

תדריך מעבדה - התמצקות

מהדורה ניסויית 10/08, תעודכן על פי הערות מדריכי המעבדה והטכנאי האחראי.

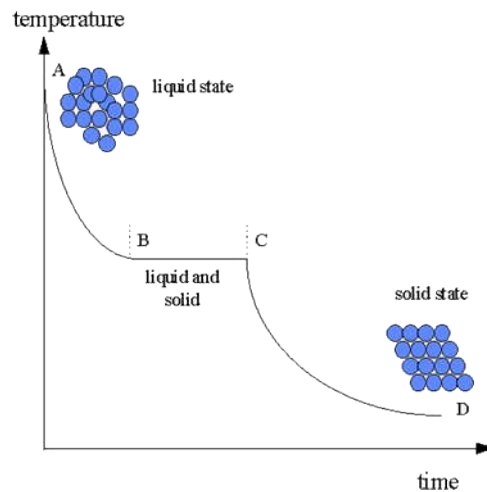
1. תקציר:

1. הכרת תופעות הנוקלאציה וההתמצקות.
2. לימוד השפעת קצב הקירור על המיקרומבנה של יציקות אלומיניום.
3. לימוד קינטיקת הגיבוש מחדש של הפולימר Polyethylene terephthalate (PET).

2. רקע תיאורטי

2.1. נוקלאציה והתמצקות (Solidification and Nucleation)

Nucleation is the formation of a small cluster (or nucleus) of the new phase, and these nuclei arise spontaneously. Nuclei that are smaller than a certain size will simply disappear, but if a nucleus is greater than a certain size, it will spontaneously grow and will eventually form a grain. This critical size varies with temperature and the reasons for this are outlined below, using the simple example of ice forming in water.



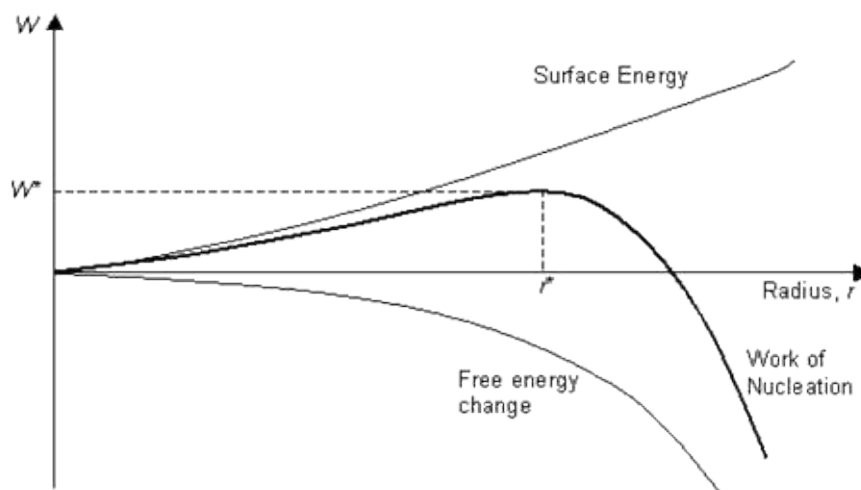
Nucleation can occur either homogeneously (nucleation in a uniform phase in which there are no inhomogeneities on which nucleation can preferentially occur) or heterogeneously (in which the new phase nucleates on an inhomogeneity). For the nucleation of ice in pure water, the transformation is a structural change only (there is no change in the chemical composition), and the change in free energy per unit volume on transformation is ΔG_v . The interface between the ice and water phase has a

free energy ΔG_v per unit area. Due to the random motion of the water molecules, nuclei of ice will continually form. Assuming that these nuclei are spherical with radius r , the work done in forming the nucleus is:

Work for nucleation = change in free energy of bulk phases + interface energy

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Since the interface between the water and liquid can be considered to be a defect, it contributes an excess energy to the system, and γ is positive. γ is approximately constant over the relevant range of temperatures. ΔG_v varies with temperature (as described below), but if the transformation occurs spontaneously, (i.e. if the temperature is below the melting temperature of ice), then ΔG_v is negative, and a graph of W against r has the form:



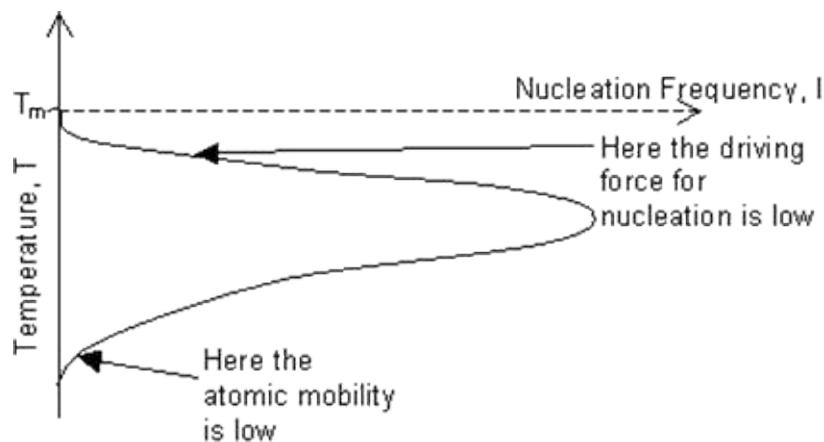
So, if a nucleus is formed, which has $r > r^*$, it will decrease its energy by increasing r , i.e. by growing. Any nuclei with $r < r^*$ will decrease in energy by decreasing r and by disappearing. The critical radius, r^* occurs when $dW/dr = 0$, giving:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

and

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3 \Delta G_v^2}$$

We define ΔG to be the free energy difference between the solid and liquid phases, $\Delta G = \Delta G_{ice} - \Delta G_{water}$. Similarly we define the differences in enthalpy ΔH and entropy ΔS . Since $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ and at T_m , the melting point of ice, $\Delta G = 0$, then $\Delta H = T_m\Delta S$. If ΔH and ΔS are independent of temperature, then, at temperature T , $\Delta G = \Delta S(T_m - T) = \Delta S\Delta T$, where ΔT is the *supercooling* (also known as *undercooling*). The critical radius and the work for nucleation therefore decrease with decreasing temperature below T_m , and the rate of nucleation would increase with temperature below T_m . This effect is limited by the decrease in atomic mobility at lower temperatures, and the actual variation of nucleation frequency with temperature is shown below:



However, this analysis assumes homogeneous nucleation, which occurs only rarely. Usually there are heterogeneities, such as impurities, foreign particles or mould walls, in the melt onto which nucleation preferentially occurs. These heterogeneities are points with high excess energy and so the energy required to form the interface between the existing phase and the new phase is less significant. Removing heterogeneities is one effective way of decreasing the temperature at which ice forms, i.e. increasing the difficulty of freezing.

* | **SOLUTE REDISTRIBUTION DURING SOLIDIFICATION**

When a liquid of uniform composition solidifies, the resultant solid is seldom uniform in composition. The solute atoms in the liquid are redistributed during solidification. The redistribution of the solute depends on both thermodynamics, that is, the phase diagram, and kinetics, that is, diffusion, undercooling, fluid flow, and so on.

6.1.1 Phase Diagram

Figure 6.1*a* is a portion of a phase diagram near the corner of a pure metal of melting point T_m , with S denoting the solid phase and L the liquid phase. Consider the solidification of alloy C_0 , that is, with initial melt composition C_0 . A vertical line through C_0 intersects the liquidus line at the liquidus temperature, T_L , and the solidus line at the solidus temperature, T_S . Assume that undercooling is negligible so that the solid begins to form when the liquid cools to T_L . Also assume that equilibrium between the solid and the liquid is maintained at the solid-liquid (S/L) interface throughout solidification. This means at any temperature T the composition of the solid at the interface, C_S , and the composition of the liquid at the interface, C_L , follow the solidus line and the liquidus line, respectively.

A. Equilibrium Partition Ratio At any temperature T the equilibrium partition ratio, or the *equilibrium segregation coefficient*, k , is defined as

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (6.1)$$

where C_S and C_L are the compositions of the solid and liquid at the S/L interface, respectively. The value of k depends on temperature T . For simplicity,

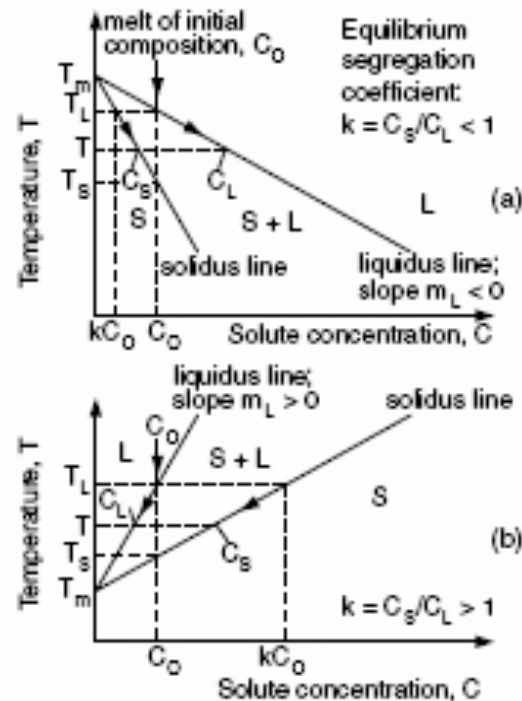


Figure 6.1 Portion of a binary phase diagram showing the equilibrium partition ratio k .

k is assumed constant; that is, the solidus and liquidus lines are both assumed straight lines.

The first solid to form will have the composition kC_0 according to Equation (6.1) and the phase diagram, that is, $C_L = C_0$ at $T = T_L$. Consider the case of $k < 1$ first. As the phase diagram in Figure 6.1a shows, the solid cannot accommodate as much solute as the liquid does, and the solid thus rejects the solute into the liquid during solidification. Consequently, the solute content of the liquid continues to rise during solidification. Since the solid grows from the liquid, its solute content also continues to rise. As indicated by the arrowheads on the solidus and liquidus lines in Figure 6.1a for $k < 1$, C_S and C_L both increase as temperature T of the S/L interface drops during solidification.

Consider now the case of $k > 1$. As the phase diagram in Figure 6.1b shows, the solid can accommodate more solute than the liquid does, and the solid thus absorbs the solute from the liquid during solidification. Consequently, the solute content of the liquid continues to drop during solidification. Since the solid grows from the liquid, its solute content also continues to drop. As indicated by the arrowheads on the solidus and liquidus lines in Figure 6.1b for $k > 1$, C_S and C_L both decrease as temperature T of the S/L interface drops during solidification.

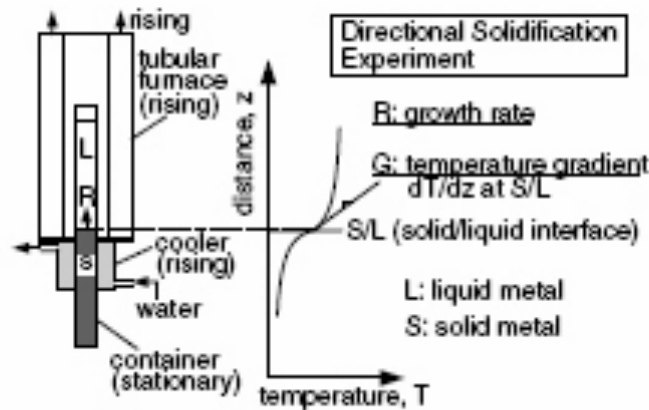


Figure 6.2 Directional solidification experiment.

