# ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ?.3361/05



**Mirosław CHOLEWA** 

## KINETYKA KRZEPNIĘCIA KOMPOZYTÓW DYSPERSYJNYCH



Gliwice 2005

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE

NR 1672

Conversion of the second secon

**Mirosław CHOLEWA** 

## KINETYKA KRZEPNIĘCIA KOMPOZYTÓW DYSPERSYJNYCH

#### **Opiniodawcy**

Prof. dr hab. inż. Stanisław PIETROWSKI Prof. dr hab. inż. Józef S. SUCHY OLITECHNERA SLASHA

#### Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ Redaktor działu – Dr hab. inż. Ryszard NOWOSIELSKI Prof. nzw. w Politechnice Śląskiej Sekretarz redakcji – Mgr Elżbieta LESKO

Allrowinw CHOLLOWA

*Redakcja* Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

## KINETYKA KEZEPNIĘCIA KOMPOZYTÓW DYSPERSYJE

OCAL /

*Redakcja techniczna* Alicja NOWACKA

PL ISSN 0434-0817

© Copyright by Mirosław CHOLEWA Gliwice 2005

### SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie. Znaczenie kształtowania cech metalowej osnowy kompozytu	5
2. Analiza aktualnego stanu wiedzy	8
2.1.Związek morfologii zbrojenia ze zjawiskami powierzchniowymi	8
2.2.Zarodkowanie osnowy kompozytu1	2
2.3. Warunki wzrostu osnowy kompozytu1	7
2.4. Struktura osnowy kompozytu2	5
2.5. Wpływ cząstek na strukturę i własności kompozytu2	8
2.6. Krzepnięcie kompozytu	2
3. Zakres, cel i teza pracy	7
4. Metodyka i koncepcja badań	8
5. Wyniki badań własnych	4
5.1. Morfologia zbrojenia	4
5.2. Eksperymentalne badania procesu krzepnięcia	3
5.3. Doświadczalne i symulacyjne badanie procesu krzepnięcia elementarnego obszaru	
kompozytowego6	8
5.4. Symulacja krzepnięcia podstawowego kompozytowego układu cieplno-	
geometrycznego	8
5.5. Symulacje krzepnięcia płaskich obszarów zawierających cząstki o kształtach	
regularnych i rzeczywistych92	3
5.6. Przestrzenne symulacje krzepnięcia hipotetycznych skojarzeń kompozytowych.	
Wpływ niepełnego zwilżenia zbrojenia na kinetykę ruchu ciepła10	6
5.7. Symulacje Przestrzenne. Synergia cząstek w warunkach niepełnego zwilżenia	
oraz obecności faz strefy przejścia119	)
5.8.Podsumowanie symulacji	)
6. Końcowe podsumowanie i wnioski132	2
Literatura134	ŀ
Streszczenie	)

#### CONTENTS

1. Introduction. Significance of metal matrix properties modeling
2. Analysis of actual state of knowledge
2.1 Relation between the reinforcement morphology and surface phenomena
2.2 Nucleation of composite matrix
2.3 Matrix growth conditions17
2.4 Matrix structure
2.5 Reinforcing particles influence on composite structure and properties
2.6 Composite solidification
3. Domain of studies, aim and theses of work
4. Studies methodology
5. Studies results54
5.1 Reinforcement morphology
5.2 Experimental studies of solidification process
5.3 Experimental and numerical studies of solidification process for composite
elementary region
5.4 Simulation of standard thermal – geometrical composite system
5.5 Simulation of solidification process for flat regions containing particles with
different geometry93
5.6 Three-dimensional simulation of solidification process for hypothetical composite
system. Influence of incomplete wetting on heat flow kinetics106
5.7 Three - dimensional simulations. Particles synergy in incomplete wetting conditions
and transition zone occurrence
5.8 Simulation summary
6. Summary and conclusions
References
Summary

#### 1. WPROWADZENIE. ZNACZENIE KSZTAŁTOWANIA CECH METALOWEJ OSNOWY KOMPOZYTU

Możliwości ingerowania w zainicjowany proces krzepnięcia - następujący po wlaniu ciekłego kompozytu do formy - są ograniczone. Czasy krzepnięcia liczone są od ułamków sekund i rzadko sięgają pojedynczych minut. Wyjątek stanowią technologiczne procesy tworzenia odlewów kompozytowych *in situ* o ukierunkowanej strukturze. Tworzenie kompozytu opiera się na skutecznym przewidywaniu zachodzących zjawisk i właściwym przygotowaniu elementów procesu w celu uzyskania pożądanej struktury oraz oczekiwanych właściwości kompozytowego odlewu.

