

برای سایر مطالب بحث خواص فیزیکی ۲ به آدرس زیر بروید:

نفوذ در جامدات از سازوکارهایی است که به دگرگونی ها و تحولات فازی یک سیستم کمک می کند تا سیستم به پایدارترین یا کمترین حالت ممکن از سطح انرژی برسد. نفوذ همیشه در جهت کاهش انرژی آزاد گیبس است. لذا طی نفوذ اتمها از مناطق با پتانسیل شیمیایی بیشتر ( $\mu$ ) به نواحی با پتانسیل شیمیایی کمتر مهاجرت می کند و این نیروی محرکه نفوذ است. مثلا اگر اتم A در دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  بصورت زیر وجود داشته باشد، نفوذ اتمهای A از فاز  $\alpha$  در فاز  $\beta$  اتفاق می افتد.

$$\mu_{\alpha}^A > \mu_{\beta}^A \rightarrow A_{\alpha} \text{ Atoms diffuse to } \beta$$

بنابراین نفوذ در حالتی متوقف می شود که پتانسیل شیمیایی اتم مورد نظر در تمام فازها یکسان شود.

$$\mu_{\alpha}^A = \mu_{\beta}^A = \mu_{\gamma}^A = \mu_{\delta}^A = \dots$$

مسیرهای نفوذ

معمولا نفوذ از سه مسیر زیر به ترتیب سهولت (انرژی اکتیواسیون نفوذ) انجام می شود

**نفوذ از سطح:** یعنی اتمها مسیر سطح آزاد را برای حرکت انتخاب می کنند. این مسیر آسانترین مسیر است ولی از نظر مقدار و تعداد اتمهایی که می توانند در سطح حرکت کنند تعداد کم است.

**نفوذ از مسیر مرز دانه:** این مسیر دارای انرژی سد نفوذ بیشتری از سطح است ولی مقدار مرزدانه در یک ماده پلی کریستال از سطح بسیار بیشتر است و این مسیر برای نفوذ مهم است و نفوذ در مرز دانه با استفاده از عیوب زیاد کریستالی تجمع یافته در مرزها (ناجایی-جای خالی) انجام می شود

**نفوذ مستقیم از طریق شبکه:** این مسیر نیز دارای انرژی سد نفوذ بیشتری نسبت به مرز است ولی مقدار مسیر زیاد است و برای مواد تک کریستال یا درشت دانه در دمای بالا این مسیر اهمیت می یابد.

برای نفوذ در حالت جانشینی (در اتمهای با اندازه شعاع مشابه) سه حالت (مکانیسم) در نظر گرفته می شود.

جابجایی مستقیم اتمها: بدلیل نیاز غلبه بر سد انرژی زیاد پیوند اتمها عملا ناممکن است

جابجایی اتم ها از طریق تشکیل حلقه زنر: این مکانیسم نیز بخصوص در سیستم های فشرده مشابه قبل است

جابجایی اتم ها از طریق جای خالی: این تنها مکانیسم قابل قبول و ممکن است که با حداقل سد انرژی مواجه است. و اتمها با کمک وجود یک جای خالی جابجا می شوند.

در نفوذ جانیشینی فاصله نفوذ یا جهش اتمی کوتاهترین فاصله ممکن بین محل دو اتم ( یک محل می تواند اتم موجود باشد و یک محل جای خالی باشد) در نظر گرفته می شود.

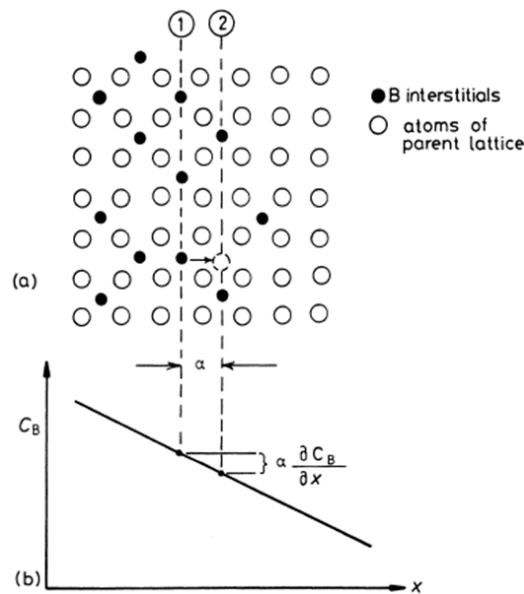
تمرین - کوتاهترین فاصله نفوذ یا جهش اتمی در ساختارهای مکعبی FCC و BCC در حالت جانیشینی محاسبه کنید.

در نفوذ بین نشینی فاصله نفوذ یا جهش اتمی کوتاهترین فاصله ممکن بین دو فضای خالی (مثلا اکتاهدراال یا تتراهدراال) در نظر گرفته می شود.

تمرین - کوتاهترین فاصله نفوذ یا جهش اتمی در ساختارهای مکعبی FCC و BCC در حالت بین نشینی محاسبه کنید.

### رابطه قانون اول نفوذ

این رابطه در سال ۱۸۵۵ توسط فیک ارائه شد و به قانون اول نفوذ فیک مشهور است. جهت درک و سهولت بیشتر در حل مساله روابط فیک بر اساس نفوذ در جهت کاهش غلظت محاسبه شده اند در حالیکه باید بدانیم اساسا نفوذ در جهت کاهش پتانسیل شیمیایی انجام می شود. هر چند این قانون در حالت بین نشینی در نظر گرفته شده است برای حالت جانیشینی نیز همین رابطه برقرار است.



نفوذ بین نشینی در حضور شیب غلظتی

اگر میانگین تعداد جهش های یک اتم در ثانیه را  $\Gamma$  فرض کنیم. چون جهات فضا ۶ جهت هستند (بالا-پایین-چپ-راست-جلو-عقب) بنابراین:

$$\bar{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_1 \quad \text{atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

شار اتم های B که از لایه ۱ به ۲ در واحد ثانیه از یک متر مربع می گذرند:

$$\bar{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B n_2 \quad \text{atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

شار اتم های B که از لایه ۲ به ۱ در واحد ثانیه از یک متر مربع می گذرند:

با در نظر گرفتن این نکته که  $n_1 > n_2$  شار خالص اتم‌های B از سمت چپ به راست بصورت زیر می‌شود:

$$J_B = \bar{J}_B - \tilde{J}_B = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2)$$

حالا پارامتر جدید غلظت اتمی یا C را تعریف می‌کنیم که برابر است با تعداد اتم در واحد حجم. برای حجم  $V = A \times \alpha$  که واحد سطح A را ۱ در نظر می‌گیریم.

$$C_B(1) = n_1 / \alpha \text{ atoms m}^{-3} \quad \text{غلظت اتم‌های B در لایه ۱:}$$

$$C_B(2) = n_2 / \alpha \quad \text{غلظت اتم‌های B در لایه ۱:}$$

$$(n_1 - n_2) = \alpha (C_B(1) - C_B(2))$$

$$C_B(1) - C_B(2) = -\alpha (\partial C_B / \partial x) \quad \text{با توجه به شیب خط غلظت در شکل بالا:}$$

از جایگذاری روابط اخیر در رابطه شار داریم:

$$J_B = -\left(\frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2\right) \frac{\partial C_B}{\partial x} \text{ atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2$$

رابطه نهایی قانون اول فیک بصورت زیر حاصل می‌شود:

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

$D_B$  همان ضریب نفوذ بین نشینی اتم B است و واحد آن  $\text{m}^2/\text{s}$  است.  $\frac{\partial C_B}{\partial x}$  دارای واحد  $\text{m}^{-4}$  است.

معادله بالا در شرایط Steady State یا پایا است.

مثلا برای نفوذ گاز هیدروژن از یک سیلندر به ضخامت L به بیرون که دارای غلظت سطح صفر است:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{0 - C_H}{l} \quad J_H = \frac{D_H C_H}{l}$$

مقدار حرکت یا فاصله نفوذ کرده یا مسیر پیموده شده توسط یک اتم در مدت زمان t، با جهش به اندازه  $\alpha$  و تعداد جهش

$$\Gamma \text{ در ثانیه برابر است با: } r = \alpha \sqrt{t \Gamma}$$

**اثر دما بر ضریب نفوذ**

رابطه اصلی اثر دما بر ضریب نفوذ بصورت زیر بیان می‌شود

$$D_B = \left[ \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m}{R} \right] \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$

که در این رابطه  $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$  انرژی فعالسازی نفوذ است.

با جدا کردن پارامترهای مستقل از دما ( $D_0$ ) رابطه ضریب نفوذ با دما بصورت زیر است:

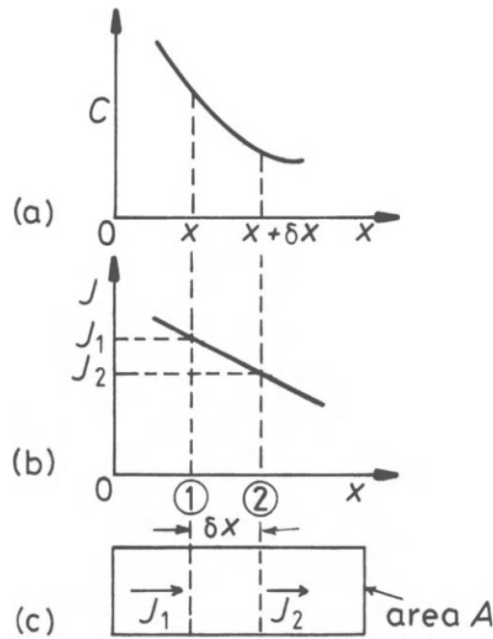
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \rightarrow \ln(D) = \ln(D_0) + \frac{-Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$D_0$ : فاکتور فرکانس،  $Q$ : انرژی اکتیواسیون نفوذ،  $T$ : دما بر حسب کلوین،  $R$ : ثابت گازها و  $D$  ضریب نفوذ است که واحد آن  $\frac{m^2}{sec}$  است. با داشتن مقادیر  $Q$  و  $D_0$  می توان ضریب نفوذ را در هر دمایی بدست آورد. جدول زیر این مقادیر را برای اتمهای کربن، هیدروژن و نیتروژن در ساختار BCC آهن (فریت) نشان می دهد.