B. Slope of Liquidus Line The slope of the liquidus line, m_L , is less than zero when $k < 1$ and vice versa, as shown in Figure 6.1. If the liquidus line is straight, a temperature T on the liquidus line can be expressed as

$$T = T_m + m_L C_L \quad (6.2)$$

6.1.2 Complete Diffusion in Solid and Liquid

To help understand solute redistribution during solidification, consider the one-dimensional solidification experiment shown in Figure 6.2. A metal held in a stationary container of an aluminum oxide tube is heated by a tubular furnace at the top and cooled by a water cooler at the bottom. As the furnace-cooler assembly rises steadily, the metal in the container solidifies upward with a planar S/L interface. The growth rate R of the metal, that is, the travel speed of the S/L interface, can be adjusted by adjusting the rising speed of the furnace-cooler assembly. The temperature gradient G in the liquid metal at the S/L interface can be adjusted by adjusting heating and cooling.

This case of complete diffusion in both the solid and the liquid is shown in Figure 6.3, where a liquid metal of uniform initial composition C_0 is allowed to solidify in one direction with a planar S/L interface, just like in the directional solidification experiment shown in Figure 6.2. This case is also called *equilibrium solidification* because equilibrium exists between the entire solid and the entire liquid, not just at the interface. Diffusion is complete in the solid and the liquid, and the solid and liquid are thus uniform in composition. Uniform composition in the liquid requires either complete mixing by strong convection or complete diffusion in the liquid. Complete diffusion of the solute in the liquid requires $D_L t \gg \hat{L}$, where l is the initial length of the liquid, D_L the diffusion coefficient of the solute in the liquid, and t the time available

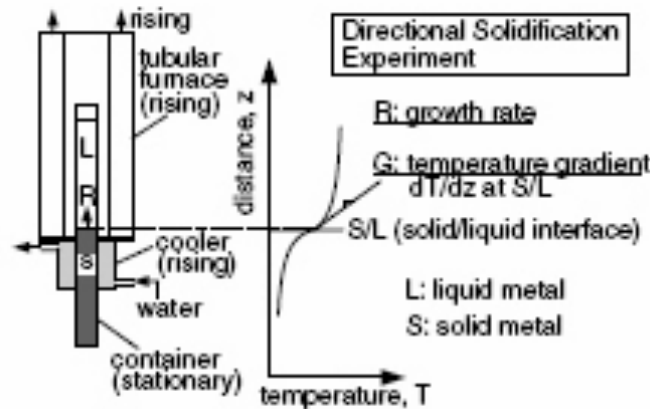


Figure 6.2 Directional solidification experiment.

B. Slope of Liquidus Line The slope of the liquidus line, m_L , is less than zero when $k < 1$ and vice versa, as shown in Figure 6.1. If the liquidus line is straight, a temperature T on the liquidus line can be expressed as

$$T = T_m + m_L C_L \quad (6.2)$$

6.1.2 Complete Diffusion in Solid and Liquid

To help understand solute redistribution during solidification, consider the one-dimensional solidification experiment shown in Figure 6.2. A metal held in a stationary container of an aluminum oxide tube is heated by a tubular furnace at the top and cooled by a water cooler at the bottom. As the furnace-cooler assembly rises steadily, the metal in the container solidifies upward with a planar S/L interface. The growth rate R of the metal, that is, the travel speed of the S/L interface, can be adjusted by adjusting the rising speed of the furnace-cooler assembly. The temperature gradient G in the liquid metal at the S/L interface can be adjusted by adjusting heating and cooling.

This case of complete diffusion in both the solid and the liquid is shown in Figure 6.3, where a liquid metal of uniform initial composition C_0 is allowed to solidify in one direction with a planar S/L interface, just like in the directional solidification experiment shown in Figure 6.2. This case is also called *equilibrium solidification* because equilibrium exists between the entire solid and the entire liquid, not just at the interface. Diffusion is complete in the solid and the liquid, and the solid and liquid are thus uniform in composition. Uniform composition in the liquid requires either complete mixing by strong convection or complete diffusion in the liquid. Complete diffusion of the solute in the liquid requires $D_L t \gg \hat{L}$, where \hat{L} is the initial length of the liquid, D_L the diffusion coefficient of the solute in the liquid, and t the time available

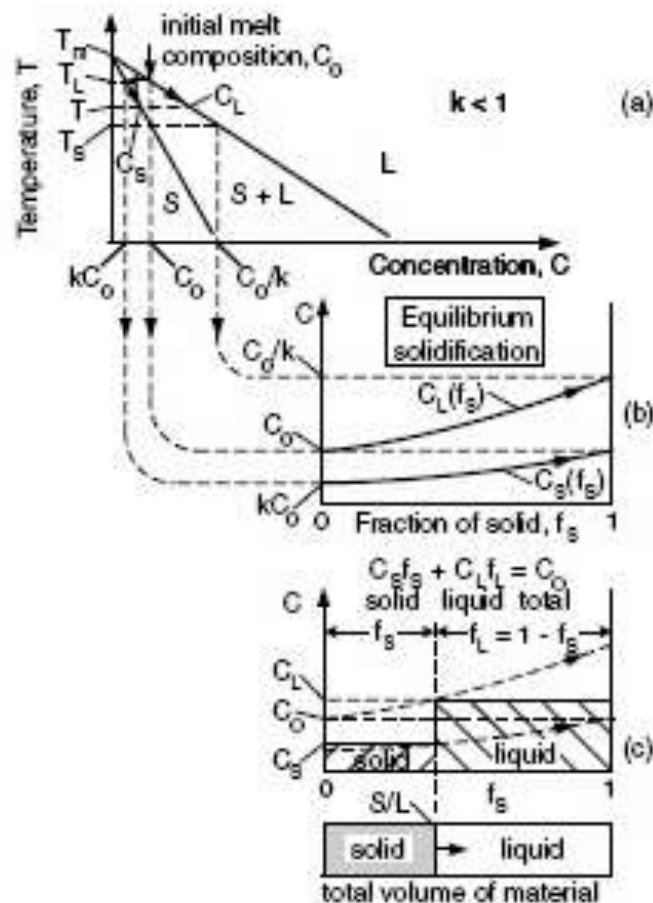


Figure 6.3 Solute redistribution during solidification with complete diffusion in solid and liquid: (a) phase diagram; (b) $C_L(f_s)$ and $C_S(f_s)$; (c) composition profiles in solid and liquid.

for diffusion. This is because the square root of Dt is often considered as an approximation for the diffusion distance, where D is the diffusion coefficient. This requirement can be met when t is very small, when solidification is so slow that the solute has enough time to diffuse across the liquid, or when the diffusion coefficient is very high. Similarly, complete solute diffusion in the solid requires $D_s t \gg l^2$, where D_s is the diffusion coefficient of the solute in the solid. Since D_s is much smaller than D_L , complete diffusion is much more difficult to achieve in solid than in liquid. Interstitial solutes (such as carbon in steel) tend to have a much higher D_s than substitutional solutes (such as Cr in steel) and are more likely to approach complete diffusion in solid.

During solidification the composition of the entire solid follows the solidus line and that of the entire liquid follows the liquidus line (Figure 6.3a). The composition of the solid is a function of the fraction of the solid, that is, $C_S(f_s)$. Likewise the composition of the liquid is a function of the fraction of the solid,

that is, $C_L(f_S)$. At the onset of solidification at T_L , the fraction of solid $f_S = 0$, and the compositions of the solid and the liquid are kC_0 and C_0 , respectively. As solidification continues and temperature drops from T_L to T_S , the composition of the entire solid rises from kC_0 to C_0 and that of the entire liquid from C_0 to C_0/k (Figure 6.3b). At any time during solidification, the compositions of the solid and liquid are uniform (as shown by the thick horizontal lines in Figure 6.3c). Solidification ends at the solidus temperature T_S and the resultant solid has a uniform composition of C_0 ; that is, there is *no solute segregation* at all.

In Figure 6.3c the hatched areas $C_S f_S$ and $C_L f_L$ represent the amounts of solute in the solid and liquid, respectively, where f_S and f_L are the fractions of solid and liquid, respectively. The area $C_0(f_S + f_L)$ represents the amount of solute in the liquid before solidification. Based on the conservation of solute and the fact that $f_S + f_L = 1$,

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0(f_S + f_L) = C_0 \quad (6.3)$$

Substituting $f_S = 1 - f_L$ into the above equation, the following *equilibrium lever rule* is obtained:

$$f_L = \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \quad (6.4)$$

$$f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \quad (6.5)$$

and the composition of the liquid is

$$C_L = \frac{C_0}{f_L + k(1 - f_L)} \quad (6.6)$$

6.1.3 No Solid Diffusion and Complete Liquid Diffusion

This case is shown in Figure 6.4. Diffusion in the solid is assumed negligible, and the solid is thus not uniform in composition. This requires that $D_S t \ll l^2$. On the other hand, diffusion in the liquid is assumed complete, and the liquid is thus uniform in composition. This requires that $D_L t \gg l^2$. If mixing caused by strong convection is complete in the liquid, the liquid composition can also be uniform. Equilibrium exists between the solid and the liquid only at the interface.

Unlike the case of equilibrium solidification, the solute cannot back diffuse into the solid and all the solute rejected by the growing solid has to go into the liquid. Consequently, C_L rises more rapidly during solidification than in the case of equilibrium solidification. Since the solid grows from the liquid, its composition at the S/L interface C_S also rises more rapidly than in

