

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

جزوه خواص فیزیک ۲

استاد زهره بلک

فهرست

۳	مقدمه ای بر نفوذ
۴	مکانیزم های نفوذ
۶	قانون اول فیک
۹	ضریب نفوذ
۱۰	قانون دوم فیک
۱۴	کاربردهای قانون دوم فیک
۱۴	مهندسی سطح
۱۷	همگن سازی
۱۸	نفوذ بین نشین
۱۹	نفوذ جانشین
۲۰	ضریب نفوذ در خود
۲۰	پدیده ی کرکندال
۲۰	تحلیل دارکن
۲۱	استحاله های فازی در حالت همگن
۲۴	انواع فصل مشترک ها
۲۵	تعادل فصل مشترک
۲۸	شکل رسوبات
۲۸	انواع استحاله ها (جامد - جامد)
۳۴	منابع

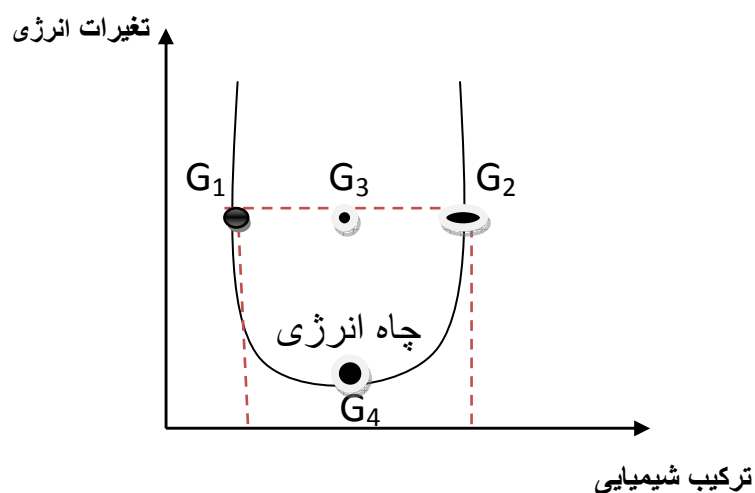
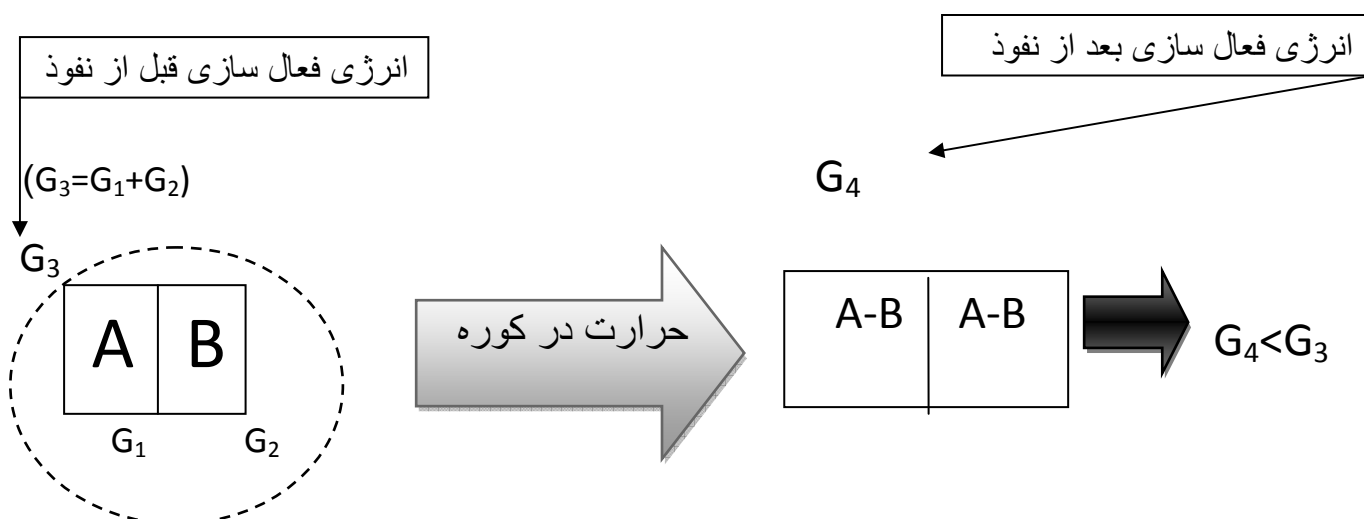
مقدمه :

نفوذ (Diffusion) :

به حرکت و جابجایی ماده در ماده نفوذ می گویند این پدیده در حالت های جامد ، مایع و گاز رخ می دهد .
ارتعاشات اتمی و جاهای خالی (تهی جاها یا vacancyها) به اتم ها اجازه ی جابجایی و حرکت می دهند.
نفوذ نقش بسیار مهمی را در فرایندهای متالورژیکی ایفا می کنند به عنوان مثال برای بررسی فرآیندهایی نظیر
استحاله ی فازی ، اتصال مواد و فلزات ، جوشکاری ، لحیم کاری، متالورژی سطح، همگن سازی ، متالورژی
وپودر ، ذوب و ریخته گری و غیره باید اطلاعات کاملی پیرامون نفوذ داشته باشیم. انواع نفوذ عبارت است
از : ۱) گاز در گاز ۲) مایع در مایع ۳) جامد در جامد

علت نفوذ :

دلیل وقوع نفوذ کاهش انرژی آزاد گیبس در سیستم است . در واقع رخ داد نفوذ ناشی از وجود اختلاف غلظت
یا اختلاف سطح انرژی بین بخش های مختلف یک ماده است ولی این نیرو محرکه (اختلاف سطح انرژی)
برای نفوذ کافی نیست و نیازمند انرژی فعال سازی (اکتیواسیون) می باشد . سرعت نفوذ به شدت تابع دماست
. فلز A و B را در نظر بگیرید که به ترتیب دارای انرژی های G_1 و G_2 می باشند . انرژی کل سیستم برابر
با G_3 بوده (قبل از نفوذ) که با اعمال حرارت و گذشت زمان به انرژی G_4 کاهش می یابد [علت کاهش
انرژی این است که نفوذ در آن اتفاق افتاده است] .



۱-۱) جاهای خالی (تهی جاها) Vacancy

۲-۱) تعویض مستقیم Exchange

۳-۱) حلقوی Ring

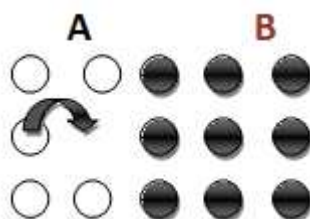
۱) جانشین

مکانیزم های

نفوذ

۲) بین نشین

مکانیزم جای خالی (Vacancy):



این مکانیزم شامل نفوذ یک اتم به جای خالی مجاور خود می باشد. این پدیده در ساختارهای کریستالی فشرده مانند FCC و HCP رخ می دهد زیرا انرژی محرکه ی لازم جهت نفوذ توسط جاهای خالی در این شبکه ها نسبت به سایر مکانیزم ها کمتر است در واقع این مکانیزم به عنوان غالب ترین و مهم ترین مکانیزم نفوذ است.

عوامل موثر بر سرعت مهاجرت اتم:

۱) غلظت جاهای خالی (۲) دما

نکته: هرچه دما بیشتر و غلظت جاهای خالی بیشتر باشد، سرعت بیشتر است.

۱) غلظت جاهای خالی:

$n_V = n \cdot C$ غلظت جاهای خالی در m^3 فلز

$N =$ تعداد کل موقعیت های اتمی در m^3 فلز $C =$ ثابت، معمولاً برابر یک می باشد.

$Q =$ انرژی فعال سازی لازم جهت تشکیل یک جای خالی ($\frac{j}{mol}$ یا $\frac{cal}{mol}$)

$T =$ درجه حرارت بر حسب کلوین ($^{\circ}K$) $K =$ ثابت بولتزمن 8.62×10^{-5}

$R =$ ثابت گازها ($R = 1.987 \frac{cal}{mol \cdot K} = 8.314 \frac{j}{mol \cdot K}$) $D =$ ضریب نفوذ ($\frac{m^2}{s}$)

$E^{\ddagger} =$ انرژی فعال سازی لازم جهت تشکیل یک جای خالی (بر حسب الکترون ولت)

$$\frac{n_V}{N} = C \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$$\frac{n_V}{N} = C \exp\left(\frac{-E_V}{KT}\right)$$

راه افزایش غلظت جاهای خالی در دما اتاق (دمای پایین) :

قطعه را تا دماهای بالا گرم نموده و سپس سریعاً آن را سرد می نمایم .

مثال) با توجه به اطلاعات داده شده مطلوب است :

(الف) تعداد جاهای خالی تعادلی (ب) کسر جاهای خالی تعادلی در مس (cu)

$$T = 500^{\circ}\text{C} \quad E_F = 0.9 \quad K = 8.62 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) \quad \rho_{\text{Cu}} = 8.96 \times 10^6 \frac{\text{Mg}}{\text{m}^3}$$

$$C = 1 \quad M_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ gr}$$

جواب : (الف)

$$\frac{n_V}{N} = C \exp\left(\frac{-E_V}{KT}\right) \rightarrow n = NC \exp\left(\frac{-E_V}{KT}\right) \rightarrow N = \frac{N_0 \rho_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}{63.54} =$$

$$N = 8.49 \times 10^{28} \frac{\text{اتم}}{\text{m}^3}$$

$$n_V = 8.49 \times 10^{28} \times 1 \times \exp\left(\frac{-0.9}{8.62 \times 10^{-5} \times 773}\right) = 1.2 \times 10^{23} \frac{\text{جاهای خالی}}{\text{m}^3}$$

(ب):

$$\frac{n_V}{N} = 1 \exp\left(\frac{-0.9}{8.62 \times 10^{-5} \times 773}\right) = 1.4 \times 10^{-6}$$

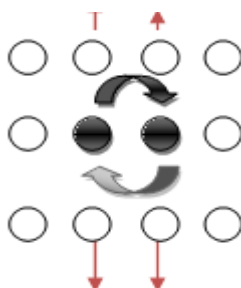
یعنی به ازای تقریباً هر یک میلیون اتم فقط یک جای خالی وجود دارد.

۲) دما :

هر اتم در شبکه حول موقعیت خود در نوسان است بنابراین با افزایش درجه حرارت ، انرژی ارتعاشی نیز افزایش می یابد و از طرفی چون فرکانس ارتعاش ثابت است با زیاد شدن دما دامنه نوسان نیز افزایش می یابد تا جایی که منجر به جدا شدن آن از اتم های اطراف می شود و در صورت وجود یک جای خالی در مجاورتش ، به آن مکان پرش می کند.

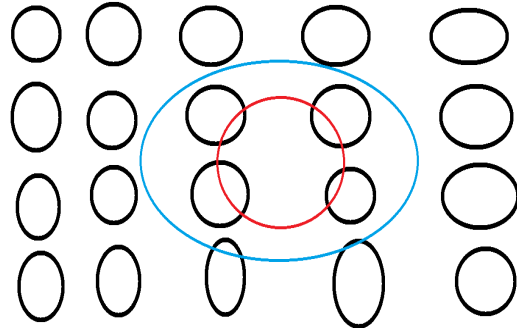
۲-۱) تعویض مستقیم (exchange) :

این مکانیزم بیشتر در شبکه های اتمی با دانسیته کم (BCC) اتفاق می افتد . در این مکانیزم دو اتم مستقیماً جای خود را با هم عوض می کنند این امر نیازمند حرکت اتم های محاصره کننده ی جفت تعویضی به سمت خارج شبکه می باشد انرژی محرکه ی لازم برای این نوع جابجایی بسیار زیاد بوده و اتم ها در دماهای بالا و نزدیک به نقطه ذوب از این طریق جابجا می شوند . انرژی محرکه ی لازم برای اینکه نفوذ از طریق این مکانیزم رخ دهد نسبت به مکانیزم جای خالی بیشتر است.

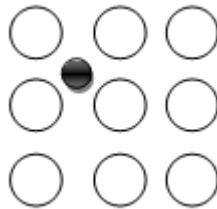


۳-۱) حلقوی یا زنجیری (Ring) :

در این روش چند اتم (بیش از ۳ اتم) با هم می چرخند. در اثر چرخش این اتم ها انبساط موضعی ایجاد می شود و انرژی داخلی سیستم بالا می رود که این انرژی همان انرژی محرکه ی لازم برای نفوذ است . احتمال وقوع این مکانیزم نسبت به سایرین کمترین است. (در BCC احتمال وقوع این مکانیزم بیشتر از FCC و HCP است)



۲) بین نشین :

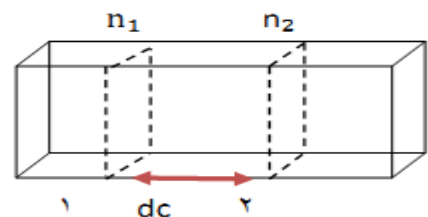
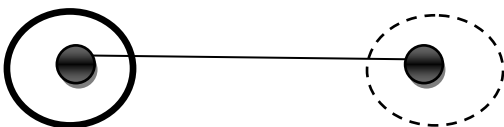


فضاهای خالی بین اتم های شبکه (اکتاهدرال ، تتراهدرال) می توانند اتم های حل شونده ای که از نظر ابعاد و حوضه ی اعمال انرژی کوچکتر از اتم های شبکه هستند را در خود جای دهند. اگر قطر اتم نفوذ کننده (ناخالصی یا آلیاژی) کمتر از 0.6 قطر اتم زمینه باشند می توانند در صورت کسب انرژی محرکه ی مورد نیاز، از بین اتم اصلی عبور کرده و در فضای خالی قرار می گیرند. این مکانیزم در سرامیک ها نیز رخ می دهد .

