



فرآیندهای انجماد پیشرفته

موضوع سمینار: مدل سازی انجماد سریع آلیاژهای مس

اساتید گرامی:

فهرست مطالب:

چکیده

مقدمه ای بر فرآیند انجماد سریع

روش های انجام فرآیند انجماد سریع

انجماد سریع و شکل ریز ساختار

مشخصات انجماد در فرآیند انجماد سریع

مدل سازی رشد کریستال در حین انجماد سریع

مدل سازی انجماد آلیاژهای مس در حین انجماد سریع

چکیده:

در این مقاله چند سری آزمایش های انجمادی با نرخ سرد شدن متفاوت بر روی آلیاژهای مس انجام شده است. نرخ های سرد شدن و انجماد تحت تبریدهای دمایی با استفاده از منحنی های سرد شدن ارزیابی شده است. همچنین ضریب انتقال حرارت و گرمای نهان ذوب محاسبه شده است. با بررسی تاثیرات جاهای خالی تشکیل شده در حین انجماد برای نرخ های سرد شدن متفاوت نتیجه گرفته شد که مدل انجمادی کلاسیک باید اصلاح شود به همین منظور مدل انجمادی ارائه شده نظر به تاثیر تشکیل جاهای خالی بر رفتار انجمادی و خواص ترمودینامیکی پیشنهاد گردیده است.

مقدمه ای بر فرآیند انجماد سریع:

فرآیند انجماد سریع به عنوان یک مکانیزم مهم در اکثر تحقیقات انجماد امروزه مطرح می باشد و به عنوان یک ابزار مفید برای تولید مواد جدید با ریز ساختارهای پیچیده به منظور دست یابی به اهداف مورد نظر برای کاربردهای ویژه و جالب استفاده می شود. تولید رینگ های پیستون ها قطعات مورد استفاده در صنایع هوا فضا، قطعات ریختگی مورد استفاده در موتور های هوایی از جنس سوپر آلیاژهای نیکلی، پوشش های مقاوم به گرما و سرما و... از نمونه هایی در صنعت هستند که به وسیله فرآیند انجماد سریع تولید می شوند.

این فرآیند با اعمال نرخ سرد کردن بالا در تمام زمان انجماد به راحتی انجام می شود. برای دسترسی به این امر باید یک لایه نازک مذاب، رشته و یا قطره مذاب تولید شود که تماس مناسبی با یک منبع جذب کننده حرارت داشته باشد. با فراهم آوردن این شرایط فرآیند انجماد سریع به طور مستقیم و یا غیر مستقیم انجام می شود. در حالت مستقیم حرارت خروجی معادل با گرمای نهان ذوب و گرمای گداز شده و جبهه انجماد پیش می رود. در حالت غیر مستقیم یک تحت تبرید بالا اعمال شده و فرآیند جوانه زنی، رشد و گرمابخشی به طور هم زمان اتفاق می افتد. در تمام اشکال فرآیند انجماد سریع مانند اتمبزه مذاب، رسوب اسپری شده مذاب ریزی، ریخته گری صفحه ای و... در سراسر زمان انجماد نرخ سرد شدن بالایی اعمال می گردد و اجزای ساختاری در تحت تبرید های مختلفی شکل می گیرد. برای کنترل بیشتر در مرحله جوانه زنی نمونه با سرعت کم سرد میشود و تمام عوامل جوانه زنی از مذاب حذف می گردد تا در تحت تبرید های پایین جوانه زنی اتفاق نیفتد. پس از رسیدن مذاب به تحت تبرید مناسب عوامل جوانه زا به مذاب افزوده می شود تا جوانه زنی اتفاق بیفتد.

برای رساندن مذاب به دمای محیط پس از مرحله جوانه زنی، از نرخ سرد کردن آهسته باید پرهیز کرد چون در این صورت فاز های غیر تعادلی شکل گرفته در مرحله جوانه زنی از بین می روند. سرعت رشد فرآیند می تواند با مقدار

حرارتی که از سطح خارج می شود ارتباط داده شود. در این مورد حرارتی یک حوضچه پایدار مذاب تولید می کند و مذاب با همان سرعتی که در لبه جلویی نمونه تولید می شود در لبه عقبی منجمد می شود. سرعت انجماد از صفر در کف حوضچه تا یک مقدار ماکسیمم در سطح حوضچه متغیر است.

رشد سریع در فرآیندهای انجماد سریع معمولاً در یکی از دو حالت زیر اتفاق می افتد:

۱- فوق تبرید بالای مذاب به وسیله کوئچ سریع

۲- میدان های درجه حرارت سریع که در طول عملیات حرارتی سریع یا جوشکاری به وسیله منابع با دانسیته انرژی

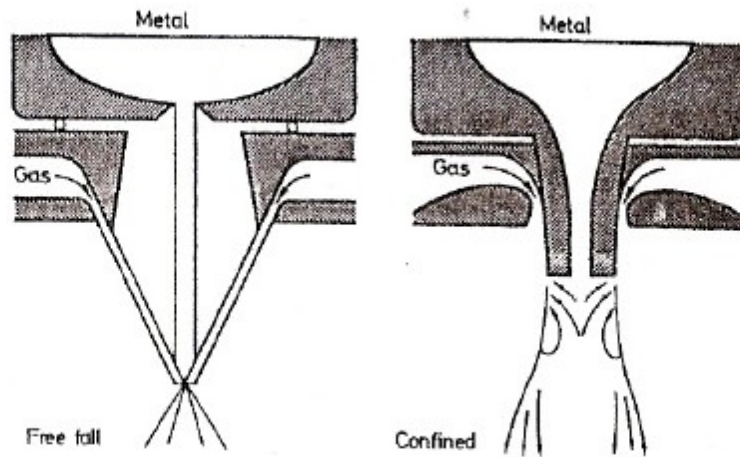
بالا از قبیل پرتوهای الکترونی یا لیزر ایجاد می شود. [1]