Solute	$D_0/mm^2 s^{-1}$	$Q/kJ mol^{-1}$
C	2.0	84.1
N	0.3	76.1
H	0.1	13.4

### نفوذ در شرایط ناپایا Non Steady State

در این حالت از نفوذ که واقعی تر است غلظت سیستم نیز حین نفوذ تغییر می کند یعنی شار ورودی در یک ضخامت یا حجم ثابت از ماده بیشتر از شار خروجی است و مقداری از ماده نفوذ کرده در حجم مورد نظر باقی می ماند لذا شیب غلظت نیز با زمان تغییر می کند. معمولا شیب غلظتی با گذشت زمان کاهش می یابد زیرا نفوذ در جهت کاهش یا حذف غلظت انجام می شود.



بنابراین تغییرات غلظت اتم B در زمان بسیار کوچک با تغییرات شار ورودی و خروجی در ضخامت  $\delta x$  متناسب است (یا با منفی تغییرات شار خروجی و ورودی).

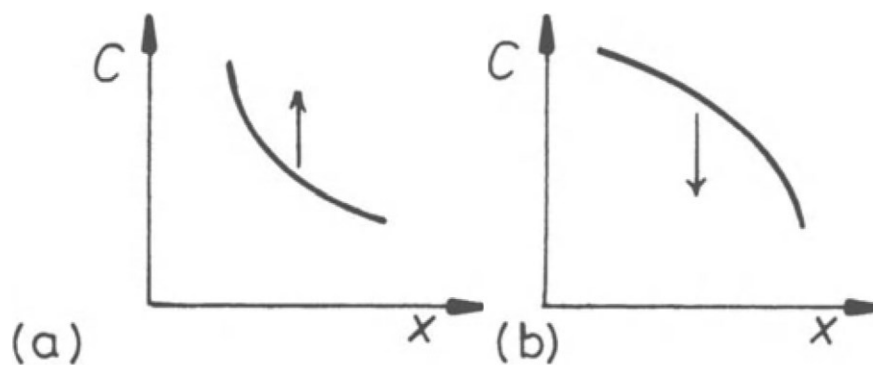
$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{\partial J_B}{\partial x} \quad \rightarrow \quad \text{با جانشینی شار از قانون اول} \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right)$$

معادله به شکل زیر نوشته می‌شود که به قانون دوم فیک مشهور است:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

این یک معادله دیفرانسیل با مشتقات جزئی است که حل تابع C یا غلظت را بر حسب زمان و فاصله بیان می‌کند که بر اساس شرایط مرزی (نوع آزمایش) جواب‌های گوناگونی دارد.

نکته مهم این معادله این است که تغییرات در غلظت با زمان (مشتق اول غلظت نسبت به زمان) دقیقاً هم جهت با تغییرات مشتق دوم غلظت با فاصله است. یعنی اگر مشتق دوم بیانگر انحنا (تقعر و تحدب) باشد با گذشت زمان این انحنا می‌بایست کمتر شود.



در دو شکل بالا جهت فلش‌ها بیان‌کننده جهت تغییر غلظت پس از گذشت زمان هستند.

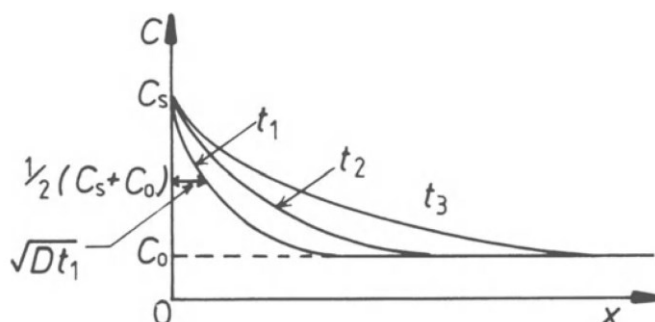
### کربورایزینگ - دکربورایزینگ

یکی از کاربردهای قانون دوم فیک در حل مسائل عملیات کربون‌دهی یا کربن‌زدایی فولادها است. زیرا مثلاً می‌خواهیم با قرار دادن سطح فولاد در محیط با غلظت بیشتر کربن باعث نفوذ کربن به داخل آن شویم. بنابراین جهت کنترل فرآیند و اینکه مثلاً در عمقی مشخص از فولاد به غلظت مشخصی از کربن برسیم باید معادله دوم را در این شرایط حل کنیم. جواب حل شده این معادله در این شرایط به صورت زیر است:

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

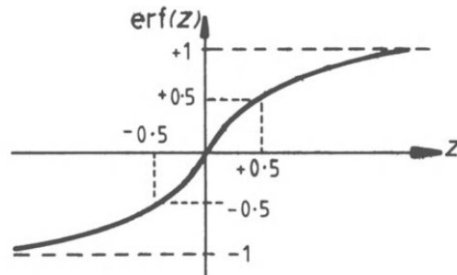
در این رابطه  $C_s$  غلظت سطح یا محیط است.  $C_x$  غلظت در فاصله یا عمق مورد نظر از سطح است.  $C_0$  غلظت اولیه ماده است.  $x$  همان فاصله بر حسب متر و  $t$  زمان بر حسب ثانیه و  $D$  ضریب نفوذ بر حسب متر مربع بر ثانیه است. نکته: باید در نهایت عبارت داخل پرانتز بدون بعد شود.

شکل زیر تغییرات غلظت در طول یک قطعه که از سطح کربن نفوذ می‌کند را با زمان نشان می‌دهد



تغییرات غلظت در طول یک میله با گذشت زمان طی فرآیند کربن‌دهی

erf نیز یک تابع ریاضی مانند سایر توابع شناخته شده است که مقادیر دقیق ورودی و خروجی این تابع در منابع موجود است. شکل آن بصورت زیر است. برای اعداد کمتر از ۰,۵ تقریباً erf(z)=z و وقتی z به سمت بی نهایت برود مقدار erf آن ۱ می شود.



معادله بالا در شرایط دکربورایزنگ یا کربن زدایی حالتی است که  $C_s=0$  در نظر گرفته می شود تا کربن از فولاد به بیرون نفوذ کند و حذف شود:

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

### همگن سازی Homogenization

گاهی در آلیاژها نیاز است تا رسوبات در زمینه حل شوند و یک محلول جامد بدون شیب غلظتی داشته باشیم در این حالت غلظت در یک رسوب یا ذره زیاد است و وقتی از یک ذره یا رسوب به سمت یک ذره دیگر حرکت می کنیم غلظت ابتدا کم و سپس زیاد می شود یعنی غلظت اتم مورد نظر در رسوبات زیاد و در زمینه کم است. با قرار دادن آلیاژ در دمای بالا و فراهم کردن شرایط نفوذ اتم های مورد نظر که در رسوب بیشتر هستند در زمینه حل شده و در نهایت با حل شدن تمام رسوب در زمینه شیب یا گرادیان غلظت از بین می رود. این حالت نیز از حل قانون دوم طبیعت می کند و جواب معادله غلظت با تغییرات فاصله و زمان بصورت زیر می شود:

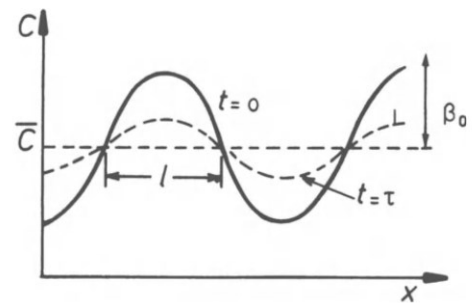
$$C = \bar{C} + \beta_0 \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

C غلظت در نقطه با فاصله x از رسوب و در زمان t است.  $\beta_0$  غلظت اولیه است. l فاصله رسوبات است.  $\bar{C}$  میانگین غلظت بین رسوب و زمینه یا غلظت نهایی است که سیستم در زمان بی نهایت به آن میل می کند.

در رابطه بالا  $\tau$  زمان آسایش یا Relaxation Time نام دارد و از رابطه زیر بدست می آید:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D_B}$$

شکل زیر بیان کننده پارامترهای بالاست و اثر زمان را نیز بر تغییرات غلظت در هر نقطه حین همگن سازی نشان می دهد. پس از گذشت زمان  $t = \tau$  مقدار غلظت ماکزیمم به  $1/e$  اولیه  $\beta_0$  کاهش می یابد. پروفایل غلظت پس از گذشت این مقدار زمان در شکل زیر بصورت منحنی سینوسی خط چین آمده است. پس از گذشت زمان  $t = 2\tau$  مقدار غلظت ماکزیمم به  $1/e^2$  اولیه  $\beta_0$  کاهش می یابد.



### نفوذ جانشینی

همان طور که گفته شد نفوذ جانشینی یا حرکت اتم های نفوذ کننده در مسیر و محل اتم های اصلی شبکه نیازمند وجود جای خالی ها است. یعنی حرکت یک جای خالی از سمتی به سمت دیگر منجر به حرکت اتم در خلاف جهت حرکت جای خالی است. در این نوع نفوذ اتم های نفوذ کننده و شبکه هم می توانند از یک عنصر باشند و یا اینکه متفاوت باشند. مثلا حرکت اتم های مس و نیکل در داخل ساختار یکدیگر بدلیل یکسان بودن شعاع اتمی از نوع نفوذ جانشینی است. و نفوذ مثلا اتم های رادیواکتیو شده طلا در داخل طلا نیز از نوع جانشینی است.

### نفوذ در خود

در این حالت اتم های نفوذ کننده هم جنس اتم های اصلی شبکه هستند و برای اینکه بتوان آنها را که نفوذ می کنند را ردیابی کرد از نوع رادیواکتیو شده استفاده می شود که به  $A^*$  نمایش می دهند. برای نفوذ جانشینی نیز رابطه اولیه ضریب نفوذ مانند حالت بین نشینی و به شکل زیر است.

$$D_A^* = D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma$$



در رابطه بالا  $\Gamma$  فرکانس ارتعاشات است که:

$$D_A = \frac{1}{6} \alpha^2 z v \exp \frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R} \exp \left( -\frac{\Delta H_m + \Delta H_v}{RT} \right) \quad D_A = D_0 \exp \frac{-Q_{SD}}{RT}$$

رابطه ضریب نفوذ با دما برای حالت جانشینی مانند حالت بین نشینی است با این تفاوت که در حالت جانشینی مقادیر  $\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v$  بخاطر انرژی تشکیل جای خالی در رابطه بالا اضافه شده‌اند.