نکته : اتم های بین نشین دارای عدد همسایگی هستند .

نوع شبکه	تتراهدرال	اکتاهدرال	مکعبی	مثلثی	خطی
عدد همسایگی	۴	۶	۸	۳	۲

قانون اول فیک:



$\square = \text{اتا} = \text{احتمال پرش اتم}$

احتمال پرش در راستای محور x : $\square = \frac{1}{6}$

صفحه ۱) $n_1 =$ تعداد اتمی که از صفحه ۱ به ۲ می روند. $\frac{atm}{m^2}$

صفحه ۲) $n_2 =$ تعداد اتمی که از صفحه ۲ به ۱ می روند. $\frac{atm}{m^2}$

$\alpha =$ فاصله بین دو صفحه

$n =$ تعداد اتم در واحد سطح $\frac{atm}{m^2}$

$C =$ غلظت در واحد حجم $\frac{atm}{m^3}$

$$n_1 = C_1 \times \alpha \left(\frac{atm}{m^2} = \frac{atm}{m^3} \times m \right) \quad n_2 = C_2 \times \alpha$$

$$j = \frac{1}{6} \square n_1 - \frac{1}{6} n_2 \longrightarrow$$

$$j = \frac{1}{6} \alpha (C_1 - C_2)$$

رابطه شماره A

$$C_2 = C_1 + dc$$

رابطه B

$dc =$ اختلاف غلظت صفحه ۱ و ۲

با قرار دادن B در A خواهیم داشت :

$$J = \frac{1}{6} \alpha (C_1 - C_1 - dc) = \frac{-\alpha dc \times dx}{6 dx}$$

$$j = - \frac{\alpha^2}{6} \cdot \frac{dc}{dx} \implies$$

$$j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t$$

قانون اول فیک در ساختار s.c.

$$D = \frac{\alpha^2}{6} \implies \frac{cm^2}{s} \text{ یا } \frac{m^2}{s}$$

$$a_0 = 2R = \alpha \leftarrow \text{می دانیم که در ساختار s.c.}$$

$$\leftarrow \alpha = \frac{a_0 \sqrt{3}}{2} \leftarrow 2 \times 2R = a \sqrt{3} \leftarrow 4R = a_0 \sqrt{3} \leftarrow \text{در ساختار BCC}$$

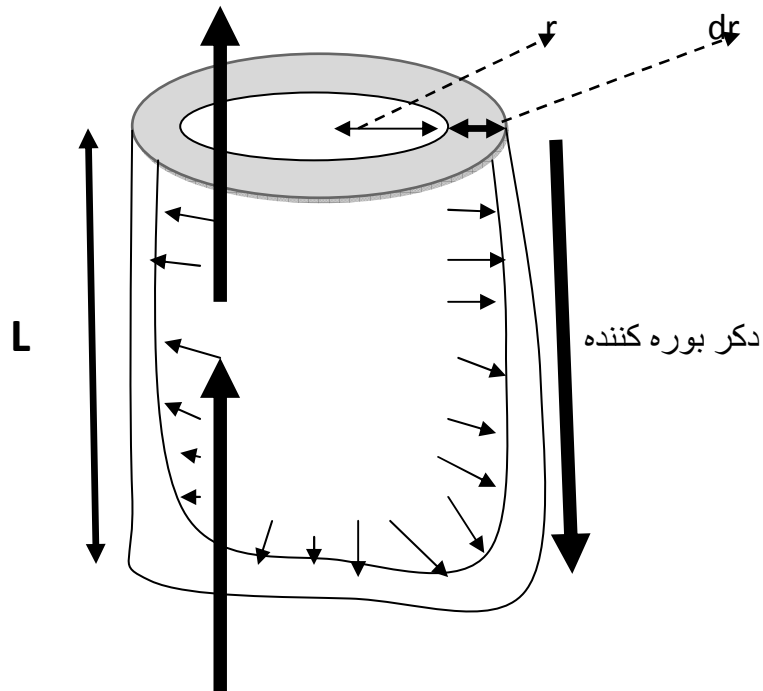
$$D_{BCC} = \frac{1}{6} \left(\frac{a_0 \sqrt{3}}{2} \right)^2 = \frac{1}{8} a_0^2$$

$$\leftarrow \alpha = \frac{a_0 \sqrt{2}}{2} \leftarrow 2\alpha = a_0 \sqrt{2} \leftarrow 2 \times 2R = a_0 \sqrt{2} \leftarrow 4R = a_0 \sqrt{2} \leftarrow \text{در ساختار FCC}$$

$$D_{FCC} = \frac{1}{6} \left(\frac{a_0 \sqrt{2}}{2} \right)^2 = \frac{1}{12} a_0^2$$

کاربرد قانون اول فیک :

مثال ← آزمایش اسمیت (سیلندری تو خالی از جنس آهن را در نظر بگیرید که در قسمت ایزوترم (هم دما) کوره نگه داشته شده است . یک گاز کربوره کننده از داخل سیلندر و یک گاز دکربوره کننده از خارج سیلندر عبور داده می شود . زمانی که غلظت کربن در نقاط مختلف سیلندر نسبت به زمان ثابت شد مقدار کربنی را که در واحد زمان از سیلندر عبور می کند را با توجه به اینکه به میزان ثابت $\frac{q}{t}$ می رسد را بدست آورید ؟



گاز کربوره کننده (باعث کربن دهی به قطعه می شود)

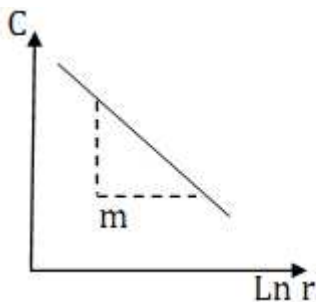
$$\frac{q}{t} = A \text{ جانی}$$

$$Y = \frac{q}{A \cdot t} = \frac{q}{2\pi r l \cdot t} \quad [?]$$

$$j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \square$$

$$-D \left(\frac{dc}{dr} \right) = \frac{q}{2\pi r l \cdot t} \rightarrow \frac{q}{t} = -D (2\pi r L) \left(\frac{dc}{dr} \right) \rightarrow \boxed{\frac{dr}{r} = d \ln r} \rightarrow \frac{q}{t} = -D (2\pi L) \frac{dc}{d \ln r}$$

$$q = -D (2\pi L \cdot t) \frac{dc}{d \ln r} \rightarrow y = mx \rightarrow m = \frac{y}{x} = \frac{dc}{d \ln r} \rightarrow \frac{dc}{d \ln r} = \frac{-q}{D 2\pi r L t}$$



میزان بدست می آید D_{Fe}^C

ضریب نفوذ (D) ($\frac{m^2}{s}$ یا $\frac{cm^2}{s}$) :

ضریب نفوذ به گونه ی در حال نفوذ ، محیطی که در آن نفوذ صورت می گیرد و دما بستگی دارد .

عوامل موثر بر ضریب نفوذ :

- | | | | |
|-------------------|----------|---------------------------|--------------------|
| (۱) جامد جانشین | } | ← | (۱) نوع محلول جامد |
| (۲) جامد بین نشین | | | (۲) نوع فاز |
| | | | (۳) مکانیزم نفوذ |
| (۴) دما | (۵) غلظت | (۶) اندازه اتم نفوذ کننده | |

(۱) **نوع محلول جامد** : همیشه ضریب نفوذ در محلول جامد بین نشین بیشتر از محلول جامد جانشین است
 $D_I \approx 10^5$ تا $10^3 D_S$.

(۲) **نوع فاز** : ضریب نفوذ در حالت گاز بیشتر از حالت مایع و در مایع بیشتر از جامد است .

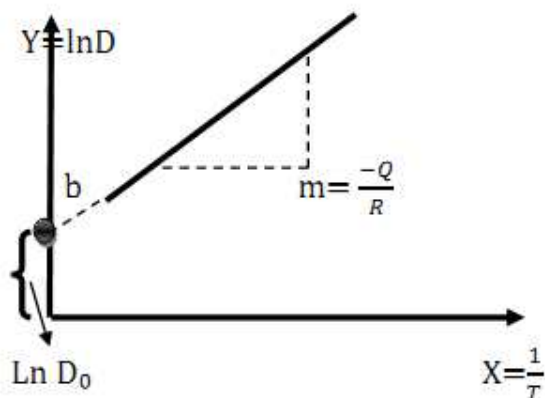
(۳) **مکانیزم نفوذ** : نفوذ ممکن است از طریق سطح ، مرز دانه و یا حجم کریستال رخ دهد . برای محاسبه ی نفوذ حجمی از یک تک کریستال استفاده می کنیم .
 $D_{حجم} > D_{سطح} > D_{مرز دانه}$

(۴) **دما** : با افزایش دما میزان ضریب نفوذ افزایش می یابد طبق رابطه زیر :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \uparrow D \quad \uparrow T$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \rightarrow y = b - mx$$

D_0 = ثابت تناسب
 Q = انرژی فعالسازی
 T = دما (کلوین)
 R = ثابت گازها



با رسم منحنی $\ln D$ بر حسب $\frac{1}{T}$ ام و محاسبه ی شیب خط و مقدار عرض از مبدا می توانیم مقدار Q (انرژی فعالسازی) و D_0 را بدست آوریم .

(۵) غلظت :

$$\left\{ \begin{array}{l} \%C = 0.15 \text{ wt\%} \quad D = 2.5 \times 10^{-11} \frac{m^2}{s} \\ \%C = 1.4 \text{ wt\%} \quad D = 7.7 \times 10^{-11} \frac{m^2}{s} \end{array} \right.$$

با افزایش غلظت ضریب نفوذ افزایش می یابد .

۶) اندازه اتم نفوذ کننده :

هرچه اندازه اتم نفوذ کننده کوچکتر باشد ، ضریب نفوذ بیشتر می شود . چون با کاهش اندازه ی قطر اتم نفوذ کننده انرژی فعال سازی کاهش می یابد .
 ($\uparrow D$) $\downarrow Q$ (\downarrow اندازه اتم)

اتم	
C	84.1
N	76.1
H	13.4

کاهش اندازه اتم

مثال) با افزایش دما از 900°C به 950°C ضریب نفوذ عنصر A در فلز B به میزان 10 برابر افزایش می یابد مقدار انرژی فعال سازی یک مول از عنصر A برای نفوذ در عنصر B چقدر است ؟

اطلاعات مسئله : برابر $D_A^B = 10$ $T_1 = 900^{\circ}\text{C}$ $T_2 = 950^{\circ}\text{C}$

جواب :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_1}\right) \\ D_2 = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_2}\right) \end{array} \right. \Rightarrow \frac{D_2}{D_1} = \frac{\exp\left(\frac{-Q}{RT_2}\right)}{\exp\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)} \rightarrow \ln \text{ میگیریم} \rightarrow$$

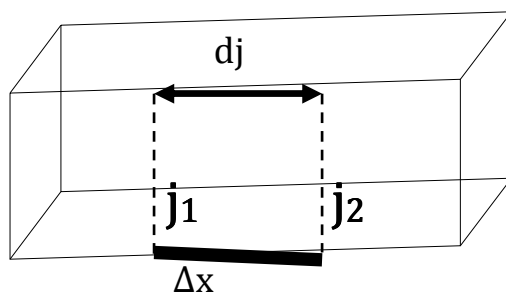
$$\rightarrow \ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln 10 = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{1223} - \frac{1}{1173} \right) \rightarrow$$

$$-\frac{Q}{R} = 66065 \left\{ \begin{array}{l} Q = 66065 \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.k}} \\ Q = 66065 \times 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.k}} \end{array} \right.$$

دلیل بیان قانون دوم فیک:

سیستم های پایا (تعادلی) دارای دو مشکل می باشند : □ غلظت با گذشت زمان تغییر می کند $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t \neq 0$

□ تغییر غلظت به نوبه ی خود سبب تغییر ضریب نفوذ می شود.