W materiałach kompozytowych konieczne jest wykorzystanie charakterystycznych cech zarówno osnowy, jak i zbrojenia, a także innych faz współobecnych, a pochodzących z technologicznego procesu wytwarzania. Przewidywany stan obciążenia i technologiczne warunki wytwarzania warunkują dobór komponentów przy projektowaniu odlewanej części kompozytowej. Optymalizacja materiałowa obecnie polega głównie na doborze komponentów i rodzaju faz strefy przejściowej. Występujące w strefie granicznej fazy przejściowe są otoczone osnową. Konsekwencją dążenia do optymalizacji właściwości kompozytu jest sterowanie metaliczną mikrostrukturą osnowy w newralgicznej przestrzeni wokół cząstek zbrojenia.

Procesy wytwarzania odlewanego kompozytu, związane z krzepnięciem wielofazowego układu ciekło-stałej dyspersji, rozpoczynają się w temperaturze wyższej niż likwidus. W porównaniu do tradycyjnych stopów odlewniczych, warunki krzepnięcia kompozytu różnią się m.in. wielokrotnie zwiększoną powierzchnią kontaktu ciekłego stopu z dodatkową fazą dyspersyjnego zbrojenia. Zjawiska chemiczne i fizyczne w skali makroukładu: "odlewforma-otoczenie" wymagają rozszerzenia o dodatkowe elementy właściwe skali mikroukładu: "cząstki zbrojące-fazy strefy przejścia z metaliczną osnową-osnowa w przestrzeni między cząstkami-forma-otoczenie". Dopiero połączenie obu układów tworzy klasyczny krzepnący układ kompozytowy. Uzasadnione wydaje się zbadanie czynników wpływających na proces krzepnięcia odlewów kompozytowych. Układ składników strukturalnych kompozytu tworzy system ze względu na właściwości termofizyczne i cechy geometryczne:

- 1. Przewodnictwo cieplne,
- 2. Ciepło właściwe,
- 3. Współczynnik akumulacji ciepła,
- 4. Współczynnik wymiany ciepła,
- 5. Temperatura początkowa,
- 6. Szybkość odprowadzania ciepła odniesiona do całości lub fragmentu odlewu, która jest związana z przyjętą technologią wytwarzania (np. rodzajem materiału formierskiego),
- 7. Pojemność cieplna formy odniesiona do pojemności cieplnej odlewu,
- 8. Udział objętościowy komponentów,
- 9. Morfologia powierzchni kontaktu komponentów identyfikowana z cechami zbrojenia przy założeniu pełnego zwilżania zbrojenia przez osnowę,
- 10. Stopień rozwinięcia powierzchni zewnętrznej odlewu lub fragmentu w stosunku do jego objętości oddającej ciepło i reprezentowanej przez moduł krzepnięcia.

Strukturę kompozytu fizycznie kształtują elementy zbrojące i sposób ich rozłożenia w objętości, ale także wielkości typowe dla osnowy, jak: wielkość dendrytów, odległość między gałęziami dendrytów, odległość międzypłytkowa w eutektykach oraz liczba, wielkość i postać wad, np. porowatości gazowej i skurczowej. W osnowie można sterować wielkościami opisującymi cechy użytkowe odlewu kompozytowego, takimi jak: prędkość przyrastania warstwy zakrzepłej, czas krzepnięcia, gradient temperatury, itp.

Przyjmuje się, że drobnoziarnista struktura kryształów równoosiowych osnowy kompozytu jest tą najbardziej pożądaną – bezpieczną ze względu na stan obciążeń eksploatacyjnych. Sensem tworzenia poszczególnych elementów z materiałów kompozytowych jest m.in. przypisanie poszczególnym elementom odpowiednich dla nich stanów obciążenia. Strefa przejściowa, pomimo swego lokalnego charakteru, swymi parametrami mechanicznymi bezpośrednio wyznacza jakość kompozytu jako całości. Cząstki zbrojące, różniące się względem osnowy własnościami wytrzymałościowymi i sprężystymi, stanowią objętościowe przeszkody dla ruchu dyslokacji i powodują wydatny wzrost krytycznego naprężenia uplastyczniającego, poślizgu i granicy plastyczności. W porównaniu do tradycyjnych stopów, materiały umacniane posiadają zmniejszoną podatność na odkształcenie plastyczne.

Pełne sprzężenie płaszczyzn sieciowych, z którego wynika koherencja granicy kontaktu, następuje przy izomorficzności komponentów. Jest to jednak przypadek rzadki, a na ogół przeważają różnice parametrów sieci między komponentami. W dyspersyjnych kompozytach *in situ* w miarę wzrostu fazy zbrojącej (3D, 2D lub 1D) wzrastają także naprężenia w strefie granicznej, osiągając wartość krytyczną, przy której następuje utrata sprzężenia płaszczyzn sieciowych komponentów i powstanie dyslokacji wynikającej z niedopasowania. Skutkiem jest wówczas relaksacja naprężeń i przekształcanie granic z koherentnych w quasi-koherentne. Newralgiczność strefy przejścia w kompozytach *ex situ* objawia się również w tym aspekcie tworzenia kompozytu. Gdy sieci komponentów nie są izomorficzne, to zerwanie koherencji następuje w miejscu największych różnic odległości międzypłaszczyznowych, czyli na granicy faz. Fazy zbrojące czy też fazy strefy przejścia rosną najszybciej w kierunkach najlepszej zgodności odległości międzyatomowych z osnową. Taki stan nie sprzyja uzyskiwaniu maksymalnego efektu umocnienia i ogranicza ponadto odkształcalność plastyczną.