روش های انجام فرآیند انجماد سریع

۱- روش قطره ای

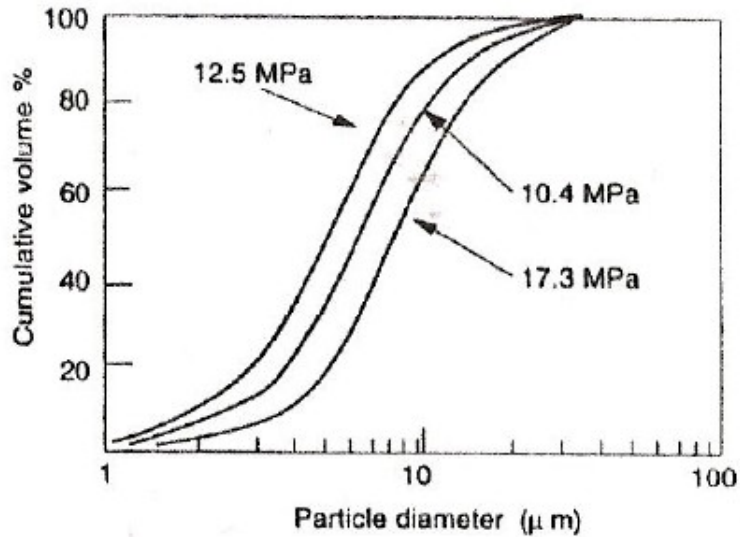
این روش زیر مجموعه ای از تکنولوژی گسترده ساخت ساچمه های سربی است که در آن سرب از داخل یک ظرف فولادی پیشگرم شده که دارای سوراخ های هم اندازه است عبور می کند. قاعده کار به این صورت است که مذاب معلق در اثر کشش سطحی تمایل به شکستن و تبدیل شدن به قطره دارد. این امر می تواند با برخورد یک مذاب با سیال دیگر، اعمال نیروی گریز از مرکز به مذاب و یا اعمال میدان الکتریکی به مذاب تشدید شود. در روش استاندارد که روش متمیزه نامیده می شود از پاشش آب یا گاز با سرعت بالا به مذاب استفاده می شود. با این عمل حجم زیادی از مذاب به قطرات ریز تبدیل می شود. این عمل در شکل ۲۶ نشان داده شده است. جت پاشنده قطرات را فرم داده و به سمت پایین سوق می دهد و هم زمان قطره را سرد می کند. قطره می تواند در هنگام سقوط به طور کامل منجمد شود و تولید پودر کند و یا اینکه در اثر برخورد به صفحه رسوبی، به سرعت سرد شده و ذرات درشت

تری تولید کند



شکل 26- مکانیزم های تولید با استفاده از روش قطره ای (Schmitt 1979)

پودر و یا ذرات گلوله ای تولید شده با این فرآیند، دارای یک محدوده ی اندازه و شکل است. افزایش فشار گاز اتمیزه سبب افزایش کسر ذرات ریزتر در محصول نهایی می شود (شکل ۲۷) در حالی که افزایش سرعت کوئچ منجر به تولید اشکال نامنظم تر می شود. ذرات با شکل و اندازه متفاوت دارای ساختار میکروسکوپی متفاوت هستند، اما به طور کلی هرچه ذرات ریزتر باشند سریعتر سرد می شوند. رسوبات برخورد کننده به زمینه حتی از رسوبات پودری نیز سریع تر منجمد می شوند چون در تماس با یک مبرد هستند. صفحه رسوبی باید از جنس مس باشد و طراحی آن به گونه ای باشد که آبگرد شود.



شکل 27- تاثیر فشار گاز اتمیزه روی پراکندگی اندازه ذرات آلیاژ Sn – 5wt%Pb (Anderson 1991)

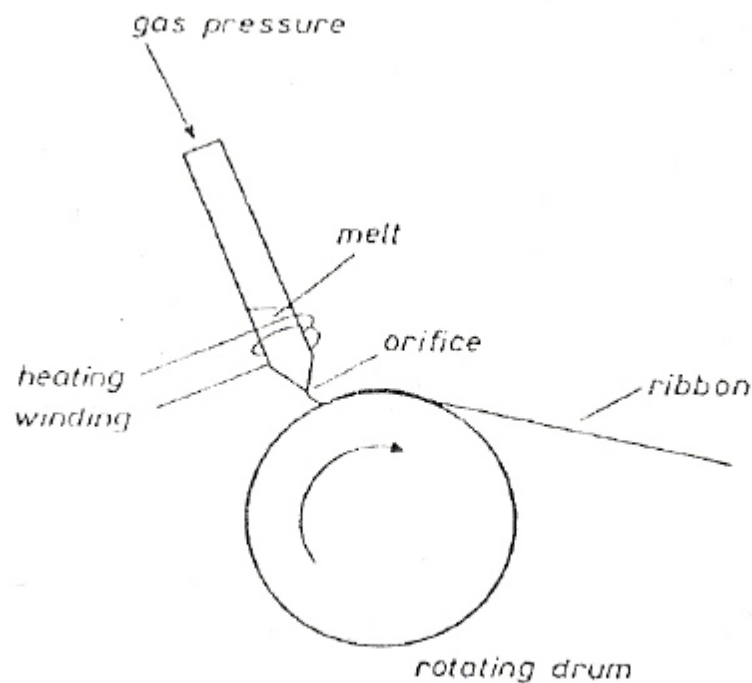
برای تولید پودر هایی که احتیاج به کیفیت بالا دارند باید از گاز خنثی و یا خلا استفاده کرد تا ورود اکسیژن و سایر آخال ها حذف شود.

در تکنیک امولسیون قطرات با یک پراکندگی مناسب در داخل یک سیال حامل قرار می گیرند. این سیال می تواند مانند یک فلاکس برای آخال ها عمل کرده و یا جوانه ها را در تحت تبرید پایین فعال کند و یا سبب جوانه زنی در یک تحت تبرید خاص شود.

۲- روش مذاب ریسی

این روش سیستم ساده ای دارد که در آن یک جریان مذاب که از یک سوراخ خارج می شود و به وسیله انجماد و یا تشکیل فیلم سطحی پایدار شده است قبل از پاره شدن و تبدیل به قطره شدن به دور یک غلتک مبرد می پیچد. گاهی برای ساده شدن تولید ، مذاب از چند سوراخ کنار هم خارج می شود و محصول به شکل نوار یا تسمه است.