فرض می کنیم که:

$$j_2 > j_1$$

← رابطه ی ۱ : $A = J_2 - J_1$ → انباشت اتم در واحد حجم

← رابطه ی ۲ : $A = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx$

← رابطه ی ۳ : $j = -D \frac{dc}{dx}$ → قانون اول فیک

← رابطه ی ۴ : $j_2 = j_1 + dj$

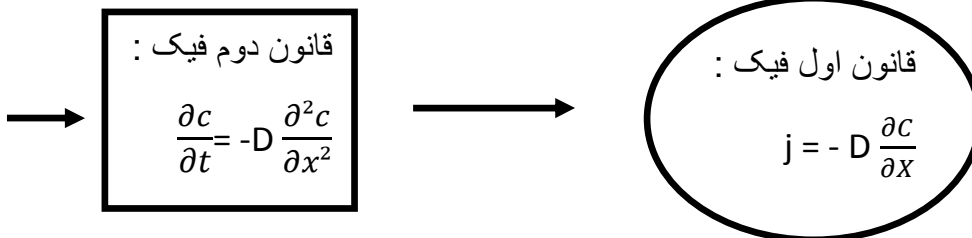
با توجه به برابری طرفین رابطه ۱ و ۲ خواهیم داشت :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx = j_2 - j_1 \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx = j_1 + dj - j_1 \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx = dj$$

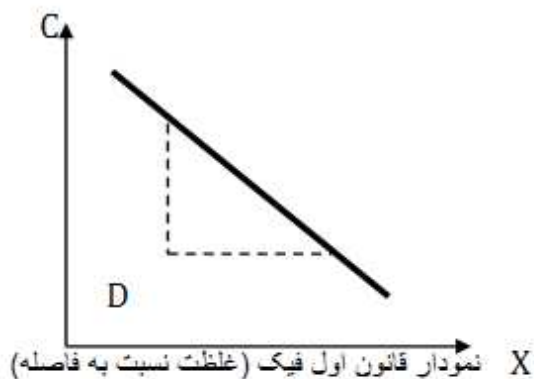
با قرار دادن مقدار j از رابطه ۳ خواهیم داشت :

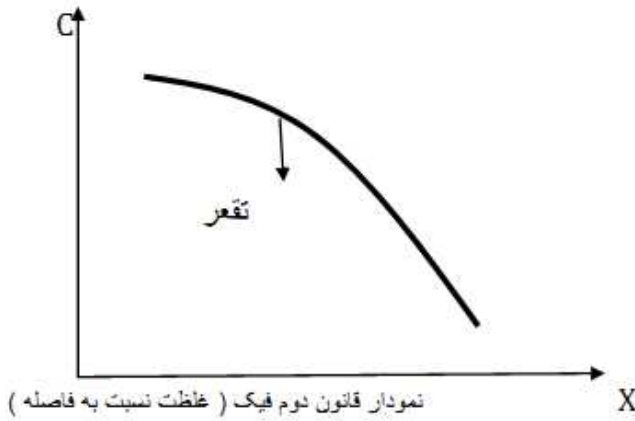
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dj}{dx} \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dc}{dx} \right) \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) \rightarrow$$

فرض (الف) ضریب نفوذ نسبت به x و t ثابت باشد



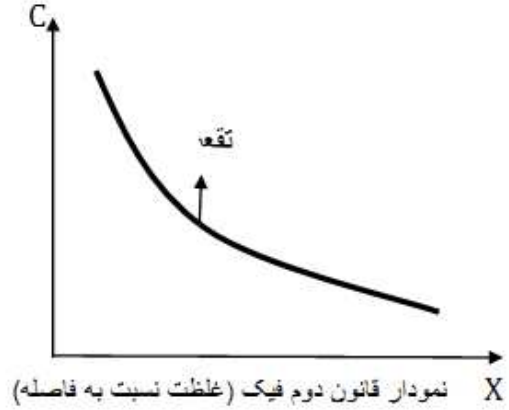
نمودارها :





نکته : وقتی تقعر منحنی رو به پایین است یعنی $\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} < 0$ یعنی با گذشت زمان غلظت کاهش می یابد

نکته : ضریب نفوذ (D) همواره عددی مثبت است .



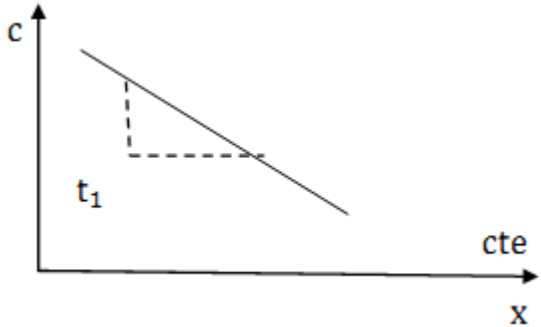
نکته : وقتی تقعر منحنی رو به بالاست یعنی $\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} > 0$ یعنی با گذشت زمان غلظت افزایش می یابد

تمرین : اثبات کنید که قانون اول فیک جزئی از قانون دوم فیک است یا به عبارتی دیگر با استفاده از قانون دوم فیک می توانیم به قانون اول برسیم ؟

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad \text{سه‌موی} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad \text{در قانون اول فیک} \end{array} \right. \rightarrow D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = 0 \quad D \neq 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{cte} \quad \text{خطی}$$

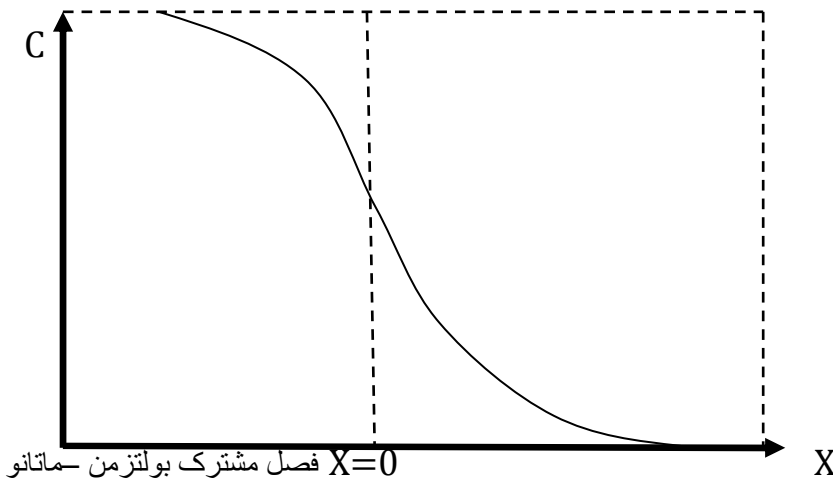
$$\rightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = 0 \rightarrow \int \rightarrow \frac{\partial C}{\partial X} = \text{در زمان بی نهایت}$$



فرض (ب): ضریب نفوذ (D) ثابت باشد :

بولتزمن - ماتانو : روش ترسیمی (گرافیکی) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \rightarrow D(C') = \frac{-1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c'} \int_0^{c'} x dc$$

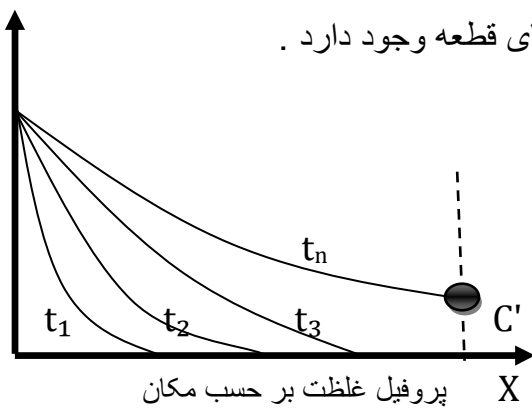


D	C	X
D ₁	C ₁	X ₁
D ₂	C ₂	X ₂
D ₃	C ₃	X ₃
:	:	:
:	:	:

انواع سیستم در خواص فیزیکی :

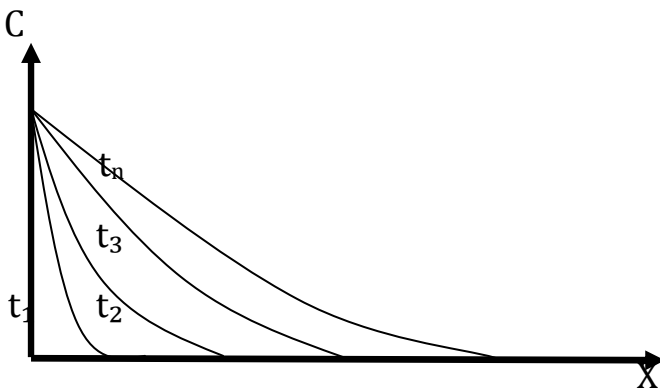
(۱) محدود (متناهی) : در این حالت تجمع عنصر آلیاژی در انتهای قطعه وجود دارد .

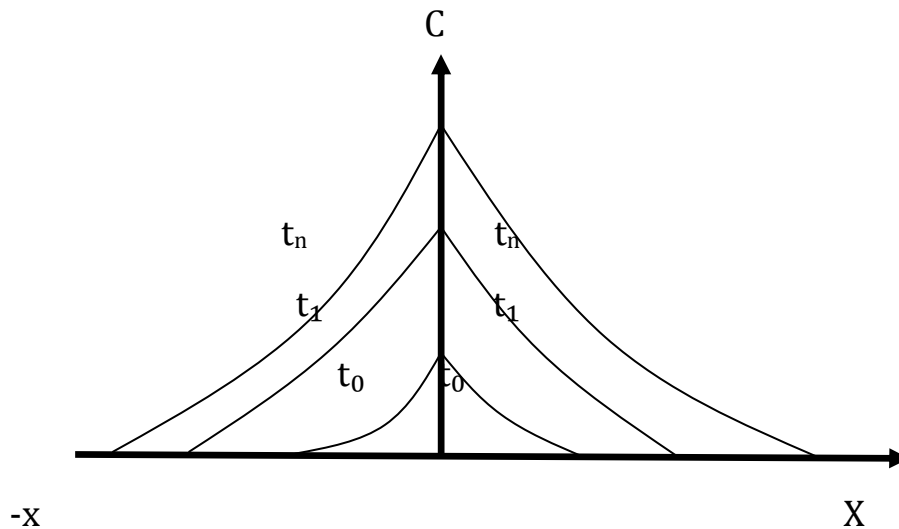
$$t_n > t_3 > t_2 > t_1$$



پروفیل غلظت بر حسب مکان

(۲) نیم محدود (نیم متناهی) : در این حالت تجمع عنصر آلیاژی در انتهای قطعه نداریم . (فقط در یک جهت)



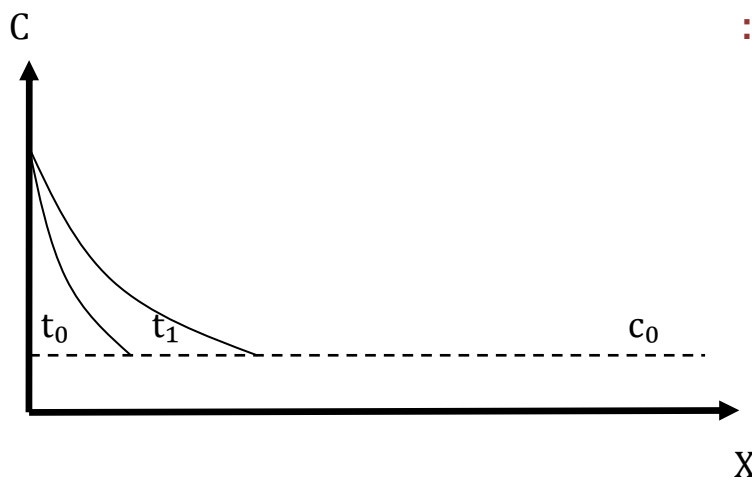


کاربرد های قانون دوم فیک :

- ۱) مهندسی سطح (هدف از مهندسی سطح افزایش سختی و مقاومت به سایش است)
- ۲) همگن سازی
- ۳) فیلم نازک (thin film)

۱) مهندسی سطح (surface engineering) :

الف) کربن دهی (کربوره کردن) :



C_s = غلظت اتم نفوذ کننده از سطح قطعه

C_0 = غلظت اولیه اتم در قطعه

کربن دهی از قانون دوم فیک تبعیت می کند $\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \rightarrow$ شرایط مرزی $\rightarrow \begin{cases} t=0 & x > 0 & C = C_0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_s \end{cases}$

با حل قانون دوم فیک در شرایط مرزی فوق خواهیم داشت:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

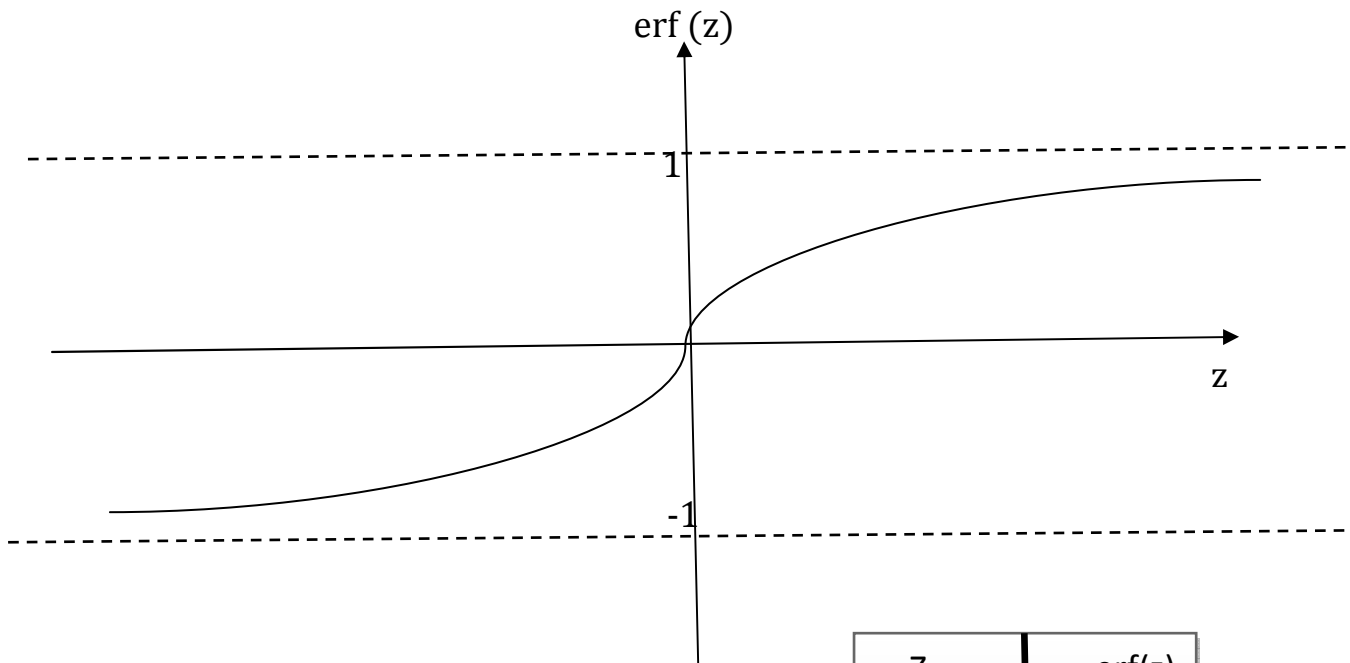
C_x = غلظت اتم نفوذ کننده در فاصله X از سطح قطعه

t = زمان عملیات حرارتی

D = ضریب نفوذ

X = فاصله از سطح قطعه

erf = تابع خطا (error function)



z	erf(z)
$-\infty$	-1
$+\infty$	+1
0	0
0.2	0.227

غلظت در سطح همواره ثابت و برابر با مقدار C_s می باشد.