W dyspersyjnych kompozytach ex situ, ale także in situ wprowadzane cząstki posiadają losowa orientacje przestrzenna i tylko niektóre ich powierzchnie potencjalnie moga tworzyć koherentne granice międzyfazowe - pod warunkiem właściwego doboru faz zbrojących i/lub faz strefy przejścia. Z punktu widzenia tworzenia odlewów kompozytowych znaczenie ich pierwotnej struktury jest oczywiste. Maksimum efektów jest możliwe po przeprowadzeniu obróbki cieplnej lub plastycznej. Jest wówczas możliwe osiągniecie nawet nadplastycznych właściwości stopów zbrojonych dyspersyjnie. Struktura drobnoziarnista jest pożadana w pierwszym rzędzie w otoczeniu cząstek, a następnie w pozostałej przestrzeni miedzycząsteczkowej. W pracach, dotyczących żarowytrzymałych dyspersyjnie umacnianych kompozytów, wymienia się niezbędne ilości cząstek zbrojenia na poziomie 2,5÷3 %, przy wielkości: 0,01÷0,1 µm przy średnich odległościach między nimi rzędu 0,1 µm [1÷7]. Przy minimalizacji wielkości zbrojenia rzeczywiste odległości miedzy czasteczkami zbrojacymi także maleją, zatem przy niewielkim udziale objętościowym stopień jego dyspersji jest wysoki, stwarzając możliwości plastycznej i cieplnej obróbki odlewu o założonej postaci geometrycznej wraz z wymaganymi naddatkami. Wówczas newralgiczna strefa plastycznej osnowy rozciąga się na całą przestrzeń osnowy kompozytu.

Stan strukturalny dyspersyjnych kompozytów *ex situ* oraz *in situ* szczególnie silnie wpływa na ich właściwości mechaniczne w wysokich temperaturach, tj.  $0,8T_{top}$ . Także w takich materiałach pierwszorzędnego znaczenia nabierają procesy krystalizacji i krzepnięcia.

Fazy strefy przejścia mogą sięgać w przestrzenie komponentów. Częściej osnowa, będąca w stanie ciekłym, stanowi obszar lokalizacji produktów reakcji między komponentami. Procesy krzepnięcia i krystalizacji osnowy ulegają rozszerzeniu się na dodatkowo krystalizujące fazy. Wpływ faz strefy przejścia charakteryzowany jest ich strukturą i negatywnym wpływem jej defektów oraz minimalnymi właściwościami mechanicznymi. Przyjmuje się, że słabe wiązanie w strefie przejścia jest wskazane dla poprawy odporności na kruche pękanie osnowy - w efekcie rośnie plastyczność osnowy [3,4]. Energia pękania jest ściśle związana z mikrostrukturą strefy przejścia [6]. Pęknięcia zmęczeniowe komórek dendrytycznych odlewanego kompozytu Al-SiC<sub>p</sub> mają swoje źródło w strefie przejścia cząstek zbrojących, skąd następuje propagacja nieciągłości kierunku osnowy [7]. Różnice w rozszerzalności cieplnej generują duże naprężenia [8, 9]. W podobnych sytuacjach lokalny stan naprężeń jest identyfikowany metodami dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów [9]. Metoda ta pozwala badać stałe sieciowe w obszarach pojedynczych nanometrów. W opracowaniu [10] stwierdzono stosunkowo dużą gęstość dyslokacji w aluminiowej osnowie, w otoczeniu cząstek TiB<sub>2</sub> w porównaniu do ziaren osnowy. Większą liczbę dyslokacji obserwowano w pobliżu granicy osnowa-cząstka. Ponadto, nie stwierdzono istnienia żadnych współzależności krystalograficznych osnowy i cząstek TiB<sub>2</sub>. Analiza wykazała jedynie pojedyncze przypadki występowania koherencji między komponentami. Obecność pojedynczych dyslokacji na granicy kwalifikuje ją jako semikoherentną.

Znaczne zróżnicowanie właściwości składników kompozytu wymaga precyzyjnego kształtowania struktury osnowy w pobliżu granic międzyfazowych.

Prezentowane opracowanie jest próbą znalezienia analogii i opisu kształtowania cech odlewanego kompozytu przez sterowanie kinetyką krzepnięcia osnowy w bezpośrednim otoczeniu cząstek zbrojących. Przedmiotem badań są dwie grupy czynników: właściwości termofizyczne składników strukturalnych oraz cechy geometryczne zbrojenia, które - jak założono - istotnie wpływają na kinetykę ruchu ciepła.

