

۵-۵ رسوبگذاری در آلیاژهای سخت شونده

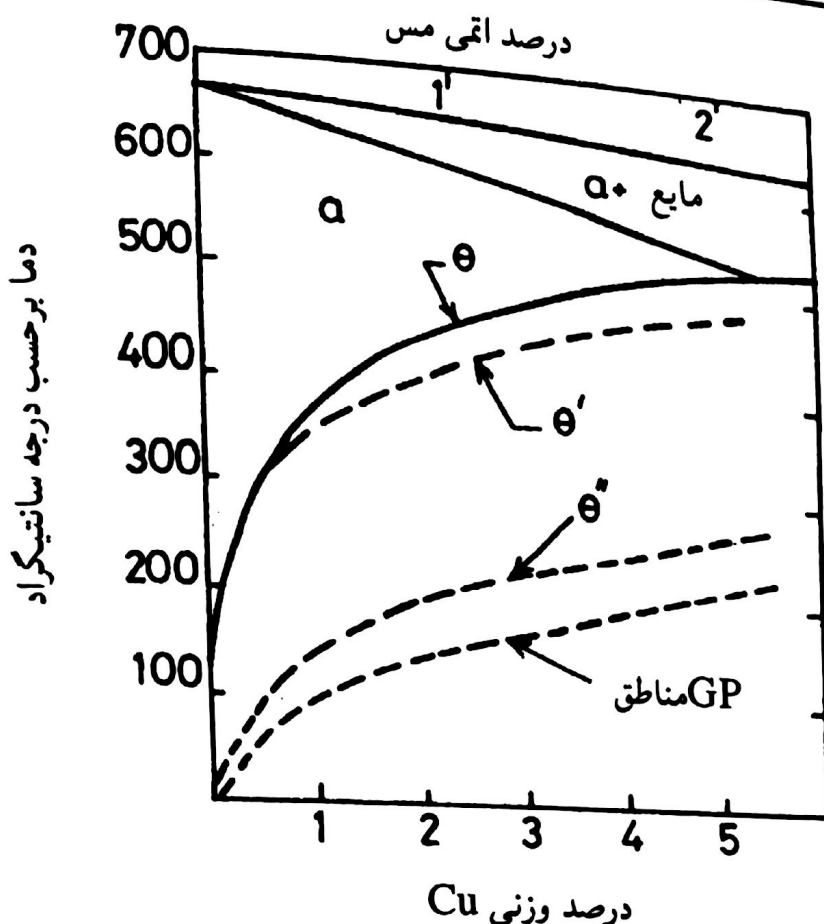
نظریه رشد و هسته گذاری که تاکنون بیان شد یک راهنمای کلی برای شناختن دگرگونی های انفرادی است. در اینجا حالت های مختلف دگرگونی هایی را بررسی خواهیم کرد که در جامدات رخ می دهد، از نظر کلی با حالت دگرگونی انفرادی متفاوت است. این بررسی را از آلیاژهایی آغاز می کنیم که امکان پیرسخت شدن دارد. مشخصه این آلیاژها، نمودار فازی آنهاست، مانند شکل ۵-۱، الف (i). پژوهش های فراوان در زمینه آلیاژهای Al - Cu و Al - Ag نشان می دهد که این آلیاژها از رده آلیاژهای قابل پیر سخت شدن است.

۵-۵-۱ رسوبگذاری در آلیاژهای Al - Cu

ناحیه های Gp

شکل ۵-۲۵ ناحیه ای از نمودار Al-Cu را نشان می دهد که سرشار از Al است. اگر یک آلیاژ (۱/۷ درصد اتمی) $\text{Al} - 4\% \text{Wt Cu}$ را تا دمایی نزدیک به 540°C گرم کنیم تمام اتم های مس درون محلول جامدی قرار می گیرد که به صورت فاز پایدار α با ساختار fcc می باشد و اگر نمونه را سریع در آب سرد کنیم و هیچ زمانی برای دگرگونی داده نشود، تمام محلول جامد به شکل فرا اشباع از Cu در دمای اتاق باقی خواهد ماند و البته در این مرحله، نیروی محرکه لازم برای رسوب فاز تعادلی $\text{CuAl}_2(\theta)$ به وجود می آید.

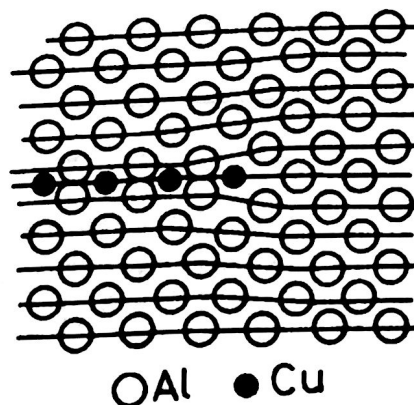
اگر این آلیاژ را مدتی در دمای اتاق یا دماهای زیر دمای 180°C نگه داریم، مشاهده خواهد شد که فاز θ رسوب نخواهد کرد، بلکه فاز همبسته ی اشباع از Cu رسوب خواهد کرد که به آن منطقه Gp گویند. (در سال ۱۹۳۸، دو شخص به نام (preston)، (Guinier) به طور جداگانه به وسیله پراش پرتوهای x این فازهای اشباع شده از Cu را تشخیص دادند). تشکیل این مناطق براساس نیروی محرکه لازم برای هسته گذاری و سد انرژی فعال سازی قابل درک است که پیش از این بحث شد.



شکل ۲۵-۵: نمودار فازی $Al - Cu$ که منطقه پایدار مانند Gp و خطوط انحلال جامد θ' و θ'' را نشان می دهد.*

نظر به اینکه مناطق Gp فازهایی کاملاً همبسته با فاز مادر است، بنابراین انرژی سطح مشترک آن با فاز مادر بسیار اندک است در حالی که فاز θ دارای ساختار بلوری چهار وجهی پیچیده^۱ است که فقط می تواند با سطوح مشترک ناهمبسته با انرژی بالا تشکیل شود. افزون بر این، نواحی یاد شده انرژی کرنش خود را با گزینش یک شکل دیسک مانند عمود بر جهت $<100>$ که جهتی الاستیک و نرم در FCC است، به میزان کمینه می رساند (شکل ۲۶-۵). بنابراین با وجود اینکه نیروی محرکه جهت تشکیل نواحی Gp ، $(\Delta G_v - \Delta G_s)$ کمتر از نیروی محرکه لازم برای تشکیل فاز تعادلی است، اما سد انرژی جلوی هسته گذاری (ΔG^*) هنوز اندک است و مناطق Gp بسیار سریع تر هسته گذاری می کند. ساختار میکروسکوپی آلیاژ $Al - Cu$ که برای تشکیل مناطق Gp پیرسخت شده، در شکل ۳۰-۵، الف نشان داده شده است.

1. Complex tetragonal
- *. Reproduced from G. Lorimer, Precipitation Processes in Solids K.C. Russell and H. I. Aaronson, The Metallurgical Society of AMIE, 1978, p.87.



شکل ۲۶-۵: سطح مقطع يك منطقه Gp که موازی با صفحه (۲۰۰) برش زده شده است (براساس کار V. Gerold, 599 (1954) Zeitschrift fur Metallkunde 45).

این مناطق نزدیک ۲ اتم ضخامت و ۱۰ nm قطر دارد. در واقع خود مناطق قابل دیدن نیست و اختلاف مشاهده شده در تصویر به دلیل جابه جایی ایجاد شده در نظم شبکه ای بر اثر ناهمخوانی در جهت عمود بر این مناطق است. اعوجاج ایجاد شده در نظم شبکه ای به تغییرات موضعی در شدت پراش پرتوهای X می انجامد که این امر اختلاف در شدت تصویر را سبب می شود. از نظر ساختار میکروسکوپی، این نواحی به صورت همگن هسته گذاری می کنند. البته به نظر می رسد که محل های خالی از اتم نقش بسیار مهمی در تشکیل هسته ها دارد. این نقش را پس از این توضیح خواهیم داد.

مناطق Gp در بسیاری از آلیاژهای مهم صنعتی، نخستین رسوباتی است که پس از پیر سختی در دماهای پایین تشکیل می شود، و آلیاژهای Al در این زمینه شایان توجه است (جدول های ۲-۵ و ۳-۵ را ببینید).

در آلیاژهای رقیق Al-Zn و Al-Ag مناطق Gp سرشار از Zn و Ag تشکیل می شود. در این حالتها مقدار کرنش به وجود آمده به دلیل ناهمخوانی، بسیار اندک است و مقدار سد انرژی در برابر هسته گذاری (ΔG^*)، با تشکیل مناطق کروی با میزان کمینه انرژی سطحی به کمینه می رسد (شکل ۳۹-۳).