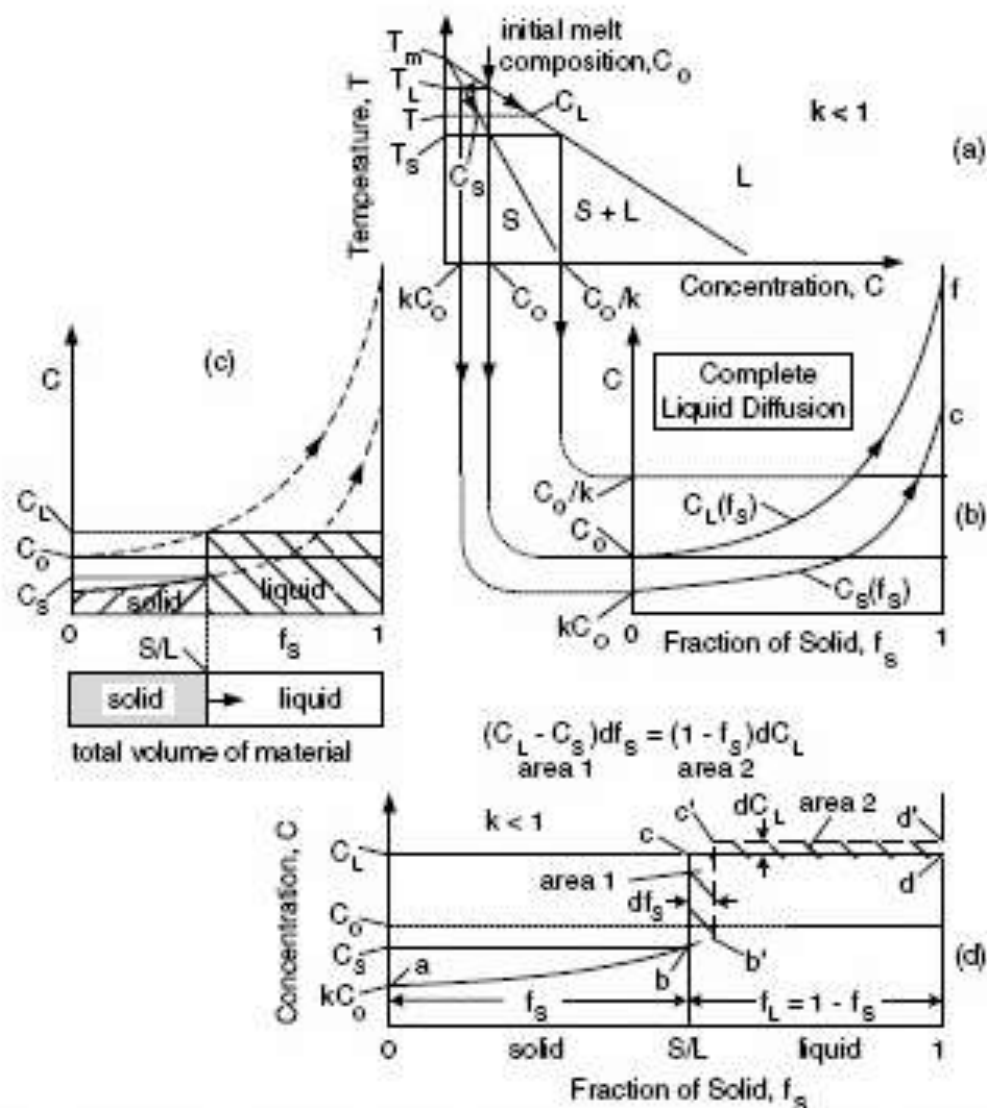


Figure 6.4 Solute redistribution during solidification with complete diffusion in liquid and no diffusion in solid: (a) phase diagram; (b) $C_L(f_s)$ and $C_S(f_s)$; (c) composition profiles in solid and liquid; (d) conservation of solute.

the case of equilibrium solidification. When C_L rises beyond C_0/k , C_S rises beyond C_0 (Figure 6.4b).

The two hatched areas in Figure 6.4c represent the amounts of solute in the solid and liquid, and their sum equals the amount of solute in the liquid before solidification, C_0 . Consider the conservation of solute shown in Figure 6.4d. Since the total amount of solute in the system (total hatched area) is conserved, the area under $abcd$ equals the area $a'b'c'd'$ under. As such, hatched area 1 equals hatched area 2 and, therefore,

$$(C_L - C_S) df_S = (1 - f_S) dC_L \quad (6.7)$$

Substituting $C_S = kC_L$ into the above equation and integrating from $C_L = C_0$ at $f_S = 0$,

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{k-1} \quad (6.8)$$

or

$$C_L = C_0 f_L^{k-1} \quad (6.9)$$

The above two equations are the well-known *Scheil equation* for solute segregation (1). Equation (6.9) can be written for the fraction liquid as follows:

$$f_L = \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{1/(k-1)} = \left(\frac{C_0}{C_L} \right)^{1/(1-k)} \quad (6.10)$$

The *nonequilibrium lever rule*, that is, the counterpart of Equation (6.5), can be written as

$$f_S = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \quad (6.11)$$

From the Scheil equation the *average composition* of the solid, $\overline{C_S}$, can be determined as

$$\overline{C_S} = \frac{\int_0^{f_S} kC_0(1 - f_S)^{k-1} df_S}{\int_0^{f_S} df_S} = \frac{C_0 [1 - (1 - f_S)^k]}{f_S} \quad (6.12)$$

As already mentioned, the solidus and liquidus lines are both assumed straight.

From Figure 6.1a, it can be shown that $(T_L - T_m)/C_0 = m_L$. Furthermore, based on the proportional property between two similar right triangles, it can be shown that $(T_m - T_L)/(T_m - T) = C_0/C_L$. Based on these relationships and Equation (6.10), the Scheil equation can be rewritten as follows:

$$f_L = 1 - f_S = \left(\frac{T_m - T_L}{T_m - T} \right)^{1/(1-k)} = \left(\frac{(-m_L)C_0}{T_m - T} \right)^{1/(1-k)} \quad (6.13)$$

This equation can be used to determine the fraction of solid f_S at a temperature T below the liquidus temperature T_L .

6.1.4 No Solid Diffusion and Limited Liquid Diffusion

This case is shown in Figure 6.5. In the solid diffusion is assumed negligible. In the liquid diffusion is assumed limited, and convection is assumed negligible. Consequently, neither the solid nor the liquid is uniform in composition during solidification. Because of limited liquid diffusion, the solute rejected by the solid piles up and forms a *solute-rich boundary layer* ahead of the growth front, as shown in Figure 6.5c. Again, equilibrium exists between the solid and the liquid only at the interface.

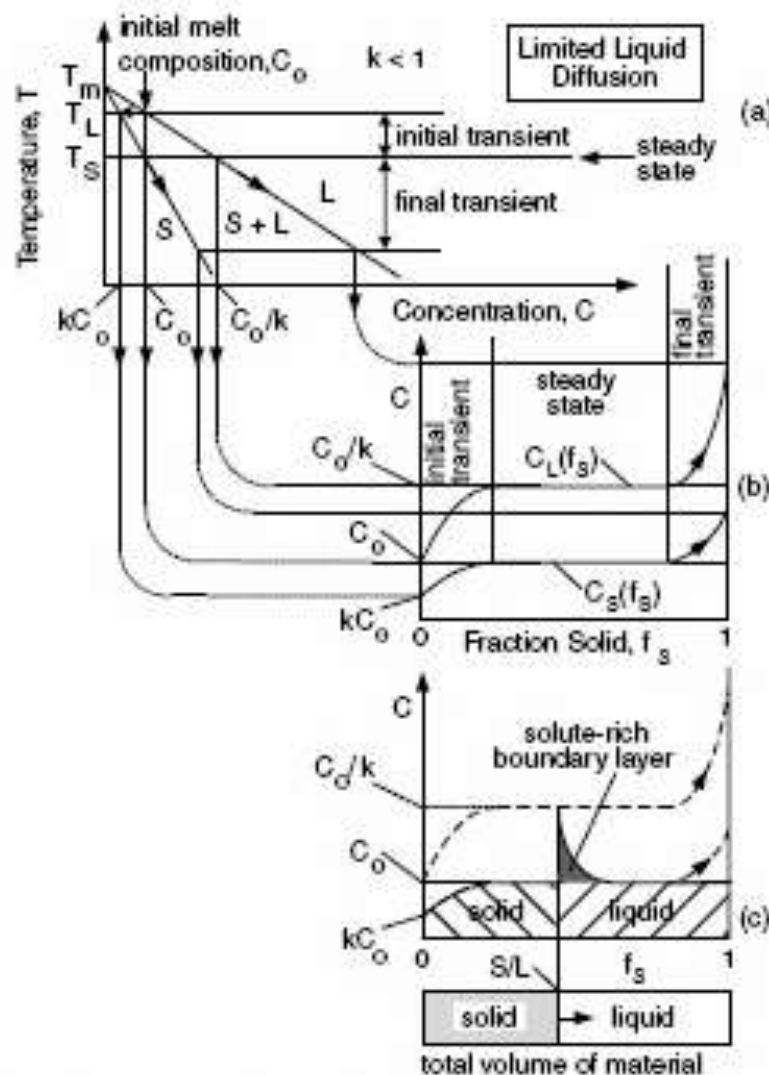


Figure 6.5 Solute redistribution during solidification with limited diffusion in liquid and no diffusion in solid: (a) phase diagram; (b) $C_L(f_s)$ and $C_S(f_s)$; (c) composition profiles in solid and liquid.

Unlike the previous case of complete liquid diffusion and no solid diffusion, the solute rejected by the growing solid forms a solute-rich boundary layer ahead of the growth front, rather than spreading uniformly in the entire liquid. Consequently, C_L and hence C_S rise more rapidly than those in the case of complete liquid diffusion and no solid diffusion. The period of rising C_L and C_S is called the *initial transient* (Figure 6.5b). When C_L and C_S reach C_0/k and C_0 , respectively, a *steady-state* period is reached, within which C_L , C_S , and the boundary layer (Figure 6.5c) remain unchanged. As the boundary layer moves forward, it takes in a liquid of composition C_0 and it leaves behind a solid of the same composition C_0 . Since the input equals the output, the boundary layer remains unchanged. This steady-state condition continues until the boundary layer touches the end of the liquid, that is, when the thickness of the remaining liquid equals that of the steady-state boundary layer. Here the volume of the remaining liquid is already rather small, and any further decrease in volume represents a very significant percentage drop in volume. As such, the remaining liquid quickly becomes much more concentrated in solute as solidification continues, and C_L and hence C_S rise sharply. This final period of rapidly rising C_L and C_S is called the *final transient*, and its length equals the thickness of the steady-state boundary layer.

The solute-rich boundary layer is further examined in Figure 6.6. It has been shown mathematically (2) that the steady-state composition profile in the boundary layer is

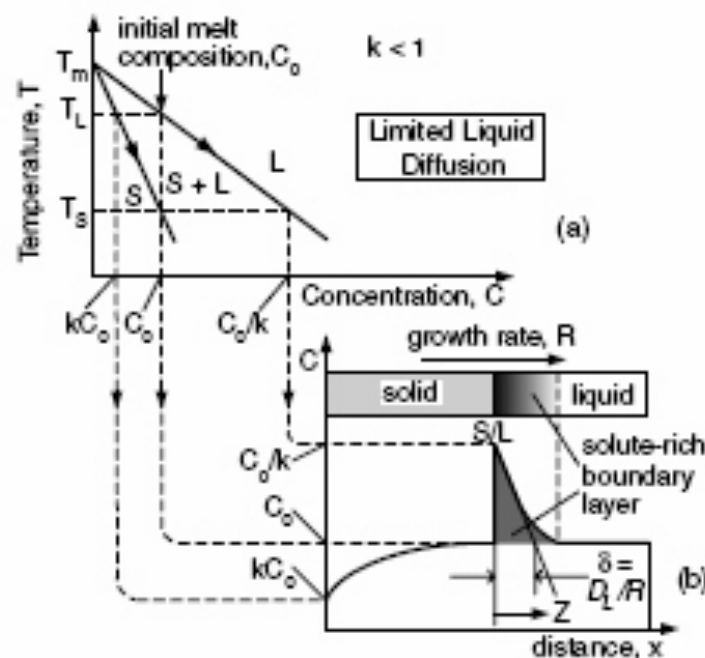


Figure 6.6 Solidification with limited diffusion in liquid and no diffusion in solid: (a) phase diagram; (b) solute-rich boundary layer.

$$\boxed{\frac{C_L - C_0}{C_0/k - C_0} = e^{-(R/D_L)Z}} \quad (6.14)$$

where R is the growth rate and Z the distance from the S/L interface pointing into the liquid. At $Z = 0$, $C_L - C_0$ has a maximum value of $C_0/k - C_0$ and at $Z = D_L/R$ it drops to $1/e$ (about one-third) of the maximum value. As such, the thickness of the boundary layer at the steady state can be taken as $\delta \approx D_L/R$. As such, the *characteristic length of the final transient* is D_L/R .

