زمینه اغلب مطلوب نیست، زیرا باعث کاهش استحکام تقویت‌کننده می‌شود. یک روش دیگر که براساس همان اصول است، پوشش دادن الیاف یا سطح ذرات است. پوششهای فلزی روی ذرات سرامیکی انرژی سطحی جامد را افزایش داده و توسط تعویض فصل مشترک از فلز - سرامیک به فلز - فلز خاصیت ترشوندگی را بهبود می‌بخشند.

پوششها به طور عمومی به دو دسته برای افزودنیهای آلیاژها بکار رفته است:

الف) پوششهایی که جهت واکنش با زمینه طراحی شده‌اند. این پوششها متعدد بوده و شامل پوششهای فلزی برای انواع تقویت‌کننده‌ها در آلومینیم، پوششهای اکسیدی برای الیاف کربن در منیزیم یا کاربید سیلیسیم در آلومینیم است.

ب) پوششهایی که جهت واکنش با لایه اکسیدی پوشش‌دهنده مذاب آلومینیم طراحی شده‌اند. همچنین عملیات حرارتی ذرات قبل از پخش نمودن آنها در مذاب باعث بهبود انتقال و خاصیت ترشوندگی توسط دفع سطحی گازهای جذب شده در سطح می‌شود.

از طرفی امواج اولتراسونیک باعث بهبود ترشوندگی سرامیکها در نتیجه دفع جزئی سطحی گازهای جذب شده (بیشتر هیدروکسیلها) از سطح ذرات می‌شود. به علاوه این امواج باعث ایجاد یک انرژی اضافی در ذوب حفره‌ها شده که باعث آسانتر شدن پراکندگی ذرات در مذاب می‌شود.

۱۲-۳. پدیده انتقال

این قسمت مربوط به مراحل از انجماد است که فلز و تقویت‌کننده، ترکیب شده و قسمتی از زمینه فلزی به صورت مذاب باقی مانده است. این مرحله قبل از مرحله نهایی است، که انجماد به صورت کامل انجام گرفته است.

همانند ترشوندگی در اینجا نیز بین حالتی که تقویت‌کننده تشکیل‌دهنده یک پیش شکل خود نگهدارنده مکانیکی و حالتی که مرکب از ذرات مجزا و الیاف کوتاه و یا ویسکرها پخش شده در کامپوزیت نهایی است تفاوت وجود دارد.

در حالت اول اغلب کامپوزیت به طور مستقیم توسط نفوذپذیری پیش شکل به شکل نهایی آن

ریخته‌گری می‌شود.

در حالت دوم اغلب کامپوزیت توسط مخلوط کردن تقویت‌کننده درون مذاب یا فلز نیمه جامد جهت ایجاد یک دوغاب روان کامپوزیتی تولید می‌شود، سپس این دوغاب همانند روشهایی مشابه ریخته‌گری بدون ذرات تقویت‌کننده ریخته‌گری می‌شود. این دو روش با یکدیگر ترکیب شده‌اند ولی در پدیده انتقال با یکدیگر متفاوتند. در ادامه هر کدام از این دو روش بررسی می‌شود.

۱۲-۴. نفوذپذیری پیش شکل^۱

فرآیند نفوذپذیری برای چندین دهه برای تولید مواد کامپوزیتی بکار رفته است. اغلب فازهای تقویت‌کننده (ذرات - الیاف) به اندازه کافی کوچک هستند که پیش شکل را بتوان به عنوان یک ساختار پیوسته متخلخل توصیف کرد. لذا می‌توان بحث تئوریک را بر اساس در نظر گرفتن یک حجم کوچک ΔV استوار نمود که شامل خلل و فرج متعدد و عناصر تقویت‌کننده مانند الیاف، ذرات و غیره است. فرض می‌شود درون ΔV دما و غلظت زمینه و درصد جامد شده یکنواخت باشد و میانگین سرعت سیال و فازهای جامد در نظر گرفته می‌شود.

جریان مذاب در درون ΔV اغلب از طریق رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$f - \nabla p = [\mu V_m (1 - g_s) k^{-1} + B \rho_m |v_l - v_s|] (v_l - v_s) \quad (3-12)$$

در اینجا f مقدار حجمی گرانش، گریز از مرکز یا نیروی الکترومگنتیک مذاب در ΔV ، p میانگین فشار در ΔV ، μ گرانشی فلز مذاب، V_m کسر حجمی فلز، g_s کسر حجمی مذاب که جامد شده است، v_l و v_s به ترتیب میانگین سرعت جامد و مذاب، k مربوط به نفوذپذیری متقارن محل پیش شکل و B تابعی از V_m ، کسر حجمی و شکل شناسی مذاب جامد شده است. هنگامی که عدد رینولدز مربوطه، زیر مقدار بحرانی است:

$$Re = \frac{dp_n |v_l - v_s|}{\mu V_f} \leq Re_c \quad (4-12)$$

در این معادله d طول بحرانی تقویت‌کننده است. عبارت دوم میان کروه‌ها در معادله (۳-۱۲)

$(v_l - v_s) (B\rho_m |v_l - v_s|)$ را می توان حذف نمود. این حالت معمولتر بوده و لذا قانون د-آرسی^۱ را خواهیم داشت:

$$v_l - v_s = \frac{k}{\mu V_m (1 - g_s)} (f - \nabla P) \quad (5-12)$$

این رابطه در تجزیه و تحلیل بیشتر فرآیندهای نفوذپذیری بکار رفته است، ولی به هر حال فرآیندهایی نیز هستند که Re_c بزرگتر از یک دارند.