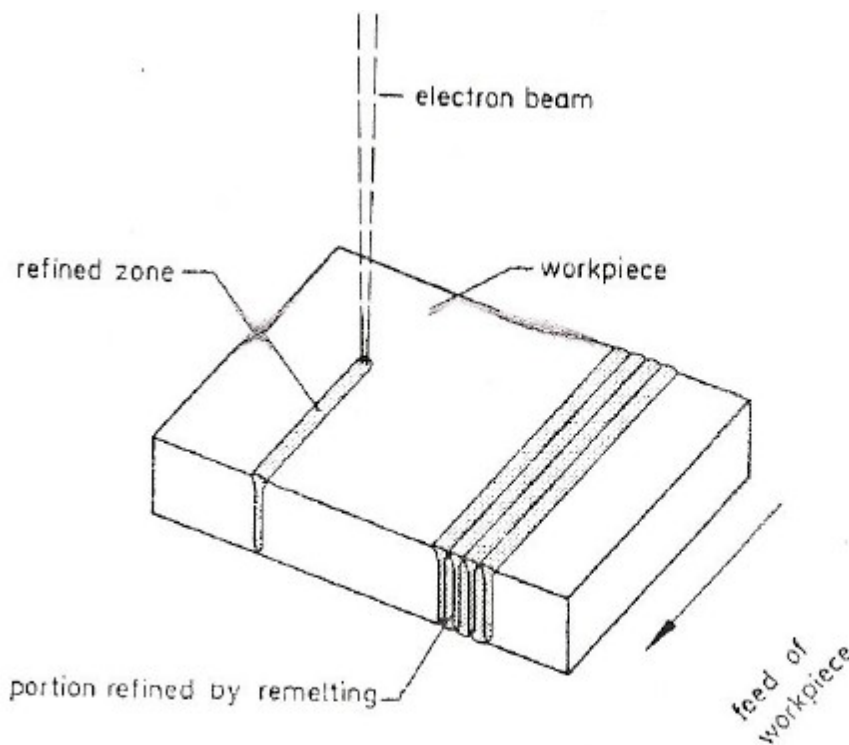
این روش در شکل ۲۸ نشان داده شده است. در روش استاندارد جریان مذاب به صورت یک نوار با ضخامت ۱۰ تا ۵۰ میکرون و عرض چند میلی متر روی غلتک با سرعت چند ده متر بر ثانیه ریخته می شود. در این روش فاصله نازل تا سطح غلتک تا کمتر از ۰.۵ میلی متر کاهش می یابد تا از تشکیل حوضچه مذاب جلوگیری کند و ناپایداری حذف شود. در این روش تسمه ای با عرض بیش از ۵۰۰ میلی متر در تناژ بالا تولید می شود که می توان آنرا به طور مستقیم استفاده کرد و یا عملیات های دیگر روی آن انجام داد با این روش می توان رشته هایی با مقطع گرد به طور پیوسته تولید کرد. در این موارد باید از مبرد آبگرد استفاده کرد. اگر سرعت خروج مذاب و چرخش غلتک تنظیم شود با استفاده از این روش می توان پودر نیز تولید کرد.



شکل ۲۸- تصویر شماتیک از فرایند مذاب ریسی (Overshott 1979) [3]

۳- روش ذوب سطحی

این روش با استفاده از تکنیک جوشکاری پیوسته و یا نقطه ای انجام می شود و تفاوت آن با سایر روش ها در این است که ضخامت ذوب شده در این روش محدود می شود تا انجماد سریع در آن اتفاق بیفتد. در ساده ترین روش از یک منبع حرارت نقطه ای یا پیوسته برای ذوب سطحی ماده استفاده می شود و حجم ذوب نشده در زیر مذاب مانند یک مبرد برای مذاب عمل می کند و سبب انجماد سریع آن می شود (شکل ۲۹) ماده سریع منجمد شده در سطح همان ترکیب لایه های زیرین را دارد ولی ساختار آن متفاوت است و خواص بهتری دارد. می توان به سطح عناصر آلیاژی اضافه نمود یا افزودنی های مناسب روی آن پاشید تا هنگامی که مذاب ایجاد شد ذوب شده و وارد مذاب شود. با این روش ترکیب شیمیایی پیوسته متفاوت خواهد شد. حتی می توان در سطح جنس دیگری قرار داد و منبع حرارتی را به گونه ای تنظیم کرد که مقدار کمی از سطح فلز اصلی ذوب شود تا تنها با لایه بالایی اتصال برقرار کند. در نتیجه سطح با مغز کاملاً متفاوت می شود.



شکل ۲۹- روش ذوب سطحی برای فرایند انجماد سریع (Lux and Hiller 1972) [3]

منبع حرارتی بسیار مهم است و باید قادر به تولید یک لایه نازک مذاب در زمانی کوتاه باشد. از منبع لیزرهای پیکوثانیه و یا نانو ثانیه می توان برای این کار استفاده کرد. این منابع قادر به تولید منطقه ذوبی با عرض کمتر از ۰.۱ میکرون است.

از پرتو الکترون هم می توان برای این روش استفاده کرد و سطح را به طور پیوسته ذوب کرد. با ارتباط دادن سرعت حرکت اشعه و سرعت انجماد می توان به ساختارهای مختلف دست یافت. [2]

انجماد سریع و شکل ریز ساختار:

RSP:

در گذشته فرآیند های انجماد سریع زیادی توسعه یافته است مثل رشتن مذاب و... این فرآیندها در سه گروه اصلی دسته بندی می شوند که شکل ۲ تفاوت های مهم در پارامترهای فرآیند را نشان می دهد.

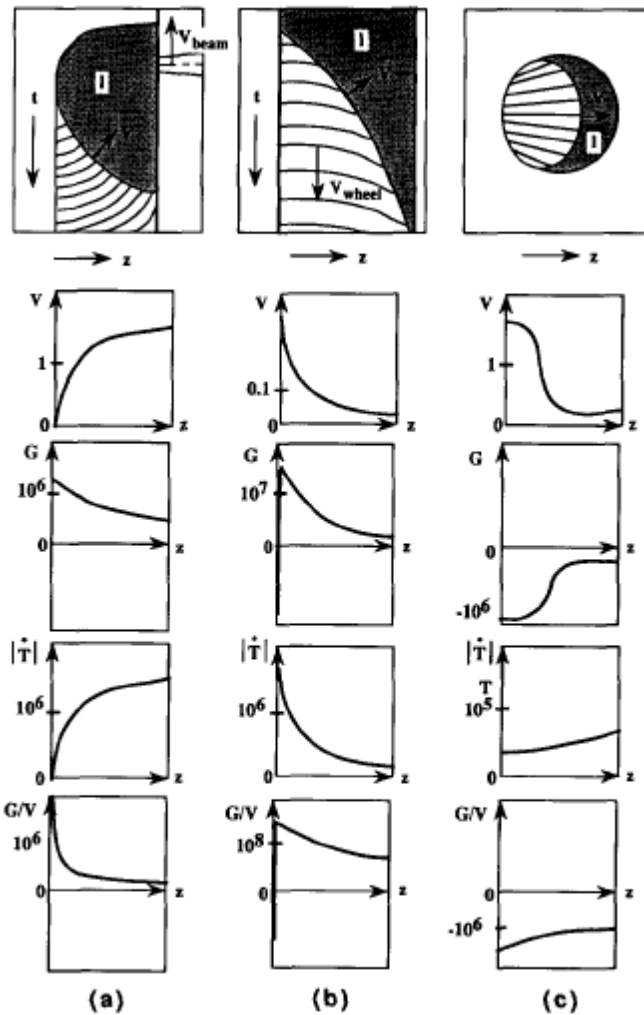


Fig. 2. Characteristic solidification conditions of the three main RS processes: (a) laser surface treatment, welding; (b) planar flow casting, melt spinning; (c) bulk undercooling, atomization. (Process variables are in S.I. units.)

a: سطح در موقعیت عمودی نشان داده شده به منظور این که با جهت ضد

متناسب باشد. انجماد مجدد اشعه الکترونی لیزر به این دسته از فرآیندها متعلق است.

b: تحت تبرید بالا ممکن است در نرخ سرد شدن بالا به دست آید. عملرشتن مذاب به این دسته تعلق دارد.

c: تحت تبرید بالا ممکن است در غیاب تشکیل هسته های جامد به وجود آید. این مورد می تواند به وسیله تحت

تبرید های آهسته ذوب در محیطهای خالص انجام شود.