It also has been shown mathematically (3, 4) that, for $k \ll 1$, the composition profile in the initial transient can be expressed as

$$\boxed{\frac{C_0 - C_S}{C_0 - kC_0} = e^{-k(R/D_L)x}} \quad (6.15)$$

where x is the distance from the starting point of solidification. At $x = 0$, $C_0 - C_S$ has a maximum value of $C_0 - kC_0$ and at $x = D_L/kR$ it drops to $1/e$ of the maximum value. As such, the *characteristic length of the initial transient* is D_L/kR , which is much greater than that of the final transient because k is significantly less than 1.

Equation (6.15) can be rearranged as follows:

$$1 - \frac{C_S}{C_0} = (1 - k)e^{-k(R/D_L)x} \quad (6.16)$$

Upon taking the logarithm on both sides, the above equation becomes

$$\log\left(1 - \frac{C_S}{C_0}\right) = \log(1 - k) - \left(\frac{\log e}{D_L/kR}\right)x \quad (6.17)$$

The left-hand-side of Equation (6.17) can be plotted against the distance x . From the intercept the value of k can be checked, and from the slope the length of the initial transient D_L/kR can be found. From this the growth rate R can be found if the diffusion coefficient D_L is known or vice versa.

Figure 6.7 shows three different types of solute redistributions that can occur when diffusion in the solid is negligible during solidification. In type 1 either liquid diffusion or convection-induced mixing in the liquid is complete, and the resultant solute segregation is most severe (Figure 6.7d). In type 3, on the other hand, liquid diffusion is limited and there is no convection-induced mixing in the liquid, and the resultant solute segregation is least severe. Type 2 is intermediate, so is the resultant solute segregation.

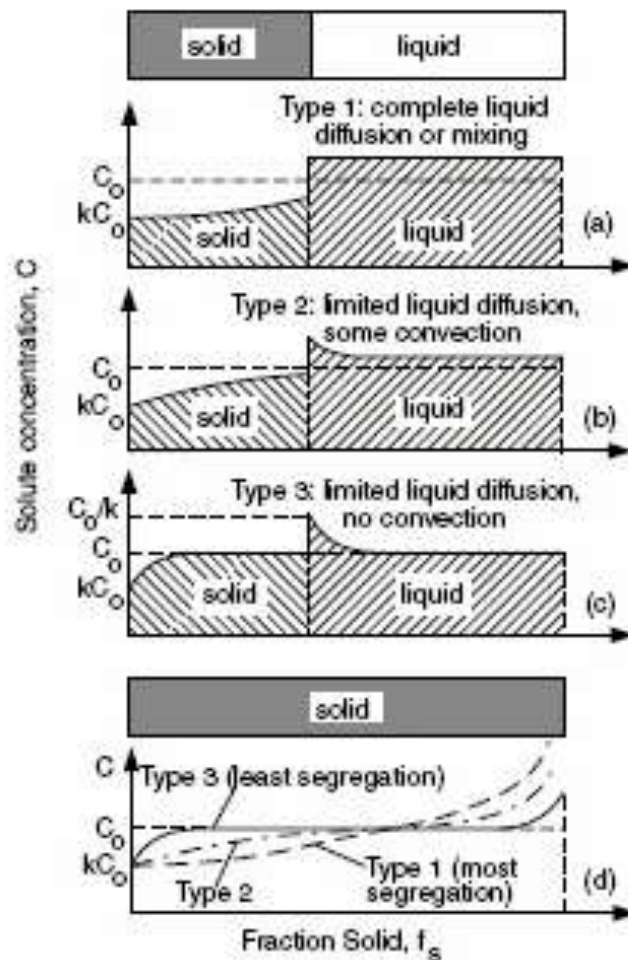


Figure 6.7 Solute redistributions in the absence of solid diffusion: (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3; (d) resultant segregation profiles.

6.2 SOLIDIFICATION MODES AND CONSTITUTIONAL SUPERCOOLING

6.2.1 Solidification Modes

During the solidification of a pure metal the S/L interface is usually planar, unless severe thermal undercooling is imposed. During the solidification of an alloy, however, the S/L interface and hence the mode of solidification can be planar, cellular, or dendritic depending on the solidification condition and the material system involved. In order to directly observe the S/L interface during solidification, transparent organic materials that solidify like metals have been used. Shown in Figure 6.8 are the four basic types of the S/L interface morphology observed during the solidification of such transparent materials: planar, cellular, columnar dendritic, and equiaxed dendritic (5, 6). Typical

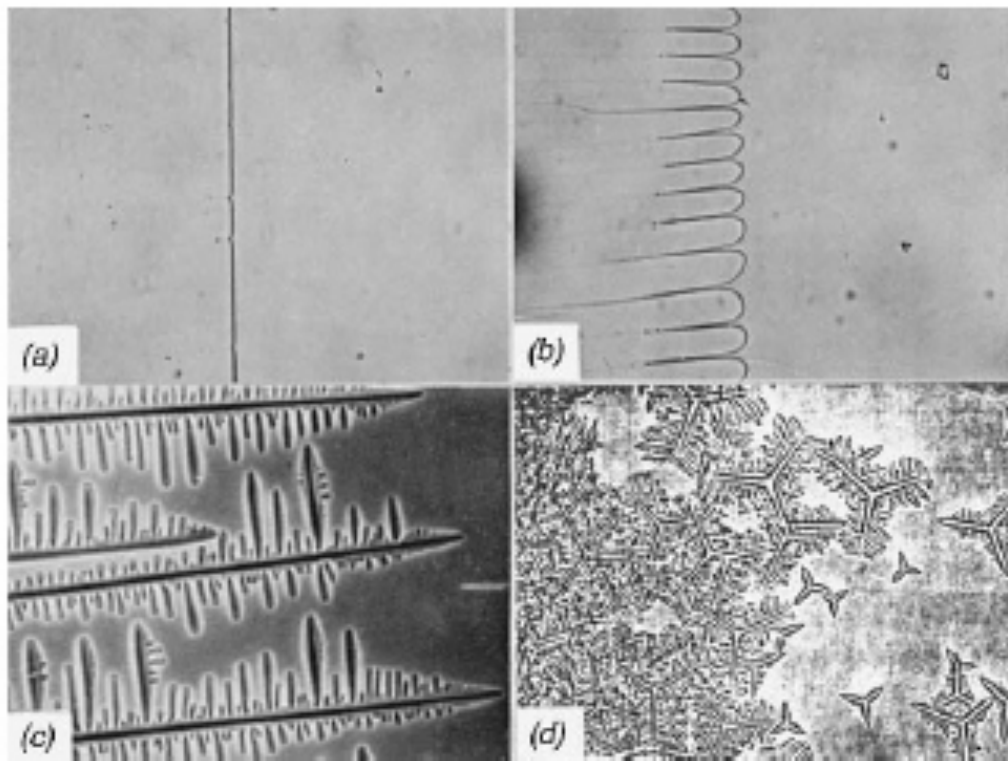


Figure 6.8 Basic solidification modes (magnification 67 \times): (a) planar solidification of carbon tetrabromide (5); (b) cellular solidification of carbon tetrabromide with a small amount of impurity (5); (c) columnar dendritic solidification of carbon tetrabromide with several percent impurity (5); (d) equiaxed dendritic solidification of cyclohexanol with impurity (6). From *Solidification* (5), pp. 132–134, with permission.

microstructures resulting from the cellular, columnar dendritic, and equiaxed dendritic modes of solidification in alloys are shown in Figures 6.9a, b, and c, respectively (7–9). A three-dimensional view of dendrites is shown in Figure 6.9d (10).

6.2.2 Constitutional Supercooling

Two major theories have been proposed to quantitatively describe the breakdown of a planar S/L interface during solidification: the constitutional supercooling theory by Chalmers and co-workers (11, 12) and the interface stability theory by Mullins and Sekerka (13–15). The former theory considers only the thermodynamic aspect of the problem while the latter incorporates the interface kinetic and heat transfer aspects. For simplicity, however, only the constitutional supercooling theory will be described here.

Consider the solidification of alloy C_0 at the steady state with a planar S/L interface, as shown in Figure 6.10. As shown previously in Figure 6.6, the composition distribution in the solute-rich boundary layer is shown in Figure 6.10b.

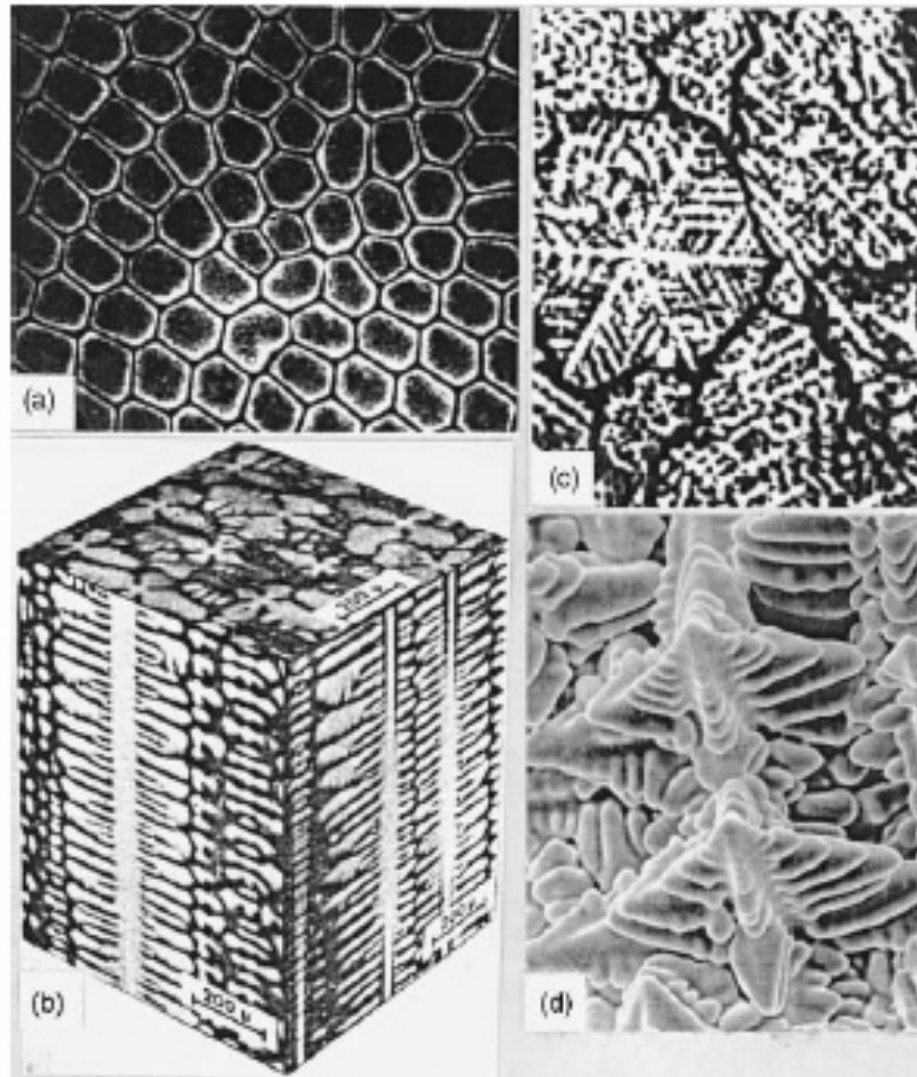


Figure 6.9 Nonplanar solidification structure in alloys. (a) Transverse section of a cellularly solidified Pb-Sn alloy from *Journal of Crystal Growth* (7) (magnification 48 \times). (b) Columnar dendrites in a Ni alloy. From *New Trends in Materials Processing* (8), with permission. (c) Equiaxed dendrites of a Mg-Zn alloy from *Journal of Inst. of Metals* (9) (magnification 55 \times). (d) Three-dimensional view of dendrites in a Ni-base superalloy. Reprinted from *International Trends in Welding Science and Technology* (10).