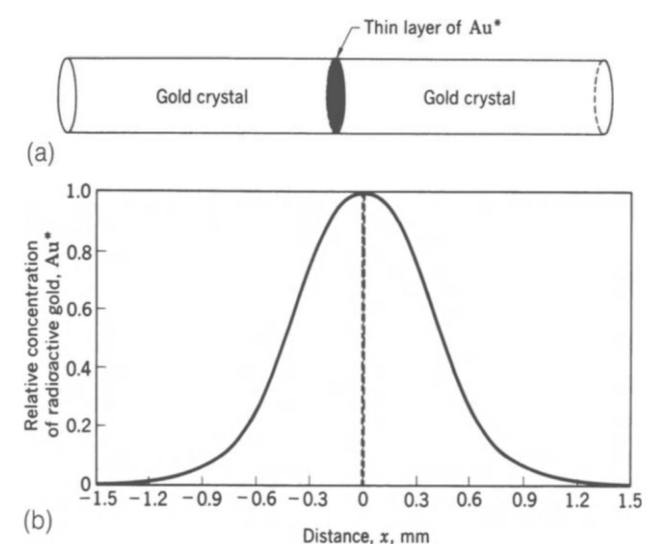
$$X_v^e = \exp \frac{-\Delta G_v}{RT}$$

### حل لایه نازک

جواب حل معادله دوم نفوذ در شرایطی که اگر یک میله بلند از یک فلز را از وسط به مقدار جرم معین  $M$  از اتم‌های رادیواکتیو همان فلز اغشته کنیم و سپس با قرار دادن در دمای بالا به مدت معین (معمولا ۲۴ ساعت) نفوذ انجام شود

بصورت زیر است:

$$C = \frac{M}{2\sqrt{(\pi Dt)}} \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right)$$

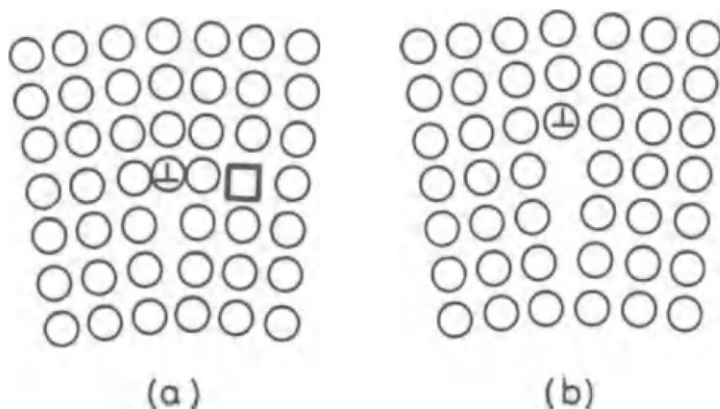


پروفایل غلظت-فاصله در نفوذ جانشینی

با داشتن پروفایل غلظت بدست آمده از اتم‌های رادیواکتیو نفوذ کرده بر حسب فاصله از طرفین رابطه بالا  $\ln$  می‌گیریم و مقدار ضریب نفوذ بدست می‌آید.

تولید جای خالی توسط نابجایی

جهت انجام فرآیند های نفوذی بخصوص هنگامیکه اتم های نفوذ کننده بزرگ و یا در حالت جانشینی باشند نیاز به تولید و حرکت جای خالی است. هنگامیکه یک نابجایی به سمت بالا حرکت می کند به این حرکت صعود مثبت (positive climb) گفته می شود. مانند حالت a به حالت b شکل زیر که یک جای خالی را نیز جذب یا مصرف می کند. اگر از حالت b به a برویم گفته می شود نابجایی صعود منفی (negative climb) دارد که در آن یک جای خالی اتمی تولید می شود. بنابراین در صعود مثبت نابجایی، جای خالی مصرف می شود. در صعود منفی نابجایی، جای خالی تولید می شود. همچنین می توان نتیجه گرفت که فلاکس حرکت اتم ها از سمت مکان نابجایی های صعود مثبت به سمت نابجایی های صعود منفی است و حرکت جای خالی بر عکس است.



تولید و مصرف جای خالی توسط نابجایی لبه ای

### زوج نفوذی پدیده کرکندال و معادلات دارکن

وقتی دو فلز به هم متصل شوند و شرایط نفوذ بصورت جانشینی باشد دو فلز در هم نفوذ می کنند و زوج نفوذی تشکیل می شود. فرض کنید فلز A با نقطه ذوب کمتر و فلز B نقطه ذوب بالاتر به هم متصل شده اند. در این حالت با توجه به معادلات بدست آمده نکات زیر قابل توجه هستند

۱- اتم های فلز A با نقطه ذوب کمتر دارای ضریب نفوذ بزرگتری نسبت به فلز B با نقطه ذوب بالاتر هستند.

۲- اتم های فلز A با نقطه ذوب کمتر، بیشتر در فلز B با نقطه ذوب بالاتر نفوذ می کنند.

۳- بنابر این پس از نفوذ نقطه اتصال اولیه به دلیل مهاجرت بیشتر اتم های A به سمت فلز A جابجا می شود.

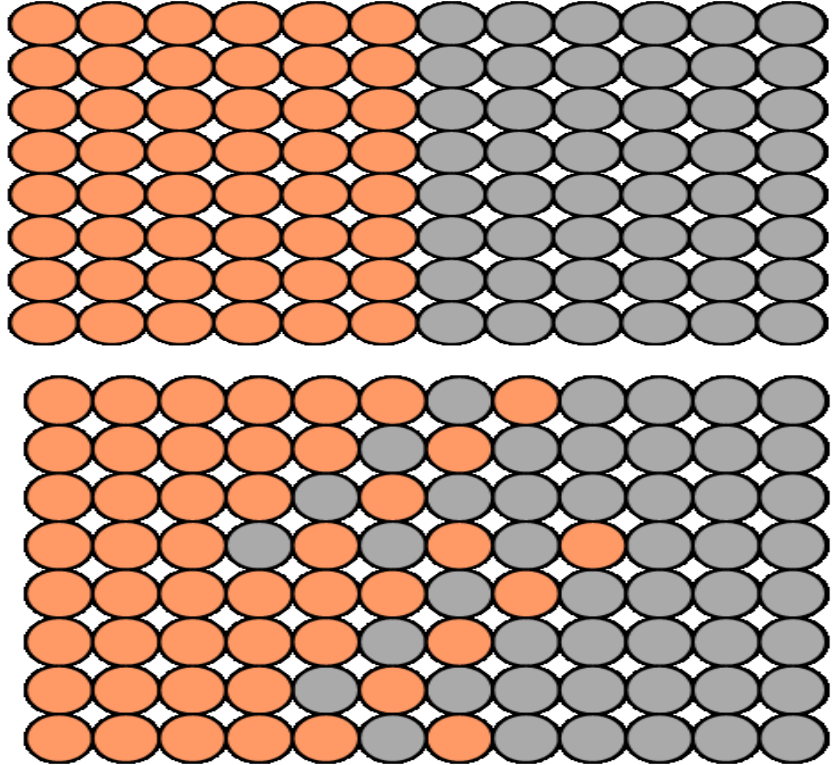
۴- بدلیل ترک محل اتم های فلز A در طرف A جای خالی بیشتری به جا می ماند.

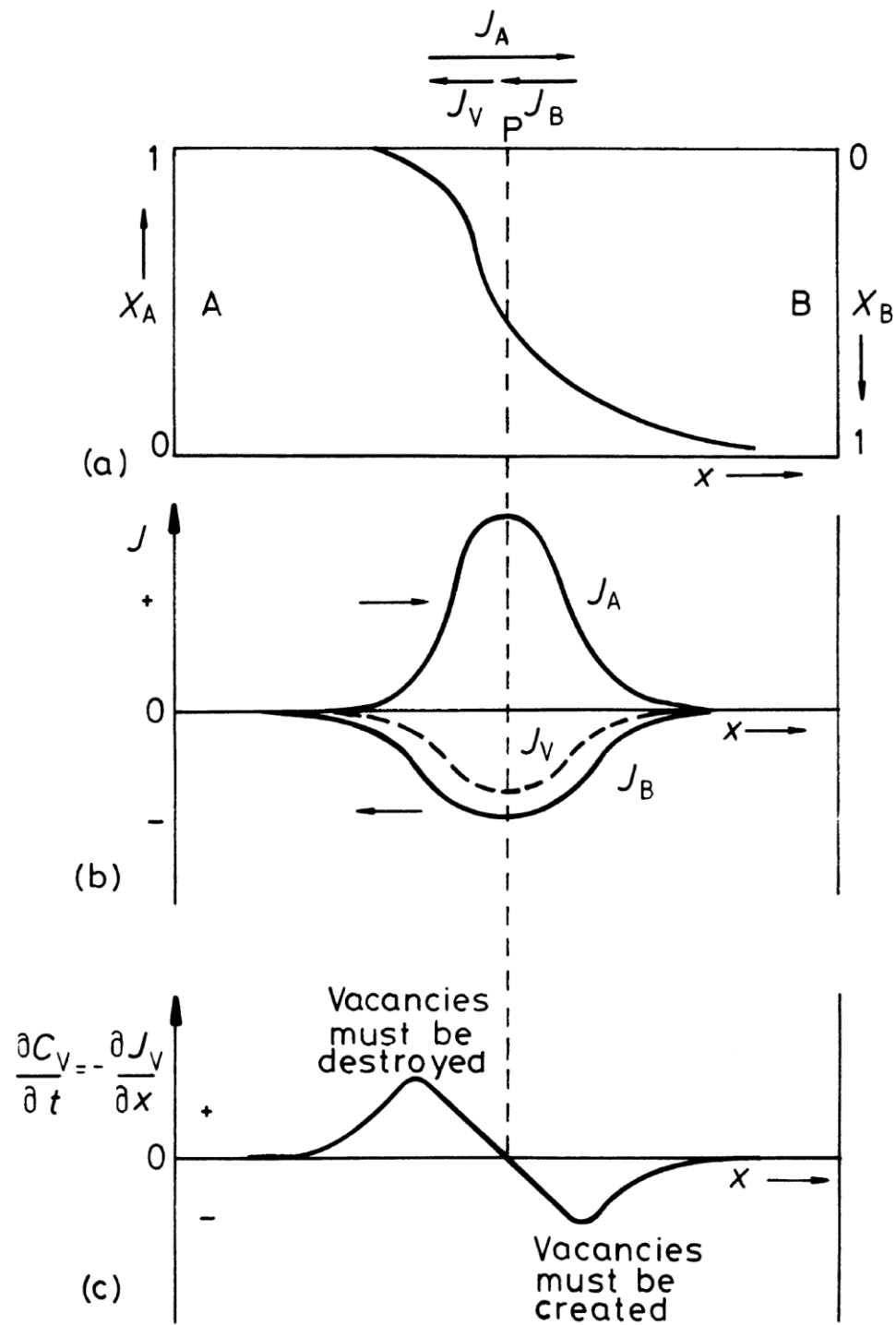
۵- جاهای خالی در طرف B تولید می شوند و به سمت A می روند تا اتم های A به سمت B حرکت کنند.