مثال (می خواهیم یک چرخ دنده از جنس فولاد 1020 را کربن دهی نماییم به طوری که غلظت در فاصله ی 0.5 میلیمتری از سطح قطعه به 0.4 درصد برسد. اگر غلظت کربن در سطح قطعه 0.9 درصد باشد و دمای محیط 927°C باشد زمان لازم را بدست آورید. (فرض کنید $\text{erf}(z) \approx z$)
 $D_{927} = 1.28 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

$C_s = 0.9\%$ $x = 0.5 \text{ mm}$ $C_x = 0.4\%$ $T = 927^{\circ}\text{C}$

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow \frac{0.9 - 0.4}{0.9 - 0.1} = \text{erf}\left(\frac{0.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \times t}}\right) \rightarrow \frac{0.5}{0.7} = 0.71 = \text{erf}(z) \approx z \rightarrow$$

$$0.71 = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \times t}} \rightarrow t = 8567 \text{ s}$$

مثال (۲) مشخص نمایید در زمان معلوم t در چه عمقی از قطعه غلظت به نصف مجموع غلظت سطح و غلظت اولیه می رسد؟

$$\frac{C_s - \frac{C_s + C_0}{2}}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow \frac{2C_s - C_s - C_0}{2(C_s - C_0)} = \frac{C_s - C_0}{2(C_s - C_0)} = 0.5 \rightarrow 0.5 = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow \text{فرض } \text{erf}(z) \approx z$$

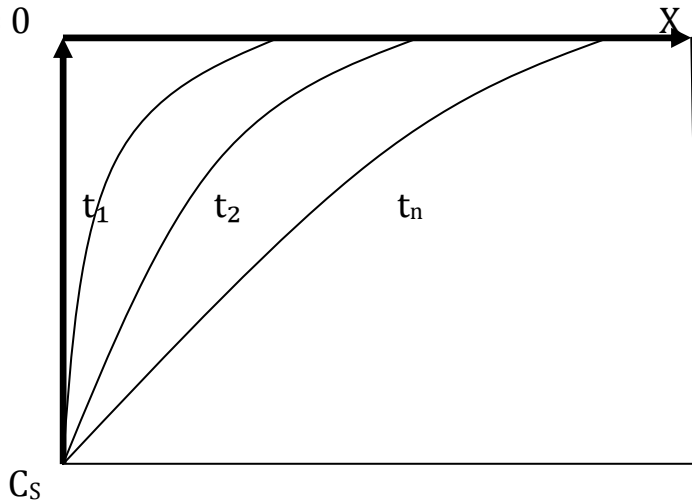
$$0.5 = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \rightarrow X \approx \sqrt{Dt}$$

نکته : به x که غلظت در آن به نصف غلظت سطح برسد عمق کربوره کردن می گویند .

ب) دگر بوره کردن:

$$\frac{C_S - C_X}{C_S - C_0} = C' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow \boxed{\text{شرایط مرزی}} \rightarrow \begin{cases} t = 0 & x > 0 \\ x = 0 & t > 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} c = c' \\ c = 0 \end{matrix} \rightarrow$$

$$C' = c_0 = 0$$

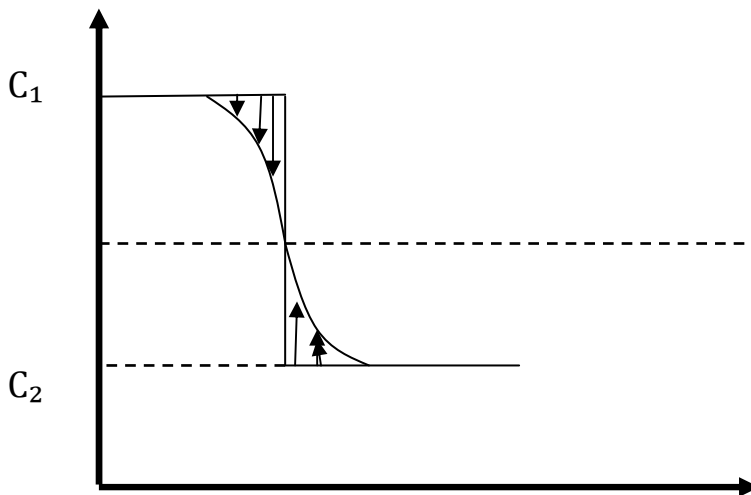


ج) کر بوره - دگر بوره:

$$C(X,t) = \left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right) - \left(\frac{C_1 - C_2}{2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

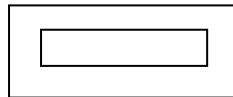
$$C_1 > C_2$$

C_1	C_2
-------	-------



$$\frac{C_1 + C_2}{2} = \text{تعادل}$$

کوره تحت اتمسفر (گاز خنثی Ar)



مثال (مدیر یک کارگاه عملیات حرارتی برای طولانی تر کردن عمر کوره های عملیات حرارتی خود تصمیم می گیرد که درجه حرارت کر بوره کردن از 1000°C به 900°C کاهش بدهد و در عوض مدت زمان کر بوره کردن را 10% افزایش دهد. اگر در هر دو درجه حرارت غلظت اولیه کربن، غلظت کربن در سطح و غلظت کربن در فاصله ی 0.025 cm از سطح قطعات به ترتیب 0.3% و 0.909% و 0.81% باشد و انرژی اکتیواسیون نفوذ $\left(\frac{j}{\text{mol}}\right)$ 144000 باشد مشخص کنید تصمیم گرفته شده صحیح است یا نه؟

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \rightarrow \frac{D_1}{D_2} = \frac{D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)}}{D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT_2}\right)}} = \frac{e^{\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)}}{e^{\left(\frac{-Q}{RT_2}\right)}} = e^{\left(\frac{-Q}{RT_1}\right)} - e^{\left(\frac{-Q}{RT_2}\right)} = \frac{-Q}{RT_1} e^{-\left(-\frac{Q}{RT_2} e\right)} \rightarrow$$

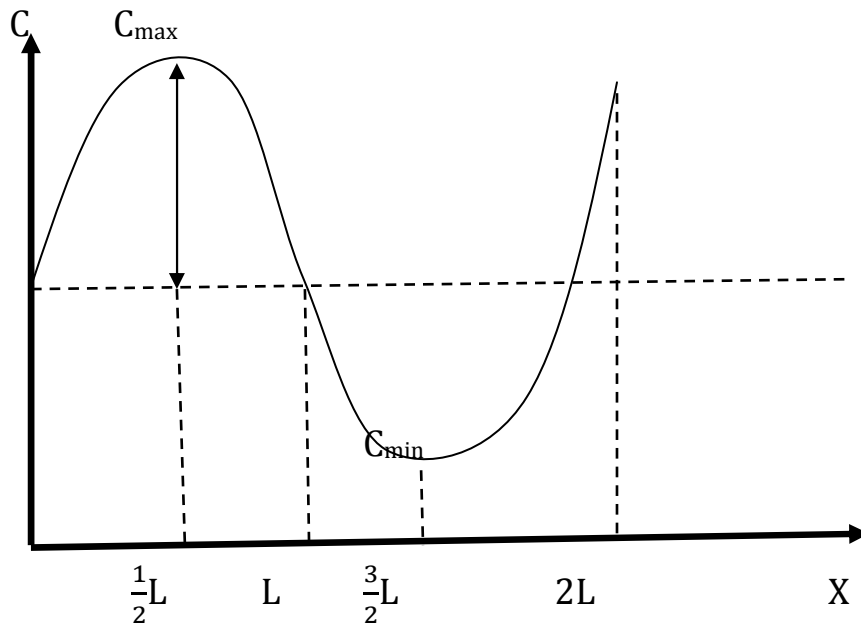
$$\ln\left(\frac{D_1}{D_2}\right) = \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{-14000}{8.314} \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{1173}\right) \rightarrow \frac{D_1}{D_2} = 3.2 \rightarrow \frac{C_S - C_X}{C_S - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow$$

چون طرفین سمت چپ با هم برابر هستند سمت راست نیز با هم برابر خواهند شد :

$$\frac{x_1}{2\sqrt{D_1 t_1}} = \frac{x_2}{2\sqrt{D_2 t_2}} \rightarrow D_1 t_1 = D_2 t_2 \rightarrow D_1 t_1 = 3.2 D_1 t_2 \rightarrow \frac{t_1}{t_2} = 3.2$$

$$\text{درصد افزایش زمان} = \frac{t_{1273} - t_{1173}}{t_{1173}} = \frac{3.2 t_2 - t_2}{t_2} = \frac{3.2 - 1}{1} \times 100 = 220\%$$

(۲) همگن سازی :



دندریت به طول 2L

$$C(X,t) = \bar{C} + \beta_0 \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

$$\beta_0 = C_{\max} - \bar{C} \quad \text{دامنه غلظت} = \beta_0$$

$$\bar{C} = \frac{C_{\min} + C_{\max}}{2} \quad \text{غلظت میانگین} = \bar{C}$$

$$D = \text{ضریب نفوذ} \quad \tau = \frac{L^2}{\pi D^2} \quad \text{زمان استراحت} = \tau \quad t = \text{زمان همگن سازی}$$

$$C\left(\frac{1}{2}, t\right) = \bar{C} \quad \text{همگن شده}$$

$$t_s = m\tau_s$$

$$\left\{ \frac{1}{2}, \frac{3L}{2}, \frac{5L}{2}, \dots \dots \dots \right. \rightarrow \bar{C} \quad \text{حد اکثر اختلاف غلظت}$$

$$\left\{ L, 2L, 3L, \dots \dots \dots \right. \quad \text{حداقل اختلاف غلظت}$$

نکته : هر وقت حداکثر های غلظت به مقدار \bar{C} برسد آنگاه قطعه همگن شده است

$$C\left(\frac{1}{2}, m\tau\right) = \bar{c} + \beta_0 \sin\left(\frac{n\pi}{L}\right) \left(\frac{L}{2}\right) \exp\left(\frac{-m\tau}{\tau}\right)$$

$$C\left(\frac{1}{2}, m\tau\right) = \bar{c} + \beta_0 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \exp(-m)$$

$$C\left(\frac{1}{2}, m\tau\right) = \bar{c} + \beta_0 \exp(-m) = \bar{c} + \beta_0 e^{-m} \rightarrow \begin{cases} \beta_0 e^{-m} = 0 \\ \beta_0 \neq 0 \end{cases} \rightarrow e^{-m} = 0$$

راه های کاهش زمان همگن سازی :

$$\left. \begin{array}{l} (1) \text{ سریع سرد کردن} \\ (2) \text{ جوانه زای} \\ (3) \text{ هم زدن} \\ (4) \text{ لرزش} \end{array} \right\} (1) \text{ طول دنریت را کاهش می دهیم از طریق:} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \tau = \frac{L^2}{\pi D^2}$$

(2) D را افزایش می دهیم ← از طریق زیاد کردن دما

مکانیزم های نفوذ بین نشین و جانشین و مقایسه ی آن ها :

(1) نفوذ بین نشین :

$$\text{رابطه } A : D = \frac{1}{6} \alpha^2$$

$$\text{رابطه } B : Z \alpha^2 \exp\left(\frac{-Q_m}{RT}\right)$$

با قرار دادن رابطه B در A خواهیم داشت :

$$D_i = \frac{1}{6} \alpha^2 z \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \rightarrow$$

$$\rightarrow D_i = \frac{1}{6} Z \alpha^2 \exp\left(\frac{-\Delta H_m + T\Delta S_m}{RT}\right) \rightarrow$$

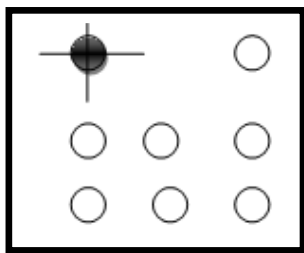
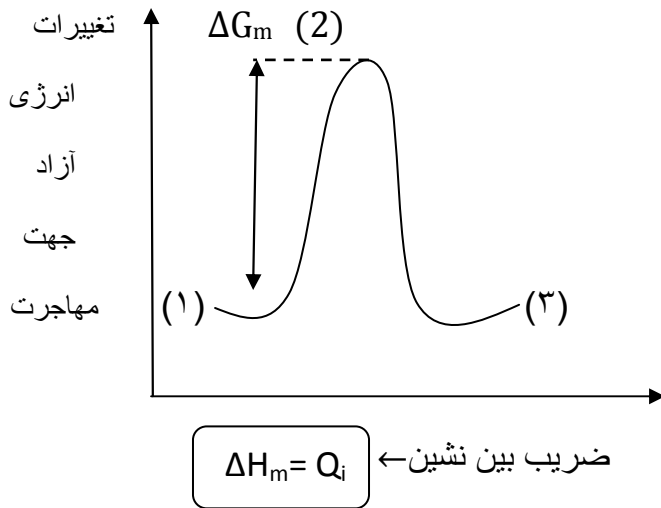
$$D_i = \frac{1}{6} Z \alpha^2 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)$$

$$D_{\text{کلی}} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{رابطه } \square$$

$$Q = \Delta H$$

انرژی لازم جهت مهاجرت بین نشین

از مقایسه ی \square و \square نتیجه می گیریم که :



$$X_V^e = \exp\left(\frac{-\Delta G_V}{RT}\right) \quad \square$$

$$\square = Z \square X_V \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \quad \square$$

$$X_V^e = \exp\left(\frac{-\Delta H_V}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_V}{R}\right) \quad \square$$

$$\square = Z \square \exp\left(\frac{-\Delta H_V}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_V}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \quad \square$$

$$D_s = \frac{1}{6} Z \square \alpha^2 \exp\left(\frac{-(\Delta H_V + \Delta H_m)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S_m}{R}\right) \quad \leftarrow \text{رابطه B}$$

$$D_0 = \frac{1}{6} Z \square \alpha^2 \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S_m}{R}\right)$$

$$D_{\text{کلی}} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \rightarrow \text{رابطه C}$$