The liquidus temperature distribution corresponding to this composition distribution can be constructed point by point from the liquidus line of the phase diagram and is shown in Figure 6.10c. A boundary layer consisting of the liquid phase alone is thermodynamically stable only if its temperature is above the liquidus temperature. If its temperature is below the liquidus temperature, solid and liquid should coexist. This means that the planar S/L interface should

This is the steady-state form of the *criterion for planar growth*. It says that for an alloy to be able to grow with a planar solidification mode, the ratio G/R must be no less than $\Delta T/D_L$. The constitutional supercooling theory has been verified experimentally by many investigators (16–23). In general, this theory predicts fairly closely the conditions required to initiate the breakdown of a planar S/L interface in alloys with isotropic surface energy.

According to Equation (6.18), the higher the temperature gradient G and the lower the growth rate, the easier for a planar S/L interface to be stable. On the other hand, the higher the freezing range ΔT and the lower the diffusion coefficient D_L , the more difficult for a planar S/L interface to be stable. For an Al–4% Cu alloy, for example, T_L , T_S and D_L , are 650°C, 580°C, and $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. If the temperature gradient G is 700°C/cm, the growth rate R has to be less than or equal to $3 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ in order to have planar solidification. If the growth rate is higher than this, the planar S/L interface will break down and cellular or dendritic solidification will take place.

Figure 6.11 shows that the solidification mode changes from planar to cellular, to columnar dendritic, and finally to equiaxed dendritic as the degree of constitutional supercooling continues to increase. The region where dendrites (columnar or equiaxed) and the liquid phase coexist is often called the *mushy zone* (2). It is interesting to note that at a very high degree of constitutional supercooling (Figure 6.11d) the mushy zone can become so wide that it is easier for equiaxed dendrites to nucleate than for columnar dendrites to stretch all the way across the mushy zone. Unfortunately, simple theories

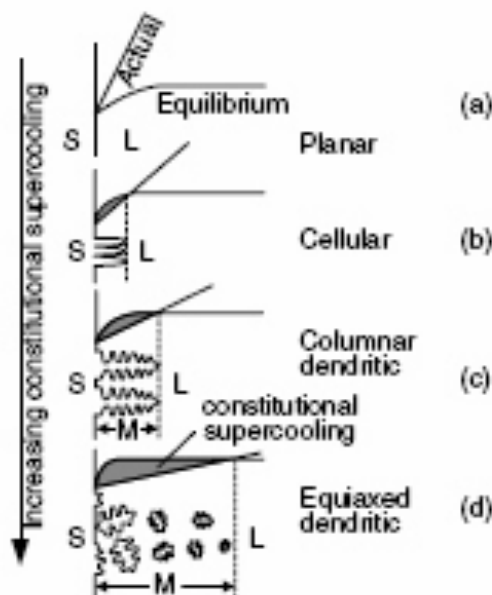


Figure 6.11 Effect of constitutional supercooling on solidification mode: (a) planar; (b) cellular; (c) columnar dendritic; (d) equiaxed dendritic (S, L, and M denote solid, liquid, and mushy zone, respectively).

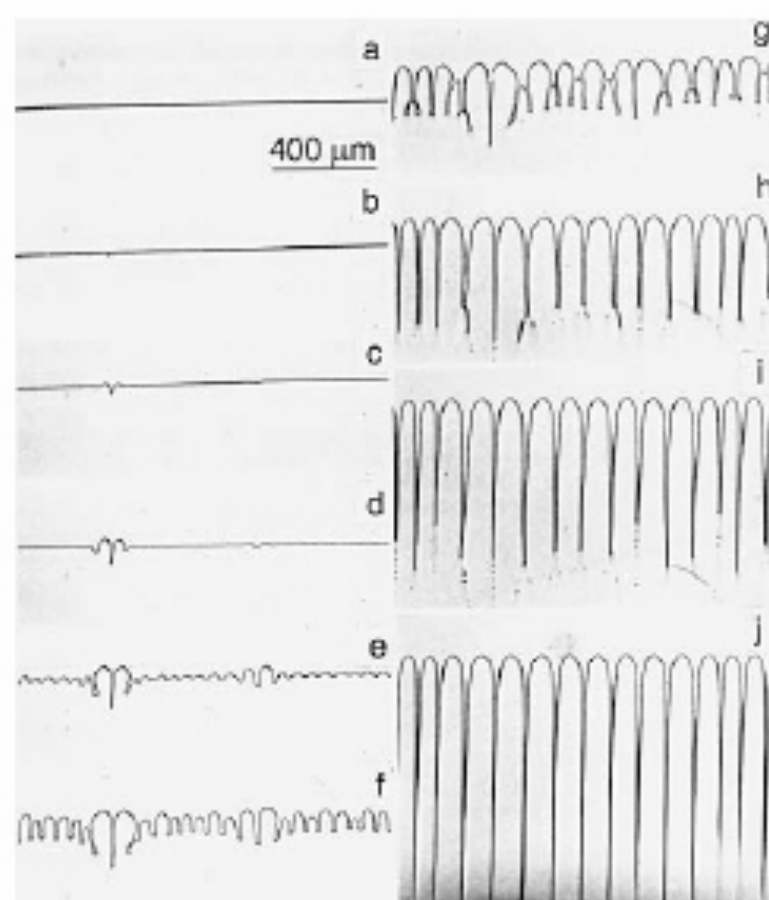


Figure 6.12 Breakdown of a planar S/L interface during the solidification of pivalic acid-ethanol: (a) 0 s, (b) 120 s, (c) 210 s, (d) 270 s, (e) 294 s, (f) 338 s, (g) 378 s, (h) 456 s, (i) 576 s, and (j) 656 s. Reprinted from Liu and Kirkaldy (24). Copyright 1994 with permission from Elsevier Science.

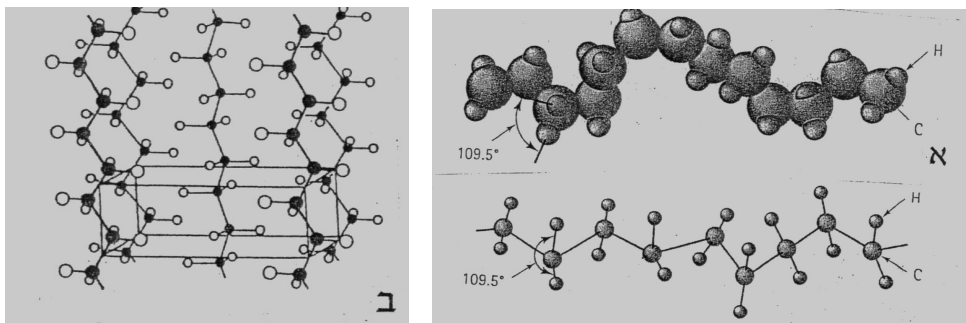
similar to the constitutional supercooling theory are not available for predicting the transitions from the cellular mode to the columnar dendritic mode and from the columnar dendritic mode to the equiaxed dendritic mode.

Figure 6.12 is a series of photographs showing the breakdown of a planar S/L interface into a cellular one during the solidification of a pivalic acid alloyed with 0.32 mol % ethanol (24). The temperature gradient G was $15^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, and the growth rate R was suddenly raised to a higher level of $5.7\ \mu\text{m}/\text{s}$, to suddenly lower the G/R ratio and trigger the breakdown by constitutional supercooling.

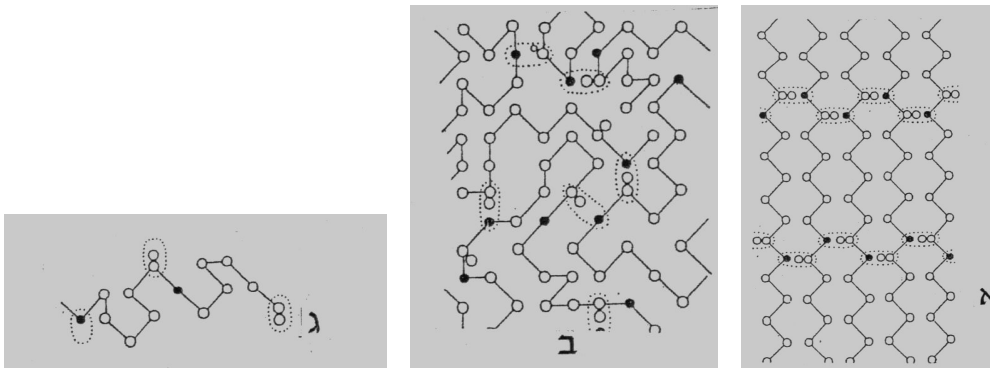
****נלקח מהספר: קובץ ניסיונות מעבדות שנה ב' / דר' רוני שנק.**

2.2. התמצקות של פולימרים**

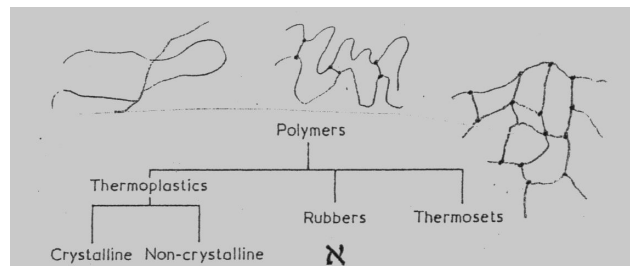
פולימרים הם חומרים העשויים שרשראות ארוכות העשויות יחידות מבנה החוזרות על עצמן (טבלה 1). הקשר לאורך השרשרת חזק מאוד יחסית לקשרים בין השרשראות. אורכה של מולקולה של פוליאטילן בדגם אופייני הוא כ-25,000Å והיא מכילה כ-50,000 אטומים (איורים 1 א' ו-2). המולקולות יכולות להיות קוויות, מסועפות או מקושרות לסבך תלת ממדי (איור 3). לפי תכונותיהם הפיסיקליות מבחינים בין פולימרים תרמופלסטיים שניתכים על ידי חימום, פולימרים דמויי גומי ופולימרים תרמוסטיים שמתפרקים מתפחמים בחימום לפני שהם ניתכים.



איור 1: א. המבנה המולקולרי של פוליאטילן, ב. המבנה הגבישי של פוליאטילן

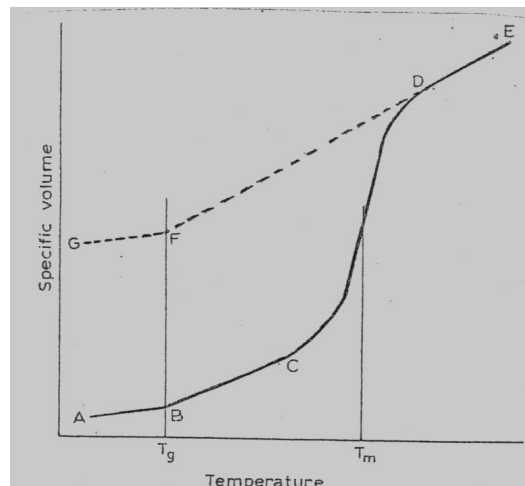


איור 2: א. המבנה המולקולרי של ניילון 6, ב. מבנה אקראי של ניילון 6: $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$, ג. חילופין של קבוצות גמישות $(\text{CH}_2)_5$ וקבוצות CONH מקושרות בקשרי מימן



איור 3: סווג כללי של פולימרים: פולימרים תרמופלסטיים הם בד"כ קוויים, דמויי גומי הם מסועפים ופולימרים תרמוסטיים הם סבכים תלת מימדיים.