۶- جاهای خالی اتمی طرف A به هم می پیوندند و تشکیل تخلخل در طرف A می دهند.

۷- از آنجا که جاهای خالی بوسیله نابجایی ها تولید می شوند پس در طرف B صعود منفی و در طرف A صعود مثبت نابجایی ها را داریم.

۸- برآیند حرکت اتمی از سمت A به B است و برآیند حرکت جای خالی ها از سمت B به A است.





شکل بالا a تغییرات غلظت عنصر A در طول زوج نفوذی را نشان می‌دهد. منحنی b فلاکس هر یک از اتم‌های A و B و فلاکس جای خالی را نشان می‌دهد. منحنی c نرخ تغییرات غلظت جای خالی است.

مجموعه پارامترها و معادلات بصورت زیر هستند:

$$C_0 = C_A + C_B$$

مجموع غلظت اتمها در واحد حجم که یک عدد ثابت است

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$$

تغییرات غلظت عنصر A و B در هر نقطه

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad J_B = D_B \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{شار اتم های A و B:}$$

فرض کردیم که شار اتم‌های A بیشتر است پس مجموع شار اتم‌های B و جاهای خالی V برابر شار A است:

$$J_v = -J_A - J_B \quad J_v = (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_v = C_0 v \quad \text{شار حرکت جاهای خالی بیان کننده سرعت حرکت محل اتصال v نیز هست یعنی}$$

با جایگذاری معادلات بالا رابطه اول دارکن بدست می‌آید که بیان کننده سرعت حرکت محل اتصال در زمان نفوذ است. سرعت حرکت محل اتصال پس از پایان انجام نفوذ در دما بالا با داشتن زمان نفوذ و مقدار فاصله جابجا شده محل اتصال اولیه به سمت فلز با نقطه ذوب کمتر از رابطه  $v=x/2t$  بدست می‌آید.

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

$$X_A = C_A/C_0 \quad X_B = C_B/C_0 \quad \text{همچنین با دانستن این نکته که}$$

ضریب نفوذ درهم بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{D} = X_B D_A + X_A D_B$$

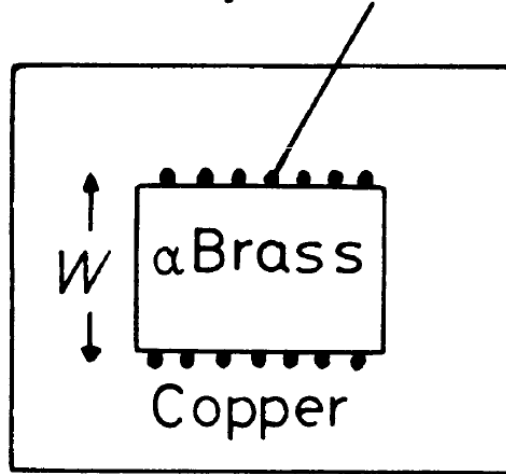
پس با داشتن پروفایل (منحنی) تغییرات غلظت یک عنصر بر حسب فاصله در یک نقطه مورد نظر روی منحنی شیب خط بر منحنی در نقطه مذکور را داریم. سرعت حرکت نقطه اتصال قبل و بعد از نفوذ نیز با داشتن زمان کل و مقدار جابجایی بدست می‌آید. با داشتن ضریب نفوذ درهم مقدار ضریب نفوذ A و B بدست می‌آید.

۱- در یک محلول با توجه به رابطه بالا ضریب نفوذ درهم تقریباً برابر با ضریب نفوذ عنصر کم است.

۲- مقدار ضریب نفوذ درهم در محلول مذاب تقریباً ثابت است بنابراین اگر با اضافه شدن یکی از اجزا نقطه ذوب ترکیب کمتر شود ضریب نفوذ درهم نیز بیشتر می‌شود (زیرا اکنون دمای مذاب بیشتر از نقطه ذوب آن شده است).

شکل زیر نمونه دیگری از آزمایش نشان دادن زوج نفوذی پدیده کرکندال است.

## Molybdenum wires



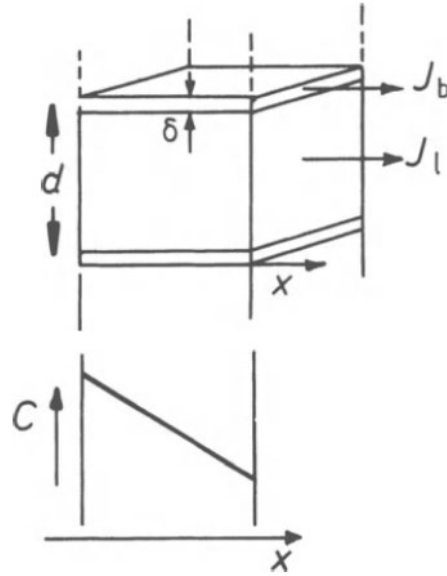
زوج نفوذی مس و آلیاژ مس-روی

پس از قرار دادن زوج نفوذی در دمای بالا مقدار عرض  $W$  کم می‌شود که نشان دهنده نفوذ اتم‌های روی از آلیاژ به زمینه مس است. شکل زیر نیز نفوذ مس در نیکل و تشکیل تخلخل در طرف مس را نشان می‌دهد.



مسیر مرز یا شبکه

همانطور که گفته شد انرژی نفوذ برای شبکه بیشتر از مرز است یعنی ضریب نفوذ شبکه کمتر از مرز است. اما باید توجه نمود که مقدار یا احتمال وجود مسیر ممکن عبور در شبکه بسیار بیشتر است. به شکل زیر توجه کنید



در شکل بالا دو دانه داریم که بین آنها مسیر مرز دانه‌ای به ضخامت یا عرض  $\delta$  وجود دارد. ضخامت یا عرض خود دانه‌ها نیز  $d$  است. وقتی اتم‌ها در جهت  $x$  بخواهند حرکت یا نفوذ کنند کل شار که مجموعاً از دو مسیر می‌گذرد بصورت مجموع زیر است:

$$J = (J_b \delta + J_l d) / d = - \left( \frac{D_b \delta + D_l d}{d} \right) \frac{dC}{dx}$$

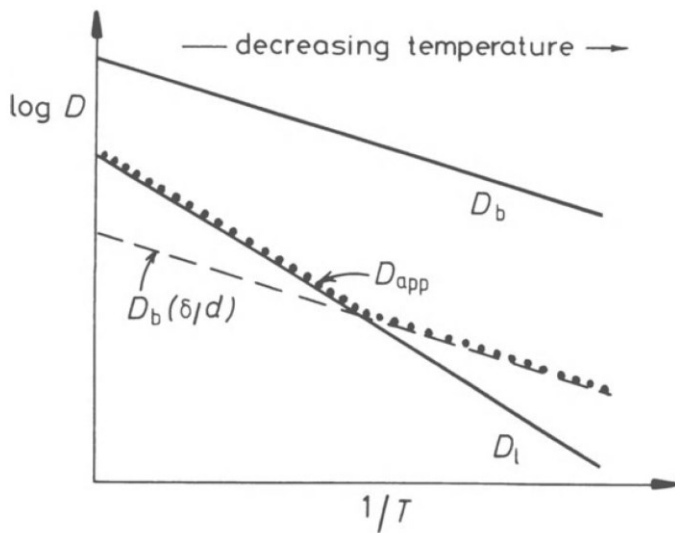
یعنی مرز و شبکه هر کدام به اندازه ضخامتی که دارند با توجه به ضریب نفوذشان می‌توانند اتم عبور دهند.

اندیس  $l$  برای شبکه (lattice) و اندیس  $b$  برای مرز (boundary) است. با توجه به معادله بالا ضریب نفوذ ظاهری (کل)  $\left( \frac{D_b \delta + D_l d}{d} \right)$  است که بصورت زیر نوشته می‌شود:

$$D_{app} = D_l + D_b \delta / d$$

اکنون با توجه به شرایط نفوذ در می‌یابیم که اگر یک ماده درشت دانه یا تک کریستال باشد و در دمای بالا امکان نفوذ از شبکه نیز فراهم باشد مسیر اصلی نفوذ همان شبکه است یعنی  $D_{app} = D_l$  و عبور از مرز در مقابل مقدار عبور شبکه ناچیز است.

اما اگر ماده پلی کریستال باشد و مقدار مرزدانه‌ها زیاد باشد و دما هم خیلی بالا نباشد با توجه به اینکه ضریب نفوذ شبکه خیلی کوچک تر از مرز می‌شود پس بیشتر اتم‌ها از مرزها عبور می‌کنند و ضریب نفوذ کل تقریباً متاثر از مرز است یا  $D_{app} = D_b \delta / d$ . شکل زیر تغییرات ضریب نفوذ یک ماده پلی کریستال با دما را نشان می‌دهد.



همانطور که مشاهده می‌شود در دمای بالا (سمت چپ نمودار) ضریب نفوذ منطبق بر نفوذ شبکه است و در دمای پایین (سمت راست نمودار) شیب تغییرات ضریب نفوذ منطبق بر نفوذ مرز دانه‌ای است.



## فصل مشترک

کلاس سه نوع فصل مشترک مهم در متالورژی داریم

### ۱- فصل مشترک فلز-هوا

که به آن انرژی سطح آزاد نیز گفته می‌شود که تقریباً مثل فلز و خلا است

### ۲- فصل مشترک دو دانه

که به آن انرژی مرز دانه نیز گفته می‌شود و انرژی بین دو دانه  $\alpha/\alpha$  که هر دو دانه یک فاز یا یک ماده هستند، می‌باشد.

### ۳- فصل مشترک بین دو فاز

که به آن انرژی مرز دانه بین دو فاز متفاوت  $\alpha$  و  $\beta$  نیز گفته می‌شود در واقع انرژی بین دو دانه  $\alpha/\beta$  است.

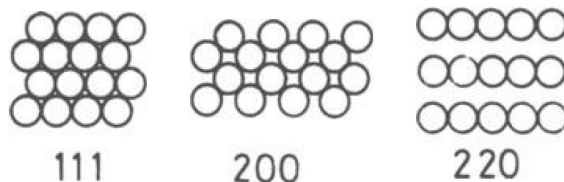
## ۱- انرژی سطحی

منشاء این انرژی عدم ادامه یافتن اتم یا ساختار مورد نظر در فضا در همان جهات اتمی ساختار اصلی است. هنگامیکه دو اتم به هم نزدیک می‌شوند و با هم پیوند برقرار می‌کنند چاه پتانسیل انرژی ایجاد می‌شود و انرژی دو اتم آزاد در فضا پس از پیوند به اندازه انرژی پیوند کم می‌شود. حال اگر این پیوند دوباره گسسته شود انرژی این سطح بالا می‌رود. پس اتمهای درون یک شبکه کریستالی چون همه پیوندهایشان را دارند انرژی سطحی ندارند.