با متناظر قرار دادن C و B خواهیم داشت :

$$D_s < D_i \quad \leftarrow \quad Q_s > Q_i \quad \leftarrow \quad Q_s = \Delta H_V + \Delta H_m$$

$\square =$ بسامد جهش

$\square =$ فرکانس نوسانات

$Z =$ عدد همسایگی

$\alpha =$ فاصله ی بین صفحات اتمی

$\Delta G_m =$ انرژی آزاد لازم جهت مهاجرت

$$D_0 = \frac{1}{6} Z \square \alpha^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right)$$

نفوذ جانشین :

$X_V =$ کسر جای خالی

$$D = \frac{1}{6} \square \alpha^2 \square$$

$$\square = Z \square X_V \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{RT}\right) \quad \square$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \square$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \Delta S_V \quad \square$$

با قرار دادن \square در \square خواهیم داشت :

با قرار دادن \square در \square خواهیم داشت :

با قرار دادن \square در \square خواهیم داشت :

با قرار دادن \square در \square خواهیم داشت :

مقایسه ی D_V و D_i :

پرش اتم بجای خالی دقیقا معادل پرش جای خالی بجای اتم است از طرفی چون پرش جای خالی بجای اتم بوسیله محل های مناسب احاطه شده یعنی جای خالی بجای هر اتم مجاور خود می تواند قرار گیرد پس مشابه به حالت بین نشین است .
 $D_i = D_V$

مقایسه ی ضریب نفوذ جانشین و فضای خالی :

$$\frac{D_V = D_i}{D_S} = \frac{1}{X_V} \rightarrow D_S = X_V D_V \rightarrow D_S < D_V$$

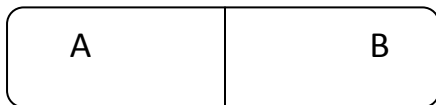
ضریب نفوذ در خود (SELF DIFFUSION) :

این فرآیند در خزش در سوپر آلیاژها اهمیت زیادی دارد و مبنای نفوذ اتم ها در ماده ای از همان جنس است . روش مرسوم جهت تعیین ضریب نفوذ در خود D رسوب دادن مقدار معلومی (به میزان m) از یک رادیو اکتیو روی انتها های دو میله از جنس همان فلز می باشد که پس از رسوب دادن این دو میله به یکدیگر متصل شده زمان مشخص در دمای ثابت قرار می گیرد . در این حالت فلز رادیواکتیو شده در فلز اصلی نفوذ نموده و در پایان آزمایش می توانیم منحنی غلظت را بدست آوریم (همانند فیلم نازک)

$$C = \frac{m}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D t}\right)$$

C = غلظت عنصر رادیواکتیو در فواصل x و زمان t

m = مقدار ماده رسوب داده شده در انتهای میله



پدیده کرکندال یا ضریب نفوذ در هم \bar{D} :

یک محلول دو تایی تشکیل شده از دو فلز A و B که در حالت

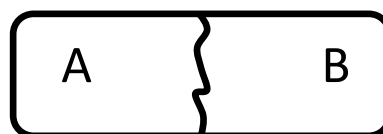
جامد کاملا در هم محلول می باشند ولی ضریب نفوذهای متفاوتی دارن را در نظر بگیرید . طبق آزمایش انجام شده توسط کرکندال ، مکانیزم نفوذ از طریق جاهای خالی اثبات می شود . در این آزمایش پس از اتصال دو فلز و پیش از فرآیند آنیل در محل اتصال این دو فلز یکسری نشانه های خنثی (فلزات با نقطه ذوب بالا و غیر قابل حل مانند Mo و وانادیم و تنگستن) قرار داده می شود . پس از گذشت زمان T_1 مشاهده می شود که نشانه ها در حالت جامد شروع به جابجا شدن می نمایند در واقع علت این جابجایی ناشی از اختلاف نقطه ذوب آنهاست .

مثال) سیستم $Cu-Ni$ را در نظر بگیرید . در این سیستم چون نقطه ذوب مس کمتر از نیکل است بیشتر جابجا شده و ناحیه مس کوچک می شود و در نتیجه نشانه ها بسمت راست جابجا می شوند و در پایان مشاهده می شود که در قسمت مس تجمع ای از خلل و فرج ها وجود دارد که بیان اگر نفوذ از طریق تهی جاهاست .

تحلیل دارکن :

روابط دارکن : (رابطه ی بین D_A و D_B و \bar{D}) :

→ پروفایل



سرعت حرکت مفتول

رابطه ی اول : $V = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial X}$ ← سرعت حرکت مفتول ها نسبت به عنصر A

رابطه ی ۲ : ← سرعت حرکت مفتول ها نسبت به عنصر B $V = (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial X}$

رابطه ی سوم : $\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A$

در سه رابطه ی بالا با معلوم بودن مقادیر V ، $\frac{\partial N_A}{\partial X}$ و \tilde{D} و با حل دو معادله دو مجهولی D_A و D_B تعیین می شوند.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \xrightarrow{D=\tilde{D}} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial X} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{الف) } \tilde{D} \text{ ثابت باشد} \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \\ \text{ب) } \tilde{D} \text{ متغیر باشد} \end{array} \right.$$

روش حل قسمت الف)

$$\square C_A(X,t) = C_{A1} + \frac{C_{A2} - C_{A1}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right)$$

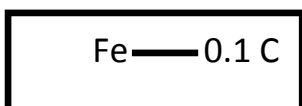
$$\square C_B(X,t) = C_{B1} + \frac{C_{B2} - C_{B1}}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \right)$$

روش حل قسمت ب) :

از روش ترسیمی بولتزمن- ماتانو حل می شود .

نکته : همواره در آلیاژها ضریب نفوذ در هم، به طور تقریبی برابر است با ضریب نفوذ عنصر رقیق تر.

مثال) ضریب نفوذ کربن بیشتر است یا آهن ؟



$$\tilde{D} = N_{\text{Fe}} D_{\text{C}} + N_{\text{C}} D_{\text{Fe}} \rightarrow \tilde{D} = 99.9 D_{\text{C}} + 0.1 D_{\text{Fe}} \rightarrow \tilde{D} \approx D_{\text{C}} \rightarrow D_{\text{C}} > D_{\text{Fe}}$$

استحاله های فازی در حالت جامد :

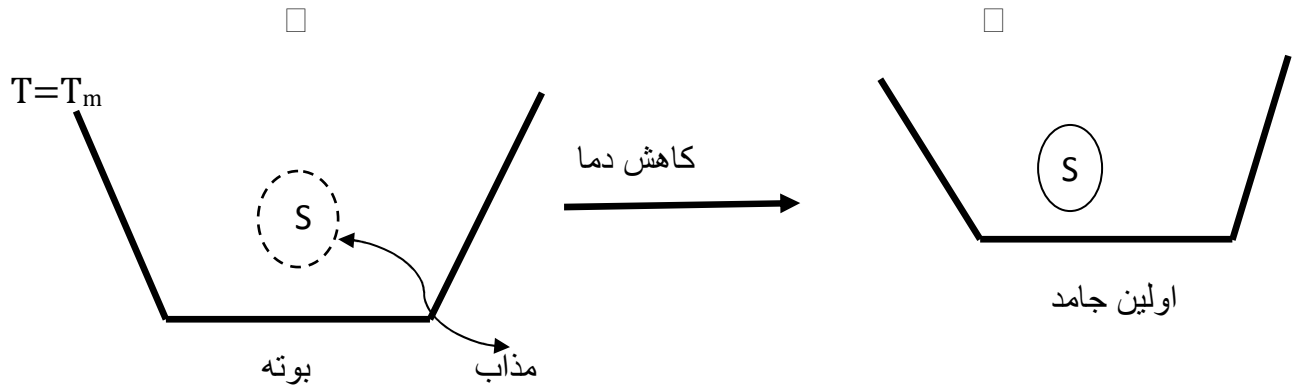
۱) استحاله های نفوذی Diffusion (مثل تشکیل شدن پرلایت): در این نوع استحاله تک تک اتم ها به طور جداگانه جابجا می شوند .

۲) استحاله های غیر نفوذی (برشی) Diffusionless (مثل استحاله مارتنزیت) .

\square همگن (هموزن) = عامل خارجی نداشته باشد \square غیر همگن = عامل خارجی کمک به جوانه زنی میکند	}	۱) جوانه زنی Nucleation ۲) رشد growth	}	استحاله های نفوذی
---	---	--	---	----------------------

مثالی برای استحاله های نفوذی ← آهن \bar{C} + (BCC) آهن α → (FCC) آهن □ آهسته سرد کردن

□ جوانه زنی همگن :



$$G = V_L G_L^V + V_S G_S^V$$

$$G = V_L G_L^V + V_S G_S^V + A_{SL} SL$$

$$\Delta G_{TOTAL} = V_L G_L^V + V_S G_S^V + A_{SL} SL - V_L G_L^V - V_S G_L^V \rightarrow$$

$$\Delta G_{TOTAL} = V_S (G_S^V - G_L^V) + A_{SL} SL \rightarrow$$

$$\Delta G_V = G_L^V - G_S^V \leftarrow \text{نکته: به طور قرار دادی همیشه}$$

نکته :

$sl =$ انرژی فصل مشترک جامد - مایع

$$\Delta G_{TOTAL} = -V_S \Delta G_V + A_{SL} SL$$

$$\Delta G_{TOTAL} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 SL$$

$$\frac{\partial \Delta G_{TOTAL}}{\partial R} = -4\pi R^2 \Delta G_V + 8\pi R SL = 0 \rightarrow \text{نسبت به } R \text{ مشتق}$$

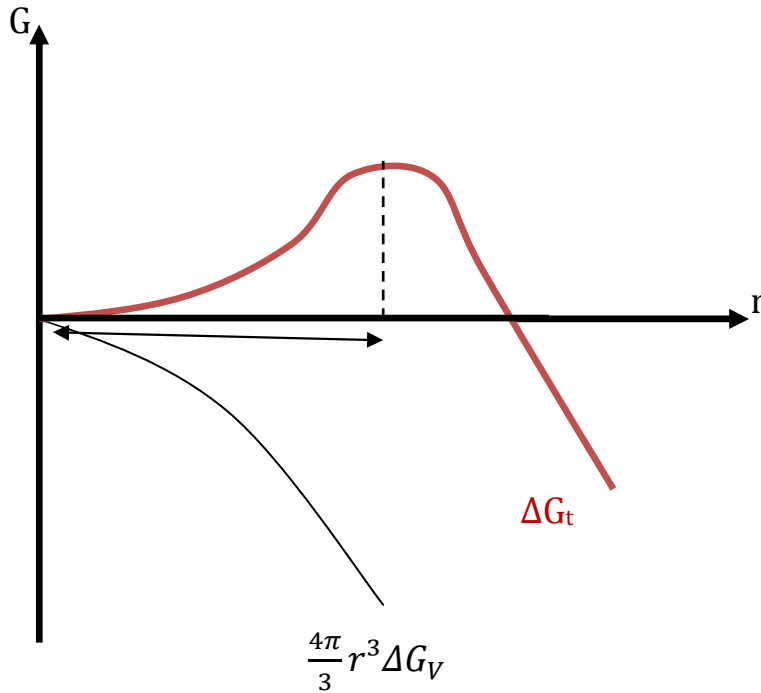
$$\rightarrow 4\pi R (-R \Delta G_V + 2SL) = 0 \begin{cases} 4\pi R = 0 & \text{غ غ ق} \\ R = \frac{2SL}{\Delta G_V} & \text{شعاع بحرانی} \end{cases}$$

$$V_L = \text{حجم مذاب} \quad V_S = \text{حجم جامد} \quad G_S^V = \text{انرژی آزاد جامد} \quad G_L^V = \text{انرژی آزاد مذاب}$$

$$r^* = \frac{2sl}{\Delta G_V} \leftarrow \text{نکته: شعاع بحرانی جوانه زنی}$$

$$4\pi r^2 \square$$

نکته :



نوب می شوند * $r < r^*$

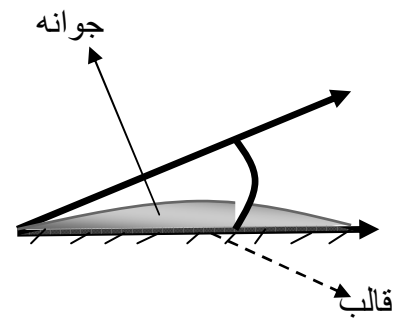
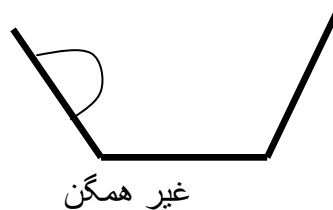
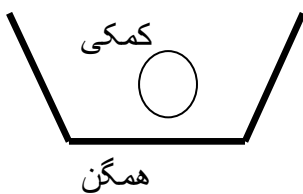
پایدار می مانند * $r > r^*$

تمرین) با قرار دادن r^* در معادله ΔG_{TOTAL} ، مقدار ΔG^* را بدست آورید .

