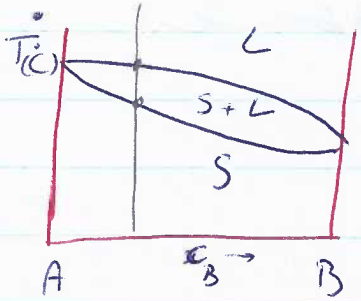
آلیاژها: آلیاژ محلول تک فازی دو جزئی A و B در نظر گرفته می شود

دیاگرام فازی عمدی از آلیاژها است. هر فاز عمدی از یا فازی لیکوییدوس (Liq) تا زیر سالیدوس (S) خواهد انجماد آلیاژها است

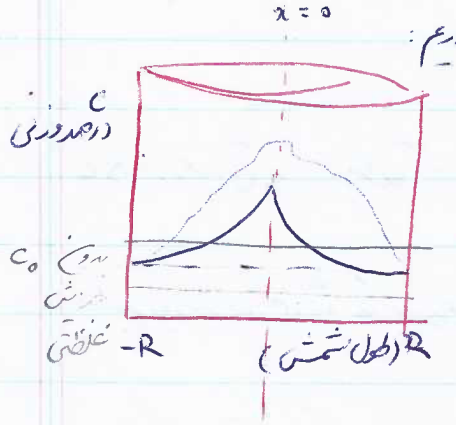



آلیاژها مانند فلزات خالص جوانه زنی و رشد دارند و عام آنچه برای فلز خالص اتفاق می افتد برای آلیاژ تک فاز نیز صادق است. منتهی در آلیاژ

در طی انجماد پدیده جالبی به نام جدایش غلظتی رخ می دهد که طی رشد ظاهر می شود و عیب محسوب می شود

انجماد آلیاژها اگر به صورت تعادلی انجام گیرد پدیده جدایش غلظتی حذف می شود

منظور از جدایش غلظتی از دیدگاه ریاضی: $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ ($\frac{dC}{dx}$) یعنی داریم:




به کمک این نمودار جدایش غلظتی گفته می شود

$\frac{dC}{dx} = 0$ جدایش غلظتی نداریم

$\frac{dC}{dx} \neq 0$ جدایش غلظتی داریم

شیب نمودار (جدایش غلظتی) می تواند در هر نوعی باشد که باید حتما رسم شود

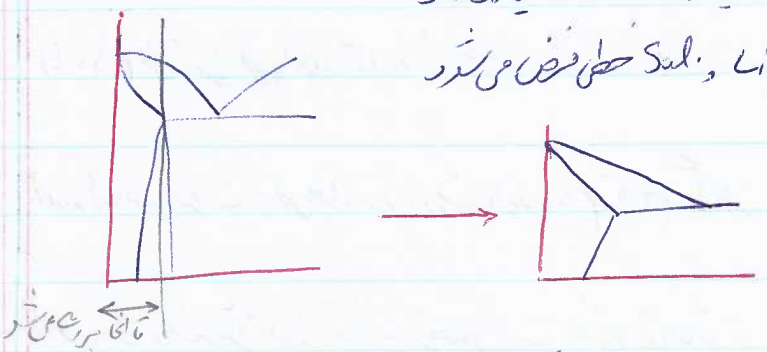
یعنی از جایی که انجماد شروع می شود به جایی که انجماد خاتمه می یابد غلظت آلیاژ تغییر (کم یا زیاد) می کند یعنی با جلو رفتن انجماد

جلوه می رود .