בעת ההתמצקות של היתך של חומר פולימרי (איור 4) מוצאים קשת מגוונת של התנהגויות למן התגבשות מלאה ועד להזדגגות מלאה, כלומר מקרים בהם הפולימר נותר אמורפי.



איור 4: תלות אופיינית של הנפח בטמפרטורה בפולימר

כשמקררים היתך של פולימר שהמבנה שלו מסובך ומונע התגבשות, הוא יתמצק בתחום DF לחומר אמורפי, גמיש ודמוי גומי שהוא בעיקרו נוזל בעל צמיגות גבוהה וב- T_g הוא יהפוך לזכוכית קשיחה.

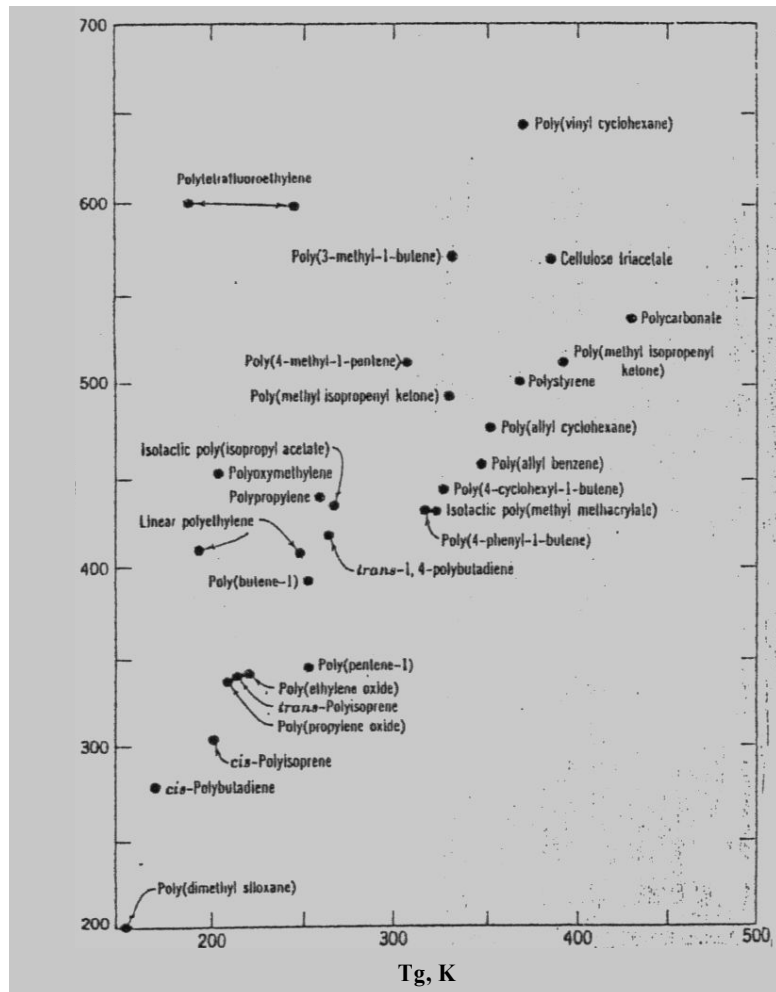
כשמקררים היתך של פולימר לינארי במהירות מתחת לטמפרטורת ההיתוך שלו, החומר יוותר אמורפי בתחום DE: השרשראות מסובכות זו בזו באופן אקראי ונעות בתנועה תרמית אקראית. הפולימר יתגבש בקירור איטי בתחום DC, סביב טמפרטורת ההיתוך T_m . בתחום BC מורכב הפולימר מאזורים גבישיים קטנים (crystallites) מפוזרים במטריצה של נוזל אמורפי מקורר ביתר ובעל תכונות של גומי. בטמפרטורות נמוכות מ- T_m הגבישים לא משתנים ושינויים מתרחשים רק במטריצה שהופכת לזכוכית קשיחה מתחת ל- T_g היא B.

כיוון שהאריזה של המולקולות בזכוכית פחות יעילה, הנפח הסגולי גדול יותר מזה של המבנה הגבישי.

אי הרציפות בעקומת הקירור בטמפרטורת המעבר T_g נובעת מאובדן חופש הסיבוב של קבוצות אטומים מסוימות והיא מתבטאת רק בירידה בתלות הנפח בטמפרטורה ולא באי הרציפות של הנפח, כזו הנצפית כשנוזל הופך לגביש.

התנהגות דמוית גומי קוראים ליכולתו של חומר להתארך במידה גדולה ולשוב למימדיו התחיליים עם הסרת הכוח. ההתנהגות דמוית הגומי של פולימרים קשורה לפיתול שרשראות הפולימר, בדומה למתיחה והרפיה של קפיץ. התנהגות זו אינה דורשת תנועה של שרשראות שלמות זו ביחס לזו, כי אז הייתה נגרמת זרימה או דפורמציה בלתי הפיכה. ואכן, התנהגות דמוית גומי נצפית גם בפולימרים עם קשרים צולבים שהמרחק ביניהם כ-50 אטומי שלד. נראה שמעל לטמפרטורת המעבר הזכוכית קיימת אפשרות לתנועה של קטעי שלד בין אתרי הסתבכות בין השרשראות או בין קשרים צולבים, על ידי סיבוב של קשרים. מתחת לטמפרטורה זו מוגבלת תנועה כזו או נעשית בלתי אפשרית. לכן מניחים שהמעבר הזכוכיתי קשור להגבלת התנועה של קטעי מולקולות שאורכן כ-50 אטומי שלד.

ידועים מאפיינים שונים של המבנה שמשפיעים על המעבר הזכוכי: -
הסימטריה והקשיחות של שרשרת בודדה המושפעים מאורך השרשרת, דרגת הסיעוף שלה,
מורכבות הקבוצות הצדדיות בשרשרת.
- פעולות גומלין בין שרשראות: מידת הקיטוב של קבוצות צדדיות, קשרים צולבים בין
השרשראות, תוספים וממיסים בחומר.
אותם גורמים משפיעים גם על טמפרטורת ההיתוך ונמצא קשר ישיר ביניהם (איור 5).



איור 5: היחס בין טמפרטורת ההיתוך וטמפרטורת המעבר הזכוכי בכמה פולימרים

Monomer	Polymer	600	500	400	300	200	100	T [°K]	0
Ethylene CH ₂ =CH ₂	polyethylene (PE) 	Moulded objects, tubing, film, electrical insulation, e.g. 'Alkathene'.							
Propylene CH ₂ =CH(CH ₃)	polypropylene (PP) 	Similar uses to PE; lighter, stiffer, e.g. 'Propathene'.							
Tetrafluoroethylene CF ₂ =CF ₂	polytetrafluoroethylene (PFTE) 	Mouldings or film. High-temperature polymer. Excellent electrical insulator. Low coefficient of sliding friction. Expensive, e.g. 'Teflon', 'Fluon'.							
Styrene CH ₂ =CH(C ₆ H ₅)	polystyrene (PS) 	Cheap moulded objects. Polymerized with butadiene to make high impact polystyrene (HIPS). Expanded with pentane to make plastic foam.							
Methyl methacrylate CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	poly(methyl methacrylate) (PMMA) 	Transparent sheets and tubing. More expensive than PS. Aeroplane windows, e.g. 'Perspex', 'Lucite'. Low-molecular-weight grade 'Diakon' for transparent mouldings.							
Vinyl chloride CH ₂ =CHCl	poly(vinyl chloride) (PVC) 	Gramophone records, water pipes, gutters etc. plasticised to make raincoats, garden hoses and orange squash bottles, e.g. 'Darvic', 'Welvic'.							
Vinyl acetate CH ₃ COOCH=CH ₂	poly(vinyl acetate) (PVA) 	Chewing gum, adhesives, surface coatings.							
Acrylonitrile CH ₂ =CHCN	polyacrylonitrile (PAN) 	Textile fibres, e.g. 'Orlon', 'Acrilan'.							
Ethylene glycol HOCH ₂ -CH ₂ OH and terephthalic acid HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	polyethylene terephthalate (PET) 	Textile fibres, e.g. 'Terylene'. Thin drawn film, e.g. 'Mylar', 'Melinex'.							
Hexamethylene diamine H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂ and sebacic acid HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	nylon 6.10 	Textile fibres, also moulded objects. Bearing and gear wheels.							

2.3. מבנה גבישי של פולימרים**

פולימר גבישי הוא נוזל צמיג מאוד בטמפרטורות גבוהות מ-Tg ובו השרשראות מפותלות ומסובכות זו בזו באופן אקראי.

ברור שההתגבשות של פולימר כזה דורשת מעבר ממצב מאוד לא מסודר למבנה מסודר של סריג גבישי.

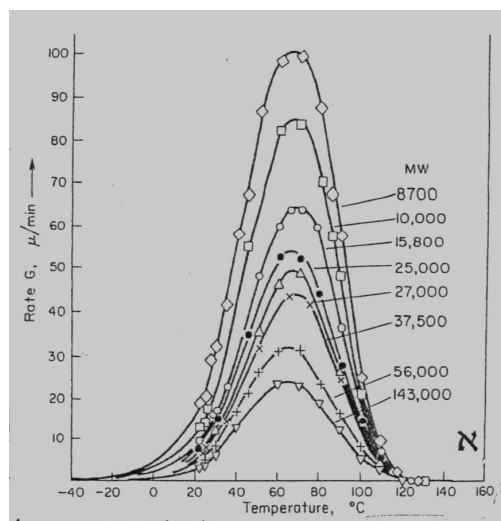
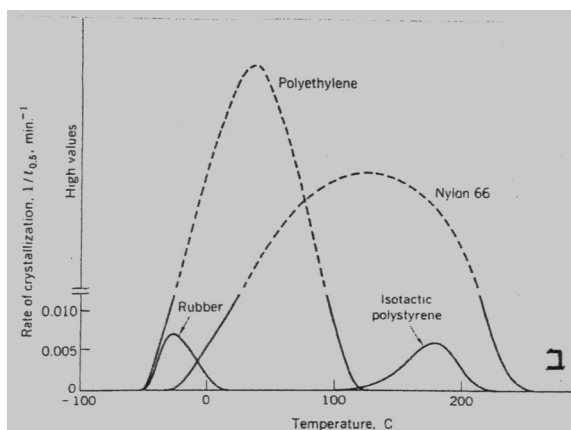
לכן אפשר לצפות שרק פולימרים שמסוגלים ליצור מבנה אחיד יתגבשו, כלומר היכולת להתגבש קשורה מאוד לאחידות של מבנה השרשראות: שרשראות שהמבנה המרחבי שלהן אחיד נוטות להתגבש ופולימרים עם מבנה אקראי או מסועף מתקשים להתגבש. הנטייה להתגבש קשורה גם לכוחות בין השרשראות: קשרי מימן מסייעים להתגבשות.