یعنی اگر ماده دیگر در فضا ادامه نیابد فصل مشترک فلز-هوا ساخته می‌شود و اگر نوع ماده عوض شود فصل مشترک بین دو فاز  $\alpha/\beta$  و اگر ماده تغییر نکند و جهت اتمها تغییر کند فصل مشترک دو دانه  $\alpha/\alpha$  را داریم.

به این انرژی بیشتر در مورد مایعات نیروی کشش سطحی نیز گفته می‌شود. انرژی سطحی را با علامت  $\gamma$  نمایش داده می‌شود که واحد آن انرژی بر متر مربع  $J/m^2$  یا نیرو بر متر  $N/m$  است.

بنابراین در ساختارهای فلزی نوع صفحه کریستالی که با هوا انرژی سطحی می‌سازد مهم است زیرا اگر نوع صفحه مورد نظر تغییر کند. مثلاً در یک ساختار FCC صفحات (111) و (100) و (110) به شکل زیر را در نظر بگیرید.



می‌دانیم که عدد همسایگی اتم در یک ساختار FCC از یک عنصر ۱۲ است.

اگر کاهش انرژی در اثر ایجاد پیوند بین دو اتم را به اندازه انرژی پیوند  $\epsilon$  فرض کنیم سهم هر اتم  $\epsilon/2$  است و یک اتم در داخل شبکه به اندازه  $6\epsilon$  انرژی سیستم را کاهش داده است. یعنی اگر اتمی به اندازه  $6\epsilon$  انرژی جذب کند همه پیوندهایش شکسته شده و وارد فاز بخار شده یا تصعید می‌شود. اگر گرمای نهان تصعید برای یک مول اتم را  $I_s$  فرض کنیم برای یک اتم با  $I_s/N_a$  برابر است. پس

$$6\epsilon = I_s/N_a \quad I_s = 6\epsilon N_a$$

حالا اگر اتمی تعدادی از این ۶ پیوند را از دست بدهد انرژی آن بالا می‌رود که این اتفاق برای اتم‌های سطحی می‌افتد.

اتم‌های صفحات (111) را در نظر بگیرید چون در صفحه ۶ همسایه دارد پس ۳ همسایه در زیر دارد و ۳ همسایه در بالا که ندارد. بنابراین عدد همسایگی آن ۹ است و ۳ پیوند اتمی شکسته دارد. پس انرژی سطحی اتم‌های این صفحات به اندازه این  $3 \times 1/2$  انرژی پیوند یا  $1.5\epsilon$  افزایش یافته است.  $\gamma_{sv(111)} = 1.5\epsilon = 0.25 I_s/N_a$

حالا اتم‌های صفحات (100) را در نظر بگیرید چون در صفحه ۴ همسایه دارد پس ۴ همسایه در زیر دارد و ۴ همسایه در بالا که ندارد. بنابراین عدد همسایگی آن ۸ است و ۴ پیوند اتمی شکسته دارد. پس انرژی سطحی اتم‌های این صفحات به اندازه این  $4 \times 1/2$  انرژی پیوند یا  $2\epsilon$  افزایش یافته است.  $\gamma_{sv(100)} = 2\epsilon = 0.33 I_s/N_a$

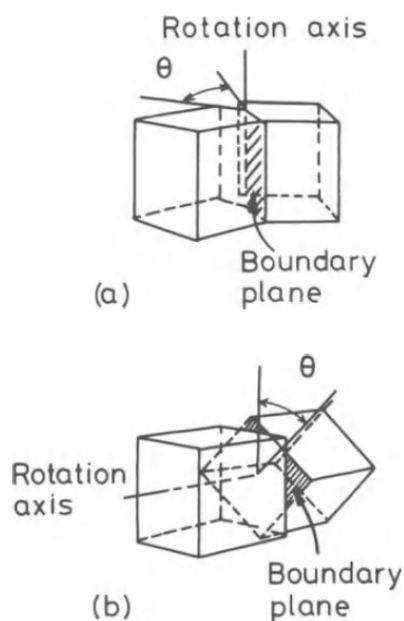
مشابه بالا اگر اتم‌های صفحات (110) را در نظر بگیرید چون در صفحه ۲ همسایه دارد پس ۵ همسایه در زیر دارد و ۵ همسایه در بالا که ندارد. بنابراین عدد همسایگی آن ۷ است و ۵ پیوند اتمی شکسته دارد. پس انرژی سطحی اتم‌های این صفحات به اندازه این  $5 \times 1/2$  انرژی پیوند یا  $2.5\epsilon$  افزایش یافته است.  $\gamma_{sv(110)} = 2.5\epsilon = 0.41 I_s/N_a$

معمولا اگر نقطه ذوب فلز بالاتر رود بخاطر افزایش انرژی پیوند مقدار انرژی سطحی آن نیز زیاد می‌شود.

Crystal	$T_m/^\circ\text{C}$	$\gamma_{sv}/\text{mJ m}^{-2}$
Sn	232	680
Al	660	1080
Ag	961	1120
Au	1063	1390
Cu	1084	1720
$\delta$ -Fe	1536	2080
Pt	1769	2280
W	3407	2650

## ۲- مرز دانه

همواره در مرز دانه یک ماده تک فاز اتم‌های دو طرف نسبت به هم انحراف دارند یعنی از یک دانه به دانه دیگر جهات و صفحات کریستالی حفظ نمی‌شود. این انحراف هم می‌تواند بصورت کج خطی (tilt) و هم بصورت پیچشی (twist) باشد. انحراف کج می‌تواند با نابجایی‌های لبه‌ای (edge dislocation) پر شود و انحراف پیچشی توسط نابجایی‌های پیچی (screw dislocation) پر شود.



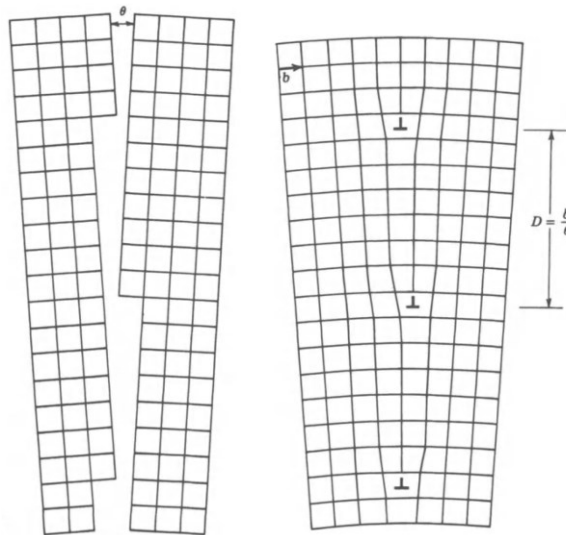
بسته به میزان انحراف دو نوع مرز دانه نسبت به زاویه انحراف تعریف می‌شود:

مرزدانه با زاویه کم: در این مرز جهات دو دانه با هم زاویه کمتر از ۱۰ درجه می‌سازند.

مرزدانه با زاویه زیاد: در این مرز جهات دو دانه با هم زاویه بیشتر از ۱۰ درجه می‌سازند.

شکل زیر نحوه قرار گرفتن نابجایی‌های لبه‌ای در یک مرز با زاویه کم را نشان می‌دهد. هرچه زاویه مرز بیشتر شود تعداد نابجایی‌ها بیشتر و انرژی مرز دانه نیز بیشتر است. پس انرژی مرزدانه با زاویه کم نسبت به انرژی مرزدانه با زاویه زیاد، کمتر است:

$$\gamma \propto \theta$$

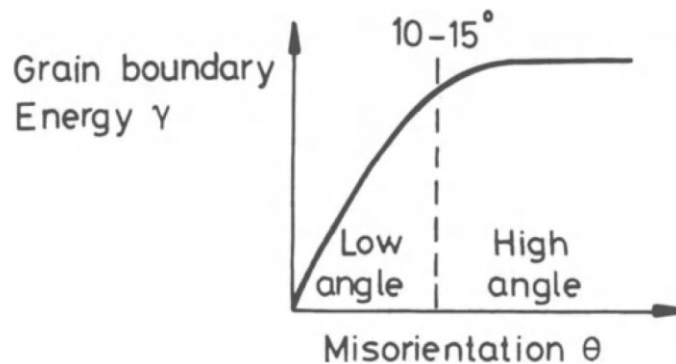


مرز با زاویه کم و ناجایی های لبه ای آن

باتوجه به شکل بالا رابطه هندسی زیر بین فاصله ناجاییها و بردار برگر و زاویه انحراف برقرار است:

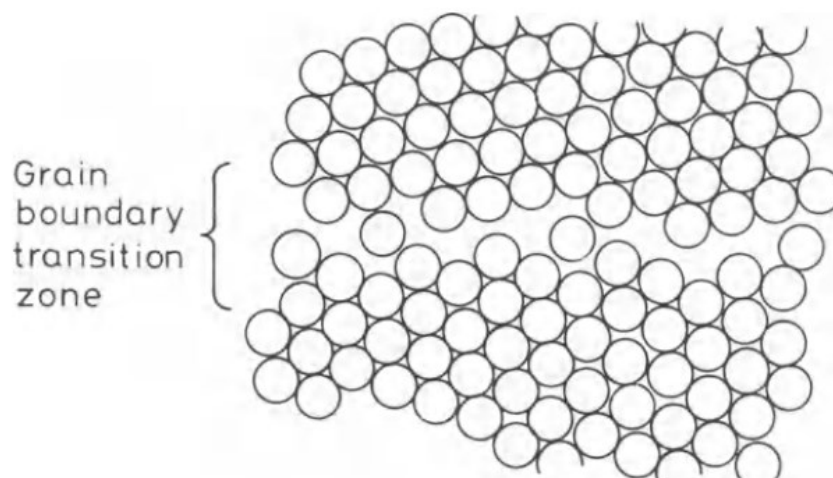
$$D = b/\theta$$

البته رابطه بالا خطی نیست و از یک مقداری به بعد در محدوده مرز با زاویه زیاد انرژی مرز تقریباً ثابت می شود. زیرا در زاویه زیاد تعداد ناجایی آنقدر زیاد است که تشخیص جهت و بردار برگر هر یک دشوار می شود.