فرضیات : ۱ـ ایجاد فرورفتگی و جبهه جامد

۲ـ آلیاژ دوتایی با حد حلالیت در حالت جامد یا تک فاز

۳ـ شیب خطوط Liq و Sol خطی فرض می شود



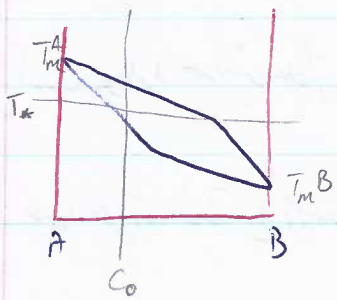

ایجاد آلیاژی اگر تعادلی باشد : $\frac{dc}{dt} = 0$ اگر غیرتعادلی باشد : $\frac{dc}{dx} \neq 0$

۴ـ در حین انجماد نقطه رشد داریم

مکانیزم جدایش نقطه‌ای : اختلاف ضریب نفوذ اتمی دو عنصر $(D_A , D_B)$

$$D_A \neq D_B \Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$\Delta c$ از رشد می آید . به فرض آب و نمک را در نظر بگیریم . دمای ذوب آب $273K$ است و وقتی نمک را در آن حل می کنیم دیگر نیازی نیست برای نمک تصور شود . اضافه کردن نمک به آب باعث کاهش دمای ذوب آب می شود . (البته در حالت کلی می تواند نقطه ذوب آلیاژ را بالا یا پایین بکشد) حال وقتی در حال انجماد باشد ، اتم‌های نمکی که داریم

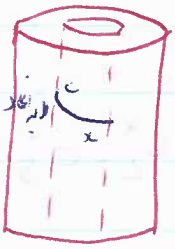



نقطه ذوب بالاتر است تمایل بیشتری برای چسبیدن به لایه‌ی انجماد دارد

پس فاهنز حذاب است و A بیشتر به سطح می چسبد ، به عبارت دیگر عنصر B

در حذاب بیشتر می شود

یعنی در اینجا $P_A < P_B$ . حال در داخل آب و علت هرچه به سمت مرکز می رویم شور تر می شود



یعنی در توازنی ایجاد غلظت بیش از $C_0$ است لذا وقتی به مرکز برویم همواره $C$ است

در حالی که هرچه لایه ای از $C_0$ اختلاف بیشتری پیدا می کند

علت نفوذ اختلاف غلظت نیست بلکه اختلاف انرژی است

ذرات با فاصله کمتر بیشتر نفوذ می کنند . این نفوذ در جامد هم انجام می شود

در اینجا تعادلی وجود دارد بر این است که نفوذ آبی در جامد و حذف شدن است . کنوکسیون convection (جابه جایی) هم زدن

در دو فاز جامد و مایع وجود دارد . اما در جامد هم زدن وجود ندارد لذا سرعت حرکت ناشی از نفوذ بیشتر است

در این صورت باید $D$ که در زمان ایجاد ($t$) چه مقدار نفوذ انجام می شود و به عبارتی آن سادگی است سرعت

نفوذ در جامد کمتر است یا سرعت انجماد . به عبارتی دیگر فاصله ای نفوذی بیشتر است یا ضخامت پوسته جامد شده

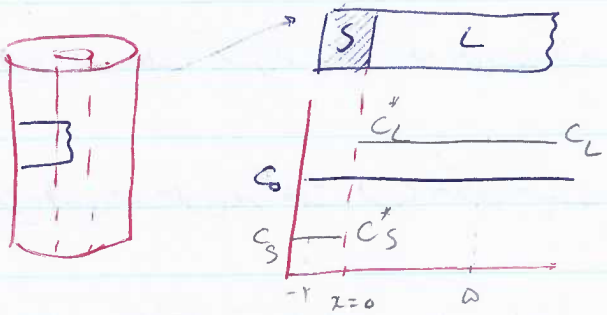
$$\sqrt{D_{A\text{-}B} * \Delta T} > \Delta X \quad \left(V = \frac{\Delta x}{\Delta t}\right)$$

شرط ایجاد تعادلی

در این صورت انجماد از دیدگاه غلظتی (نه حرارتی) تعادلی است و جدایش غلظتی ندارد

در این صورت مانعی اصلی برای محاسبه جبهه انجماد در جامد قابل است و همواره که غلظت در مذاب یا پوسته می توان غلظت را بدست آورد و چون با توجه به رابطه فوق ، در سراسر جامد غلظت ثابت نفوذ نمی کند