جدول ۵-۲

برخی از مراحل رسوب سختی*

فلز پایه	آلیاژ	مراحل رسوب گذاری
Aluminium	Al-Ag	GPZ (spheres) $\rightarrow$ γ' (plates) $\rightarrow$ γ (Ag_2Al)
	Al-Cu	GPZ (discs) $\rightarrow$ θ'' (discs) $\rightarrow$ θ' (plates) $\rightarrow$ θ (CuAl_2)
	Al-Cu-Mg	GPZ (rods) $\rightarrow$ S' (laths) $\rightarrow$ S (CuMgAl_2) (laths)
	Al-Zn-Mg	GPZ (spheres) $\rightarrow$ η' (plates) $\rightarrow$ η (MgZn_2) (plates or rods)
Copper	Al-Mg-Si	GPZ (rods) $\rightarrow$ β' (rods) $\rightarrow$ β (Mg_2Si) (plates)
	Cu-Be	GPZ (discs) $\rightarrow$ $\gamma' \rightarrow \gamma$ (CuBe)
	Cu-Co	GPZ (spheres) $\rightarrow$ β (Co) (plates)
Iron	Fe-C	ϵ -carbide (discs) $\rightarrow$ Fe_3C (plates)
	Fe-N	α'' (discs) $\rightarrow$ Fe_4N
Nickel	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (cubes or spheres)

* J. w. Martin, precipitation hardening, pergamon press oxford, 1968.

جدول ۵-۳

خواص مکانیکی برخی از آلیاژهای تجارتي دارای قابلیت رسوب سختی

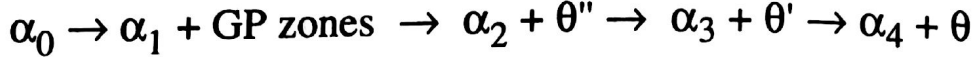
فلز پایه	آلیاژ	ترکیب شیمیایی	رسوب	YS* MPa	UTS* MPa	Elongation* %
Aluminium	2024	Cu (4.5) Mg (1.5) Mn (0.6)	S' (Al_2CuMg)	390	500	13
	6061	Mg (1.0) Si (0.6) Cu (0.25)	β' (Mg_2Si)	280	315	12
		Cr (0.2)		500	570	11
	7075	Zn (5.6) Mg (2.5) Cu (1.6)	η' (MgZn_2)	770	1160	5
Copper		Mn (0.2) Cr (0.3)	zones	750†	1100†	25†
	Cu-Be	Be (1.9) Co (0.5)	γ' (Ni_3TiAl)			
	Nimonic 105	Co (20) Cr (15) Mo (5)		1000	1900	4
Iron		Al (4.5) Ti (1.0) C (0.15)	σ (FeMo)			
	Maraging Steel	Ni (18) Co (9) Mo (5)	+ Ni_3Ti			
		Ti (0.7) Al (0.1)				

* At peak hardness tested at room temperature.

† Tested at 600 °C.

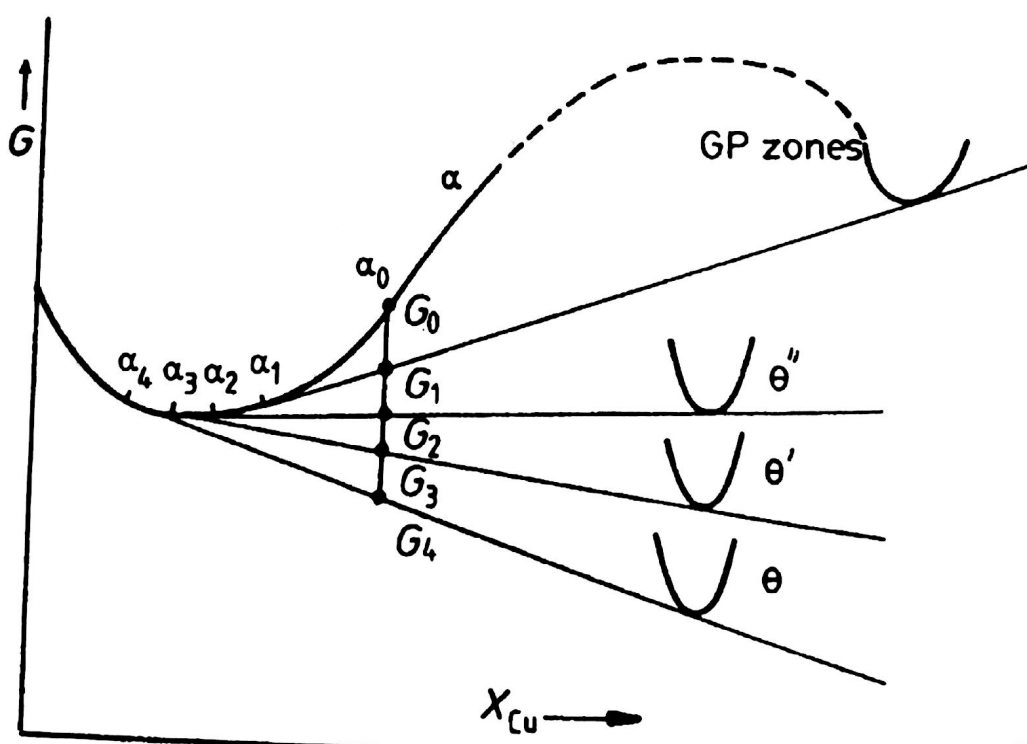
فازهای انتقالی

به دنبال تشکیل مناطق Gp معمولاً رسوباتی تشکیل می شود که به آنها فازهای انتقالی می گویند. در آلیاژهای Al-Cu فاز تعادلی θ پس از تشکیل فازهای θ' و θ'' تشکیل می شود و کل فرآیند رسوب گذاری را می توان به شکل زیر نوشت:



که α_0 همان محلول جامد فرا اشباع اولیه است، α_1 ترکیب شیمیایی فاز زمینه در تعادل با مناطق Gp بوده به همین ترتیب θ ، θ' ، θ'' در تعادل با فازهای زمینه با ترکیب شیمیایی α_4 ، α_3 و α_2 است.

شکل ۲۷-۵ نمودار تغییرات انرژی آزاد را برای فازهای یاد شده نشان می دهد. چون ساختار بلوری فاز زمینه و مناطق Gp یکی است، بنابراین اگر از اثرات انرژی کرنش چشمپوشی کنیم (بخش ۵-۵-۵)، انرژی آزاد آنها روی یک منحنی قرار می گیرد. فازهای انتقالی θ' و θ'' که نسبت به فاز تعادلی θ از پایداری کمتری برخوردار است، انرژی آزاد بالاتری دارد. غلظت فاز زمینه در تعادل با فازهای تشکیل شده، یعنی α_1 ، α_2 ، α_3 ، α_4 به وسیله خطوط مماس مشترک مشخص می شود.



شکل ۲۷-۵: نمودار انرژی آزاد مولی مربوط به سیستم Al-Cu

این ترکیبات یا غلظت ها همانند نقاط روی خطوط انحلال جامد برای مناطق G_p ، θ'' ، θ' ، θ است که در شکل ۵-۲۵ نشان داده شده است.

انرژی آزاد آلیاژی که در مراحل رسوبگذاری بالا قرار گرفته باشد، به شکل زیر کاهش می یابد، همانطور که در شکل ۵-۲۷ نیز نشان داده شده است.



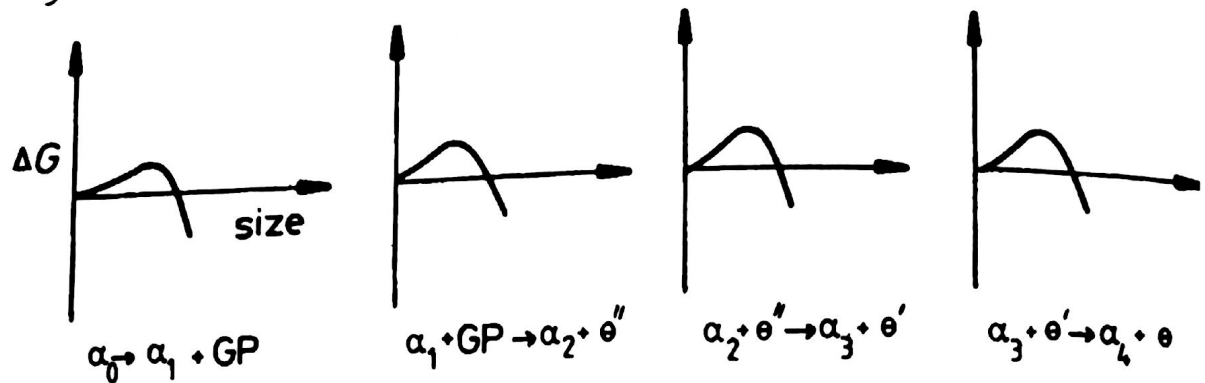
دگرگونی زمانی متوقف می شود که سیستم به میزان کمینه انرژی آزاد تعادلی خود G_4 رسیده باشد، یعنی $\theta + \alpha_4$.

دلیل تشکیل فازهای انتقالی، مانند مناطق G_p بر اثر پایین بودن سد انرژی هسته گذاری برای این فازها نسبت به فازهای تعادلی است (شکل ۵-۲۸، الف). بنابراین انرژی آزاد سیستم به وسیله دگرگونی به فازهای انتقالی بسیار سریع تر اُفت می کند تا اینکه به طور مستقیم به فاز تعادلی تبدیل شود (شکل ۵-۲۸، ب). به دلیل اینکه ساختار بلوری فازهای انتقالی بین ساختار زمینه و ساختار فاز تعادلی است، سد انرژی آزاد فعال سازی کمتری به دست می آید. بدین ترتیب فازهای انتقالی می تواند به درجه بالایی از همبستگی دست یابد و بنابراین انرژی بین سطحی کمتری در ΔG^* شرکت می کند. به سخن دیگر فاز تعادلی معمولاً ساختاری بلوری مرکب دارد که با فاز زمینه همبسته نیست، در نتیجه، به افزایش انرژی بین سطحی و ΔG^* منجر می شود.