### 2. ANALIZA AKTUALNEGO STANU WIEDZY

## 2.1. Związek morfologii zbrojenia ze zjawiskami powierzchniowymi

Wielkość elementów zbrojących w kompozytach odlewanych mieści się w zakresie nm i sięga dziesiątek i setek  $\mu m$ . Technologie wytwarzania kompozytów obejmują różne, nachodzące na siebie zakresy wielkości cząstek. Wynika to z różnorodności potrzeb kompozytowych skojarzeń. Bardziej zróżnicowane technologicznie są techniki oparte na wytwarzaniu kompozytów z objętości, z metalicznej osnowy - kompozyty *in situ.* Uzyskiwane wielkości cząstek należą do dolnego zakresu podanych wymiarów. Pomimo różnic w zjawiskach powierzchniowych w kompozytach *in situ* i *ex situ* możliwość ich kontroli i sterowania ma charakter podstawowy. Zwilżanie jest podstawowym procesem warunkującym wytworzenie kompozytu w stanie ciekłym. Na ogół stosowane są techniki wytwarzania oparte na wykorzystaniu energii powierzchniowej rozdziału lub inaczej, łączenia faz. Głównym aspektem stosowania substancji aktywnych powierzchniowo jest wysoka zdolność zwilżania cząstek zbrojących w kompozytach *ex situ* lub zdolność rozwijania powierzchni reaktywnych w kompozytach *in situ* tworzonych za pomocą aktywatorów stałych lub gazowych. Przy słabym zwilżaniu aktywatorem fizyczny mechanizm procesu będzie tylko tak dobry, jak dokładne jest zwilżenie aktywatorem.

Przy wytwarzaniu kompozytów w warunkach będących na granicach korzystnych zjawisk powierzchniowych niebezpieczeństwem jest spontaniczne tworzenie aglomeratów. Konsekwencją może być odrzucenie całości lub części cząstek zbrojących.

Miarą wielkości charakteryzującej skuteczność analizowanych zjawisk jest wartość swobodnej energii właściwej, odniesionej do powierzchni rozdziału faz. Wartość energii jest tym mniejsza, im większa jest reaktywność aktywującej substancji. Zjawiska powierzchniowe towarzyszące procesom technologicznym wytwarzania, bardzo silnie zależą od czystości powierzchni kontaktu. W procesach zarodkowania energie powierzchniowe oraz kąty zwilżania mają olbrzymie znaczenie dla uzyskiwanych połączeń. Z uwagi na wysoką czułość zachodzących zjawisk jakość przygotowania powierzchni powinna być szczególnie wysoka. Typowy układ koloidalny cechuje się stopniem rozdrobnienia fazy zbrojącej w ciekłej metalicznej osnowie w zakresie 1÷100 nm. Wymagany stan rozdrobnienia i rozproszenia można uzyskać na dwa sposoby:

- W procesie kondensacji cząsteczkowej lub atomowej. Na drodze przejścia od stanu molekularnego do stanu cząstek w zadanym zakresie wielkości wykorzystuje się zarówno procesy fizyczne, jak i reakcje chemiczne. Otrzymuje się elementy utworzone przez wiązania metaliczne, jonowe lub kowalencyjne na drodze oddziaływań chemicznych lub dzięki siłom międzycząsteczkowym. Proces ma na celu generowanie sił kohezji;
- 2. W procesie dyspersji rozpraszania układów makroskopowych do poziomu wymaganych wielkości elementów. Rozdrabnianie makroukładów polega na wykorzystaniu naprężeń ściskających często w połączeniu z innymi naprężeniami w zależności od udarności, plastyczności i sprężystości rozdrabnianego materiału w stanie stałym. W przypadku rozpraszanych cieczy dominują procesy, w których występują naprężenia rozciągające lub rozciągające i ścinające. W obu przypadkach są to działania dekohezyjne.

Nadrzędnym celem w procesie tworzenia kompozytu jest uzyskanie sił adhezji między komponentami, na poziomie wielkości sił kohezji osnowy. Na wielkość kąta zwilżania wpływa faza gazowa, na ogół niepożądana w żadnym z etapów wytwarzania i eksploatacji kompozytu. Konieczność eliminacji fazy gazowej lub ograniczenia możliwości jej tworzenia sprawia, że preferowane są techniki oparte na tworzeniu faz zbrojących bezpośrednio w ciekłej osnowie lub ciekłym ośrodku, pozostającym w powinowactwie fizycznym badź

chemicznym z przyszłą ciekłą osnową kompozytu. Wiążą się z tym wtórne zjawiska, takie jak separacja, agregacja i koalescencja cząstek.