$\Delta G^* =$ انرژی بحرانی لازم جهت تشکیل جوانه با شعاع بحرانی r^*

جوانه زنی غیر همگن :

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot S(\theta) \rightarrow \text{رابطه ی A}$$



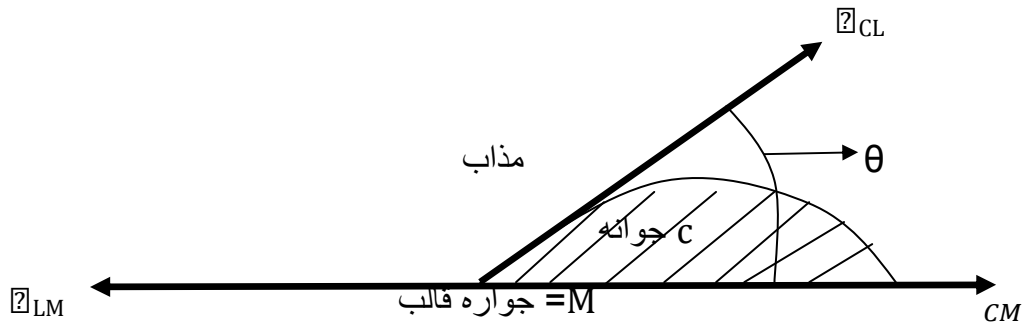
$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)}{4} \rightarrow S(\theta) = \text{فاکتور شکل}$$

$$0 < \theta < 180 \rightarrow \begin{cases} \text{if } \theta = 0 \rightarrow s(\theta) = 0 \\ \text{if } \theta = 180 \rightarrow s(\theta) = 1 \end{cases} \rightarrow 0 < s(\theta) < 1$$

با قرار دادن مقدار $S(\theta)$ در رابطه A مشخص می شود که همواره ΔG_{het} کمتر از ΔG_{hom} است .

$$\Delta G_{het} (\text{غیر همگن}) < \Delta G_{hom} (\text{همگن})$$

□ = انرژی فصل مشترک



$$LM = CM + CL \cos \theta \rightarrow \cos \theta = \frac{LM - CM}{CL}$$

$\Delta T =$ تحت تبرید یا تحت انجماد (supercooling یا undercooling)

$$\Delta T_{het} < \Delta T_{hom} \rightarrow \begin{cases} \Delta T_{het} = 0.02 T_m \\ \Delta T_{hom} = 0.2 T_m \end{cases}$$

نکته: چنانچه فلزات را با سرعت های بیش از $10^6 \frac{^{\circ}C}{s}$ سرد نماییم جامد ایجاد شده آمورف خواهد بود چون اصلا فرصت جوانه زنی پیدا نمی کند.

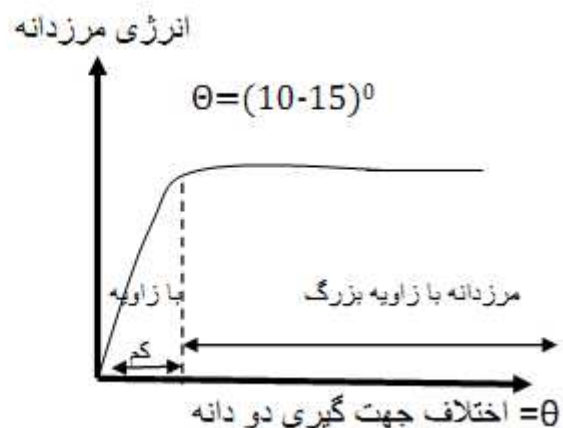
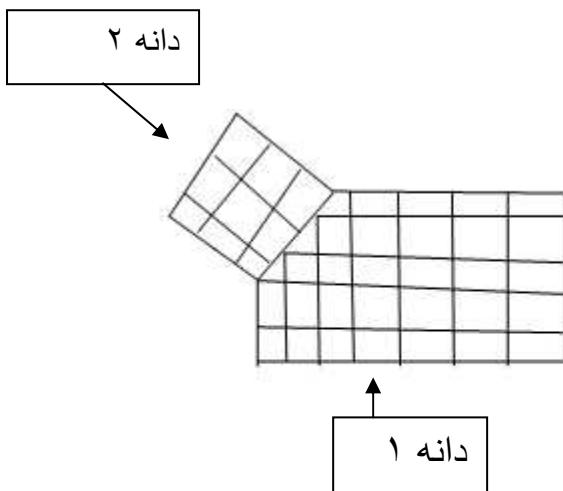
انواع فصل مشترک ها :

□ فصل مشترک α / G ← جامد / گاز

فصل مشترک جامد گاز (α / G) شامل سطوح آزاد هر بلور است. هر اتمی دارای این نوع فصل مشترک می باشد اتم هایی که در شبکه قرار دارند با اتم های اطراف در ارتباط هستند ولی اتم های سطح از یک طرف آزاد هستند و تمایل به جذب اتم های محیط اطراف دارند حتی اتم های گاز به همین دلیل است که سطح تمیز برای فلزات معنی ندارد چون مقداری نیتروژن و اکسیژن جذب می نماید که این مسئله مربوط به تئوری پیوند ها یا باندهای شکسته شده می باشد که اتم های آزاد فلز در محل شکست پیوند ها می توانند با ناخالصی ها پیوند برقرار کنند.

□ فصل مشترک α / α

۱-۲) فصل مشترک α / α با زاویه بزرگ :



در این حالت زاویه بین صفحات کریستالی دو دانه زیاد است (بیش از ۱۰ الی ۱۵ درجه) در مرز دانه با زاویه ی زیاد انرژی مرزدانه از اختلاف جهت گیری دو دانه تبعیت نمی کند در این حالت به مقداری هسته

های نابجایی به اندازه ای همپوشان می شوند که نمی توانیم آن ها را به طور مجزا از یکدیگر تشخیص دهیم به عبارت دیگر در این حالت هیچ گونه نظم بلوری یا کریستالی وجود ندارد

۲-۲ فصل مشترک α/α با زاویه کم ($10 < \theta$)

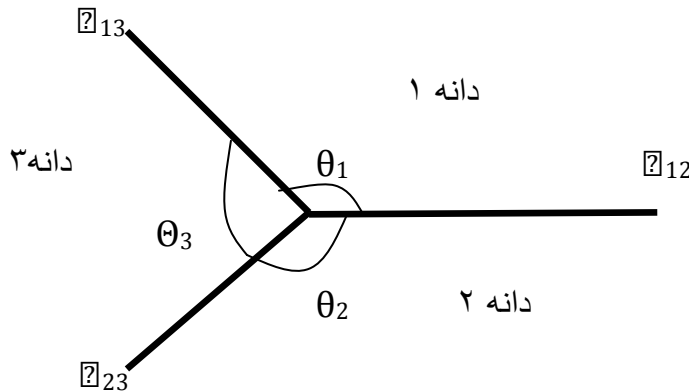
۱-۲-۲) کج = این نوع مرزها از ردیف شدن نابجایی ها در یک دانه به وجود می آیند و به آنها مرزهای فرعی نیز می گویند . $D = \frac{b}{\theta}$

D = فاصله نابجایی b = بردار برگرز θ = زاویه

۲-۲-۲) خمشی = در این حالت دو سلول (cell) که در مجاورت یکدیگر قرار گرفته اند نسبت به یکدیگر خم می شوند (در مرحله ی تبلور مجدد یا Recrystallization رخ می دهد)

۳-۲-۲) پیچشی : در این حالت تحت تاثیر نیروهای برشی دو سلول مجاور هم نسبت به یکدیگر دچار پیچش می شوند در این حالت ارتباط کریستالو گرافی یک سلول با سلول مجاورش حفظ می شود .

تعادل فصل مشترک :

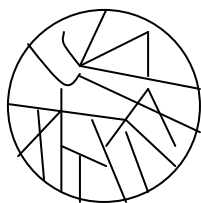


فرض ← $\sigma_{13} = \sigma_{12} = \sigma_{23}$

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120$$

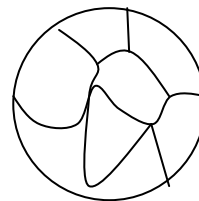
$$\frac{13}{\sin \theta_2} = \frac{12}{\sin \theta_3} = \frac{23}{\sin \theta_1} \leftarrow \text{تعادل}$$

مکانیزم رشد دانه :



Al دانه ریز

$T \uparrow$ انرژی لازم فعالسازی

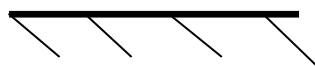


Al دانه درشت

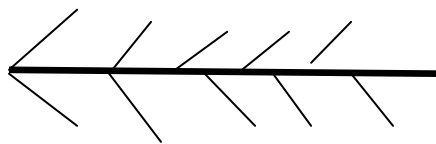
قرینه آینه ای

همدوس : (کوهرنت)

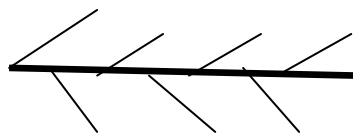
صفحه دوقلویی : مرز



نیمه همدوس :

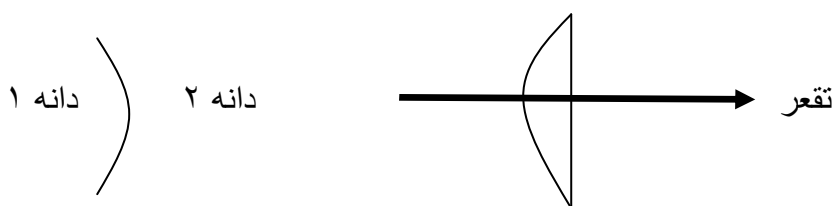


ناهمدوس :



همواره با افزایش دما رشد دانه اتفاق می افتد چون مرز دانه که محل های پر انرژی هستند کاهش می یابند

مثال) در شکل زیر مشخص نمایید مرز دانه به چه سمتی حرکت می کند و چرا ؟



با حرکت مرز به سمت راست چون میزان مرز دانه افزایش می یابد و منجر به افزایش انرژی سیستم می شود پس غیر قابل قبول است پس در واقع همواره مرزدانه ها به سمت تقعر خود حرکت می کنند تا جایی که تبدیل به یک خط راست شوند و انرژی سیستم را به حداقل مقدار ممکن برسانند .

Stablizer = تثبیت کننده یا پایدار کننده :

اگر مرز دانه ای حاوی ذراتی روی آن باشد مرز دانه همراه با ذرات حرکت خواهد کرد که به آن ذرات فاز ثانویه می گویند علت آن است که اگر فرض کنیم مرزها با جا گذاشتن stablizer ها حرکت می کنند به تناقض می رسیم چون از سطح با انرژی کمتر به سطح با انرژی بیشتری می رسیم به علت افزایش مرزدانه پس در نتیجه مرزدانه ها مجبورند همراه با stablizer ها حرکت کنند و از آنجایی که حرکت مرزدانه ها و به بع آن stablizer ها بایستی با نفوذ انجام شود و سرعت نفوذ نیز پایین می باشد (نسبت به حالتی که stablizer نباشد) پس رشد دانه ریز می یابد و در نتیجه دانه های ریزی خواهیم داشت .

مراحل حرکت stablizer ها :

در هنگام نفوذ stablizer باید ابتدا در فاز زمینه حل شود و سپس نفوذ نماید و پس از رسیدن به مقصد از حالت حلالیت خارج شود و دوباره تشکیل ذره فاز ثانویه را بدهد پس به طور کلی با توجه به مطالب بالا دو روش جهت جلوگیری و کنترل رشد دانه وجود دارد :

۱) stablizer در فاز زمینه حل نشود

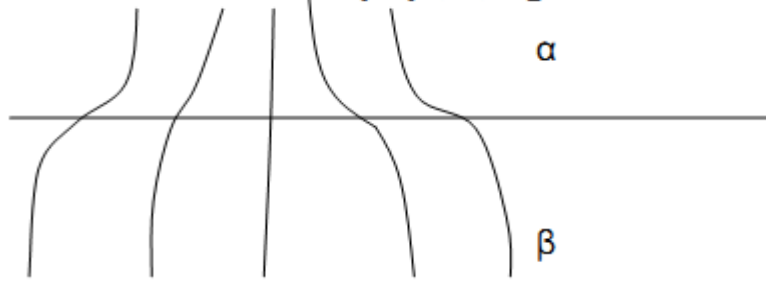
۲) stablizer اگر در فاز زمینه حل شد ضریب نفوذ بسیار پایینی داشته باشد مثلاً کاربید تنگستن (wc)

مراحل کاربید تنگستن : ۱- پیوند c و w شکسته شود ۲- تک تک در ریشه حل می شوند ۳- تک تک نفوذ می کند

۴- پیوند برقرار شوند ۵- روی مرز رسوب کنند

□ فصل مشترک α / β

۱-۳) کاملاً کوهیرنت (همدوس) : انواع کوهیرنت : $\langle 1 \rangle$ زمانی که فاز α و β ساختار های کریستالی یکسانی دارند ولی پارامتر شبکه آنها اختلاف اندکی با یکدیگر دارند .