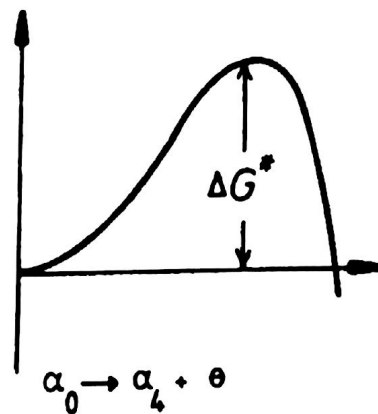
ساختار بلوری فازهای θ ، θ' و θ'' در شکل ۵-۲۹ نشان داده شده است و براساس آن می توان آنها را با ساختار FCC زمینه مقایسه کرد. ساختار θ'' چهار وجهی است که به طور اساسی ساختار FCC تغییر شکل یافته است و همانطور که نشان داده شده است، اتم های Al ، Cu روی صفحه های (۰۰۱) منظم شده است. توجه داشته باشید که ساختار اتمی صفحه های (۰۰۱) همانند فاز زمینه بوده و همچنین ساختار اتمی صفحه های (۰۱۰) و (۱۰۰) نیز بسیار همانند یکدیگر است. البته بجز مقداری اندک، اعوجاج در جهت [۰۰۱]. فاز θ'' به شکل رسوبات صفحه ای کاملاً همبسته با صفحات رابط {۰۰۱} تشکیل می شود که از نظر آرایش بلوری صفحات α روابط زیر بین آنها و زمینه برقرار است:

$$(001)_{\theta''} // (001)_{\alpha} \quad , \quad [100]_{\theta''} // [100]_{\alpha}$$

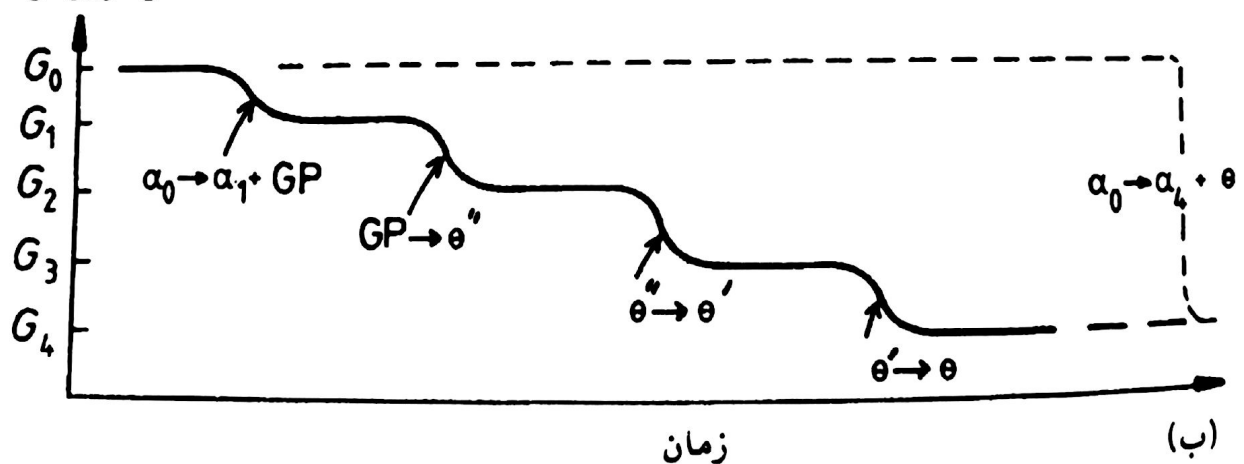
شکل ۳۰-۵ب، تصویری است که به وسیله میکروسکوپ الکترونی از نوع عبوری با بزرگنمایی بسیار زیاد گرفته شده است و یک آلیاژ پیر سخت شده و رسوب فاز θ'' را نشان می دهد. همانگونه که



(الف)



کل انرژی آزاد

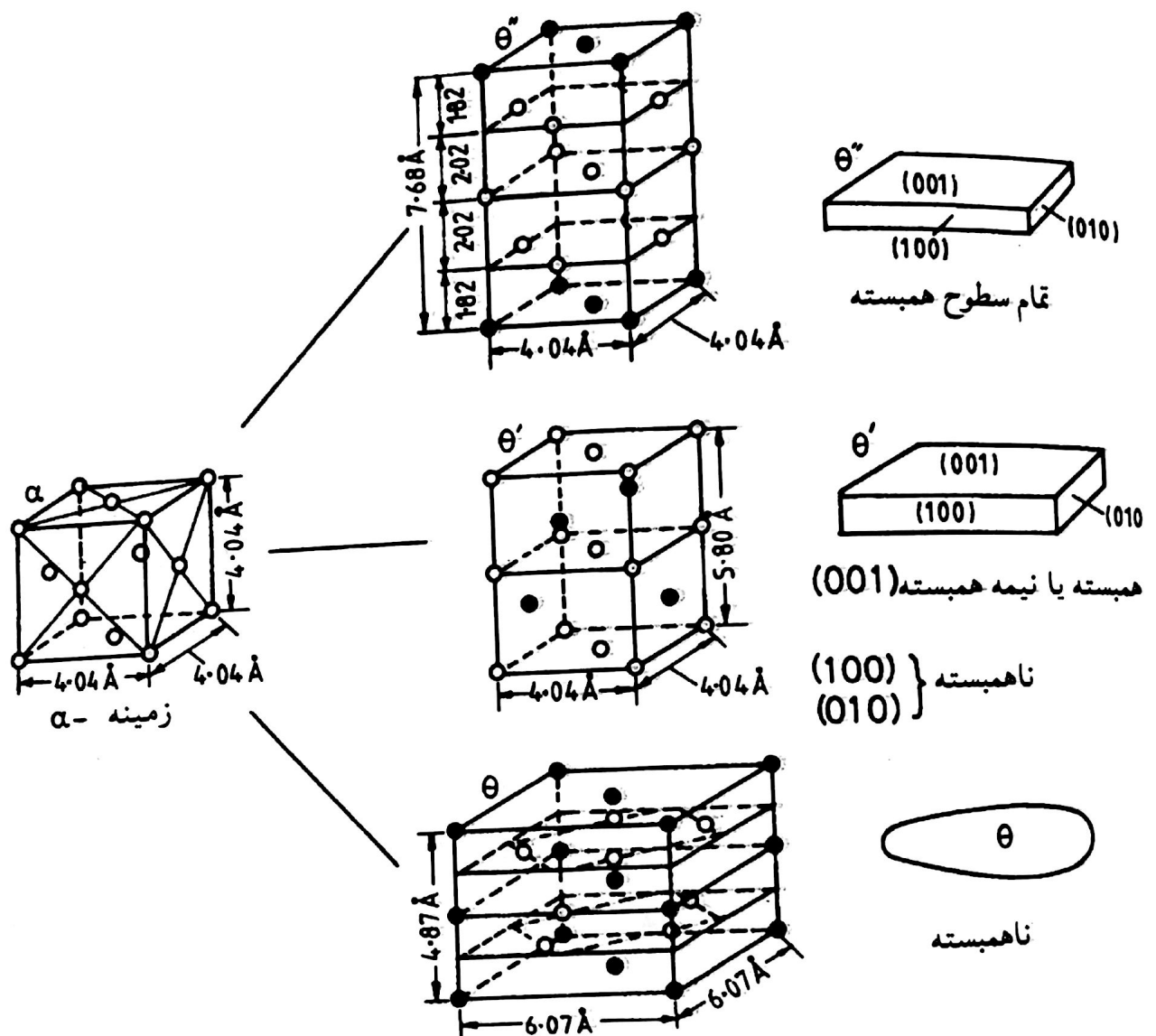


شکل ۲۸-۵: الف) سد انرژی آزاد فعال سازی در برابر تشکیل هر کدام از فازهای انتقالی در مقایسه با سد انرژی رسوبات فازهای تعادلی بسیار کم است ب) نمودار شماتیک که نشان دهنده کل انرژی آزاد آلیاژ بر حسب زمان است.