Powyższe zależności prowadzą do wniosków, że liczba cząstek, które nie będą eliminowane z metalicznej kąpieli, jest zależna w sposób odwrotnie proporcjonalny do ich łącznej powierzchni oraz do sinusa połowy kąta zwilżania. Odległość między cząstkami może być tym mniejsza, im mniejsza jest powierzchnia cząstki i mniejszy jest kąt zwilżania. Pewnego komentarza wymaga przyjęte założenie równości liczby cząstek i liczby kropli

Oddziaływania między cząsteczkami ciała stałego i cieczy można przedstawić w postaci energetycznej, opisującej mikrooddziaływania:

u

$$= \sum u_{i-j}$$

$$= - \left[ Cr^{-6} N dV \right]$$
(2.1.1)

gdzie:

C – stała oddziaływania przyciągającego van der Waalsa, N – liczba atomów (jonów) ciała stałego w jednostce objętości, dV – element objętości ciała stałego w odległości r od cząsteczki (atomu, jonu).

Energię oddziaływania u wyraża przybliżona zależność:

$$-Cr^{-6}$$
 (2.1.2)

(2.1.3)

Konieczne jest uwzględnienie wpływu jonów na strukturę metalu, a stąd periodyczności właściwości. Należy także uwzględnić anizotropię krystalograficzną powierzchni, określającą m.in. powierzchniową gęstość atomów i elektronów [11]. Dla powierzchni polikrystalicznych przyjmuje się uśrednione wartości ciepła adsorpcji. Przy małych odległościach, oprócz sił przyciągania, występuje oddziaływanie odpychające. Równanie opisujące odpychające oddziaływanie ma postać:

u=Br<sup>-m</sup>

11=-

gdzie:

B i m oznaczają stałe charakterystyczne dla danego układu; wartość m jest najczęściej równa 12, r - odległość między środkami atomów lub cząsteczek.

Siły odpychania i przyciągania między dwiema cząsteczkami wyraża zależność Lennarda-Jonesa [12]:

$$u(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{L}{r^6}$$
(2.1.4)

Oddziaływanie krótkiego zasiegu występuje między cząsteczkami oddalonymi od siebie na odległość poniżej / nm. Oddziaływania dalekiego zasięgu mają miejsce przy odległościach do 100 nm i większych. Między cząstkami makroskopowymi występują analogiczne oddziaływania. Skutkiem ich są zjawiska koalescencji i flokulacji. Cząstki w agregacie, zwanym flokulatem, tracą swoje indywidualne właściwości kinetyczne, a flokulat przemieszcza się w ciekłym ośrodku jako wyizolowany twór. W procesie flokulacji, w przeciwieństwie do koalescencji, nie zachodzi zmniejszanie powierzchni. Procesy koalescencji i flokulacji są związane ze stabilnością układów koloidalnych. Układ dyspersyjny jest stabilny, gdy siły odpychania są większe od sił przyciągania między cząstkami. Wypadkowa energii oddziaływań jest proporcjonalna do promienia cząstki i maleje znacznie wolniej, wraz z odległością, niż w przypadku oddziaływania izolowanej pary cząsteczek. Jeżeli siły przyciągania między cząstkami przewyższają siły odpychania, to funkcja wypadkowa energii potencjalnej wykazuje wyraźne minimum odpowiadające stanowi koagulacji. Stan jest nieodwracalny. Świadczy to o niestabilności układu dyspersyjnego. Bariera energetyczna powoduje, że w bliskim otoczeniu cząstek są one odpychane i tworzą stan dyspersji warunkowo stabilnej. Termodynamicznym stanem równowagi jest metastabilny stan cząstek,

utrzymujący się dzięki dostatecznie wysokiej barierze energetycznej, charakterystycznej dla stabilnych układów dyspersyjnych.

Matematyczny opis energii oddziaływania między cząstkami makroskopowymi, w których uwzględniony jest kształt powierzchni, wielkość cząstki i odległość między nimi, podał van der Waals. W przypadku różnych materiałów cząstek, tworzących koloidalną dyspersję, energia oddziaływań dyspersyjnych opisywana jest zależnością Hamakera. Stała Hamakera H zależy od kształtu cząstek, właściwości ośrodka między cząstkami i skłonności do polaryzacji atomów powierzchniowych cząstki [13]. Zaletą równania i stałej całkowania Hamakera jest możliwość przejścia od wielkości molekularnych, reprezentowanych stałą Londona, do wielkości makroskopowych, korzystając z napięcia powierzchniowego.