شده است و در حداب هم نیز گویا هم زده شده است و غلظت یکنواخت است




$$\Delta C|_{x=0} = C_L^* - C_S^*$$

$$\Delta C|_{x=\infty} = C_L^* - C_L^* = 0$$

$$\Delta C|_{x=-2} = C_S^* - C_S^* = 0$$

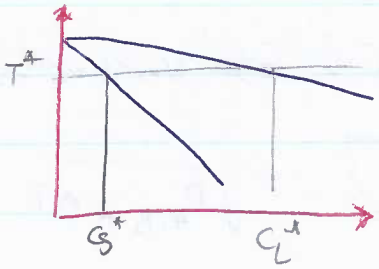
اگر در ابتدا بردار $C_S^*$ و $C_L^*$ هر دو صفر باشند، در پایان ایجاد $C_S^* = C_0$

حال می‌خواهیم مقدار تغییرات این $C_S^*$ و $C_L^*$ را بدست آوریم

$$C_B^S \cdot f_S + C_B^l \cdot f_l = C_0 \qquad f_S + f_L = 1$$

تعریف: ضریب جدایش عنصری که نسبت غلظت جامد در هر دما به غلظت حداب در آن دما تعریف می‌شود

$$k_0 = \frac{C_S}{C_l}$$




$$T = T^* : \quad k_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*}$$

$$T = T'' : \quad \frac{C_S''}{C_L''} = k_0$$

$$C_B^S \times f_S + C_B^l (1 - f_S) = C_0 \quad \Rightarrow \quad k_0 C_B^l f_S + C_B^l (1 - f_S) = C_0$$

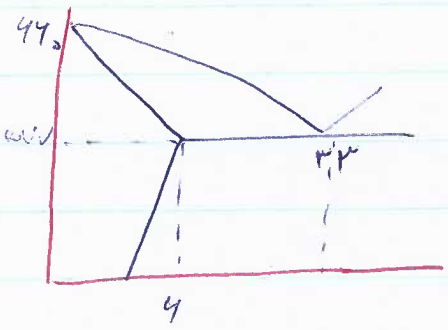
$$C_B^l \left( k_0 f_S - f_S + 1 \right) = C_0 \quad \Rightarrow C_B^l = \frac{C_0}{(1 - f_S(1-k_0))} =$$

$$P$$

$$C_B^S = k_0 C_0 \left(1 - f_S(1-k_0)\right)^{-1}$$

این رابطه با فرض حالت تعادلی بود

مثالی: اگر شمشی از آلیاژ Al-۲٪Cu منجمد شود علت جهت انجماد چیست؟




$$k_0 = \frac{C_S}{C_l} = \frac{۲}{۳۳} = ۰٫۱۸$$

$$C^S = k_0 C_0 \left[1 - f_S(1-k_0)\right]^{-1}$$

$$= ۰٫۱۸ \times ۲ \left(1 - ۰٫۸۵(1-۰٫۱۸)\right)^{-1}$$

$$= ۹٫۱۴ \times 10^{-۳}$$

$$C^l = \frac{C^S}{k_0} = ۳٫۳۳$$

انجماد آلیاژ: جدایش عنصری دارد. شرط تعادل ترمودینامیکی (جدایش ثبت)

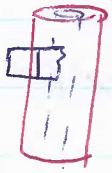
$$\sqrt{Dt} \gg x(t)$$

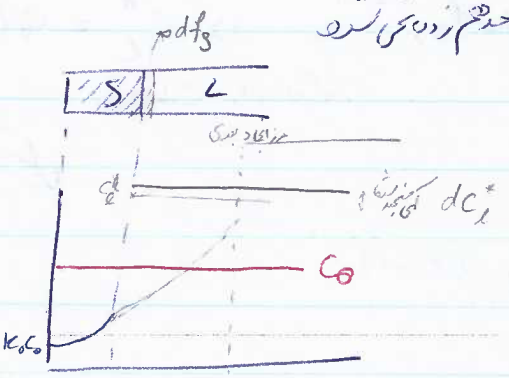
(از نظر عنصری)

انجماد غیر تعادلی: الف) سرعت انجماد زیاد است و فرصت کافی برای نفوذ در جامد جدا شده وجود ندارد.