مشخصات انجماد در فرآیند انجماد سریع

مهم ترین متغیر در فرآیند انجماد سریع نرخ رشد فصل مشترک می باشد.

گرادیان دمایی در مذاب در جلوی فصل مشترک جامد مذاب نقش کمتر مهمی را در ریز ساختار دارد متغیر مهم تر نرخ سرد شدن است.

مهم ترین تفاوت ها در سه نوع فرآیند شکل ۲ با ملاحظه توضیحات ارائه شده در بالا به شرح زیر است:

الف: سرعت

a: در عملیات لیزر سرعت رشد فصل مشترک به سرعت از صفرافزایش می یابد.

b: در جریان صفحه ای ریخته گری جریان مسطح ریخته گری به صورت پیوسته کاهش می یابد (از یک ماکسیمم مقدار در سطح مبرد به یک مقدار کمتر در سطح بیرونی)

c: در توده تحت تبرید سرعت فصل مشترک به میزان تحت تبرید مذاب و یا فلاکس حرارت در فصل مشترک بستگی دارد.

ب: گرادیان دمایی

a: گرادیان دمایی بالاترین مقدار را در کف اثر لیزر دارد و در جهت ضد کاهش می یابد.

b: گرادیان دمایی ابتدا منفی است (در حین رشد اولیه هسته ها) و سپس در حین رشد دندریت ها مثبت می شود.

c: گرادیان دمایی همواره منفی است و با سرعت رشد فصل مشترک متناسب است.

ج: نرخ سرد شدن

a: مقدار مطلق نرخ سرد شدن در جهت ضد افزایش می یابد.

b: قویا کاهش می یابد.

c: کمی افزایش می یابد.

د: نسبت G/v

a: در انجماد مجدد لیزر این نسبت در کف حوضچه بی نهایت است.

b: تغییر علامت می دهد.

c: منفی است.

این ملاحظات نشان می دهد عملیات سطح لیزر منجر به رشد ستونی دندریتها می شود در مورد سوم منجر به رشد آزاد کریستال ها می شود در حالی که در مورد دوم نشان دهنده رفتار مخلوط است که معمولاً رشد جهت دار حکم فرماست.

ریز ساختار در فرآیند انجماد سریع

بسته به شرایط انجمادی توضیح داده شده در بالا ریز ساختارهای متفاوتی مثل سلولی، دندریتی و... تشکیل خواهد شد. تمام این شکل ها (مورفولوژی ها) ممکن است در حالت انجماد تک فاز یا چند فاز (انجماد یوتکتیک) باشد. در این بحث انجماد تک فاز مد نظر می باشد.

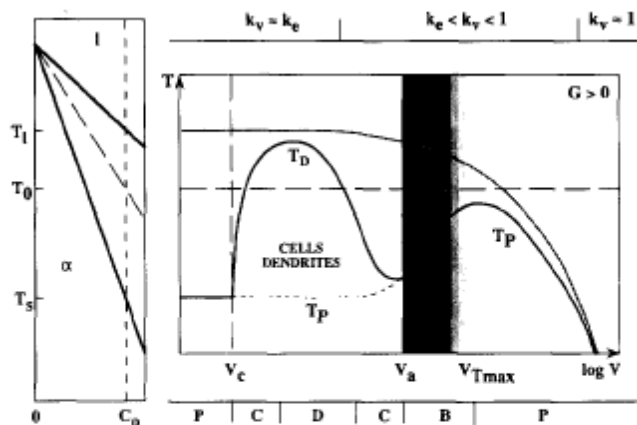


Fig. 3. Interface response function ($T-V$ curve) for plane front, T_p , and cellular-dendritic growth, T_D , for directional growth as typically observed in laser surface treatment. The various microstructures observed as a function of V can be determined by the maximum growth temperature criterion (P, plane front; C, cells; D, dendrites; B, bands).

شکل ۳ فصل مشترک را به عنوان تابعی برای انجماد تک فاز با رنج سرعت رشد بالا در عملیات لیزر نشان می دهد. دمای سالیدوس در سرعت های پایین ثابت باقی می ماند، در نرخ های بالاتر افزایش می یابد و در نهایت کاهش می یابد. هنگامی که دمای رشد در حالت سلولی و دندریتی از دمای رشد فصل مشترک صفحه ای بیشتر باشد در این صورت رشد صفحه ناپایدار است. در اثر جایگزین شدن رشد سلولی و دندریتی باندهایی با فاصله زیر میکرون به صورت موازی به جبهه انجماد گسترش پیدا می کنند. [3]

مدل سازی رشد کریستال در حین انجماد سریع:

هدف در این بخش مطالعه قوانین مربوط به جوانه زنی، انتقال حرارت، نرخ رشد و ارزیابی ریز ساختار در حین فرآیند انجماد سریع است. هم چنین اثر در تله انداختن محلول ها در حین رشد کریستال ها مورد مطالعه قرار می گیرد.

فرمول ریاضی مدل

به منظور مدل سازی یک فیلم نازک مذاب در حال کریستاله شدن در روی یک زیر سازه خنک را در نظر می گیریم. در حین عمل رشتن مذاب فرض می کنیم شرایط پایدار بر قرار است. جریان انتقال حرارت تک بعدی است. شرایط جوانه زنی هیتروژن غالب است. انتقال حرارت و رشد کریستال ها در یک جهت و عمود بر زیر سازه سرد شده است. معادله انتقال حرارت یک بعدی به صورت زیر می باشد:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{(\partial X)^2} + \frac{Q}{C_p}$$

T: دما - t: زمان - α : نفوذ حرارتی - C_p : ظرفیت حرارتی مولی در جامد یا مایع

X: فاصله - Q: ترم مربوط به منبع گرما بر حسب گرمای نهان آزاد شده در جبهه انجماد

در مرز نزدیک زیر سازه شرایط مرزی بدین صورت است:

$$J = -h(T_b - T_{sub})$$

J: شار حرارت

h: ضریب انتقال حرارت

T_b : دمای مرز

T_{sub} : دمای زیرسازه

از سرد شدن فیلم مذاب بالای سطح صرف نظر شده است.