Oddziaływania między cząsteczkami zależą od ośrodka. W porównaniu do próżni każdy ośrodek dyspergujący zmniejsza energię przyciągania, niekiedy nawet o dwa rzędy wielkości. Poza fizycznym charakterem histerezy procesu zwilżania w przypadku oddziaływań związanych z dyfuzją chemiczną, proces zwilżania może skutkować wytworzeniem lokalnych nieciagłości ośrodka dyspergującego, na drodze jednokierunkowego (bez wymiany) transportu masy. Niebezpieczeństwo takie ma miejsce wówczas, kiedy możliwości regulacji reakcjami zachodzacymi między komponentami sa ograniczone lub mechanizm zjawisk zwilżania nie jest rozpoznany w wystarczającym stopniu. Sytuacja taka dotyczy zarówno kompozytów ex situ, jak i in situ, gdzie w celu uzyskania poprawnego połączenia komponentów stan zachodzacych reakcji fizykochemicznych związany jest z lokalnym ubytkiem objętości. W połączeniu z efektami przemiany fazowej ciało stałe - ciecz prowadzi to do lokalnej porowatości. Procesy dyfuzji, zachodzace w całym zakresie temperatur tworzenia i eksploatacji kompozytu, mogą powodować zmiany steżenia i tworzenie roztworów. Procesy te charakteryzują się znaczna intensywnościa w temperaturach krzepniecia i powyżej nich, są także funkcją czasu [14]. Lokalne zmiany gęstości, twardości i przewodnictwa elektrycznego i in. są skutkiem różnic w szybkości dyfuzji składników układu - tzw. efektu Kirkendalla [15÷19]. Zjawisko występuje nie tylko w przypadku mechanizmu wakansowego, ale także w układach, gdzie wedrówka atomów następuje po granicach ziaren [19]. W przypadkach, kiedy droga dyfuzij jest znacznie wieksza niż odległości miedzy ujściami wakansów [20+23], ilościową ocenę efektów dyfuzyjnych należy określać ze wzorów Darkena [24, 25]. Efektowi Kirkendalla może towarzyszyć efekt Frenkela, objawiający się porowatością po tej stronie układu, z której w jednostce czasu odprowadzone jest więcej masy niż jest do niej doprowadzone. Zwiększony ruch jonów jednego z pierwiastków jest równoważony przeciwnie skierowanym ruchem pustych wezłów. które łącząc się tworzą pory często w kształcie regularnym kul lub oktaedrów. Procesy dyfuzyjne na granicy kontaktu prowadza do tworzenia zwiazków chemicznych lub faz międzymetalicznych. Początkowe stadium to tworzenie roztworów stałych po nasyceniu następuje tworzenie nowej fazy, bez zachowania proporcji stechiometrycznych. Maksymalne stężenie składników występuje na granicy kontaktu. Wzrost fazy granicznej następuje do wyczerpania jednego ze składników. Produktem reakcyjnej dyfuzji chemicznej może być więcej niż jedna faza. Cząstkowe współczynniki dyfuzji składników w zasadzie nigdy nie sa sobie równe, a proces tworzenia nowej fazy zachodzi tylko po jednej stronie granicy faz.

Dyfuzja, której wynikiem jest produkt stały, może zachodzić w układzie faza stała - faza stała i faza stała - faza gazowa [26]. Efekt Kirkendalla - Frenkela dotyczy różnych technologii i został zaobserwowany m.in. przy prasowaniu proszków, wytwarzaniu kompozytów warstwowych i odlewanych [27, 28, 29]. Wydaje się, że w przypadku dominacji transportu masy na drodze dyfuzji chemicznej kształt porów w analizowanych procesach, zgodnie z obserwacjami Frenkela, powinien zmierzać do zwartych obszarów o słabo rozwiniętych powierzchniach w postaci brył wypukłych. Natomiast w przypadku ograniczonej dyfuzji chemicznej lokalne zmiany właściwości fizycznych będą powodować niecjagłości o

rozwiniętej powierzchni, przy wyraźnym podobieństwie kształtu przeciwległych linii granicznych obszaru nieciągłości.

Nadrzędność procesu zwilżania nad pozostałymi elementami przyjętej techniki wytwarzania odlewanych kompozytów wynika z nieodwracalności skutków złego zwilżania. Podsumowując, można sformułować następujące uwagi:

- 1. Na wielkość kąta zwilżania wpływa faza gazowa, na ogół niepożądana na żadnym z etapów wytwarzania i eksploatacji kompozytu. Wynika to z ograniczonych możliwości stosowania wystarczająco aktywnych gazów.
- 2. Środki aktywujące zjawiska powierzchniowe muszą jednocześnie aktywować procesy heterogenicznego zarodkowania osnowy, następujące po zwilżaniu.
- 3. Dobór zbrojenia powinien stanowić kompromis między wielkością energii powierzchniowej ograniczającej agregację cząstek a reaktywnością fizykochemiczną. Wynikiem powinno być poprawne zwilżanie i możliwość sterowania udziałem i morfologia faz strefy przejścia.

#### 2.2. Zarodkowanie osnowy kompozytu

W procesach krystalizacji odlewanych kompozytów przeważa zarodkowanie katalityczne. Zarodkowanie jest inicjowane przez reakcje fizyczne lub fizykochemiczne, a w ich wyniku tworzone są nowe fazy. Charakteryzują się one niską barierą energetyczną oraz wąskim przedziałem metastabilności w porównaniu do klasycznego zarodkowania heterogenicznego - bez substancji katalizujących.