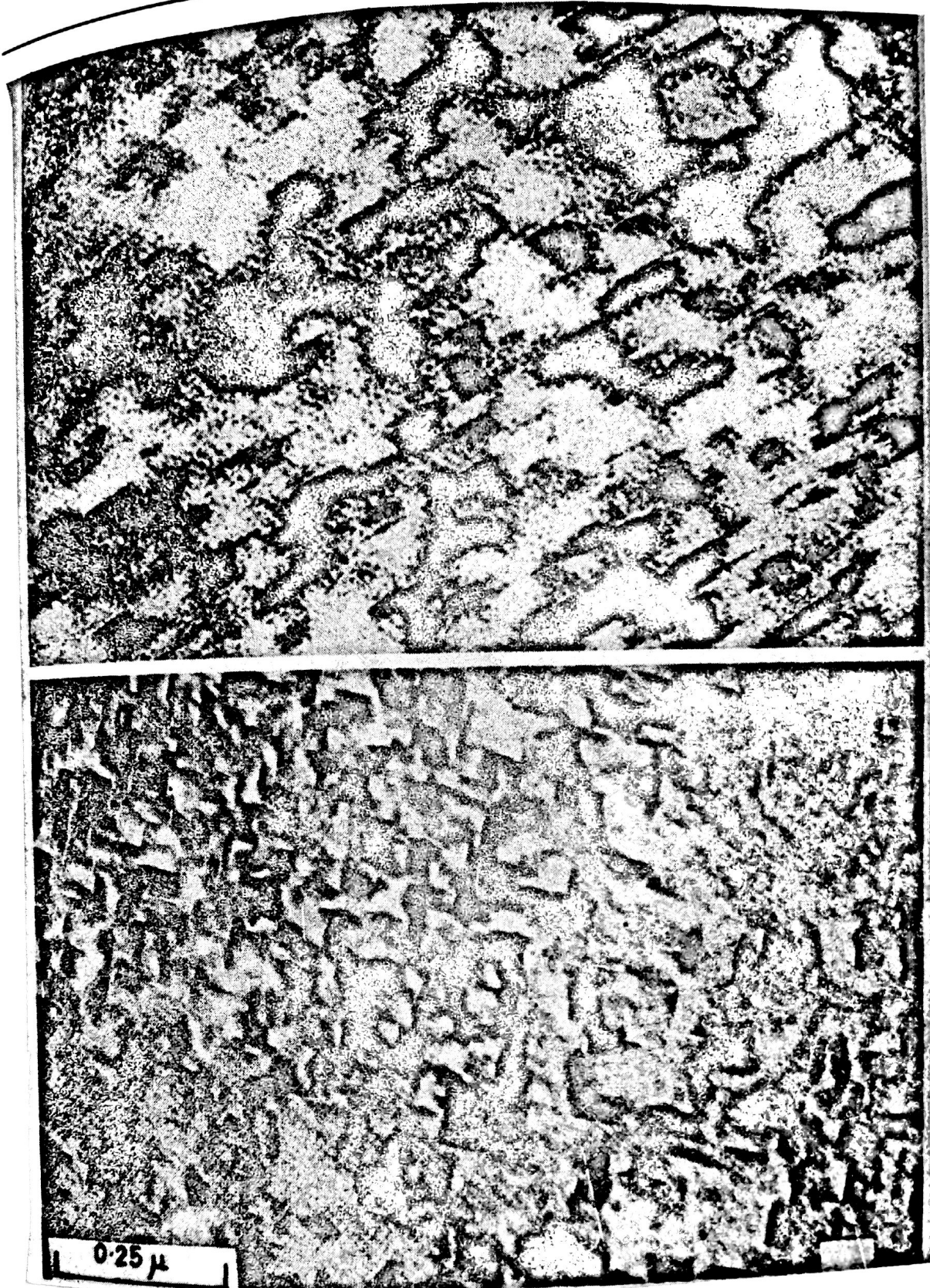
مشاهده می شود در این حالت نیز مانند مناطق GP در شکل ۳۰-۵، الف، میدان کرنش همبستگی پیرامون فاز راسب شده که ناشی از ناهمخوانی صفحه ها در امتداد عمود بر صفحات بوده، عامل تشخیص رسوبات θ'' است. رسوبات θ'' دارای ابعادی بزرگ تر از مناطق GP است که ضخامت آنها نزدیک به 10nm و قطر آنها در حدود 100nm است. θ' نیز دارای ساختار تتراگونال و ترکیب تقریبی CuAl_2 است که صفحه های (001) این فاز نیز همانند $\alpha\{001\}$ است. صفحه های (100) و (010) دارای ساختار بلوری متفاوتی با فاز زمینه است و در جهت [001] ناهمخوانی بزرگی با زمینه دارد. بنابراین فاز θ' روی صفحه های $\alpha\{001\}$ راسب می شود و جهت آن همانند θ'' است. صفحه های نخست به طور کامل همبسته است، اما بتدریج که رشد می کند این همبستگی کاهش می یابد، همچنین لبه های صفحات ناهمبسته است و یا ساختاری نیمه همبسته مرکب دارد. تصویر ۳۰-۵، پ تصویر میکروسکوپی از فاز θ' با قطر نزدیک به $1\mu\text{m}$ را نشان می دهد. به حضور نابجایی های، همخوان در سطوح گسترده رسوب ها توجه شود. توجه کنید همچنین از آنجا که در لبه صفحات ناهمخوانی وجود دارد، هیچگونه میدان کرنشی در فاصله طولانی مشاهده نمی شود. فاز تعادلی θ تقریباً دارای ترکیب شیمیایی CuAl_2 است و دارای ساختار تتراگونال مرکزدار پیچیده است، مانند شکل ۲۹-۵، در اینجا صفحه های دارای همخوانی خوب با فاز زمینه وجود ندارد و فقط سطوح دارای ناهمخوانی و یا فصول مشترک نیمه همبسته پیچیده، یافت می شود. ساختار میکروسکوپی مربوط به مرحله آخر پیرسختی در شکل ۳۰-۵، ت نشان داده شده است. به اندازه بزرگ رسوبات و توزیع آنها توجه کنید.

دگرگونی فاز از GP به θ'' به صورت در جا رخ می دهد که مناطق GP می تواند به عنوان نقاط با پتانسیل بالا برای هسته گذاری فاز θ'' در نظر گرفته شود. با گذشت زمان فاز θ' با دو آرایش متفاوت بر روی نابجایی های از نوع $\langle 110 \rangle < a/2$ در فاز زمینه هسته گذاری می کند. این پدیده به دلیل آن است که میدان کرنشی هر نابجایی می تواند میزان ناهمخوانی در دو جهت $\langle 100 \rangle$ فاز زمینه را کاهش دهد. شکل ۳۱-۵، الف صفحه های θ'' را نشان می دهد که روی نابجایی ها هسته گذاری کرده است. همگام با رشد فاز θ' ، فاز θ'' که پایداری کمتری نسبت به θ' دارد، حل می شود و مقدار آن کاهش می یابد. پس از گذشت مدت زمان طولانی فاز تعادلی θ بر روی مرز دانه ها (شکل ۳۱-۵، ب) و یا در فصل مشترک θ' با فاز زمینه هسته گذاری می کند (شکل ۳۱-۵، پ). گزینش یکی از این مکانها برای هسته گذاری به کاهش انرژی سطحی آن با فاز زمینه

وابسته است که این مسئله در سد انرژی هسته گذاری ΔG^* نقش مؤثری دارد.



شکل ۲۹-۵: ساختار فازهای θ ، θ' ، θ'' در آلیاژ Al-Cu ($\text{Cu} = \bullet$, $\text{Al} = \circ$).



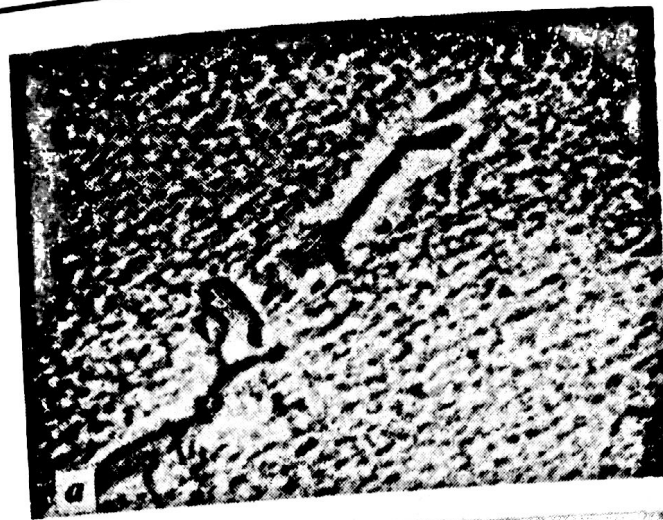
شکل ۳۰-۵: ساختار میکروسکوپی از مراحل مختلف پیر کردن آلیاژ Al - Cu ، (الف) مناطق Gp با بزرگنمایی ۷۲۰۰۰ (ب) θ'' با بزرگنمایی ۶۳۰۰۰ (پ) θ با بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ (ت) θ با بزرگنمایی ۸۰۰۰*.
 * [(a) After R.B. Nicholson and J. Nutting, *Philosophical Magazine* 3 (1958) 531. (b) R.B. Nicholson, G. Thomas and J. Nutting, *Journal of the Institute of Metals* 87 (1958 - 1959) 431. (c) G.C. Weatherly and R.B. Nicholson, *Philosophical Magazine* 17 (1968) 813. (d) G.A. Chawick, *Metallography of Phase Transformations* , Butterworths, London, 1972, from C. Laird.]



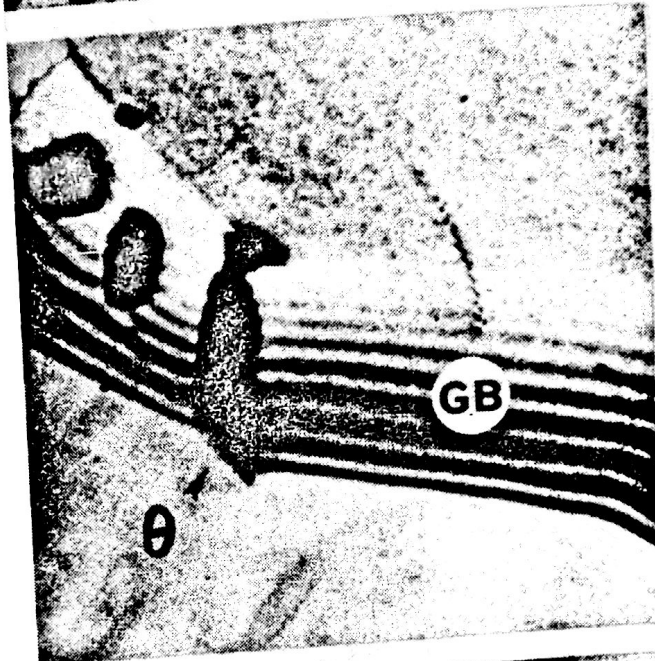
د



ن



الف



ب.