در این جا معادله انتقال حرارت به صورت تقریبی با مشتق گرفتن از زمان و فاصله به دست آمده است. اکنون برای

زمان ها و دماهای متفاوت خواهیم داشت:

$$T_{j;k+1} = T_{j;k} \left(1 - 2\alpha \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} \right) + \alpha \frac{\Delta t}{(\Delta X)^2} (T_{j+1;k} + T_{j-1;k}) + \Delta t \frac{Q}{C_p} \quad (1)$$

نرخ رشد کریستال تابعی از دمای فصل مشترک است. در این روابط:

ΔX تقریباً ۰.۲ میکرون در نظر گرفته میشود و هم چنین

$$\Delta t \leq \Delta X^2 / 2\alpha$$

وقتی که T_b کاهش پیدا می کند به T_{nec} رشد کریستال ها آغاز

می شود. گرمای نهان وابسته به کسر جامد تشکیل شده می باشد.

محققى به نام جانسون در شرایط پایدار رشد نوک دندريت ها در آلیاژ مذاب تحت تبريد AL-13at% Cu را مورد بررسی قرار داد که نتایج آن در شکل یک نشان داده شده است.

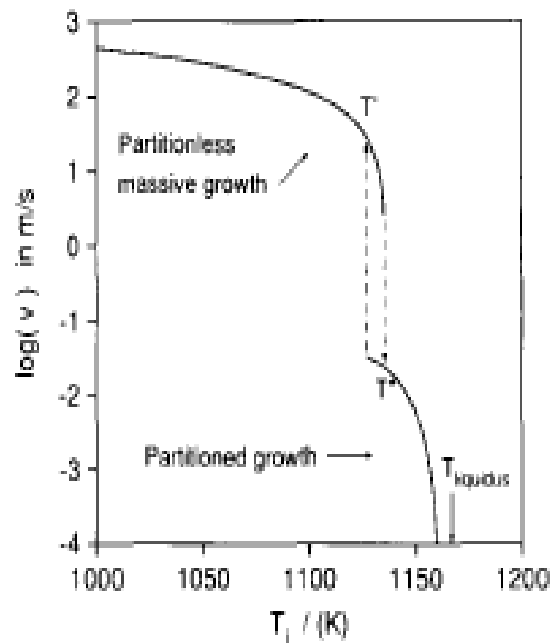


Fig. 1. Optimum growth rate as a function of interface temperature for the Ag-13%Cu alloy.

همان طور که مشاهده می شود دو در ناحیه در شکل وجود دارد که این دو ناحیه متفاوت به حالت رشد ارتباط دارند. در یک حالت در تحت تبرید های کوچک رشد جزئی داریم و در تحت تبرید های بزرگ رشد غیر جزئی وجود دارد. برای دماهای متوسط این دو ناحیه هم پوشانی دارند بنابراین نرخ رشد کریستال ها به طور منحصر به فرد مشخص نیست. در سرد شدن از دماهای بالا شاخه پایین منحنی را دنبال می کنیم (در پایین ناپیوستگی T) و در گرم کردن از دماهای پایین شاخه بالایی منحنی را در نظر می گیریم.

ضمن اینکه در محل ناپیوستگی یک تغییر ناگهانی در حالت رشد به وجود می آید. [4]

مدل سازی انجماد آلیاژهای مس در حین انجماد سریع

مقدمه:

در این مقاله چند سری آزمایش های انجمادی با نرخ سرد شدن متفاوت بر روی آلیاژهای مس انجام شده است. نرخ های سرد شدن و انجماد تحت تبریدهای دمایی با استفاده از منحنی های سرد شدن ارزیابی شده است. همچنین ضریب انتقال حرارت و گرمای نهان ذوب محاسبه شده است. با بررسی تاثیرات جاهای خالی تشکیل شده در حین انجماد برای نرخ های سرد شدن متفاوت نتیجه گرفته شد که مدل انجمادی کلاسیک باید اصلاح شود به همین منظور مدل انجمادی ارائه شده نظر به تاثیر تشکیل جاهای خالی بر رفتار انجمادی و خواص ترمودینامیکی پیشنهاد گردیده است.

در حین فرآیند انجماد تعداد زیادی عیوب شبکه ای نظیر جاهای خالی تشکیل می شوند. خواص ترمودینامیکی فلزات با عیوب شبکه ای تغییر می کنند. هدف در این مقاله مطالعه ارتباط بین نرخ های سرد شدن و تشکیل جاهای خالی برای آلیاژهای مختلف پایه مس در حین فرآیند انجماد سریع است. همچنین تاثیر عناصر آلیاژی بر روی رفتار انجماد و خواص ترمودینامیکی مورد بحث قرار می گیرد.

دو نوع آزمایش انجام شده بر روی آلیاژهای مس بدین صورت انجام گرفت:

۱- نگهداری نمونه در لوله کوارتزی تخلیه شده درون یک کوره آینه ای با دو آینه بیضی وار و دو لامپ هالوژن و سپس سرد کردن نمونه با وزیدن هوا بر آن

۲- استفاده از تکنیک ذوب شناوری و ریخته گری در قالب مس با ۰.۸ میلی متر ضخامت مقطع عرضی آن

نمونه ها با فوق گذاری به اندازه ۱۵۰ کلوین حرارت داده شدند. در نهایت منحنی های سرد شدن با استفاده از تجهیزات نگهدارنده مناسب به دست آمدند.

نتایج:

۱-انجماد تحت تبرید:

شکل یک ارتباط بین انجماد تحت تبرید و نرخ سرد شدن در مایع برای آلیاژهای مختلف را نشان می دهد. نرخ سرد شدن بین ۲۰ (در آزمایش کوره آینه ای) و ماکسیمم ۱۲۰۰۰۰ کلوین بر ثانیه (در تکنیک شناوری) تغییر کرده است.

همان طور که در شکل ملاحظه می شود با افزایش نرخ سرد کردن در مایع دمای انجماد کاهش و تحت تبرید افزایش می یابد.

تحت تبرید به صورت نرمال به بالاترین مقدار برای هر شرایط در بالاترین نرخ سرد شدن می رسد.