در حالت خاص نفوذپذیری تک جهته، که منشأ گرفته از اختلاف فشار ثابت ΔP_T میان ورودی پیش شکل و فاز گازی است، اگر $Re < Re_c$ و نیروی جسمی (مذاب) قابل اغماض در برابر شیب فشار در رابطه (۵-۱۲) باشد، فاصله x و زمان t می توانند در قانون د-آرسی با استفاده از انتقال بولتزمن ترکیب شوند.

۵-۱۲. تأثیرات انجماد و حرارت

در اکثر موارد نفوذپذیری به صورت همدمای (ایزوترم) نمی باشد. دمای قالبها اغلب زیر دمای مذاب یا نقطه ذوب است تا از چسبندگی آنها به فلز و یا از نفوذ مذاب به خطوط جدایش قالب جلوگیری شده و باعث انجماد سریعتر فلز شود. اغلب پیش شکلها در دمایی پایینتر از نقطه ذوب می باشند که یا به علت خنک شدن در تماس با قالب است و یا به علت طراحی، جهت مینیمم کردن واکنش شیمیایی میان فلز و تقویت کننده می باشد.

اغلب امکان تولید کامپوزیت توسط روش نفوذپذیری هنگامی که دمای اولیه پیش شکل کمتر از فلز مذاب باشد وجود دارد. زیرا زمینه در اثر تماس با تقویت کننده و آزاد شدن گرمای درون ΔV منجمد شده و این امر باعث گرم شدن پیش شکل در جلوی جبهه نفوذپذیر تا دمایی که زمینه فلزی و مذاب بوده اند می شود. این امر باعث جریان فلز درون قسمت نفوذپذیر کامپوزیت شده که باعث ایجاد کانالی ما بین فلز جامد و تقویت کننده می شود. مدل سازی انتقال حرارت و انجماد زمینه در طول نفوذپذیری با قبول این حقیقت که تبادل حرارتی بین تقویت کننده و فلز اغلب بسیار سریع است ساده گشته است. لذا می توان فرض نمود که دما درون ΔV یکنواخت است، چرا که

تقویت‌کننده و زمینه حداقل در قسمتی از فصل مشترک با یکدیگر تشکیل پیوند می‌دهند و چون ابعاد تقویت‌کننده به اندازه کافی کوچک است باعث یکسان شدن دما در زمانی بسیار کوتاه در درون ΔV می‌شود.

این موضوع توسط رابطه (۶-۱۲) قابل پیش‌بینی است:

$$t_e = \frac{d^2}{\alpha_f} \quad (6-12)$$

در این رابطه d قطر تقویت‌کننده، α_f قابلیت نفوذ حرارتی و t_e زمان یکسان شدن دما درون ΔV است. با وجود $d = 100 \mu m$ بزرگترین قطر تقویت‌کننده و $\alpha_f = 10^{-6} m^2 \cdot sec^{-1}$ شاخص سرامیک با انتقال حرارت کم t_e برابر یک میلی ثانیه خواهد بود.

انتقال حرارت درون ΔV توسط هدایت و اختلاط و همچنین توسط تغییرات موضعی در کسر جامد شده g_s تعیین می‌شود:

$$\nabla (k_c \nabla T) \rho_c C_c \frac{\partial T}{\partial t} + [\rho_m C_m V_m (1 - g_s)] v_l \cdot \nabla T + (\rho_f C_f V_f + \rho_m C_m V_m g_s) v_s \cdot \nabla T - \rho_m \Delta H \frac{\partial (g_s V_m)}{\partial t} \quad (7-12)$$

در این فرمول k_c تانسور هدایت حرارتی کامپوزیت، ΔH گرمای نهان ذوب آلیاژ، ρ چگالی و C ظرفیت گرمایی و اندیسهای c, f, m به ترتیب مربوط به فلز، تقویت‌کننده و کامپوزیت می‌باشند. در این حالت فرض می‌شود ظرفیت گرمایی فازگازی برابر صفر باشد.

از جریان مواد در داخل و یا خارج ΔV توسط نفوذ در مقابل جابجایی صرف‌نظر می‌شود. لذا رابطه مربوط به انتقال جرم برابر است با:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = - \nabla [(1 - g_s) C_l v_l + g_s C_s v_s] \quad (8-12)$$

در این رابطه \bar{c} ترکیب متوسط موضعی زمینه و C_l و C_s به ترتیب ترکیب فازهای مذاب و جامد هستند. C_l و C_s توسط نمودار فازی به یکدیگر متصل شده و تابعی از دمای موضعی هستند. شرایط اولیه برای فرآیند نفوذپذیری تحت تأثیر پارامترهای فرآیند، مانند پیش شکل قالب، دمای اولیه مذاب، کسر حجمی اولیه تقویت‌کننده، فشار بکار رفته یا سرعت نفوذپذیری است. شرایط مرزی میان سیستم کامپوزیتی و اطراف آن یا نواحی متعددی که می‌تواند درون کامپوزیت وجود داشته باشد، منشأ گرفته از عوامل فیزیکی شامل پیوستگی و بقاء جرم و حرارت است.