ب) به‌دلیل قانون اهرم غیر تعادلی می‌شود و یا به آن شیل (Shiell) گفته می‌شود.

در اینجا جامد اب هم زده می‌شود اما جامد هم زده نمی‌شود






$$f_s = \frac{V_s}{V_0}, \quad f_L = \frac{V_L}{V_0}$$

$$f_s + f_L = 1$$

$$(C_L^* - C_s^*)\, df_s = (1 - f_s - df_s)\, dC_L^*$$

$$(C_L^* - C_s^*)\, df_s = (1 - f_s)\, dC_L^*$$

$$\Rightarrow (1 - k_0)\, C_L^*\, df_s = (1 - f_s)\, dC_L^*$$

$$\because \frac{C_s^*}{C_L^*} = k_0 \quad \Rightarrow k_0 C_L^* = C_s^*$$

$$\Rightarrow \int \frac{df_s}{1 - f_s} = \int \frac{dC_L^*}{(1 - k_0) C_L^*} \quad \Rightarrow -\ln(1 - f_s) = \frac{1}{1 - k_0} \ln C_L^* + \ln A$$

B.C: $f_s = 0$ ; $C_L^* = C_0$ , $C_s^* = k_0 C_0$

B.C: $f_s = 1 - \varepsilon$ ; $C_L^* = \frac{C_0}{k_0}$ , [illegible]

B.C.1 : $-\ln A = \frac{1}{1-k_0}\ln C_0 \Rightarrow (k_0-1)\ln A - \ln C_0 = 0$

$\Rightarrow \ln A = \frac{1}{k_0-1}\ln C_0$

$\Rightarrow \ln(1-f_S) = \frac{-1}{1-k_0}\left(\ln \frac{C_L^*}{C_0}\right)$

$(k_0-1)\ln(1-f_S) = \ln \frac{C_L^*}{C_0}$

$\Rightarrow \frac{C_L^*}{C_0} = (1-f_S)^{k_0-1} \Rightarrow C_L^* = C_0(1-f_S)^{(k_0-1)}$

غلظت جذاب در جبهه

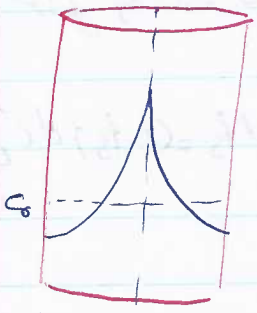
معادله اهرم تعادلی با شیل

$C_S^* = k_0 C_0 (1-f_S)^{(k_0-1)}$

غلظت جامد در جبهه

غلظت متوسط مجموع غلظتها بی جامد تقسیم بر تعداد لایه‌ها

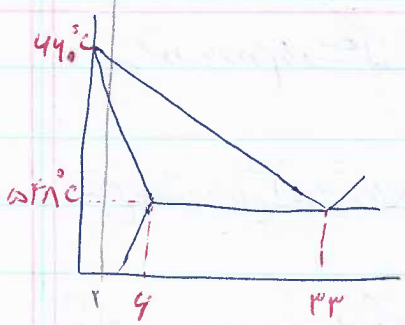
$C_{S_{\text{متوسط}}} = \sum \frac{C_i^S}{i}$ یا $C_{S_{\text{متوسط}}} = \sum \frac{C_{i-1}^S + C_i^S}{2}$

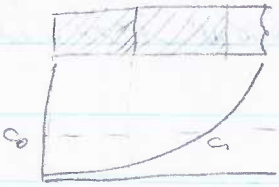



بعضی در قالب به صورت روبرو است

معادله شیل به ازای $f_S=0$ و $f_S=1$ درست است. توجه به این نکته لازم است که معادله داده شده تنها برای جبهه‌ی انجماد است. اگر گفته شود غلظت جذاب 2mm کناره جبهه چند است برابر خود $C_L^*$ است. لذا برای جامد باید برای شرط $f_S$ چند است و حال $C_S^*$ را محاسبه کرد