Zakłada się zależność wartości napięcia powierzchniowego podłoże - zarodek od stopnia dopasowania sieci krystalicznej substancji powierzchniowo czynnej, katalizatora i zarodka. Wynika stąd, że temperatura zarodkowania heterogenicznego może ulec zwiększeniu w miarę powiększania stopnia dopasowania sieci krystalograficznej podłoża i fazy krystalizującej [30, 31], lecz nie zawsze znajduje to potwierdzenie doświadczalne. Brak takiej zależności w odniesieniu do platyny i srebra podali M. Glicksman i W. Childs [32]. W takim przypadku jak podaje E. Fraś [33] - istotniejszą rolę w zarodkowaniu spełnia fizykochemiczny stan powierzchni katalizatora niż stopień dopasowania jego sieci do krystalizującej fazy.

W odniesieniu do podobnych procesów zastosowanie może znaleźć sformułowanie - "zarodkowanie aktywowane". Pod tym sformułowaniem należałoby rozumieć proces zarodkowania z udziałem substancji powierzchniowo aktywnych - na granicy ciecz - ciało stałe lub gaz - ciecz.

Według oczekiwanego działania takiego aktywatora, powinien on ułatwiać zwilżanie, czyli umożliwiać zbliżenie materiałów na odległości oddziaływań fizycznych, a w ich następstwie inicjować reakcję chemiczną z wytworzeniem produktów o założonych cechach mechanicznych: najlepiej wysokiej wytrzymałości, przy odkształceniach plastycznych większych od pozostałych komponentów. Strefa przejścia powinna się charakteryzować założonymi właściwościami termofizycznymi i korzystną morfologią. W zasadzie należy unikać powłok ciągłych, oddzielających osnowę od zbrojenia. Lokalizacja produktów pożądanych reakcji, będących następstwem zwilżania w objętości elementów zbrojących, jest mało prawdopodobna, co wynika z większej intensywności procesów dyfuzyjnych zachodzących w ciekłej osnowie.

Znakomita większość procesów technologicznych wytwarzania kompozytów odlewanych opiera się na wykorzystywaniu różnych oddziaływań fizycznych, których efektem mechanicznym są lokalne chwilowe zmiany ciśnienia w kapieli metalowej. Jeśli element cieczy przejmuje wyłącznie obciążenia normalne, wówczas lokalna deformacja elementu objętości jest proporcjonalna do ściśliwości cieczy. Jednak najbardziej pożądanym stanem wpływu lokalnego pola ciśnień jest wywołanie sił stycznych, deformujących element objętości ciekłego metalu do postaci zapewniającej mu rozwijanie powierzchni w bezpośrednim kontakcie z elementem zbrojenia. Poza zmianami energii powierzchniowej, następuje także lokalne rozproszenie na powierzchni kontaktu komponentów faz utrudniających zwilżanie. Lokalne zmiany ciśnienia na granicy komponentów są generowane w wielu stosowanych technologicznych procesach wytwarzania kompozytów i ich odlewania [34÷47].

Często przypadkowym efektem działania technologicznego jest przekraczanie dolnych, krytycznych wartości wewnętrznego ciśnienia stopu. Towarzyszy temu powstawanie kawern. Zamykanie próżniowych przestrzeni wypełnionych parami metalu odbywa się w momencie zaniku czynnika sprawczego i powoduje lokalny intensywny wzrost ciśnienia. Działanie ciśnienia może mieć charakter stały lub też zmienny. Zmienne ciśnienie w niektórych przypadkach sprzyja oczyszczaniu powierzchni międzyfazowej i aktywowaniu zjawisk powierzchniowych.

Po zwilżeniu komponentów zbrojących krystalizująca faza pozostaje energetycznie równoważona przez fazę stałą. Rozwiązanie równania Clausiusa - Clapeyrona dla małych zmian temperatury i objętości oraz przyjęcie stałych wartości ciepła krystalizacji i objętości daje wystarczające przybliżenie wyników.

Niewielkie zmiany ciśnienia pozostają praktycznie bez wpływu na równowagową temperaturę krystalizacji. Jest to wielkość rzędu 10<sup>-1</sup> K/MPa [33]. Jednak w przypadkach zaistnienia kawitacji przyrosty ciśnienia mogą powodować wzrost temperatury krystalizacji o dziesiątki stopni. Tym tłumaczone jest zwiększenie szybkości krystalizacji w przechłodzonych metalach pod wpływem zabiegów wibracji [33]. Obecność obcych faz oraz technologiczne czynniki wytwarzania, związane z fizycznym i chemicznym oddziaływaniem na ciekłą osnowę kompozytu, podnoszą temperaturę krystalizacji

W teorii zarodkowania heterogenicznego najczęściej przyjmuje się, że stykający się ze stałym podłożem klaster ma kształt płaskiego wycinka kulistego. Rozwijanie powierzchni zbrojenia prowadzi do zamiany powierzchni z teoretycznej, stanowiącej płaszczyznę, na powierzchnię celowo ukształtowaną.