۲) ساختار های کریستالی متفاوت (fcc و HCP) ولی در راستایی با یکدیگر پیوند برقرار می کند که بر هم منطبق شوند . مثلاً Cu-Si

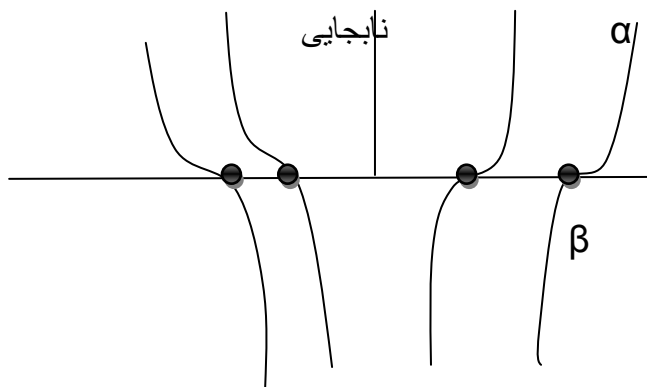
کاملاً همدوس					α	fcc (111)	Cu
					β	HCP (0001)	si

نکته (فصل مشترک های کوهیرنت حداقل میزان انرژی را دارند و انرژی آن ها فقط ناشی از اختلاف پیوند شیمیایی می باشد .
 $\Delta E = \Delta E_{ch} = 200 \frac{mj}{m^2}$ انرژی فصل مشترک کوهیرنت

۲-۳) نیمه همدوس (شبه همدوس) :

اختلاف پارامتر شبکه به اندازه ای است که توسط نابجایی ها جبران می شود .

$\Delta E = \Delta E_{ch} + \Delta E_{st} = (200 - 500) \frac{mj}{m^2}$ انرژی فصل مشترک نیمه همدوس



ΔE_{st} = ناشی از حضور نابجایی ها

فصل مشترکی است که در آن عدم تطابق های ایجاد شده با نابجایی برطرف می شود نیمه هم سیمایی (نیمه همدوس) تا زمانی حفظ می شود که فاکتور عدم تطابق (حداکثر اختلاف پارامتر شبکه) ۲۵% باشد.

۳-۳) غیر کوهیرنت (ناهمدوس) :

در این حالت فصل مشترک حداکثر بی نظمی و حداکثر انرژی را خواهد داشت و دو فاز α و β هیچ گونه ارتباطی با هم ندارند در این حالت انرژی فصل مشترک $1000 \frac{mj}{m^2}$ می باشد.

نکته : در این حالت اختلاف پارامتر شبکه بیش از ۲۵% است .

تنش $\Delta E = \Delta E_{ch} + \Delta E_{st} + \Delta E_{st}$

$$\delta = \frac{a_{\alpha} - a_{\beta}}{a_{\alpha}} \times 100$$

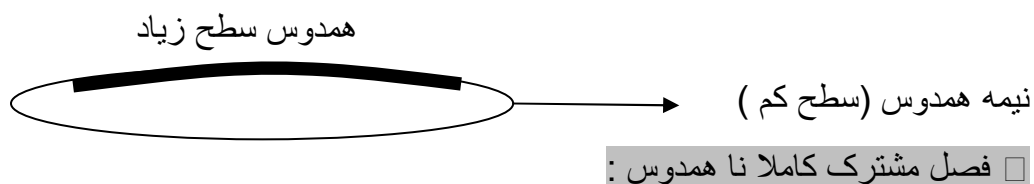
عدم تطابق

شکل رسوبات :

□ کاملاً همدوس (کوهیرنت) : چنانچه رسوب ایجاد شده با زمینه شبکه ی کریستالی ساختار یکسانی داشته باشند و پارامتر شبکه ی آنها نیز اختلاف زیادی با یکدیگر نداشته باشند ($\delta < 25\%$) در این حالت فصل مشترک رسوب و زمینه کاملاً همدوس خواهد بود در این حالت رسوب برای اینکه حداقل میزان انرژی فصل مشترک را داشته باشد به شکل کره در خواهد آمد چون کره کمترین میزان سطح به حجم را دارد

فصل مشترک همدوس - نیمه همدوس :

چنانچه رسوب و زمینه ساختار های کریستالی متفاوتی داشته باشند ولی در بین آنها صفحه ای وجود داشته باشد که در آن صفحه کاملاً بر هم منطبق می باشند در این حالت فصل مشترک رسوب و زمینه به صورت همدوس و نیمه همدوس و رسوب برای رسیدن به حداقل انرژی فصل مشترک شکل دیسک را به خود خواهد گرفت .



چنانچه رسوب و زمینه شبکه های کریستالی یکسانی نداشته باشند و صفحه ی مشترکی نیز بین آن دو وجود نداشته باشد که رسوب و زمینه در آن بر هم منطبق بشوند و اختلاف پارامتر شبکه نیز زیاد باشد (δ بیش از ۲۵ درصد) در این حالت فصل مشترک رسوب و زمینه نا همدوس خواهد بود و رسوب برای رسیدن به حداقل انرژی شکل کره را به خود خواهد گرفت .

انواع استحاله ها (جامد - جامد یا solid - solid) :

- | | | |
|---------------|-----------------------|---------------------|
| (۱) رسوب سختی | (۲) استحاله اسپینودال | (۳) استحاله توده ای |
| (۴) آلوتروپی | (۵) یوتکتوئید | (۶) تبلور مجدد |
| | | (۷) نظم و بی نظمی |

رسوب سختی : precipitation hardening

هدف از این عمل افزایش سختی و استحکام از طریق ایجاد ذرات فاز ثانویه (رسوبات) و ویژگی های سیستم های قابل رسوب سختی :

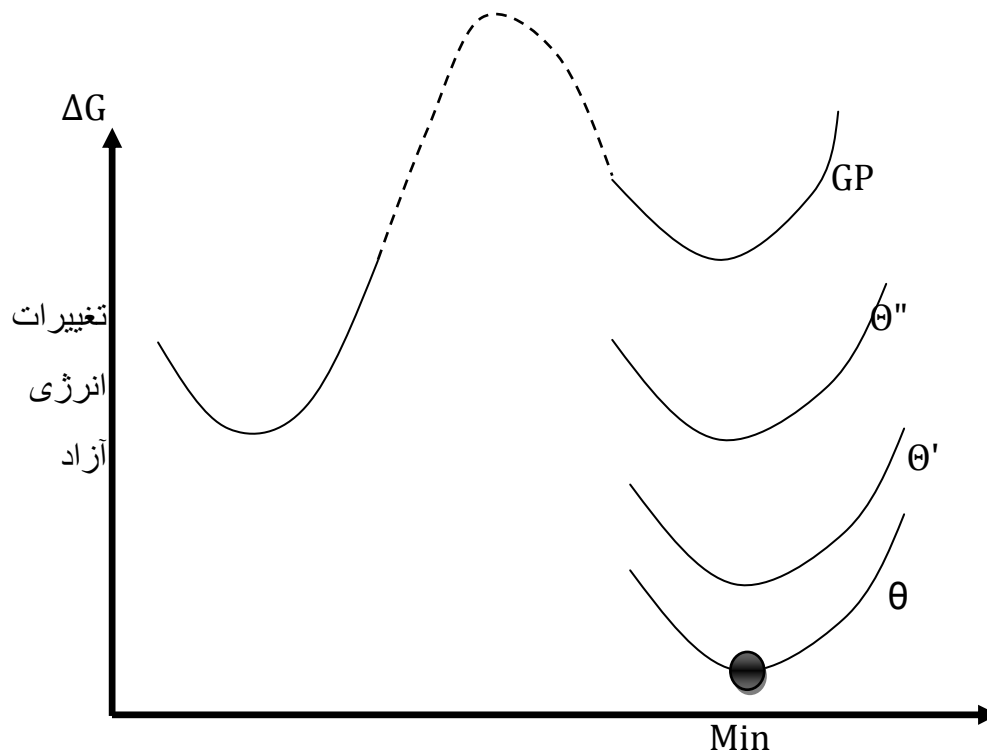
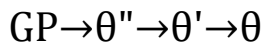
- (۱) حجم کافی رسوبات
- (۲) جزء آلیاژی (Cu) در زمینه (Al) حل شود (ناحیه تک فاز α (محلول اشباع))
- (۳) با کاهش دما میزان حلالیت جزء آلیاژی در زمینه کم میشود (سریع سرد کردن محلول فوق اشباع)
- (۴) اندازه رسوبات (۵) همدوس

مراحل ایجاد رسوبات :

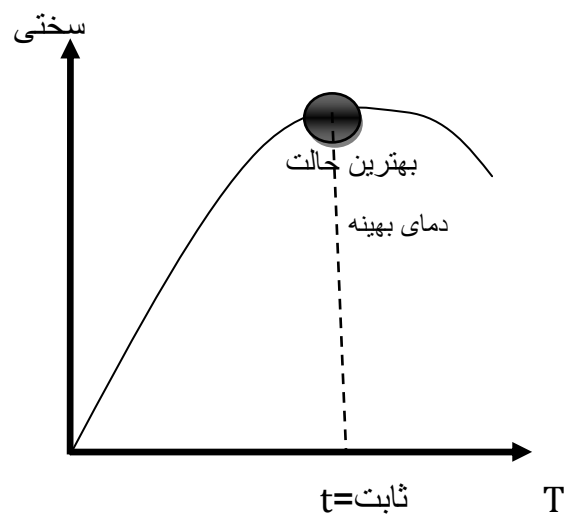
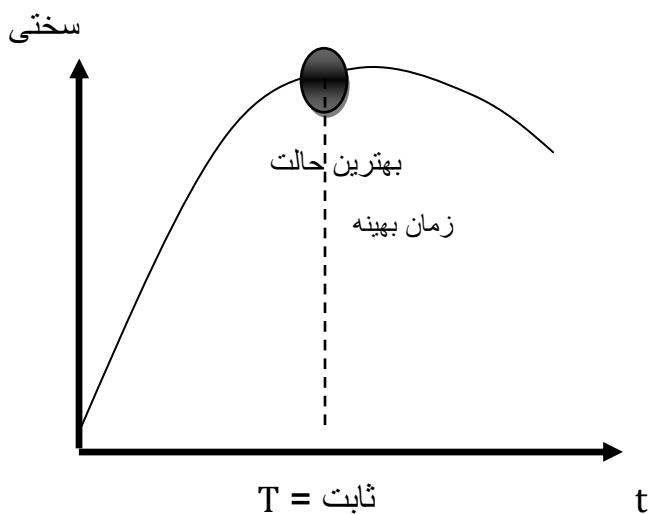
- (۱) محلول جامد تک فاز
- (۲) سریع سرد کردن (محلول جامد فوق اشباع)

۳) پیر سازی : قرار دادن قطعه در دما و زمان مناسب جهت ایجاد رسوبات (فاز ثانویه) . پیر سازی به دو صورت مصنوعی و طبیعی انجام میپذیرد . ۴) سرد کردن تا دمای اتاق

انواع رسوبات در سیستم Al-Cu :

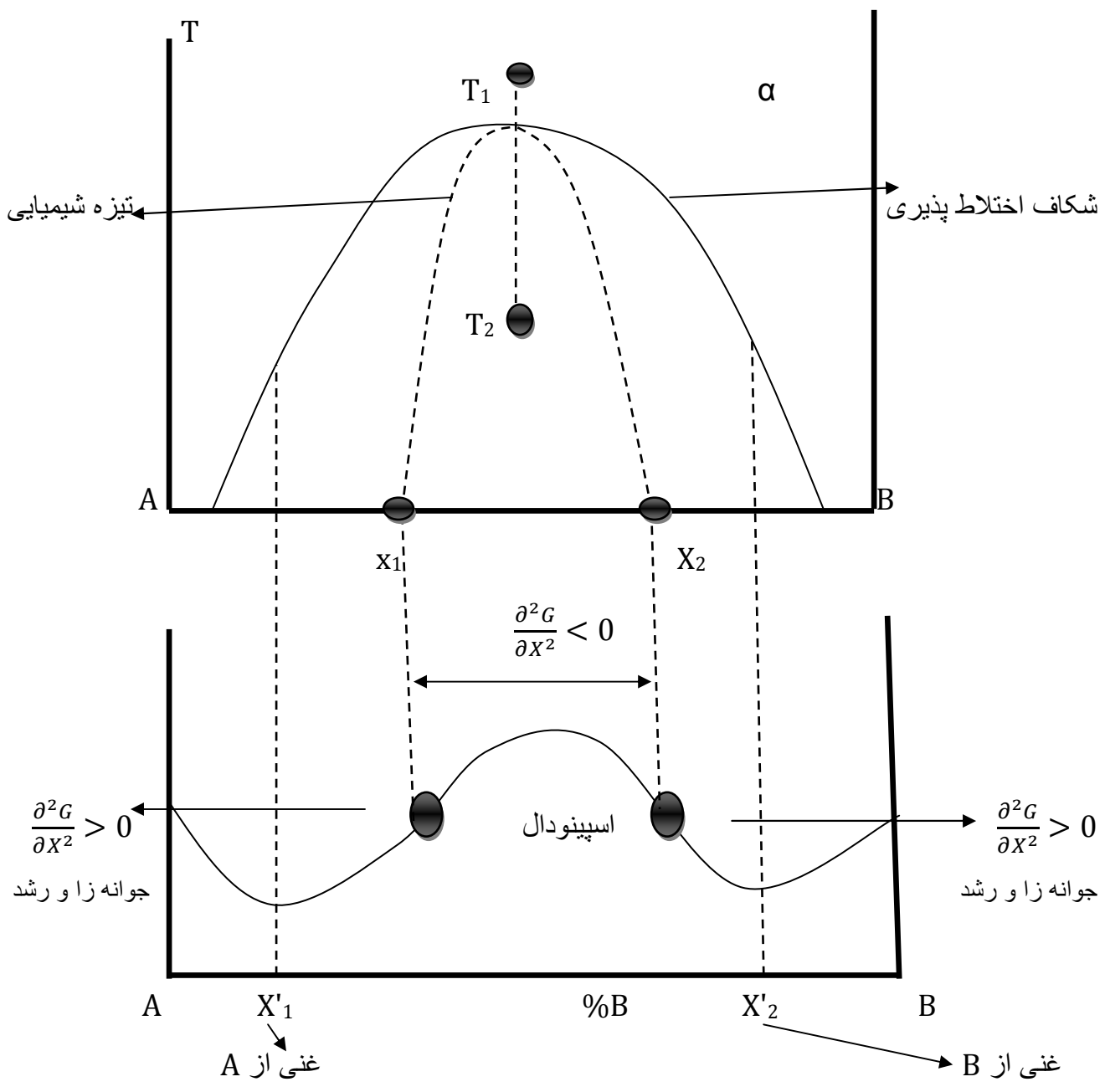
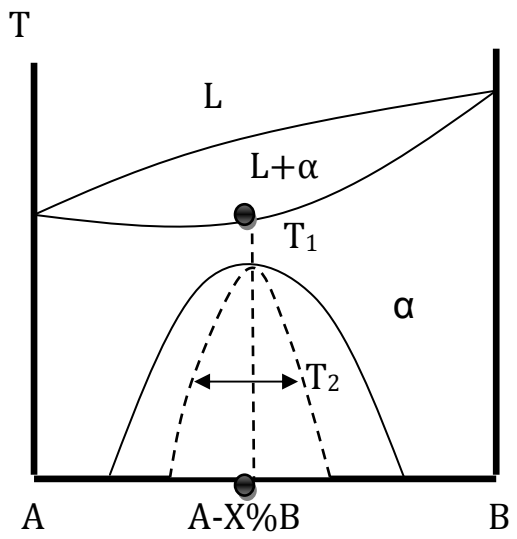