مثال در آلیاژ آلومینیوم 2 درصد جرمی، چند درصد کسر جامدی که غلظت آن برابر غلظت اولیه نمونه است چند است




$$k_0 = \frac{۶}{۳۳} = ۰,۱۸$$

$$C_S^* = k_0 C_0 (1-f_S)^{۰,۱۸-1}$$

$$C_0 = ۰,۱۸ C_0 (1-f_S)^{۰,۱۸-1} \Rightarrow \frac{1}{۰,۱۸} = (1-f_S)^{-۰,۸۲}$$

$$f_S = ۰,۸۷۶$$

ب) حلاوت غلظت فصل مشترک وقتی یخ از شمش جدا می شد

$$f_S = ۰,۵ \Rightarrow C_S^* = ۲ \times ۰,۱۸ \times (1-۰,۵)^{-۰,۸۲}$$

$$= ۰,۴۶$$

$$C_L^* = \frac{۰,۴۶}{k_0} = ۲,۵۳$$

ب) جدایش غلظتی در حالت فوق انباع: حالت تعادلی است امّا نه سنداب و نه جامد هم می خورند. یعنی سرعت نفوذ در جامد

صفر و در سنداب به علت مایع بودن در همه حد ضریب نفوذ سنداب است.

MIX : No $\ll$ l

Dif : No $\ll$ S

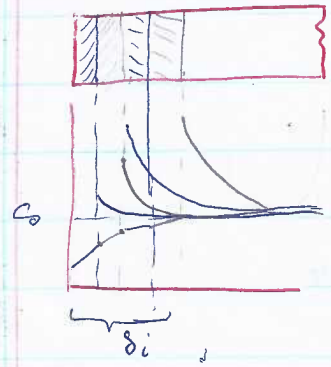
حلّ چون جامد هم زده می شود، پس این عنصر آلیاژی در جلو جبهه انجماد نمی تواند مانند حالت قبل در سرتاسر سنداب پخش شد

پس جلو جبهه ی انجماد عنصر بیش زده شده تجمع می یابد. پس غلظت جلو جبهه انجماد (فقط جلو نه دور دست) در حد جلو جبهه افزایش

می یابد. حال این سؤال مطرح است که تا چه حد؟ تا هنگامی که به صورت حلالیت جامد که اصطلاحاً فوق انباع نامیده می شود. اگر

بیشتر شود فاز دوم رسوب می‌کند (مانند یوتکتیک) که جزء بحث ایجاد کارشناسی نیست. لذا دو لایه (زنش) لایه فوق

اشباع غلظتی با لایه ایجاد پیش می‌آورد.



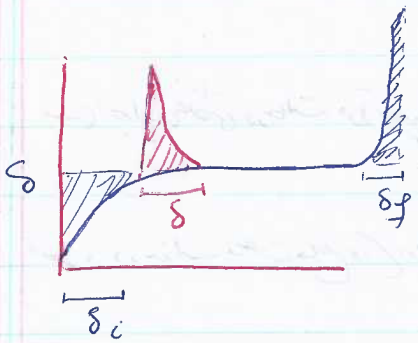

غلظت جامد به $c_0$ رسیده است مسلماً حداقل $\frac{c_0}{k_0}$ می‌رسد. از این نقطه

به بعد غلظت حداقل $\frac{c_0}{k_0}$ است و با همین شیب پیش می‌رود و غلظت

جامد هم همان $c_0$ است چون به حد فوق اشباع رسیده و دیگر نخواهد جلوتر

برود بقیه جرم نقض می‌شود.

حال وقتی به جبهه مشترک می‌رسد، چون دیگر فضایی ندارد پس غلظت به شدت بالا می‌رود




و سطح مشخص شده برابر اند. چون در لحظه اول حجم کم بود

جالب است که گویی به انتهای محل انجماد رفته است

$$\delta \simeq \delta_f$$

$$\delta_i \simeq \frac{\delta_f}{k_0}$$

در این حالت می‌توان از $\delta_f$ و $\delta_i$ صرف‌نظر کرد و لحظه جدایش غلظتی نداریم.

غلظت توسط همین تقریباً $c_0$ است