تغییرات انرژی مرز دانه با زاویه

در واقع نمی توان گفت که با تعداد معینی نابجایی روبرو هستیم. در این حالت مرزدانه نامنظم شده و یک محدوده پیدا می کند. انرژی مرزهای با زاویه زیاد حدود 1/3 انرژی سطحی است.



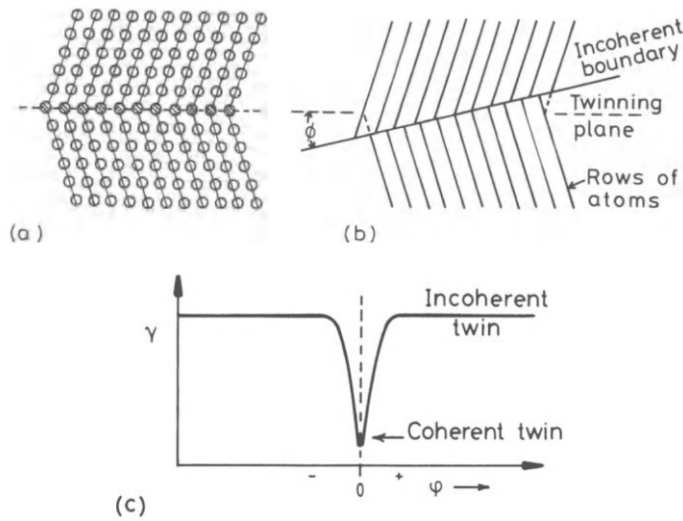
ناحیه نامنظم مرز در انحراف زیاد

جدول زیر مقدار انرژی مرز در دماهای داده شده برای برخی فلزات را نشان می دهد

Crystal	$\gamma_b/mJ m^{-2}$	T/°C	$\gamma_b/\gamma_{sv}$
Sn	164	223	0.24
Al	324	450	0.30
Ag	375	950	0.33
Au	378	1000	0.27
Cu	625	925	0.36
$\gamma$ -Fe	756	1350	0.40
$\delta$ -Fe	468	1450	0.23
Pt	660	1300	0.29
W	1080	2000	0.41

مرز دانه ویژه با زاویه زیاد

هنگامیکه جهت اتمها در دو طرف یک ناحیه اتمی بصورت آینه ای شکسته و مجددا مرتب می شود این ناحیه را مرز دوقلوبی پیوسته می نامند که دارای انرژی کمی است. گاهی ممکن است همین مرز دوقلوبی نیز خود دارای انحراف باشد که گفته می شود مرز ویژه دوقلوبی غیر پیوسته ایجاد شده و انرژی آن از حالت دوقلوبی پیوسته بیشتر است. با افزایش زاویه انرژی مرز دوقلوبی نیز زیاد و به یک ماکزیمم می رسد و کمترین مقدار آن در حالت پیوسته است.

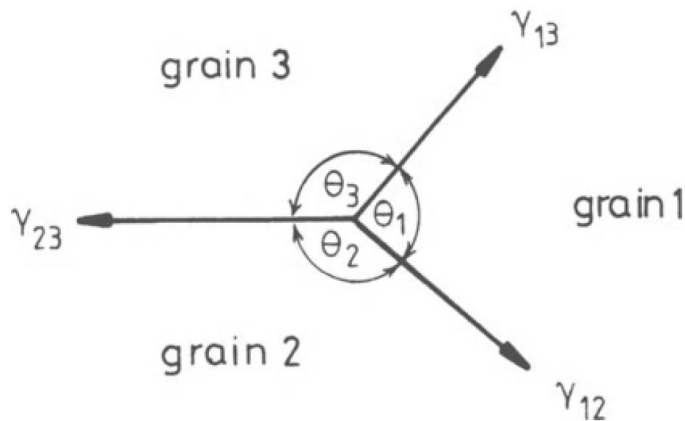


مرز دوقلویی پیوسته a و مرز دوقلویی غیر پیوسته b و تغییرات انرژی مرز با زاویه

### نیروهای مرزدانه

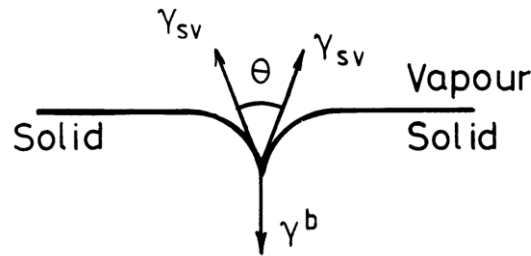
همانطور که گفته شد انرژی مرز (انرژی بر مترمربع) در واقع نیرو بر واحد متر است. پس در محل تقاطع دانه ها این نیروها بصورت هستند. شکل زیر سه دانه را نشان می دهد که بین هر دو دانه یک انرژی مرز دانه یا نیروی کشش مرزدانه ای داریم. همواره باید برآیند این سه نیرو در حالت تعادل نقطه مرکزی صفر شود. با نوشتن روابط ریاضی به رابطه تعادل نیروها می رسیم:

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{13}}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_3}$$

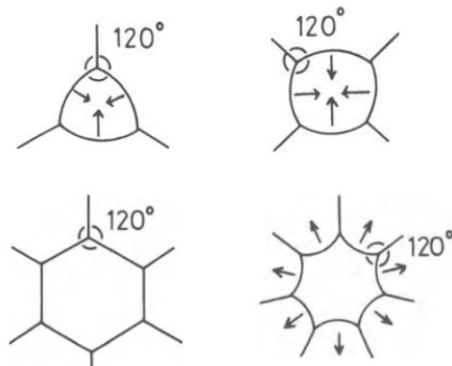


می توان انرژی مرز دانه یک ماده را با داشتن تصویر سطح مقطع آن و داشتن انرژی کشش سطحی طبق شکل زیر توسط رابطه برآیند نیروها بدست آورد.

$$2\gamma_{sv} \cos \frac{\theta}{2} = \gamma_b$$



در یک ماده تک فاز که جنس دانه‌ها با هم یکی است نیروهای کشش در مرز دانه با هم برابرند. پس زاویه تعادلی آنها ۱۲۰ درجه است. اگر اینطور باشد شکل تعادلی نهایی دانه‌ها در صفحه که معمولاً پس از حرارت دیدن (آنیل) ایجاد می‌شود دانه‌های ۶ ضلعی است. هنگامیکه یک دانه مثلاً ۳ ضلعی است باید هر زاویه داخلی مثلث برای تعادل نقاط گوشه ۱۲۰ باشد. از طرفی در یک مثلث این امکان وجود ندارد زیرا مجموع زوایای مثلث ۱۸۰ درجه است و نه ۳۶۰ درجه. لذا مرز دانه‌ها به بیرون مثلث خم می‌شود تا هر دو شرط برقرار شود. حالا بخاطر کاهش انرژی ترمودینامیکی مرز، باید مقدار مرز حداقل باشد و طول یا سطح آن کم باشد تا انرژی آن کم شود ( $\gamma$  انرژی بر واحد سطح است) لذا توسط فرآیند های نفوذی اتم‌ها از داخل به خارج مثلث می‌روند تا ضلع آن راست شود. ولی این خم همچنان وجود دارد (تعادل نیروها). در نهایت این دانه مثلثی کوچک و کوچک تر شده و از بین می‌رود. طبق همین توضیحات وقتی یک دانه بیش از ۶ ضلع دارد دانه باید بزرگ شود. نتیجه مهم این است که دانه‌های کمتر از ۶ ضلع ناپایدارند و از بین می‌روند و دانه‌های بیشتر از ۶ ضلع ناپایدارند و رشد می‌کنند و دانه‌های ۶ ضلعی پایدارند.



ناپایداری و حرکت مرز در دانه‌های غیر ۶ ضلعی



### ۳- فصل مشترک

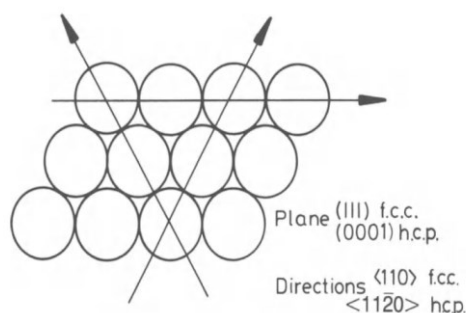
هنگامیکه دو دانه از یک فاز یا عنصر نباشند و از نظر اتمی و یا ساختار کریستالی با هم تفاوت داشته باشند به سطح بین آنها فصل مشترک گفته می‌شود. معمولاً به یک دانه رسوب و دیگری زمینه گفته می‌شود. فصل مشترک بین دو فاز متفاوت می‌تواند سه حالت کلی Fully Coherent- Semi Coherent- Incoherent داشته باشد.

#### کوهرنت

در منابع مختلف با کلمات کوهرنت، هم سیما، همدوس و منظم - Coherent نام برده می‌شود. در این حالت اتم‌ها در دو طرف مرز کاملاً در جهت ساختار کریستالی هستند و اگر از جنس آن صرف نظر شود گویی مرزی وجود ندارد. شرط تشکیل این نوع فصل مشترک موازی بودن صفحات کریستالی و جهات کریستالی دو طرف با یکدیگر (رسوب و زمینه) است. مثلاً یک دانه با ساختار FCC (مس) و یک دانه با ساختار HCP (Si) می‌توانند فصل مشترک همدوس بسازند اگر دو شرط زیر برقرار باشد:

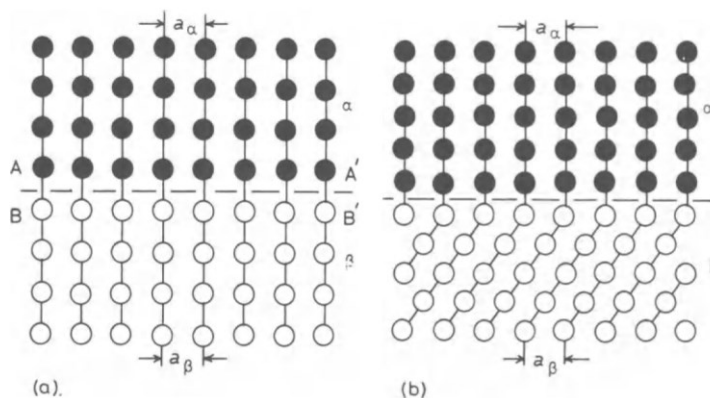
$$(111)_\alpha // (0001)_\kappa$$

$$[\bar{1}10]_\alpha // [11\bar{2}0]_\kappa$$



جهت و صفحات موازی ساختار FCC و HCP و تشکیل فصل مشترک کوهرنت

همانطور که گفته شد لازم حتی نیست که دو ساختار کریستالی یکسان باشند. شکل زیر حالت یکسان و غیر یکسان بودن ساختار کریستالی و تشکیل فصل مشترک کاملاً همدوس را نشان می‌دهد. در این نوع فصل مشترک هیچ اعوجاجی و تنش در مرز وجود ندارد و پارامتر شبکه دو ساختار خیلی به هم نزدیک است.