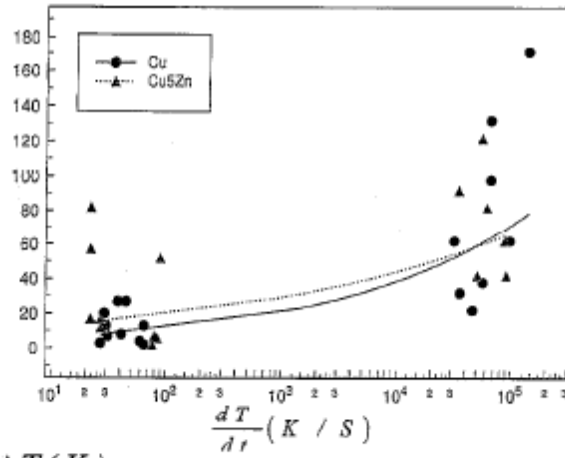
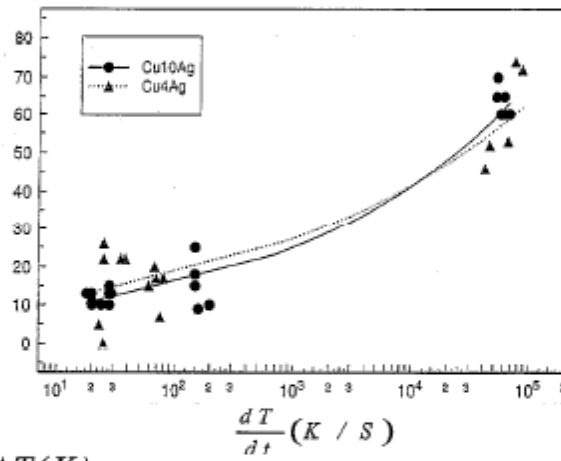
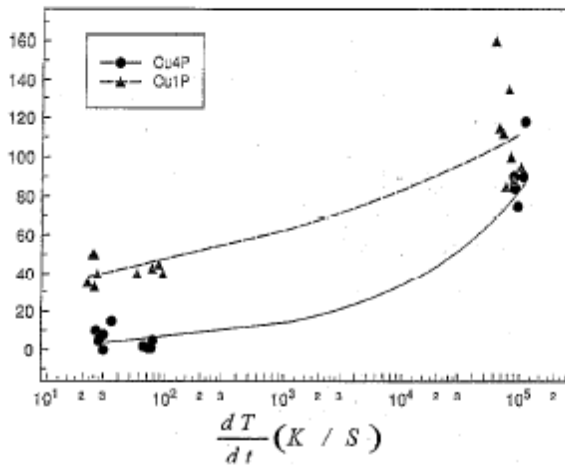
$\Delta T(K)$  $\Delta T(K)$  $\Delta T(K)$ 

Fig. 1. Solidification undercooling temperature vs. cooling rate in liquid for (a) Cu, Cu-5% Zn; (b) Cu-4% Ag, Cu-10% Ag; (c) Cu-1% P, Cu-4% P.

۲- گرمای ذوب

به منظور ارزیابی گرمای ذوب در حین فرآیند انجماد با فرض جریان جهتدار دو متد زیر مورد بررسی قرار گرفت:

1-Levitation technique

2-Mirror furnace technique

1-Levitation technique

در این تکنیک گرمای وارد شده به قالب از گرمای نهان ذوب فلز منجمد شده است بنابراین:

$$\frac{dQ}{dt} = \rho C_p V \frac{dT}{dt} + \rho V (-\Delta H) \frac{df}{dt} \quad (1)$$

ρ : چگالی، V : حجم، C_p : ظرفیت گرمایی، ΔH : گرمای نهان ذوب، f_s : کسر جامد

$\frac{dT}{dt}$: نرخ سرد شدن مایع است

دو راه حل متفاوت برای این معادله بر اساس شرایط مرزی متفاوت استفاده شده است:

الف: جریان حرارت به وسیله فصل مشترک فلز-قالب کنترل شده است و بیشتر افت دمایی در جلوی فصل مشترک

اتفاق می افتد. بنابراین قالب نامحدود در نظر گرفته می شود و در دمای اولیه خودش باقی می ماند. نرخ جریان در

قالب بدین صورت است:

$$\frac{dQ}{dt} = hA(T_s - T_0) \quad (2)$$

h : ضریب انتقال حرارت

T_0 : دمای محیط اطراف

T_s : دمای نمونه

با ترکیب رابطه ۱ و ۲ خواهیم داشت:

$$hA(T_s - T_0) = \rho V C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + \frac{dQ_{\text{reac}}}{dt} \quad (3)$$

نشان دهنده نرخ حرارت تولید شده به علت گرمای نهان ذوب در حین انجماد است و معادل صفر قبل

از شروع انجماد و بعد از پایان آن می باشد.

با استفاده از آزمایش های منحنی سرد شدن، ضریب انتقال حرارت قبل از آغاز انجماد به سرعت به سرعت کاهش پیدا می کند و پس از پایان انجماد تمایل دارد که تقریباً ثابت بماند. این امر می تواند به علت تشکیل فاصله هوایی یا افزایش دما بین قالب و نمونه باشد که منجر به تماس کم بین نمونه و فصل مشترک درونی می شود. اگر فرض کنیم که ضریب انتقال حرارت ثابت بوده با انتگرال گیری از رابطه ۱ خواهیم داشت:

$$\Delta H = \frac{h_c(T_c - T_m)t_{\text{cool}} - \rho C_p S(T_c - T_f)}{\rho S} \quad (4)$$

این رابطه تا زمانی معتبر است که مقاومت در برابر انتقال حرارت در فصل مشترک قالب - فلز در مقایسه با سایر مقاومت ها در فلز و قالب بیشتر باشد.

نتایج تحلیل ها در شکل ۲ نمایش داده شده است. نقاط تیره برای آلیاژهای مختلف مس می باشد.