ההתגבשות מתנהלת באופן דומה לחומרים אחרים. תחילתה בנבט והמשכה בגידול של הגביש סביב הנבט. גידול הגבישים דורש דיפוזיה של קטעי שרשראות מהנוזל הבלתי מסודר אל הגביש.

הכוח המניע את התנועה הזו היא ירידת האנרגיה של קטעי השרשרת שהצטרפו לגביש. התגבשות של פולימרים לא יכולה להסתיים כי בניגוד להתגבשות של חומרים בעלי מולקולות קטנות (כמו מתכות) הפולימר הנוזלי הוא צמיג מאוד והשרשראות מורכבות ומסובכות זו בזו. ככל שקטעי שרשראות מצטרפים לגבישים, גדלים המאמצים בקטעי השרשראות האחרים שנוותרו בנוזל שבין הגבישים או שנוותרו מסובכים זה בזה. לכן, המשך הגידול יוגבל עד שסבכי השרשראות יותרו על ידי דיפוזיה.

קטעי שרשראות רחוקים יכולים להיות חלק מגבישים שונים כך שהמאמצים בקטעי השרשראות ביניהם לא ניתנים להרפיה והם ימנעו לחלוטין את סיום ההתגבשות. ואכן, גם פולימרים שהתגבשו בשיעור גבוה מכילים מקטע אמורפי שאריתי שקיומו מתגלה בגלל שהחומר מראה מעבר זכוכיתי.

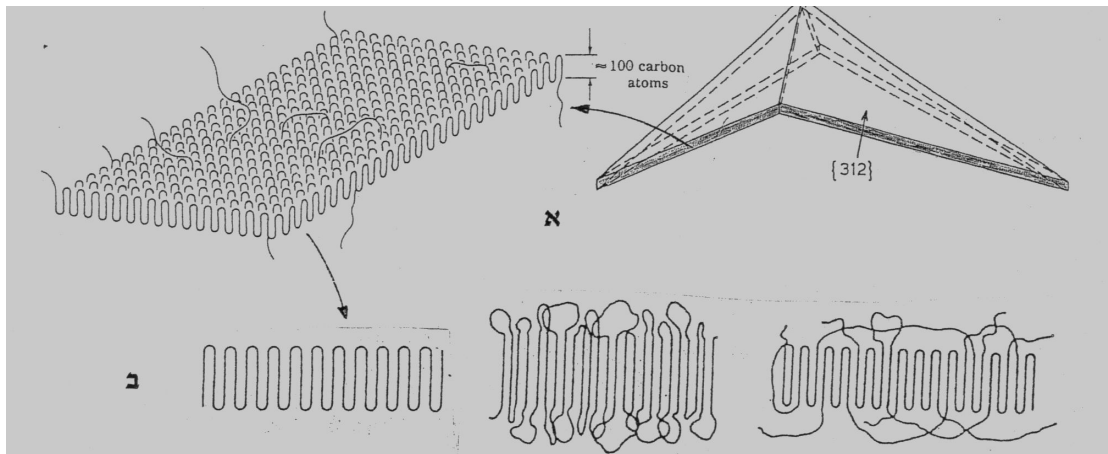
בגלל הצמיגות הגבוהה של פולימר נוזלי קצב הגיבוש שלו איטי מאוד ותלוי מאוד באורך השרשראות (איור 6 א), במבנה הכימי (איור 6 ב) ובטמפרטורה.



איור 6: א. השפעת אורך המולקולות, המבוטא על פי משקלן המולקולרי, על קצב ההתגבשות של Poltetra-methyl-p-silphenylene-siloxane, ב. תלות קצב ההתגבשות בטמפרטורה בפולימרים אחדים.

אם מקררים פולימר במהירות, ניידות השרשראות יכולה לרדת במידה שתמנע התגבשות לכן דרגת הגבישיות (שבר הנפח של גבישים בחומר) קטנה עם העלייה בקצב הקירור וגם גודל הגבישים קטן. כשמקררים במהירות היתך של פולימרים שנוטים להתגבש, הם יכולים להיוותר אמורפיים כמעט לחלוטין. דפורמציה יכולה לגרום להתגבשות של פולימר כזה ותכונה זו מנוצלת לשיפור התכונות של פולימרים שונים.

מולקולות של פולימרים סינטטיים יכולות להסתדר בגביש יחיד שצורתו לוח רחב. צורות כאלו נמצאו כשפולימרים מתגבשים מתוך תמיסה כשהממס מתאדה. נמצא שהמולקולות מקופלות כך השרשראות ערוכות במקביל למימד העובי והגבישים גדלים במימד הרחב (איור 7).



איור 7: א. תרשים של המבנה המשוער של גביש לוחי של פולימר, ב. אופנים שונים של קיפול השרשראות: 1. קיפול חד וחזרה סמוכה של השרשרת לגביש, 2. חזרה סמוכה עם קפלים משוחררים, 3. חזרה אקראית של שרשראות מהחומר האמורפי.

במרבית המקרים צורתם האופיינית של הגבישים היא צורת סרט דק שעוביו כ-100A (קטן בהרבה מאורך מולקולה בודדה) ורוחבו מסדר גודל של מיקרונים. גבישים כאלה נקראים סיבים לוחיים (lamellar fibrils).

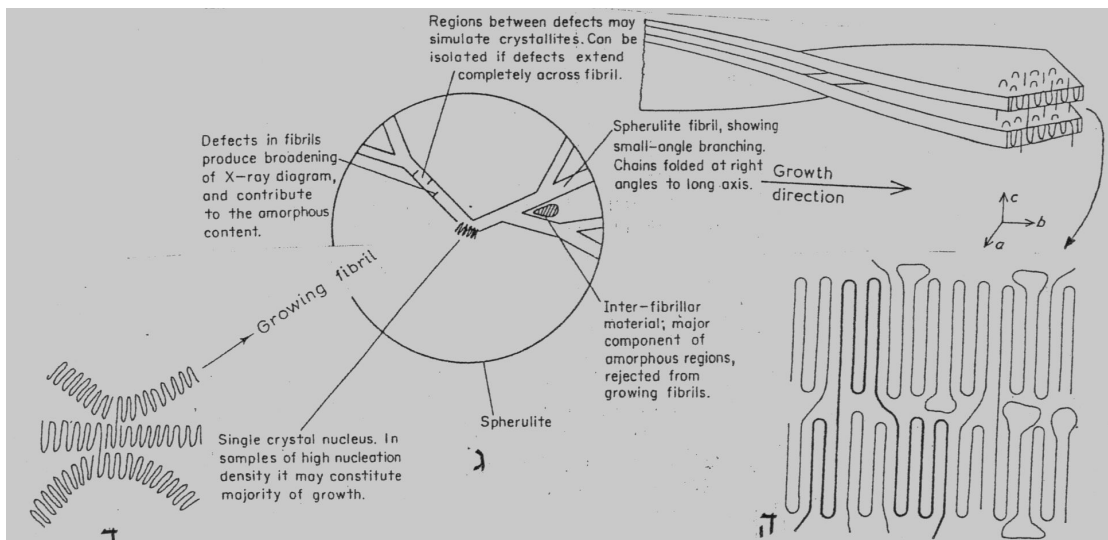
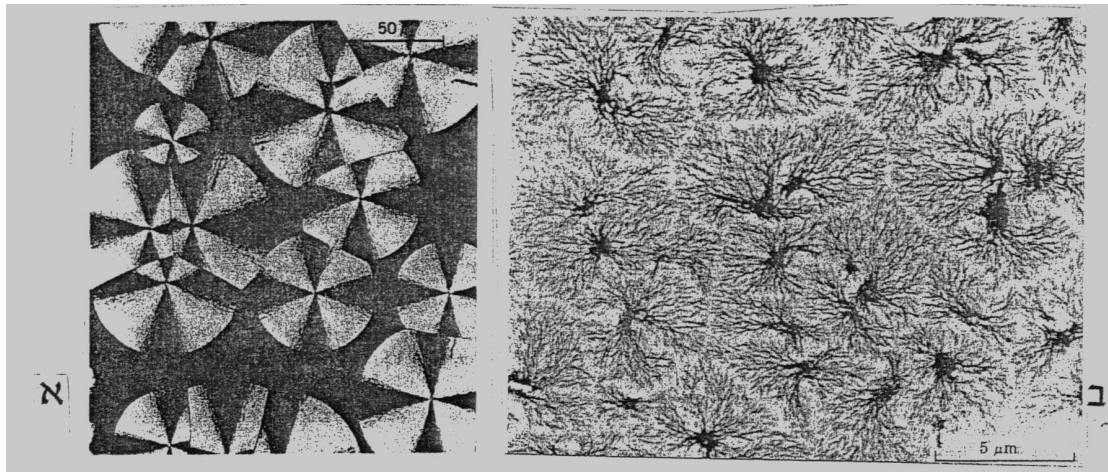
סיבים לוחיים יכולים להיות מחוברים על ידי סיבים בין-גבישיים (intercrystalline fibrils) שרוחבם ואורכם כמיקרון.

פולימרים טבעיים כמו עץ וכותנה עשויים microfibrils או fringed micelle שהם מחרוזות של אזורים גבישיים ואמורפיים בהן השרשראות מקבילות למימד האורך, אורכם מיקרונים אחדים ושטח החתך שלהם כ-40-80A.

חלק גדול מהפולימרים הסינטטיים (מעשה ידי אדם) מתארגנים בספרוליטים (spherulites) (איור 8). מניחים שגידול הנבט הראשוני של הספרוליט מוגבל על ידי צמיגות ההיתך, הסתבכות השרשראות ואי אחידות במבנה השרשראות. לכן הגביש הראשוני מתפצל למבנה סיבי המופרד על ידי אזורים אמורפיים. בהמשך הגידול מסתעפים הגבישים הסיביים יותר ויותר ומרכז הגידול משתנה ממוט או לוח יחיד לצורה של "קיפוד". הסיבים הבודדים נאלצים להתפתל ולהסתעף מסיבות שאינן ברורות לגמרי ובין הסיבים נותר חומר אמורי. הספרוליט בנוי לפיכך מגבישים קטנים וחומר אמורפי שאריתו. חומר אמורפי נותר גם בין הסיבים. הכיוונית של השרשראות

בגביש מעניקה לו תכונה של שבירה כפולה של אור ומאפשרת לזהות את הגבישים באמצעות אור מקוטב במיקרוסקופ אור.

פולימרים שמתגבשים מהיתך תחת לחץ יוצרים גבישים בהם המולקולות כנראה מקבילות זו לזו ואינן מקופלות, מימדי הגבישים הם לכן אורך השרשראות.



איור 8: א. גידול ספרוליטים מהיתך, ב. סיום הגידול, ניתן להבחין בסיבים הרדיאליים בכל ספרוליט, ג. תאור סכמטי של הארגון המולקולרי בתוך הספרוליט, ד. הצעת מבנה של נבט הספרוליט, ה. הסיבים בנויים מזוג של לוחות דקים הנבנים משרשראות מקופלות.