پ

شکل ۵-۳۱ : تصویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی از محل های هسته گذاری در آلیاژهای Al-Cu. (الف) $\theta'' \rightarrow \theta'$ بر روی نابجایی هسته گذاری کرده است (بزرگنمایی ۷۰۰۰۰) (ب) θ بر روی مرز دانه هسته گذاری کرده است (بزرگنمایی ۵۶۰۰۰) (پ) $\theta' \rightarrow \theta$ بر روی فصل مشترک بین θ' و زمینه هسته گذاری کرده است (بزرگنمایی ۷۰۰۰۰) *.

*. P. Haasen, Physical Metallurgy, Cambridge University Press, Cambridge 1978.

فرآیند کامل دگرگونی مناطق GP و رسوبات انتقالی فقط هنگامی امکان پذیر است که عمل پیر سختی آلیاژ در زیر دمای انحلال جامد GP انجام شود. برای مثال اگر عمل پیر کردن در دمای بالای دمای انحلال جامد θ'' ، اما زیر دمای انحلال جامد θ' انجام شود (شکل ۲۵-۵) نخستین رسوبات، θ' خواهد بود که تشکیل می شود و به شکل ناهمگن بر روی نابجایی ها هسته گذاری می کند. در صورتی که عمل پیر کردن در دمایی بالای دمای انحلال جامد θ' انجام شود، تنها رسوبی که ممکن است تشکیل شود، θ است که روی مرز دانه ها هسته گذاری می کند. همچنین اگر یک آلیاژ دارای مناطق GP را تا دمایی بالای دمای انحلال جامد GP حرارت دهیم، این نواحی حل شده که به این پدیده بازگشت^۱ گفته می شود.

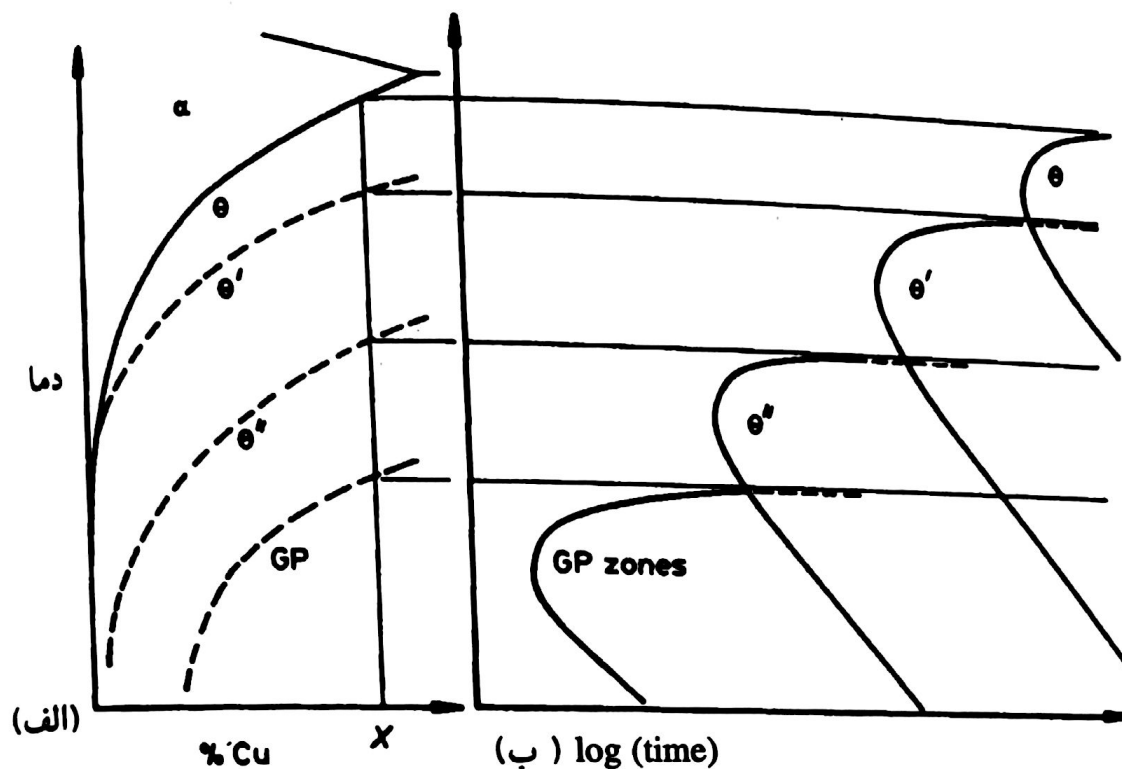
اثر درجه حرارت پیرسختی روی مراحل رسوب گذاری در نمودار TTT در شکل ۳۲-۵ مشخص شده است. هرچه سرعت هسته گذاری زیادتر باشد، به افزایش سرعت دگرگونی و بنابراین توزیع بهتر رسوبات منجر می شود. در شکل ۳۰-۵ بزرگ شدن ساختار میکروسکوپی در جریان مراحل رسوبگذاری را می توان مشاهده کرد.

سازوکاری که در طول آن یک رسوب بسیار پایدار از یک رسوب با پایداری نسبتاً کم ایجاد می شود و رشد می کند، در شکل ۳۳-۵ نشان داده شده است که برای حالت θ''/θ است. شکل ۲۷-۵ نشان می دهد که غلظت Cu در فاز زمینه نزدیک به رسوبات θ'' (α_2) بیشتر از غلظت Cu در فاز θ' (α_3) است، بنابراین Cu تمایل دارد که از درون فاز زمینه به سمت θ' نفوذ کند. این امر به حل شدن رسوبات θ'' و رشد رسوبات θ' می انجامد.

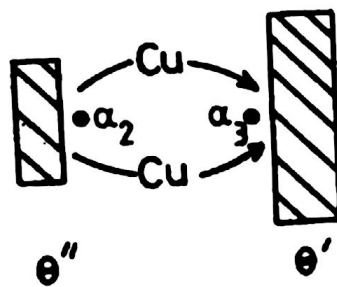
۵-۵-۲ رسوبگذاری در آلیاژهای آلومینیم - نقره

شکل ۳۴-۵، نمودار فازی Al-Ag را نشان می دهد. اگر آلیاژهایی دارای بیشتر از ۲۳ درصد اتمی نقره، پس از عملیات حل شدن سریع سرد شود و در یک دمای پایین عملیات پیر سختی روی آنها انجام پذیرد، مراحل رسوبگذاری به صورت زیر خواهد بود:

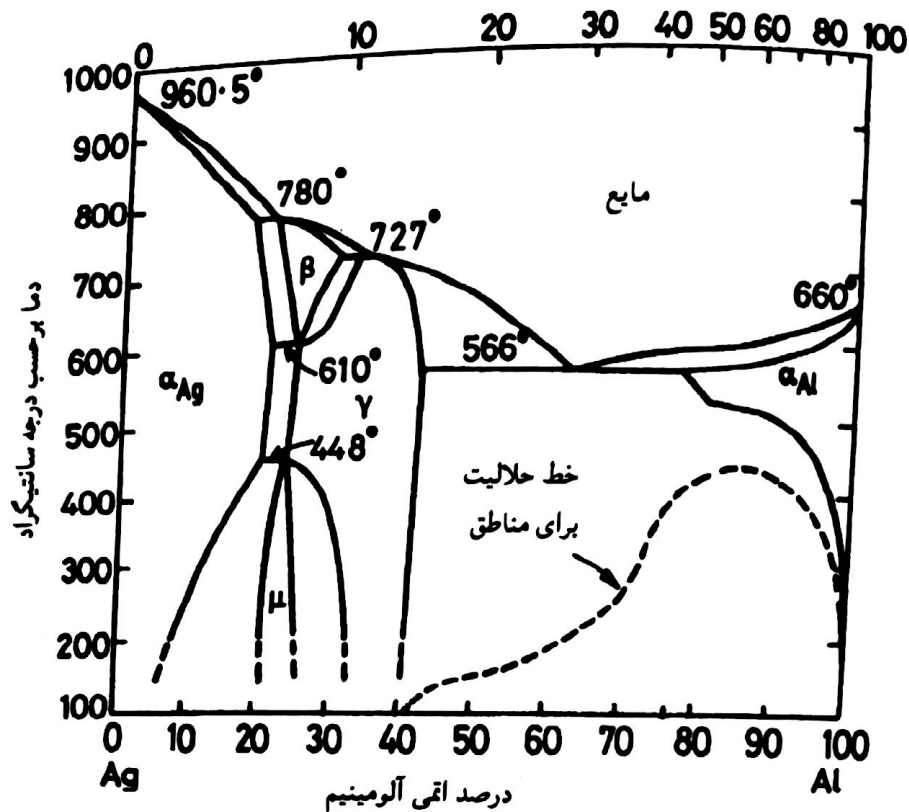




شکل ۵-۳۲: خطوط انحلال جامد نیمه پایدار در آلیاژ $Al - Cu$ (به صورت شماتیک) (ب) زمان لازم برای آغاز رسوبگذاری در دماهای متفاوت برای آلیاژ X در قسمت (الف)



شکل ۵-۳۳: زمینه در تعادل با فاز θ'' (α_2) نسبت به زمینه‌ی در حال تعادل با θ' از میزان Cu بیشتری برخوردار است (α_3). همانطور که نشان داده شده است، اتم‌های Cu نفوذ می‌کند و به کاهش حجم θ'' و رشد θ' منجر می‌شود.