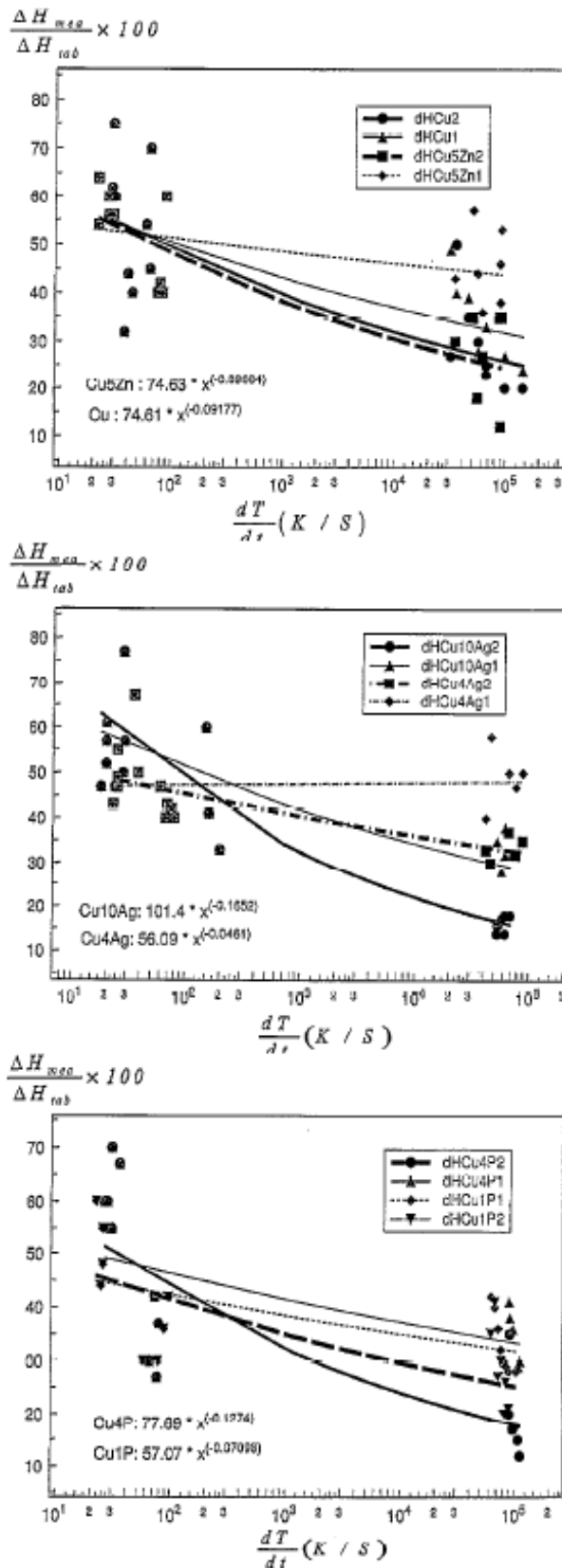


Fig. 2. Heat of fusion vs. cooling rate in liquid for (a) Cu, Cu-5% Zn; (b) Cu-4% Ag, Cu-10% Ag; (c) Cu-1% P, Cu-4% P.

ب: با فرض یک ارتباط خوب بین قالب و نمونه، ضریب انتقال حرارت بی نهایت و گرادیان دمایی در داخل فلز مذاب دومین متد مورد استفاده قرار گرفت. در این مورد به عنوان راه حلی برای معادله یک پروفیل دمایی به صورت زیر می باشد:

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H + c_p \Delta T) e^{(U^2/4\alpha t)}}{C_p \sqrt{\pi \alpha t}} \quad (5)$$

α : ضریب نفوذ گرمایی است.

اکنون محاسبه نرخ سرد شدن نمونه مرجع در حین فرآیند انجماد امکان پذیر است و بنابراین گرمای نهان ذوب به صورت زیر به دست می آید:

$$\Delta H = \left[\int_{T_s}^{T_r} C_p \left(\frac{dT_{rel}}{dt} - \frac{dT_s}{dt} \right) dt \right] / \left[\int_0^{T_s} df_s \right] \quad (6)$$

f_s : بیان گر کسر جامد است.

نتایج تحلیل های این بخش برای آلیاژهای دیگر با نقاط مشکلی در شکل ۲ نشان داده شده است.

تغییرات ΔH می تواند به عنوان ناحیه ای بین دو نقطه محاسبه شده برای هر مورد در نظر گرفته شود.

2-Mirror furnace technique

از آنجایی که حجم تیوب شیشه ای در این آزمایش با حجم نمونه قابل مقایسه است، تغییر در مقدار محتوی حرارت در دیواره های تیوب کوارتز باید اندازه گیری شود. بنابراین معادله یک نیازمند اصلاح به صورت زیر است:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\text{glass}} + \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\text{sample}} \quad (7)$$

برای نمونه رابطه زیر را خواهیم داشت:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{sample}} = \rho V C_p \frac{dT}{dt} + \rho V \Delta H \frac{df}{dt} \quad (8)$$

هم چنین جریان حرارت تیوب کوارتز که به چند لایه استوانه ای نازک تقسیم می شود به صورت زیر خواهد بود:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{glass}} = \sum_{r_{\text{in}}}^{r_{\text{out}}} \rho_{\text{glass}} C_{p,\text{glass}} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{\text{glass}} dv \quad (9)$$

قبل از شروع انجماد هر دو تیوب کوارتز و نمونه با استفاده از یک گاز فشار بالای خنک کننده با هم سرد می شوند.

سپس در حین انجماد سطح بیرونی تیوب هنوز سرد می ماند تا زمانی که دمای نمونه تقریباً ثابت شود یا در مقایسه با

سطح بیرونی تیوب کوارتز دما با نرخ سرد شدن خیلی کم کاهش یابد.

نرخ سرد شدن برای هر لایه استوانه معادل است با:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{glass},dr} = \frac{T_{(t)} - T_{(t-\Delta t)} + T_{(t-\Delta t)} - T_{(t-\Delta t-\Delta t)}}{2\Delta t} \quad (10)$$

با استفاده از توضیحات فوق می توان جریان حرارت منتقل شده با تیوب کوارتز را محاسبه کرد. در نهایت با ترکیب

معادله های ۸ و ۱۰ با معادله ۷ و انتگرال گیری در طول زمان انجماد مشابه توضیحات قبلی می توان ΔH را محاسبه

نمود.

نظر به محاسبات انجام شده برای انتالپی ذوب در تکنیک شناوری و تیوب کوارتز ملاحظه می شود که ΔH در

تیوب کوارتز بیشتر است هم چنین با افزایش نرخ سرد شدن مقدار ΔH کاهش می یابد. این روابط به طور عمومی

به صورت زیر بیان می شود:

$$\Delta H = f\left(\frac{dT}{dt}\right)$$

بحث و گفت و گو:

در حین انجماد وقتی که نمونه تا زیر دمای نقطه ذوب سرد می شود، فاز جامد انرژی آزاد کمتری نسبت به فاز مایع دارد. اختلاف انرژی آزاد که به عنوان نیروی محرکه برای انجماد و تحت تبرید عمل می کند تابعی از تحت تبرید و گرمای نهان ذوب است:

$$\left(\Delta G = \frac{-\Delta H \Delta T}{T_m} \right) \quad (11)$$

با افزایش نرخ سرد شدن گرمای نهان ذوب کاهش می یابد به همین منظور رابطه تجربی زیر پیشنهاد گردیده است:

$$\frac{\Delta H_{meas}}{\Delta H_{lab}} = A \left(\frac{dT}{dt} \right)_{sample}^{-n} \quad (12)$$

A و n ثابت هستند و برای سیستم های مختلف ، متفاوت تعریف می شوند. ملاحظه در نتایج ارائه شده در قبل نشان می دهد که مدل انجماد کلاسیک نمی تواند به طور صحیح نتایج را مخصوصا در نرخ های سرد شدن بالا توضیح دهد. بنابراین مدل انجمادی حاضر بر اساس تاثیر عیوب شبکه غالبا جاهای خالی در رفتار انجماد پیشنهاد گردیده است.