** Polyethylene terephthalate – PET .2.4

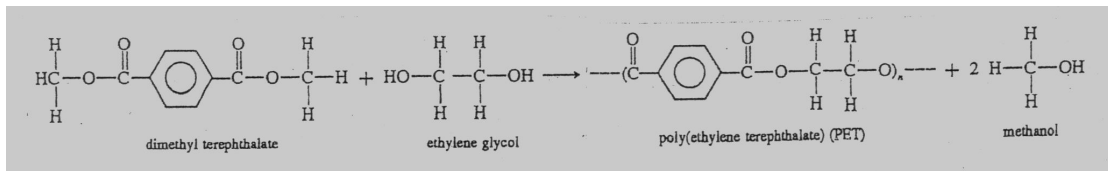
הפולימר PET הוא פולימר תרמופלסטי שהשימוש בו שכיח (לדוגמה בקבוקי משקאות קלים, חומרי אריזה וסרטי וידאו). פולימר תרמופלסטי הוא פולימר שניתן להיתך אותו ולעצבו במצב נוזלי, לעומתו פולימרים תרמוסטיים (כמו בקליט) מתפחמים לפני שהם ניתכים. תכונה זו קשורה קשר הדוק למבנה המולקולרי שלהם: בפולימרים התרמוסטיים קיימים קשרים צולבים רבים שלא מאפשרים תנועה חופשית של המולקולות האופיינית למצב נוזלי.

פולימרים לא מצולבים הופכים לנוזל צמיג מאוד, וגם תכונה זו ברורה מהמבנה המולקולרי שלהם: פולימרים עשויים מולקולות ענק שנבדלים מאוד ממולקולות מים או מהיתך של מתכת שבנוי מאטומים בודדים. היותם סבך של שרשראות ארוכות מעניקה להרבה פולימרים

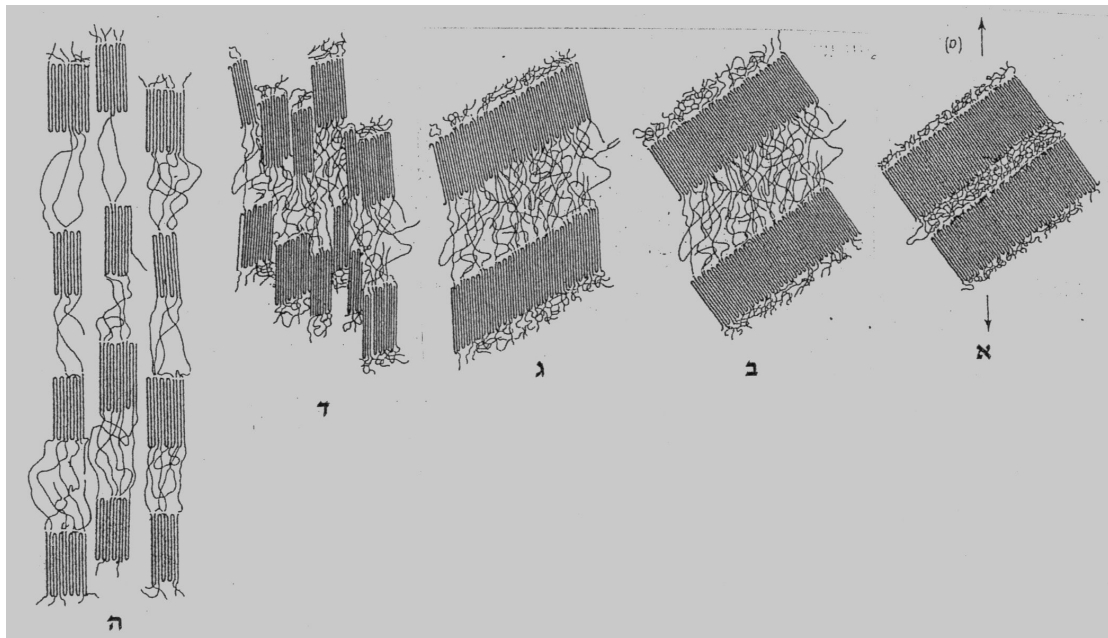
תרמופלסטיים במצב נוזלי, כמו לזכוכית קרמית, כושר ליצור סיבים: ניתן למשוך מנוזל כזה סיבים דקים, ארוכים ובעלי תכולת פגמים נמוכה.

PET מופק בתגובה המתוארת באיור 9. הוא פולימר קוטבי ומקוטב, לכן טמפרטורת ההיתוך שלו גבוהה יחסית- 253°C ויש לו נטייה גדולה להתגבש. כשמקררים היתך במהירות עד מתחת לטמפרטורת המעבר הזכוכיתית- 80°C , הוא נותר אמורפי ושקוף (כך אתה מכיר אותו מבקבוקי השתייה...), אך אם הקירור מתרחש באיטיות, או שמששים אותו בסביבות הטמפרטורה 175°C , הוא מתגבש במשך שניות אחדות, צבעו נעשה לבן והוא אטום לאור. במצב הגבישי PET יכול לשרת עד קרוב לטמפרטורת ההיתוך. במצב האמורפי החומר מתעוות עקב חימום מעל לטמפרטורת המעבר הזכוכיתית.

כשפולימר הנוטה להתגבש נמתח החוזק ומודול האלסטיות שלו גדלים ביחס ישר לדרגת המתיחה. החוזק הגבוה של בקבוקי שתייה מושג על ידי מתיחה זו כיוונית שלהם, תהליך אשר מותיר בהם "זיכרון": כשמחממים את החומר מעל לטמפרטורת המעבר הזכוכיתית שלו – הוא מתכווץ לצורתו התחילית (איור 10). אפשר לייצב את המוצר לטמפרטורות גבוהות על ידי חימום ל- 200°C בטבע שמונע את התכווצותו.



איור 9: הפקה של PET



איור 10: דפורמציה של פולימר חצי גבישי שמבנהו המקורי : א. לוחיות גבישיות מקושרות על ידי מולקולות בקטעים אמורפיים. כשמופעל מאמץ חיצוני הלוחיות מחליקות ומולקולות הקישור נמתחות, ב. המולקולות המקופלות בגבישים מסתובבות ומקטעי הקישור נמתחים עוד יותר, ג. הלוחיות הגבישיות מתפרקות לקטעים קטנים, ד. ומסתדרות בכיוונית משותפת

3. מכשור **

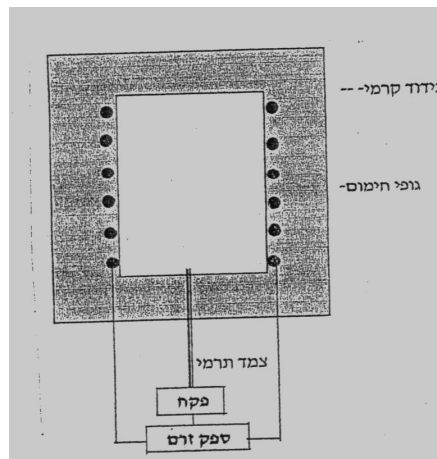
1. תנור היתוך למתכות ולחומרים קרמיים.

ברוב המקרים משתמשים בתנור חשמלי להיתוך חומרים ולטיפולים תרמיים. מבנה של תנור חשמלי מתואר באיור 11. חימום מושג על ידי העברת זרם חשמלי בחוטי להט העשויים מחומרים עמידים בחימצון בטמפרטורות גבוהות ובעלי מוליכות חשמל טובה.

עד לטמפרטורה 1100°C מקובל להשתמש בסגסוגות ניקל-כרום. בטמפרטורות גבוהות יותר משתמשים בפלטינה או מוליבדן (באווירה מגנה) או בחומרים קרמיים כמו סיליקון קרביד וצירקוניה. הנפח הפנימי של התנור מבודד מפני איבוד חום לסביבה על ידי לבנים קרמיות שנבחרות כך שמקדם הולכת החום שלהן נמוך וטמפרטורת ההיתוך גבוהה מהטמפרטורה המירבית אליה התנור מתוכנן. הטמפרטורה בתנור נמדדת על ידי צמידים תרמיים. אות המתח מהצמד התרמי משמשת את פקח הטמפרטורה של התנור.

2. כורית בה מתיכים מתכת או חומר הקרמי.

עשויה במרבית המקרים מחומר קרמי. חומר הכורית נבחר כך שלא יגיב עם החומר המותך ושיהיה בעל מוליכות חום גבוהה ככל האפשר.



איור 11: סכמה של תנור חשמלי

4. מהלך הניסוי:

4.1. יציקת אלומיניום

4.1.1. בתנור הנמצא בטמפרטורה 700°C הוכנה עבורך כורית עם אלומיניום טהור מותך.

לבש חלוק מגן וכפפות אזבסט. הוצא את כורית האלומיניום מהתנור ומלא כל אחת מהתבניות הבאות באלומיניום הנוזלי.

1. תבנית פליז עם תחתית פליז.
2. תבנית פליז עם תחתית אבן.
3. תבנית פליז עם תחתית פליז שמקוררת על ידי מים קרים.
4. תבנית אבן עם תחתית אבן.
5. תבנית אבן עם תחתית פליז.

כשתוכל לפרק את התבנית ולהוציא את היצוק, קרר אותו במים. חתוך את היצוקים במרכז לאורך צירם.

4.1.2. לטש את החתך בניירות לטש 220, 320, 400, 600 mesh.

בכל מעבר בין נייר אחד למשנהו, יש ללטש את הדגם אנכית לכוון הליטוש הקודם.

4.1.3. טבול את הדגמים בתמיסת איכול מאקרו של אלומיניום שהרכבה:

45% HCl, 15% H₂CO₃, 15% HF, 25% H₂O, למשך מספר שניות,

לאחר האיכול, שטוף את הדגמים במים. הסבר מבנה הגרעינים בחמשת יצוקי האלומיניום.

4.2. גיבוש של PET

4.2.1. קבל מהמדריך שתי חתיכות קטנות של בקבוק פלסטיק שקוף, העשויות מהפולימר

Polyethylene terephthalate (PET) ושגודלן כ-7X7 מ"מ. כל אחת מהפיסות

מקם על לוח פלבי"ם והכנס לתנור בטמפרטורה 350°C למשך דקה.

4.2.2. הוצא אחת מהחתיכות מהתנור ושטוף במי ברז.

4.2.3. את החתיכה הנוספת העבר לתנור אחר אשר מחומם לטמפרטורה של 175 °C

למשך דקה.

4.2.4. הוצא את החתיכה הנוספת ושטוף במי ברז. השווה את הדגם שהתקבל לדגם

הקודם שהכנת.

5. הנחיות לדו"ח מסכם.

1. תאר את תצפיותיך בשני חלקי הניסוי.

2. סכם והשווה את הנטייה להתגבשות באלומיניום ובפוליאתילן.

6. בביליוגרפיה.

1. Sindo Kou, "Welding metallurgy", Wiley, 2003, p.145-160 (TS 227 K649 2003).
2. קובץ ניסיונות - מעבדות שנה ב', דר' רוני שנק, הנדסת חומרים, עמ' 183-201.
3. "Metals Handbook", Vol.15, Casting, ASM, 9th ed, p.99-182 (TA 459 A5 1978).
4. A.G. Guy, "Introduction to Material Science", McGraw Hill, 1972, ch.7 (TA 403 G88).
5. M.C Flemings, "Solidification Processing", McGraw Hill, 1974 (TN 690 F59).
6. A.D. Jenkins, "Polymer Science", North Holland, 1972, Vol. 1, ch. 3,4 (TA 455 P58 P6).
7. R.J. Young, "Introduction to Polymers", 2nd ed., Chapman and Hill, 1991, ch.4 (QD 381 Y68).