شکل ۳۴-۵: نمودار فازی $Al-Ag$ که مناطق دو فازی نیمه پایدار مربوط به مناطق GP را نشان می‌دهد.*

همانگونه که پیش از این گفته شد، مناطق GP در این سیستم به صورت کروی است. γ' یک فاز انتقالی با ساختار هگزاگونال به هم فشرده (hcp) است که دارای روابط بلوری زیر با فاز زمینه خود است:

$$(0001)_{\gamma'} // (111)_{\alpha}$$

$$[11\bar{2}0]_{\gamma'} // [1\bar{1}0]_{\alpha}$$

γ' به صورت ناهمگن بر روی نابجایی‌های مارپیچ هسته گذاری می‌کند که این عمل به وسیله غنی شدن نواحی نقص انباشتگی^۱ با نقره انجام می‌شود همانطور که در قسمت ۲-۵ شرح داده شد. فاز تعادلی γ دارای ترکیب Ag_2Al است که ساختار آن هگزاگونال و روابط بلوری آن با فاز زمینه همانند γ' است.

*. R. Baur and V. Gerold, zeitschrift-Fur-Metallkunde-52(1961)671.

1. Stacking faults

این فاز به صورت رسوبات صفحه ای شکل با صفحه های رابط (111) تشکیل می شود. فاز γ می تواند از γ' با ایجاد نابجایی های ناشی از ناهمخوانی تشکیل شود.

همچنین این فاز می تواند به طور مجزا در مرز دانه ها هسته گذاری و به وسیله سازوکاری سلولی رشد کند، قسمت ۷-۵ را ببینید.

۳-۵-۵ محل های خالی از اتم ناشی از سریع سرد کردن

در فصل اول نشان داده شد که غلظت تعادلی محل های خالی از اتم با افزایش دما به صورت یک تابع نمایی زیاد می شود. بنابراین غلظت تعادلی این محل های خالی از اتم به طور نسبی در دمای عملیات محلولی زیاد و در دمای عملیات پیر سختی بسیار کمتر خواهد بود. البته به هنگامی که آلیاژ از دمای بالا سریع سرد شود، دیگر زمان کافی برای رسیدن غلظت این مکان های خالی از اتم به میزان تعادلی وجود نخواهد داشت و در نتیجه درصد بالایی از این مکان های خالی درون شبکه ایجاد می شود. اگر به سیستم زمان بدهیم، محل های خالی اتم به غلظت تعادلی خود می رسد. در اینجا گرایش برای جذب یکدیگر محل های خالی از اتم وجود دارد که به شکل یک توده یا مجتمع درآید. برخی از این توده ها بر اثر انقباض و جمع شدگی، به صورت نابجایی های حلقوی در می آید و با ادامه جذب محل های خالی اتمی رشد می کند. نابجایی های موجود در شبکه نیز می تواند در طول فرآیند صعود، این محل های خالی غیر تعادلی را جذب کند. بدین ترتیب نابجایی های پیچشی مستقیم می تواند به نابجایی های خطی مارپیچ با طول بلندتر تبدیل شود. بنابراین روش های مختلفی وجود دارد که به وسیله آنها محل های خالی از اتم می تواند محل هایی برای هسته گذاری ناهمگن را به وجود آورد.

تأثیر دیگر این محل های خالی از اتم، بالا بردن سرعت نفوذ اتم ها به مقدار زیاد در دمای پیر سختی است که در نتیجه سرعت فرآیند هسته گذاری و رشد افزایش می یابد. در حقیقت تنها توضیحی که درباره سریع بودن سرعت تشکیل مناطق GP در دماهای نسبتاً پایین پیر سختی می توان داد، وجود این محل های خالی از اتم به میزان فرا اشباع در بلور است.

اگر مناطق GP با یک فاصله متوسط λ از یکدیگر مجزا شده باشد، متوسط فاصله ای که اتم حل شود نفوذ می کند برابر با $\lambda/2$ خواهد بود. بنابراین اگر این مناطق در زمان t تشکیل شده باشد، ضریب نفوذ مؤثر به طور تقریبی برابر است با x^2/t ، یعنی

$$D \approx \frac{\lambda^2}{4t}$$

اگر نتایج به دست آمده برای نفوذ پذیری در دمای بالا را به دمای پایین برون یابی کنیم (دمای پیرسختی)، مقادیر به دست آمده چندین مرتبه کوچک تر از مقادیر بالا است. دلیل این موضوع را می توان به وسیله غلظت غیر تعادلی محل های خالی از اتم توضیح داد که چندین مرتبه بزرگ تر از غلظت تعادلی است. در آلیاژهای Al-Cu برای مثال، مناطق GP می تواند با پیرسختی در دمای اتاق تشکیل شود که این پدیده امکان پذیر نیست به جز با کمک همان تعداد اضافی محل های خالی از اتم.

دلایل دیگری نیز برای نشان دادن نقش این محل های خالی غیر تعادلی در افزایش سرعت نفوذ وجود دارد. اگر یک آلیاژ را از دمای مختلف عملیات انحلال تا دمایی ثابت سریع سرد کرده و در این دما پیرسخت کنیم، سرعت اولیه تشکیل مناطق GP برای نمونه هایی بیشترین مقدار خود را دارد که از دمایی بالاتر سرد شده است، همچنین اگر عمل سریع سرد کردن در دمای میانی متوقف شود بطوری که غلظت تعادلی جدید بتواند به دست آید، سرعت دگرگونی کاهش می یابد. کاهش سرعت سرد کردن از دمای عملیات انحلال، نتیجه ای همانند می دهد و این به دلیل آن است که فرصت کافی برای کاهش تعداد محل های خالی از اتم در جریان سرد کردن وجود خواهد داشت. این مسئله در هنگامی اهمیت دارد که قطعه های بزرگ عملیات حرارتی می شود، چون برای مثال وقتی این قطعه ها در آب سرد می شود، سرعت سرد کردن از روی سطح قطعه تا مرکز آن به شدت تغییر می کند.

به جز نابجایی ها، محل هایی دیگر که می تواند محل های خالی از اتم را جذب خود کند، مرز دانه ها و سطوح مشترک درون نمونه است. چون محل های خالی از اتم دارای نفوذ پذیری بالایی است، بنابراین هنگامی که در کنار یک مرز دانه و یا یک سطح مشترک قرار می گیرد، جلوگیری از جذب شدن و از بین رفتن آنها دشوار است.

این مسئله تأثیری مهم در توزیع رسوبات ناشی از عملیات پیرسختی مجاور مرز دانه ها دارد. شکل ۳۵-۵، الف نمودار تغییرات غلظت محل های خالی از اتم پیرامون مرز دانه ناشی از نفوذ آنها را نشان می دهد. در نزدیکی مرز دانه غلظت محل های خالی از اتم دارای مقدار تعادلی خود در دمای پیرسختی است و در فواصل دورتر از مرز دانه غلظت محل های خالی از اتم برابر با غلظت آنها در دمای عملیات انحلال است. در عملیات پیرسختی این آلیاژها دیده می شود که نواحی خالی از رسوب^۱ تشکیل می شود (شکل ۳۵-۵، ب). تغییرات غلظت اتم های حل شونده درون این نواحی زیاد نیست، اما در

1. Precipitate free Zone (PFZ)

این ناحیه هسته گذاری رخ نمی دهد، زیرا برای هسته گذاری باید غلظت محل های خالی از اتم از یک فرااشباع بحرانی بیشتر باشد و به جز این صورت هسته گذاری انجام نمی شود. پهنای ناحیه PFZ به وسیله غلظت محل های خالی از اتم تعیین می شود. همانطور که در شکل ۳۵-۵، پ مشاهده می شود، در دمای پایین که نیروی محرکه برای رسوبگذاری زیاد است، میزان فرا اشباع بحرانی محل های خالی از اتم کمتر بوده و مناطق PFZ تشکیل شده باریک و کم عرض است. بالا بودن سرعت سرد کردن نیز به کاهش پهنای این نواحی منجر می شود که این امر به دلیل کاهش پهنای نواحی خالی از اتم است. همچنین مناطق PFZ می تواند در نابجایی ها و روی ناخالصی های موجود نیز تشکیل شود.

سرانجام باید یادآوری کرد که دلیل دیگر تشکیل مناطق PFZ می تواند ناشی از هسته گذاری و رشد رسوبات مرز دانه ای در جریان سرد کردن از دمای عملیات انحلالی باشد. این مسئله به خروج و تخلیه اتم های حل شونده از درون فاز زمینه پیرامون رسوب مرز دانه ای می انجامد و در نتیجه مناطق PFZ تشکیل می شود. یک مثال از این نوع PFZ در شکل ۳۶-۵ نشان داده شده است.