۱- ترمودینامیک سیستم دوتایی مس-وانادیم

با استفاده از می نیمم انرژی آزاد سیستم می توان غلظت تعادلی جاهای خالی را به دست آورد. جاهای خالی همراه با مس به عنوان یک سیستم آلیاژی دوتایی عمل می کنند و مس همراه با جاهای خالی و عناصر آلیاژی به عنوان یک سیستم سه تایی عمل خواهند کرد. با این وجود در این آنالیز ما تنها سیستم دوتایی مس-وانادیوم را در نظر می گیریم. انرژی آزاد سیستم آلیاژی دوتایی مس-وانادیوم به صورت زیر بیان می گردد:

$$G_m^{Cu} = G_o N_o + \Delta H_v N_v - T \Delta S_v N_v + kT(N_o + N_v)(X_v \ln X_v + (1 - X_v) \ln(1 - X_v)) \quad (13)$$

G_0 : انرژی آزاد گیس یک مکان اشغال شده در شبکه

ΔH : انرژی اکتیواسیون برای تشکیل جاهای خالی

N_0 : تعداد جاهای اشغال شده در شبکه

N_v : تعداد جاهای خالی در شبکه

کسر جاهای خالی بسیار کوچک است بنابراین سهم آخرین ترم قابل صرف نظر است. با استفاده از می نیمم انرژی آزاد کسر جاهای خالی تعادلی به صورت زیر می باشد:

$$X_v^{eq} = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \quad (14)$$

۲- تاثیر جاهای خالی

در بسیاری از فرآیندهای انجماد سریع تعداد زیادی جاهای خالی در ساختار تشکیل می شوند که بسیار بیشتر از جاهای خالی تعادلی است.

انرژی آزاد فاز جامد با کسر جاهای خالی افزایش می یابد. با بازنویسی معادله ۱۳ برای یک مول از اتم های مس داریم:

$$G_m^L = G_o^L = G_o^s + RT \left(X_v \ln \frac{X_v}{X_v^{eq}} + (1 - X_v) \ln \frac{1 - X_v}{1 - X_v^{eq}} \right) \quad (15)$$

با ترکیب معادلات ۱۱ و ۱۵ و باز نویسی نتایج داریم:

$$\Delta T = \frac{RT \cdot T_m \left(X_v \ln \left(\frac{X_v}{X_v^{eq}} \right) + (1 - X_v) \ln \left(\frac{1 - X_v}{1 - X_v^{eq}} \right) \right)}{\Delta H_{usb}} \quad (16)$$

معادله فوق نشان می دهد با افزایش کسر جاهای خالی نقطه ذوب کاهش و انرژی آزاد فاز جامد افزایش می یابد. کسر جاهای خالی هم چنین گرمای نهان ذوب را تغییر می دهد. این امر به صورت زیر بیان می گردد:

$$\Delta H_{mcs} = H_0^l - (H_0^s + H_v X_v^{eq}) - \Delta X_v \Delta H_v \quad (17)$$

اختلاف در چگالی بین مایع و جامد به سبب ماکسیمم کسر جاهای خالی تشکیل شده است. بنابراین می توان انتظار داشت که ماکسیمم کسر جاهای خالی در مس می تواند بین ۰.۰۶-۰.۰۸ باشد که تقریباً ۱۰۰ برابر مقدار تعادلی است.

با استفاده از تمام این تقریب ها و معادلات ۱۶ و ۱۷ می توان تحت تبرید و گرمای نهان ذوب برای انجماد را محاسبه کرد.

در شکل ۳ محاسبات انجام شده برای تشکیل جاهای خالی در حین انجماد نشان داده شده است. ضمناً باید توجه داشت که معرفی تعداد زیادی جای خالی به شبکه نه تنها سبب تغییر در حجم نهایی فلز می شود بلکه به عنوان منبعی برای تولید سایر عیوب شبکه ای نظیر نابجایی ها و نقص چیده شدن عمل می کند. هم چنین

عناصر آلیاژی نیز بر تشکیل جاهای خالی نقش دارند. [5]

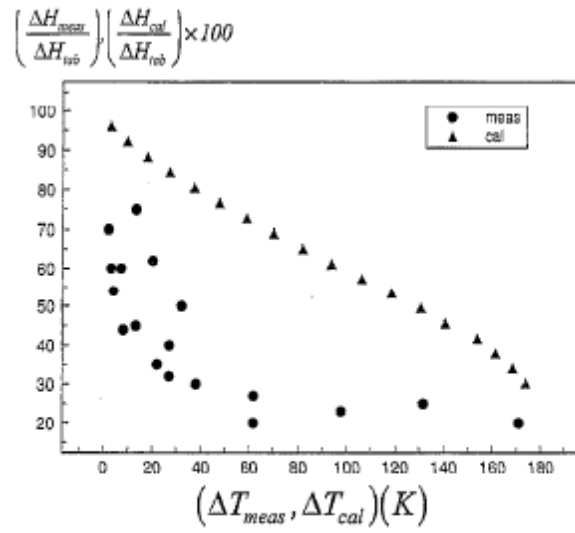


Fig. 3. Heat of fusion vs. cooling rate.

منابع:

- 1-D.M.Herlach,P.K.Galenko, "Rapid solidification: insitu diagnostics and theoretical modeling", Materials Science and Engineering, A449-451 (2007) 34-41
- 2-Loren A.Jacobson, Joanna McKittrick,"Rapid solidification processing" Materials Science and Engineering, R11 (1994) 355-408
- 3-W.Kurz,R.Trivedi, "Rapid solidification processing and microstructure formation, Materials Science and Engineering, A179/A180 (1994) 46-51
- 4-Bjorn Jonsson, "Modelling of crystal growth during rapid solidification", Materials Science and Engineering, A133 (1991) 827-831
- 5-J.Mahmoudi,H.Fredriksson,"Modelling of solidification for cooper-base alloys during rapid solidification processing", Materials Science and Engineering, A226-228 (1997) 22-27