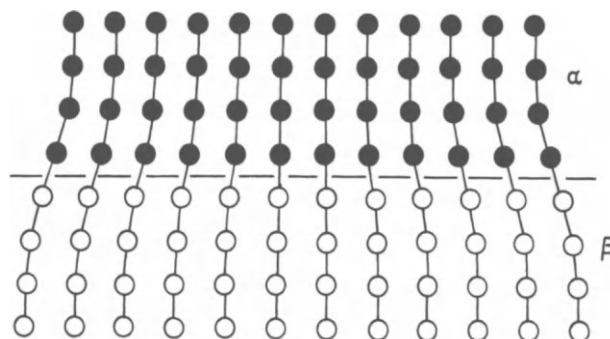


فصل مشترک کاملاً همدوس رسوب و زمینه

حال این سوال مطرح می‌شود که: پس تفاوت حین حرکت از رسوب به سمت مرز در چیست؟ اگر چیزی تغییر نمی‌کند پس آیا مقدار انرژی مرز صفر است؟ پاسخ این است که با حرکت از سمت یک دانه به دیگری جنس اتم تغییر کرده است. یعنی ترکیب شیمیایی تغییر کرده است و همین تغییر باعث تفاوت و ایجاد انرژی می‌شود. انرژی فصل مشترک رسوب و زمینه در حالت فول کوهرنسی تنها از نوع شیمیایی است و حدود  $1-200 \text{ mJ/m}^2$  است:

$$\gamma(\text{coherent}) = \gamma_{\text{ch}}$$

اگر فاصله اتم‌ها در رسوب و زمینه کمی متفاوت باشد و با وجود ایجاد کمی کرنش (تنش) هنوز کوهرنسی کامل برقرار باشد این نوع فصل مشترک هم‌دوس اعوجاج یافته نام دارد.



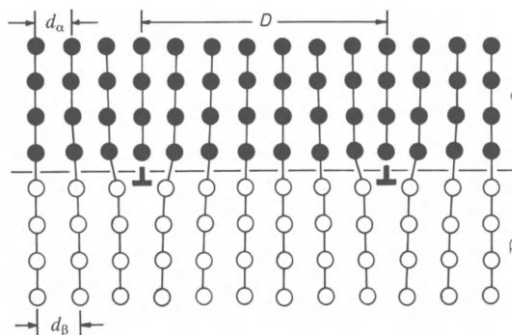
فصل مشترک هم‌دوس اعوجاج یافته

### نیمه کوهرنس

این نوع فصل مشترک با نام‌های شبه کوهرنس، نیمه هم سیما، شبه هم‌دوس و شبه منظم - Semi Coherent نیز شناخته شده است. اختلاف بین فاصله دسته صفحات رسوب و زمینه به گونه‌ای است که با قرار گرفتن نابجاییها در یک طرف اعوجاج حاصله کم و یا از بین می‌رود. نابجاییها در طرفی که فاصله صفحات آن کمتر است قرار می‌گیرند. هر چه اختلاف  $d$  رسوب و زمینه بیشتر باشد تعداد نابجایی لازم نیز بیشتر می‌شود. پارامتر ناجفتی (misfit) بیانگر این

$$\delta = \frac{d_{\beta} - d_{\alpha}}{d_{\alpha}}$$

اختلاف است:



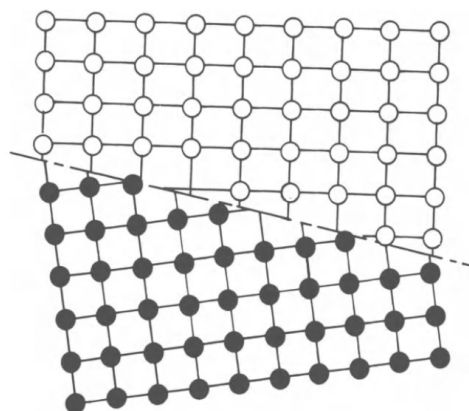
هر چه مقدار  $\delta$  بیشتر باشد تعداد نابجاییها بیشتر و فاصله نابجاییها کمتر می شود مثلا اگر  $\delta=0.25$  باشد به ازای هر ۴ صفحه ۱ نابجایی داریم.  $D=b/\delta$

انرژی این نوع فصل مشترک حدود 200-500 mJ است و نوع انرژی فصل مشترک هم از نوع شیمیایی (تغییر ماده) و هم از نوع ساختاری (وجود نابجایی) است.

$$\gamma (\text{semicoherent}) = \gamma_{ch} + \gamma_{st}$$

### غیر کوهرنت

این نوع فصل مشترک نیز با نامهای غیر کوهرنت، غیر هم سیما، غیر همدوس و نا منظم - Incoherent شناخته شده است. اختلاف بین فاصله دسته صفحات رسوب و زمینه و همچنین نوع ساختار کریستالی هر یک به گونه ای است که هیچ گونه شرایط همدوسی ایجاد نمی شود. مقدار انرژی آن حدود 500-1000 mJ است.



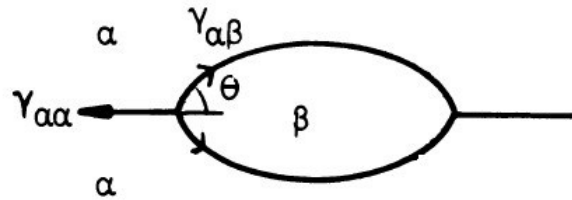
فصل مشترک غیر همدوس

### تشکیل رسوب

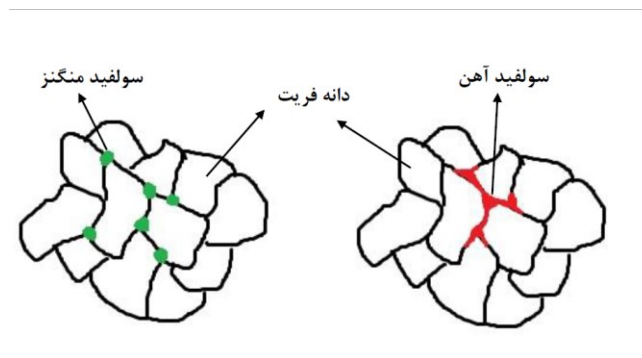
اگر یک ذره رسوب در زمینه داشته باشیم برآیند نیروهای مرزدانه ای به شکل زیر است:

$$\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha} / 2\gamma_{\alpha\beta}$$

در این رابطه  $\gamma_{\alpha\beta}$  مربوط به انرژی فصل مشترک رسوب و زمینه است.



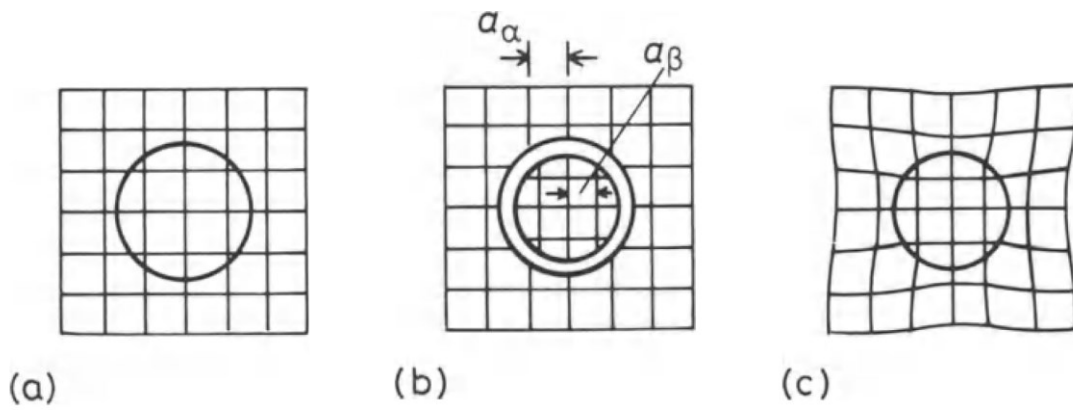
حال اگر مقدار  $\gamma_{\alpha\beta}$  در مقابل  $\gamma_{\alpha\alpha}$  خیلی کم باشد یعنی  $\theta \rightarrow 0$  بنابراین رسوب شکل ورقه ای یا پهن و گسترده و فیلمی شکل خواهد داشت. در فولادهای پرگوگرد که فاز سولفید آهن (ترد است) تشکیل می شود بدلیل کم بودن مقدار  $\gamma_{\alpha/FeS}$  در زمینه فریتی، این رسوبات به شکل ورقه ای و پیوسته در مرزها تشکیل می شوند و باعث ترد شدن فولاد و کاهش خواص مکانیکی آن می شوند. برای رفع این عیب به فولاد منگنز اضافه می کنند تا منگنز با گوگرد واکنش دهد زیرا  $\gamma_{\alpha/MnS}$  به مراتب بیشتر از  $\gamma_{\alpha/FeS}$  است و رسوبات سولفید منگنز حالت کروی می گیرند.



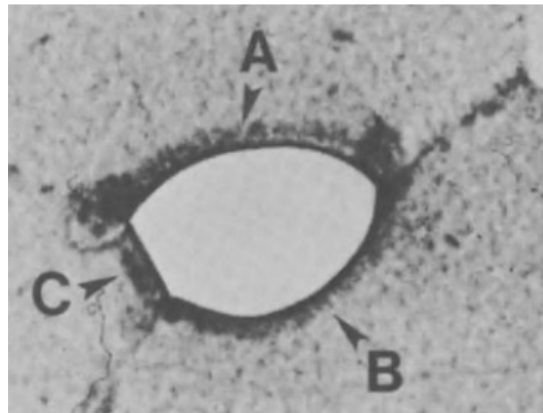
در تشکیل و رشد رسوبات همواره باید مقدار انرژی سیستم که متأثر از شکل و نوع فصل مشترک رسوب و زمینه است کمترین مقدار باشد.

$$\sum A_i \gamma_i + \Delta G_s = \text{minimum}$$

همانطور که در جوانه زنی مذاب در جامد خواندیم عامل افزایش سطح حین رشد یک ذره جامد سطح انرژی سیستم را بالا میبرد. همچنین عامل دیگری نیز وجود دارد که به آن انرژی کرنش الاستیکی گفته می شود. این انرژی ناشی از کرنش و یا تنش بین رسوب و زمینه است که در دو صورت ایجاد می شود: یکی هنگامیکه رسوب می خواهد با زمینه فصل مشترک همدوس را حفظ کند که ایجاد کرنش ناشی از ناچفتی زمینه و رسوب است. و دیگری در صورتی که حجم رسوب تشکیل شونده نسبت به حجم اشغال شده توسط اتم های پخش شده رسوب در زمینه (قبل از تشکیل) متفاوت باشد. در صورتی که مقدار انرژی کرنش الاستیکی کم باشد جهت حداقل شدن انرژی سطحی باید شکل رسوب کروی باشد.