۲-۵-۵ پیرسختی

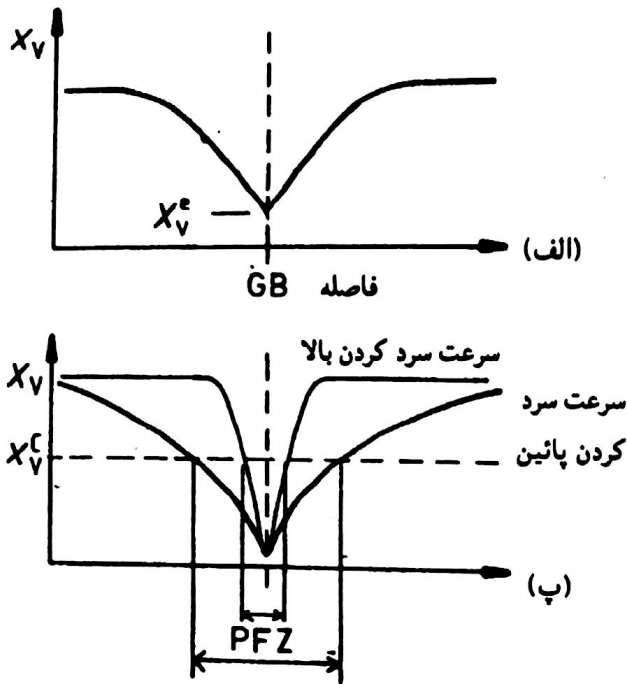
دلیل علاقه به سیستم های آلیاژی که از خود توانایی پیرسختی را نشان می دهد، بهبود خصوصیات مکانیکی این آلیاژها است که با عملیات انحلال و فرآیند رسوبگذاری مناسب می توان به این خصوصیات دست یافت.

این مسئله را می توان برای آلیاژهای مختلف Al-Cu در شکل ۳۷-۵ مشاهده کرد. این آلیاژها بر اثر عملیات انحلالی به ناحیه تک فاز α بر روی نمودار فازی آورده شده است، سریع سرد شده تا به دمای اتاق برسد و سپس عملیات پیرسختی در دمای 130°C (شکل ۳۷-۵، الف) یا 190°C (شکل ۳۷-۵، ب) روی آنها انجام شده است.

منحنی های نشان می دهد که سختی نمونه چگونه به صورت تابعی از زمان و گستره زمانی تغییر می کند که مناطق GP، θ'' و θ' در ساختار میکروسکوپی پدیدار می شود.

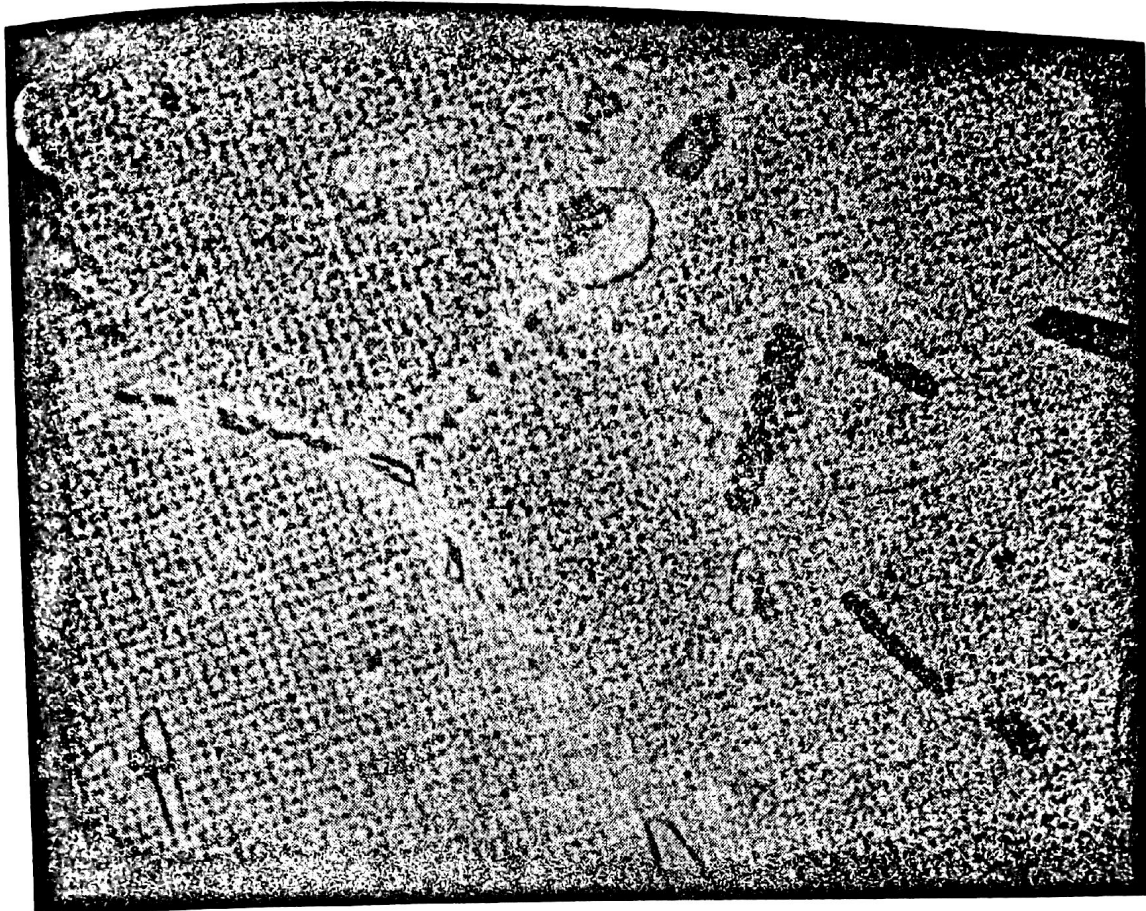
مقاومت اصلی در برابر حرکت نابجایی ها در لحظه پایان یافتن عمل سریع سرد کردن، ناشی از سخت شدن محلولی است. در این مرحله نمونه به نسبت آسان تغییر شکل می یابد و سختی آن کم است. هنگامی که مناطق GP تشکیل می شود، سختی افزایش می یابد که این امر به دلیل نیاز به

تنش بزرگتری برای گذار نابجایی ها از مناطق همبسته است.



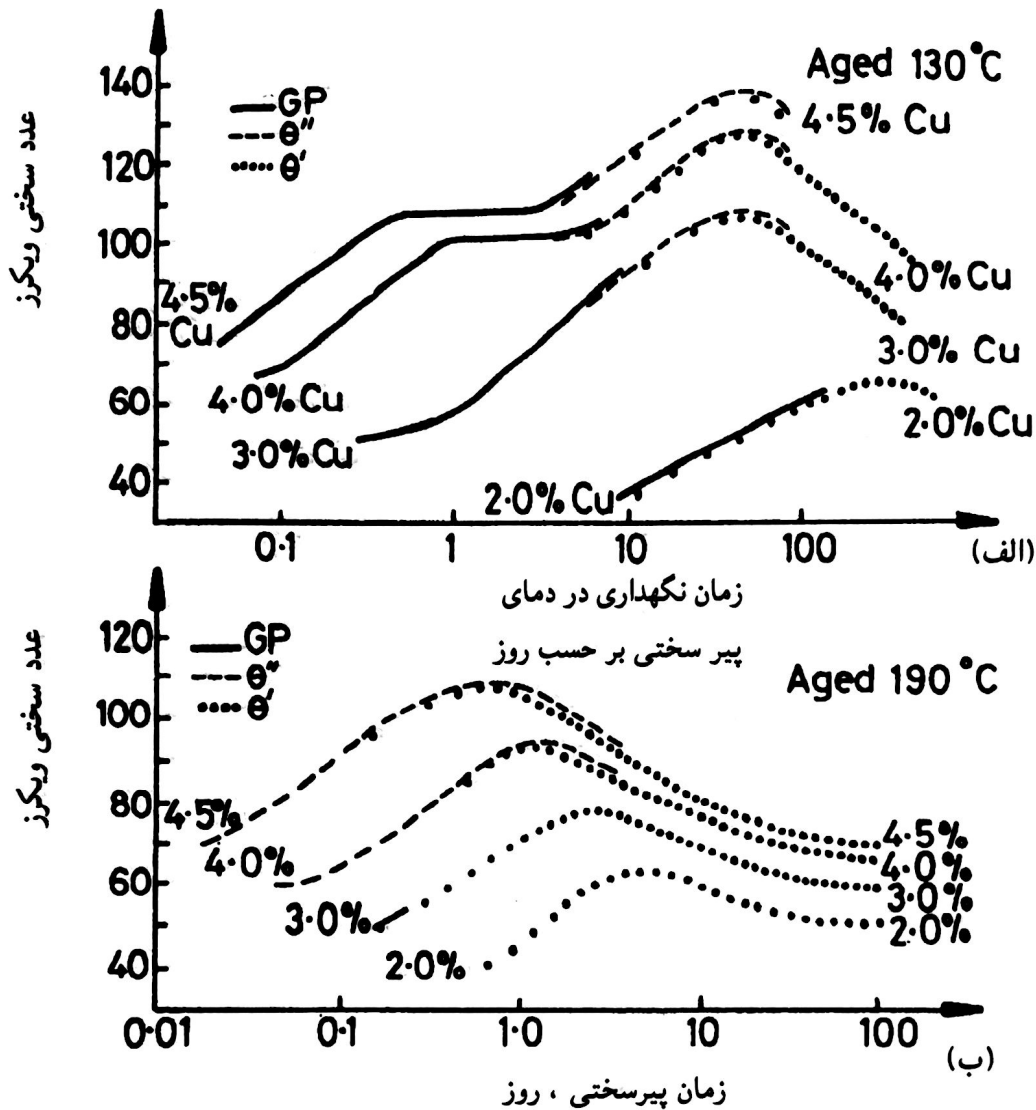
شکل ۳۵-۵: یک PFZ ناشی از نفوذ محل های خالی از اتم به یک مرز دانه در جریان سریع سرد کردن است. (الف) نمودار غلظت محل های خالی از اتم (ب) یک PFZ در یک آلیاژ Al-Ge (X_{20000}) وابستگی پهنای PFZ به غلظت بحرانی محل های خالی از اتم X_v^c و سرعت سریع سرد کردن*.