با توجه به نمودار بالا مشاهده می شود که انواع مختلفی از رسوبات در سیستم آلومینیوم-مس تشکیل می شود در بین این رسوبات تنها رسوب پایدار θ می باشد و مابقی شبه پایدار هستند . علت : چون با توجه به شکل مشاهده می شود که سد انرژی فعال سازی برای فاز θ بیشترین مقدار است و فاز θ کمترین میزان انرژی را دارد و به همین دلیل پایدار ترین فاز می باشد در واقع علت تشکیل سایر فازها کم بودن سد انرژی آنها نسبت به فاز θ است (در فرآیندهای پیر سازی : دما و زمان بهینه را با توجه به نمودار های سختی بر حسب زمان و سختی بر حسب دما به دست می آوریم :



استحاله اسپینودال (نفوذ سر بالا) :

جهت نفوذ را شیب غلظتی مشخص نمی کند بلکه کاهش انرژی آزاد مشخص کننده ی نفوذ است .



در شکل صفحه ی قبل آلیاژی با ترکیب A-X%B را در نظر بگیرید که در دمای T₁ قرار دارد (در این حالت آلیاژ دارای ساختاری همگن و تک فاز α است) اگر این آلیاژ را سریعاً سرد نماییم تا دمای T₂ در ابتدا آلیاژی

با ساختار همگن و تک فاز α خواهیم داشت ولی با گذشت زمان ترکیب شیمیایی آلیاژ تغییر خواهد کرد و آلیاژ تک فاز به دو فاز α_1 و α_2 تبدیل می شود ($\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$) که به ترتیب غنی از A و غنی از B هستند یعنی در طی این استحال نفوذ از غلظت های کم به غلظت های زیاد انجام شده است که به آن نفوذ سر بالا می گویند این فرآیند تا جایی ادامه پیدا می کند که به حالت تعادل برسد یعنی دو فاز X_1' و X_2' به وجود می آیند با توجه به نمودار تغییر انرژی آزاد در دمای T_2 برای ترکیب شیمیایی A-X%B مشاهده میشود که :

(حالت اول)

$$x_1 < X < x_2 \quad \downarrow \text{تقعر} : \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} < 0 \quad \text{خود به خودی}$$

$$r^* = 0 \quad \Delta G^* = 0 \quad \text{سد انرژی فعالسازی = صفر}$$

$$\text{شعاع جوانه زنی = صفر} \quad \text{جوانه زنی نداریم}$$

(حالت دوم)

استحاله از طریق نفوذ

$$\left\{ \begin{array}{l} X > x_2 \\ X < x_1 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} > 0 \\ r^* \neq 0 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{و جوانه زنی رخ می دهد} \\ \text{و سد انرژی فعالسازی داریم} \end{array}$$

تیزه شیمیایی در واقع مکان هندسی کلیه نقاط عطف منحنی های انرژی آزاد بر حسب ترکیب شیمیایی می باشد (در دماهای مختلف) مثلا آلیاژ Al-Ag از طریق استحاله اسپینودال رخ می دهد .

آلوتروپی :

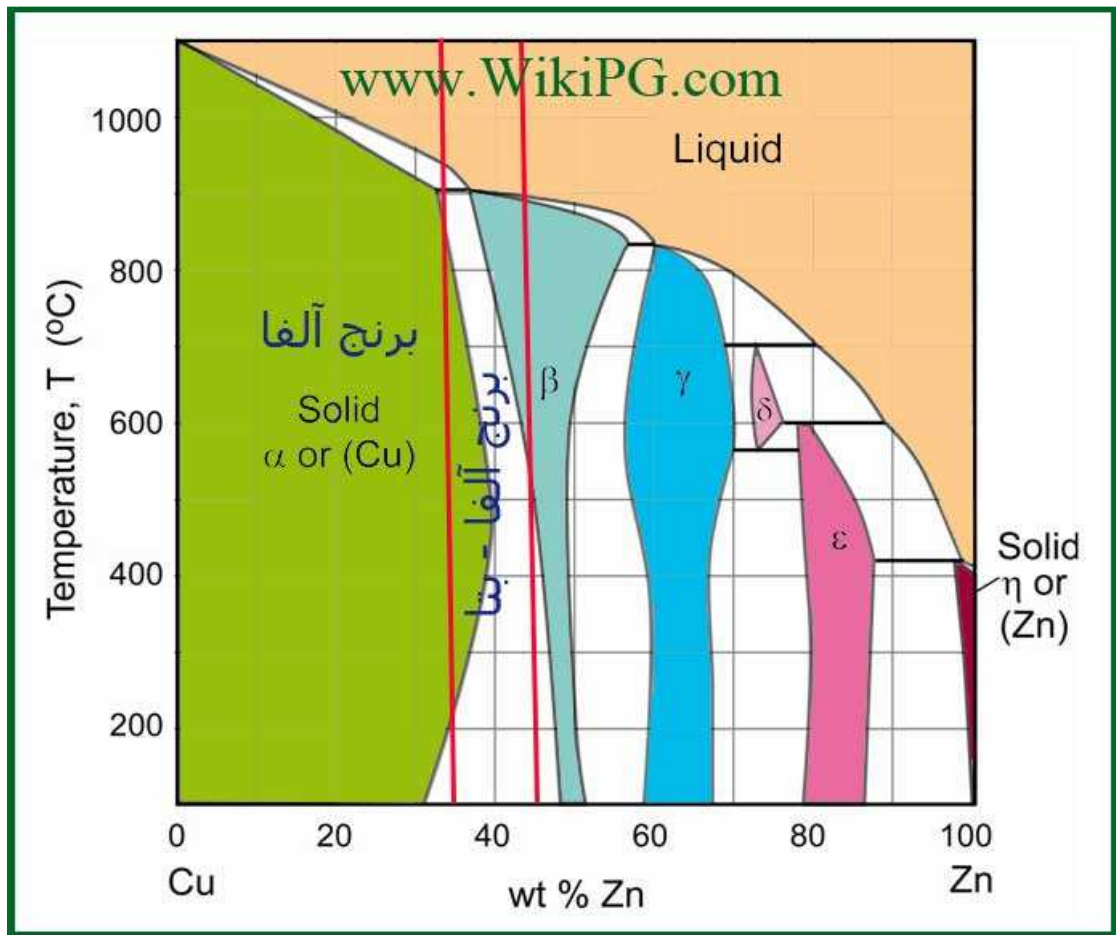
به استحاله ای گفته می شود که در آن ترکیب شیمیایی ثابت است و فقط ساختار کریستالی تغییر می کند . در این استحاله نفوذ از نوع دامنه کوتاه است (چون ترکیب شیمیایی در این استحاله تغییر نمی کند) در چنین استحاله هایی دما نقش کمی دارد .

انواع نفوذ عبارت است از :

(۱) نفوذ با دامنه کوتاه

(۲) نفوذ با دامنه بلند

استحاله توده ای (massive) یا حجیم :



آلیاژ Cu-Zn را با ترکیب تقریبی 38%Zn در نظر بگیرید در دماهای بالای 800°C فاز β و در زیر 500°C فاز α داریم و در بین این دو ترکیبی از $\alpha + \beta$ داریم. نوع استحاله ی انجام شده به سرعت سرد کردن بستگی دارد. در سرعت های آهسته (تعادلی) فاز α همانند استحاله ی یوتکتوئید در دیاگرام آهن کربن از فاز β رسوب می کنند و شکلی هم محور دارد با افزایش سرعت سرد کردن فاز α ایجاد شده سوزنی شکل می شود که به آن فریت ویدمن اشتاتن می گویند در هر دو حالت ذکر شده ترکیب شیمیایی تغییر می کند و نفوذ در دامنه ی بلند انجام می شود چنانچه آلیاژ فوق را با سرعتی سرد نماییم که امکان نفوذ و تغییر ترکیب شیمیایی فراهم نشود α ای خواهیم داشت با همان ترکیب اولیه ی β که به چنین استحاله ای massive یا حجیم یا توده ای می گویند یعنی استحاله ای بدون نفوذ و جابجایی اتم ها

قوانین تبلور مجدد :

۱) دمای تبلور مجدد با زمان آن رابطه ی معکوس دارد. ولی پارامتر دما بسیار مهم تر از زمان است چون اگر دما از یک حد بحرانی کمتر شود حتی در زمان های بسیار طولانی هم تبلور مجدد رخ نخواهد داد.

۲) دمای تبلور مجدد و کار سرد با هم رابطه ی معکوس دارند ولی این مسئله به این مفهوم نیست که بتوانیم میزان کار سرد را تا هر مقدار دلخواه کاهش دهیم برای کار سرد یک میزان بحرانی وجود دارد برابر با حدود 5%

۳) راه های کاهش اندازه دانه در تبلور دانه :

الف) کار سرد بیشتر

ب) با افزایش سرعت گرم کردن

ج) با انتخاب فلز دانه ریزتر از همان ابتدا

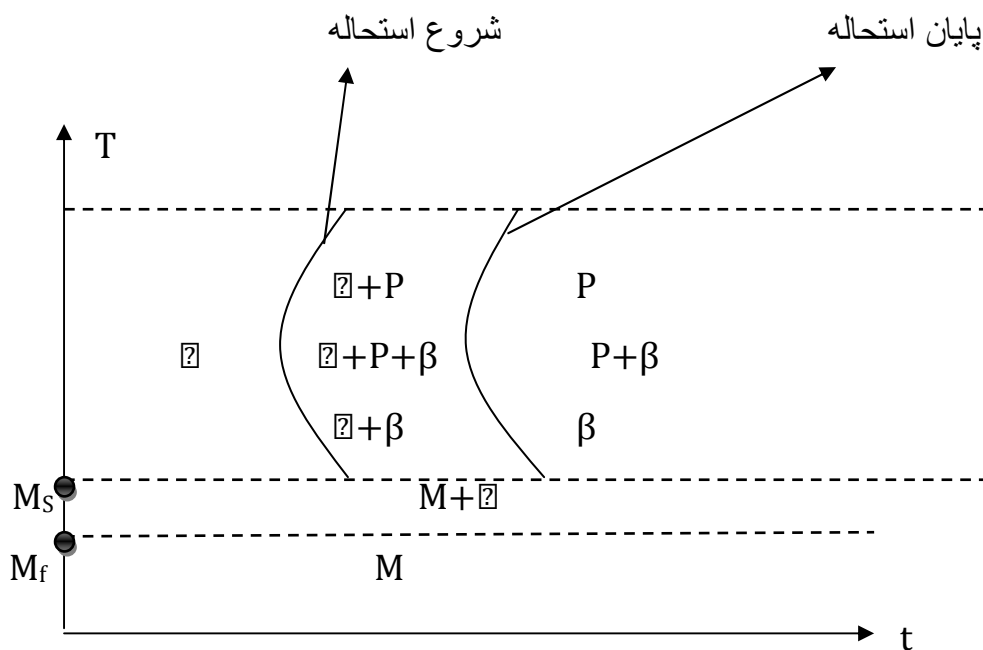
د) با انتخاب دمای تبلور مجدد کمتر

استحاله نظم و بی نظمی : ordering - disordering

به استحاله ای گفته می شود که در آن نه ترکیب شیمیایی تغییر می کند نه ساختار کریستالی فقط منظم و مرتب تر می شود .

Time Temperature Transformation : TTT

{ IT هم دما
CT پیوسته



منابع :

Phase transformation in metals and alloys D.A.PORTER

استحاله فازها در فلزات و آلیاژها ترجمه ی محمدرضا افضلی از دانشگاه تهران

Diffusion in solid P.shewman

□ مبانی متالورژی فیزیکی و علم مواد اثر دکتر عباس هنر بخش رئوف ، مهندس حجت اله شهسواری ،
مهندس ابولفضل زارع ، انتشارات جهاد دانشگاهی