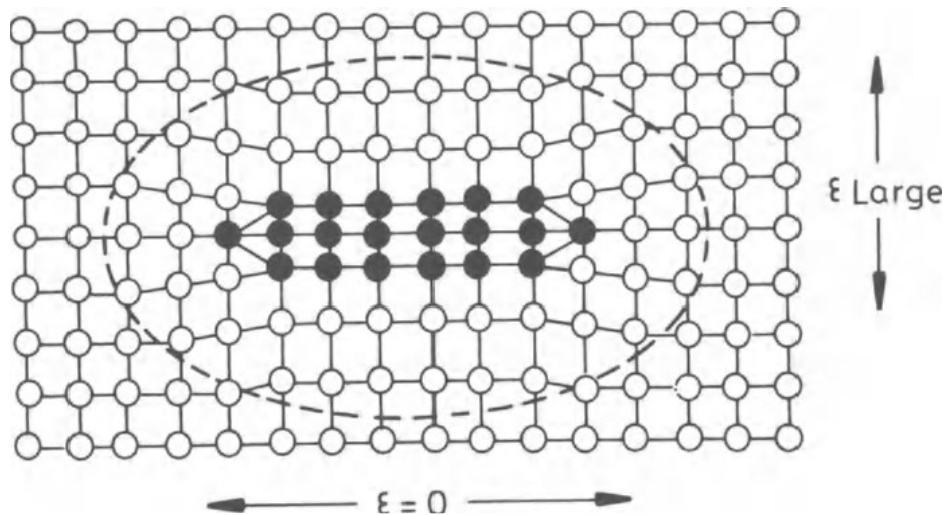
حین تشکیل رسوب فصل مشترک های صاف مربوط به همدوسی یا شبه همدوسی شبکه کریستالی رسوب و زمینه است و سطوح خمیده مربوط به غیر همدوسی رسوب و زمینه است.



با در نظر گرفتن مقدارناجفتی رسوب و زمینه بر حسب پارامتر شبکه مقدار انرژی کرنش یا اعوجاج الاستیکی در شرایط حفظ همدوسی بصورت زیر است:

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \quad \Delta G_s \approx 4\mu\delta^2 \cdot V$$

با توجه به اینکه بسیاری از ساختارهای کریستالی ناهمسانگرد هستند (خواص در جهات مختلف بلوری یکسان نیست) بنابراین در مواد ناهمسانگرد شکل رسوب به گونه ای است که حداقل اعوجاج یا انرژی کرنش الاستیکی ایجاد شود. یعنی در جهت نرم تر که رسوب راحت کرنش می کند اعوجاج بیشتر اتفاق می افتد و در عوض در جهت دیگر که اعوجاج کمتر است رسوب بیشتر رشد می کند و شکل دیسکی می گیرد.



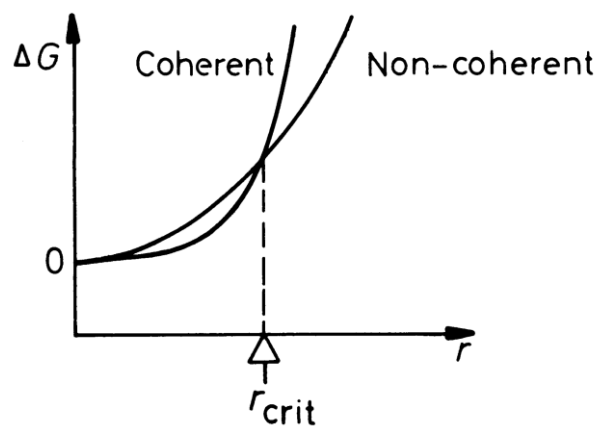
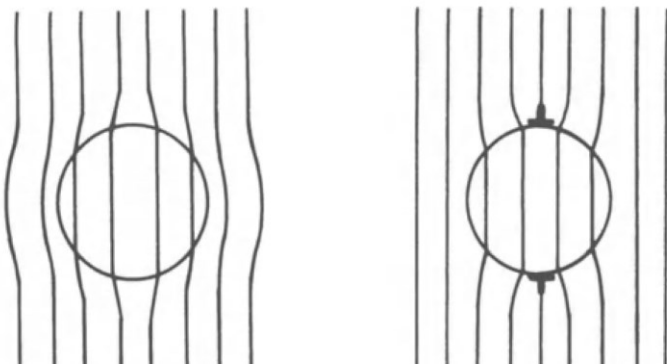
بنابراین رسوب سعی دارد در صورت امکان کوهرنتی یا شبه کوهرنتی خود با زمینه را حفظ کند. اما با رشد رسوب مقدار  $\Delta G_s$  با توجه به افزایش حجم رسوب زیاد می شود و این حالت انرژی سیستم را بالا می برد. حالا ممکن است رسوب فصل مشترک خود با زمینه را از حالت کوهرنتی به غیر کوهرنتی تبدیل کند. گرچه این تغییر با افزایش مقدار انرژی فصل مشترک همراه است ( $\gamma_{inc} > \gamma_{coh}$ ) اما از طرفی باعث حذف کامل  $\Delta G_s$  ناشی از حفظ کوهرنتی در این لحظه می شود. می توان اندازه شعاع بحرانی رسوب را حساب کرد.

$$\Delta G(\text{non-coherent}) = 0 + 4\pi r^2(\gamma_{ch} + \gamma_{st})$$

$$\Delta G(\text{coherent}) = 4\mu\delta^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{ch}$$

$$r_{crit} = \frac{3\gamma_{st}}{4\mu\delta^2} \quad r_{crit} \propto \frac{1}{\delta}$$

$$\Delta G(\text{coherent}) = \Delta G(\text{non-coherent}) \text{ giving}$$



## تشکیل رسوبات غیر همدوس

در صورتیکه رسوب و زمینه نتوانند شرایط کوهرنتی را داشته باشند رسوب بصورت کاملاً غیر همدوس تشکیل می‌شود. البته در این شرایط باید در نظر گرفت که حجم رسوب قبل (اتم‌های حل شده) و بعد از تشکیل (اتم‌های رسوب کرده) می‌تواند تغییر کرده باشد. لذا رسوب ایجاد شده در این حالت می‌تواند به شبکه تنش یا انرژی کرنش الاستیکی مانند آنچه قبلاً گفته شد اعمال کند. نکته: در حالت قبل در مورد فصل مشترک کرنش ناشی از تفاوت پارامتر شبکه‌ها بود ولی در حالت اخیر کرنش کلاً ناشی از تفاوت حجم خود رسوب قبل و بعد از تشکیل است.

در این حالت پارامتر عدم تطابق حجمی زیر مطرح است:

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V}$$

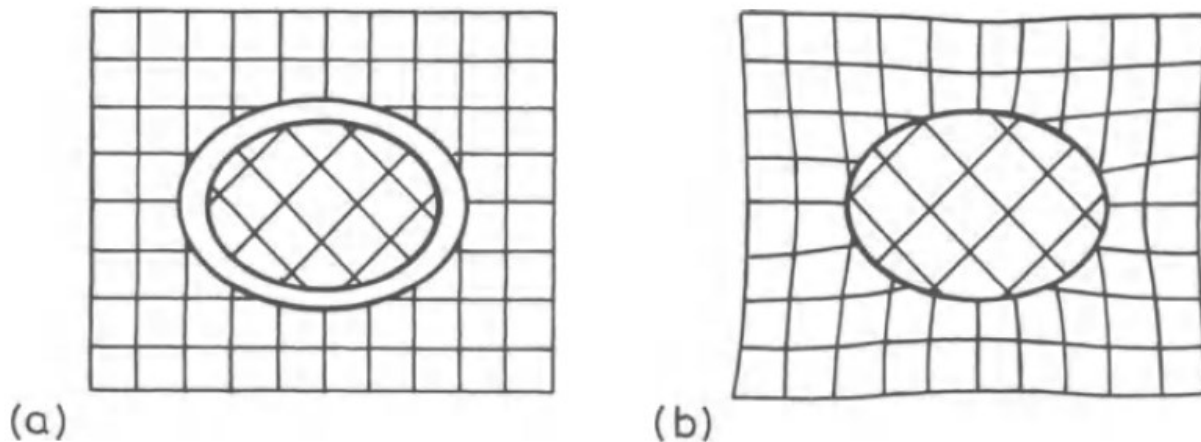


Fig. 3.49 The origin of misfit strain for an incoherent inclusion (no lattice matching).

$$\Delta G_s = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 \cdot V \cdot f(c/a) \quad \text{مقدار انرژی اعمال شده به شبکه رسوب و زمینه توسط نابارو در این حالت:}$$

$\mu$  مدول برشی زمینه است.  $f$  تابع شکل رسوب است.  $a$ : قطر رسوب و  $c$ : ارتفاع یا ضخامت است. منحنی زیر تغییرات  $f$  را نسبت به  $c/a$  نشان می‌دهد. مقدار انرژی الاستیک با توان ۲ عدم تطابق حجمی متناسب است. از نظر مقدار انرژی الاستیک ناشی از عدم تطابق حجمی بیشترین مقدار در حالتی است که شکل رسوب کروی ( $c/a=1$ ) است. و کمترین مقدار  $\Delta G_s$  در حالتی است که رسوب دیسک ( $c/a \rightarrow 0$ ) باشد. مقدار انرژی الاستیک حالت رسوب سوزنی شکل ( $c/a = \infty$ ) بین دو حالت دیسکی و کروی است.

اگر مقدار تغییر حجم رسوب زیاد باشد لذا بدلیل بالا بودن انرژی الاستیک نسبت به عامل  $A\gamma$  بنابراین رسوب دیسکی انرژی کمتری دارد. اگر مقدار تغییر حجم رسوب بسیار کم باشد شکل رسوب دیسکی بدلیل حداقل شدن  $A\gamma$  ارجح

است. اگر مقدار تغییر حجم متوسط باشد بهتر است رسوب سوزنی باشد تا هم از نظر  $A\gamma$  و هم  $\Delta G_s$  انرژی نسبتاً کمتری به سیستم اعمال شود.