*. G. Lorimer- in - Precipitation in Solids K.C. Russell and H. I. Aaronson (Eds), the Metallurgical Society of AIME 1978].



شکل ۳۶-۵: مناطق PFZ پیرامون مرز دانه‌ها در یک آلیاژ $Al-Zn-Mg-Cu$ از نوع تجارتی با استحکام بالا. رسوبات روی مرز دانه‌ها، اتم‌های حل‌شونده را از فاز زمینه پیرامون خود خارج کرده است (X59200).

افزایش سختی با تشکیل رسوبات همبسته θ'' ادامه پیدا می‌کند، زیرا اکنون نابجایی‌ها باید از یک فاز زمینه بگذرد که به شدت دچار کرنش شدید شده است (بر اثر ناهمخوانی عمود بر صفحات θ'') و در نتیجه به نیروی بیشتری برای حرکت نیاز دارد (شکل ۳۰-۵، ب را ببینید). سرانجام با تشکیل θ' فاصله بین رسوبات به اندازه‌ای بزرگ می‌شود که نابجایی‌ها بین این رسوبات حالت قوسی به خود می‌گیرد و در نتیجه کاهش سختی آغاز می‌شود. بیشترین سختی با ترکیبی از θ' و θ'' به دست می‌آید، با ادامه فرآیند پیرسختی فاصله بین رسوبات همچنان افزایش می‌یابد و نابجایی‌ها آسان‌تر می‌تواند بین آنها حالت قوسی بیابد و در نتیجه سختی کاهش پیدا می‌کند. به حالتی که در آن نمونه‌ها بیشترین میزان بیشینه سختی، پیرسخت می‌شود را پیر شدن بیش از حد می‌گویند.



شکل ۳۷-۵: سختی بر حسب زمان برای آلیاژهای مختلف Al-Cu در ۱۳۰°C (الف) و ۱۹۰°C (ب)

اگر آلیاژ Al - 4.5 %wt Cu را در دمای ۱۹۰°C پیر کنیم، مناطق GP ناپایدار است و نخستین رسوب، یعنی θ'' تشکیل می شود. درصد حجمی θ'' با زمان افزایش پیدا می کند که به افزایش سختی منجر می شود همانطور که در شکل ۳۷-۵، ب نشان داده شده است. البته در دمای ۱۹۰°C هسته گذاری فاز θ'' از نیروی محرکه کمتری نسبت به دمای ۱۳۰°C متأثر می شود و در نتیجه

*: J.M. Silcock, T.J. Heal and H.K. Hardy, *Journal of the Institute of Metals* 82 (1953 - 1954) 239.

رسوبات به دست آمده در شت تراست. همچنین بیشترین درصد حجمی فاز θ نیز کاهش می یابد. هر دو عامل به پایین آوردن میزان بیشینه سختی در پیرسختی در دمای بالاتر کمک می کند (مقایسه کنید شکل های ۳۷-۵، الف و ب)، البته سرعت نفوذ در دمای بالاتر سریع تر است و بیشینه سختی در زمان کوتاهی به وجود می آید.

همچنین از نمودار بالا مشاهده می شود که اگر آلیاژ $Al-4.5\%Cu$ را در دمای $130^\circ C$ برای مدت دهها روز هم نگه دارند، نمونه نمی تواند به بیشینه سختی خود برسد. دمایی که برای عملیات حرارتی آلیاژهای تجارتی استفاده می شود به مسائل اقتصادی بستگی دارد. برای به دست آوردن خواص مورد نیاز در یک مدت زمان قابل قبول کوشش می شود، معمولاً این زمان حداکثر ۲۴ ساعت است. در برخی از آلیاژهای دارای مقاومت و استحکام بالا، عملیات پیرسختی در دو مرحله انجام می شود: در مرحله اول آلیاژ را به دمایی به نسبت پایین، زیر دمای انحلال جامد GP می برند و سپس آن را به دمای بالاتر می آورند. بدین ترتیب توزیع خوب از مناطق GP در طول مرحله اول به دست می آید که می تواند به عنوان محل هایی ناهمگن برای رسوبگذاری در دماهای بالاتر عمل کند. این روش عملیاتی می تواند به توزیع بهتر رسوبات نسبت به روش یک مرحله ای - در دماهای بالا منجر شود.

عملیات دیگری که به صورت تجارتی استفاده می شود، تغییر شکل کنترل شده است که در روش تک مرحله ای پیش از انجام عملیات حرارتی و در روش دو مرحله ای بین دو مرحله انجام می شود. استحکام آلیاژ پس از این عملیات بیشتر می شود که این امر بر اثر افزایش غلظت رسوبات، در نتیجه سرعت هسته گذاری بالاتر و همچنین باقی ماندن شبکه های نابجایی هاست که به عنوان مانع در برابر تغییر شکل های بعدی عمل می کند. البته تغییر شکل پیش از پیرسختی همیشه به بهبود خواص آلیاژ منجر نمی شود. در برخی از حالت ها تغییر شکل می تواند به ایجاد توزیع نامناسب رسوب ها بیانجامد.

عملیات رسوب سختی در بسیاری از سیستم های آلیاژی اجراشدنی است. برخی از مهمترین سیستم ها در جدول ۲-۵ بیان شده و برخی از آلیاژهای تجارتی و خواص مکانیکی آنها نیز در جدول ۳-۵ آورده شده است. در بسیاری از این سیستم ها امکان دستیابی به استحکام بیشینه تئوری زمینه، یعنی تقریباً $11/30$ ، امکان پذیر است. البته آلیاژهای مهندسی فقط برای رسیدن به استحکام بیشینه، عملیات حرارتی نمی شود، بلکه مسایل دیگری نیز باید در نظر گرفته شود، برای مثال چقرمگی،

مقاومت در برابر خوردگی همراه با تنش، استحکام در برابر خستگی و مانند آنها را می توان نام برد.

۵-۵-۵ تجزیه اسپینودال^۱

در آغاز این فصل بیان شد که برای برخی از دگرگونی ها هیچ سد انرژی در برابر هسته گذاری وجود ندارد. یکی از این دگرگونی ها، دگرگونی اسپینودال است. یکی نمودار فازی در نظر بگیرید که دارای منطقه ی نقص انحلال مانند شکل ۵-۳۸، الف باشد. اگر روی آلیاژی با ترکیب X_0 در دمایی بالا مانند T_1 عملیات انحلال انجام شود و سپس تا دمای پایین تر T_2 سریع سرد شود، ترکیب به دست آمده نخست در تمام نقاط یکسان بوده و انرژی آزاد آن روی منحنی G برابر با G_0 خواهد بود که در شکل ۵-۳۸، ب نشان داده شده است. اما این آلیاژ ناپایدار است، زیرا تغییری کوچک در ترکیب شیمیایی به ایجاد نواحی سرشار از A و سرشار از B منجر می شود که کل انرژی آزاد سیستم کاهش می یابد، بنابراین نفوذ به سمت بالا یا به سمت نوک تپه غلظتی انجام می شود مانند شکل ۵-۳۹ تا اینکه دو فاز با ترکیب تعادلی X_1 ، X_2 تشکیل شود.

این نوع دگرگونی برای همه ترکیبات آلیاژی می تواند روی دهد که منحنی انرژی آزاد آنها

دارای انحنای منفی است، یعنی:

$$\frac{d^2 G}{dX^2} < 0$$

(۵-۴۲)

بنابراین آلیاژ باید بین دو نقطه عطف منحنی انرژی آزاد واقع شود. تمام نقاط روی نمودار فازی با چنین رفتاری را اسپینودال شیمیایی می نامند (شکل ۵-۳۲، الف).

اگر آلیاژ در بیرون از اسپینودال قرار داشته باشد، تغییری کوچک در ترکیب شیمیایی به افزایش انرژی می انجامد و بنابراین آلیاژ حالت نیمه پایدار دارد. انرژی آزاد سیستم در این حالت فقط زمانی می تواند کاهش یابد که هسته هایی با ترکیب بسیار متفاوت با ترکیب فاز زمینه تشکیل شود. بنابراین بیرون از اسپینودال، دگرگونی با یک عمل هسته گذاری و رشد انجام می شود. در این حالت همچنانکه در شکل ۵-۴۰ نشان داده شده است، نفوذ به سمت سرازیری یا به سمت پایین تپه غلظتی، انجام می شود.

1. Spinodal Decomposition