W ogólnym przypadku, po obniżeniu temperatury poniżej równowagowej  $T < T_r$  zmiana całkowitej właściwej energii swobodnej cieczy jest podawana dla zarodka kulistego oraz dla zarodka będącego odcinkiem kuli. Poza kształtem zarodka istotny jest promień krzywizny powierzchni zarodkowania [49, 50]. Podstawą analiz powinny być, ze względu na procesy zarodkowania, wielkości rzędu: kilkudziesięciu÷kilkuset Å. Wynika to z wielkości zarodków. Zakres wielkości cząstek zbrojących w kompozytach obejmuje 4 rzędy (10<sup>-8</sup>÷10<sup>-4</sup> m). Dzięki specjalnemu przygotowaniu powierzchni można znacznie zmieniać wielkość kąta zarodkowania, zmieniając tym samym wielkości zarodka [51,52]. Wytworzenie defektów powierzchniowych o głębokości rzędu ok. 100 Å daje znaczne zmniejszenie energii zarodkowania [48].

W procesach *in situ* wielkość i kształt powstających elementów zbrojących zależą od możliwości sterowania parametrami technologicznymi w procesach zarodkowania i krystalizacji oraz od doboru składników ciekłej osnowy w stanie początkowym.

Elementy zbrojące wprowadzane z zewnątrz charakteryzowane są w pierwszej kolejności wymiarem charakterystycznym, który wynika z analizy sitowej i prześwitów oczek w znormalizowanych zestawach. Większość typowych materiałów zbrojących, wprowadzanych z zewnątrz, frakcjonuje się przez mielenie. Niektóre z nich powstają też jako produkty procesów spalania lub syntezy, jak np. mikrosfery glinokrzemianowe, które wówczas mogą posiadać kształt zbliżony do kulistego, sferycznego lub nieregularnych ziaren równoosiowych o znacznie rozwiniętej powierzchni, jak np. krzemionka koloidalna, czy syntetyczna sadza. W zdecydowanej większości przypadków mamy jednak do czynienia z cząstkami, będącymi w przybliżeniu równoosiowymi wielościanami. Poza proporcjami gabarytów cząstek, ważną ich cechą jest sposób aktywacji powierzchni zewnętrznej.

Właściwe zwilżenie stwarza warunki zarodkowania katalitycznego bądź aktywowanego i/lub dynamicznego. Podczas wytwarzania elementów zbrojących, poprzez ich mielenie, pękanie materiału zbrojącego następuje po powierzchniach minimalnej kohezji. Trawienie tych powierzchni może się okazać w porównaniu do innych powierzchni, najtrudniejsze. Ważny jest kształt występów i zagłębień. Przy tej samej wielkości powierzchni rozwinięcia jej postać może ułatwiać lub utrudniać zwilżanie. W materiałach polikrystalicznych każda płaszczyzna krystalograficzna generuje jamki różniące się wielkością, liczebnością i równomiernością rozłożenia [52]. Korzystając z przyrostu energii Gibasa w przemianie fazowej, można wyznaczyć krytyczną wartość promienia zarodka powstałego w stożkowej jamce trawienia cieplnego. Wartość powinna być mniejsza niż dla zarodka w kształcie odcinka kuli utworzonego na powierzchni płaskiej.

Przyjmując w postaci ogólnej zmianę energii swobodnej Gibbsa dla krystalizującego metalu lub stopu, wskazane byłoby rozpatrzenie wpływu dodatkowej powierzchni, jaką

stanowią elementy zbrojące. Następuje zwiększenie powierzchni zarodkotwórczych oraz zmiana fizykochemicznych warunków tworzenia zarodków. Przy n-krotnym podziale sześcianu (stopień dyspersji n) stosunek powierzchni po podziale do powierzchni początkowej wynosi (10<sup>n</sup>). Dla rosnącej liczby podziałów wielkość przyrostu energii powierzchniowej zależy od rodzaju materiału oraz od jego stanu skupienia. Ciała stałe posiadają około dziesięciokrotnie wyższe wartości energii powierzchniowych od cieczy. Wiąże się to z wysoką temperaturą topnienia i energią kohezji [12]. W pracach H. Jonesa i M.G. Leaka [53÷55] zamieszczono wartości energii powierzchniowych niektórych metali.

Charakter tych oddziaływań na etapie projektowania kompozytu zależy od technicznej odpowiedzialności konstrukcji. Wraz z rosnącym stopniem dyspersji zbrojenia i rosnącym dążeniem do rozwijania jego powierzchni konieczne jest uwzględnienie tych elementów w ocenie stanu energetycznego układu kompozytowego. Jeśli technologie tworzenia kompozytu wykorzystują dodatkowo oddziaływania fizyczne, jak np.: pola elektryczne, magnetyczne, konieczne jest ich uwzględnienie w ogólnym bilansie energetycznym:

$$dG = -SdT + VdP + Qd\psi + BdM + \Sigma\mu_i dn_i - \omega dA \qquad (2.2.1)$$

gdzie:

S - entropia, T - temperatura, V - objętość, P - ciśnienie, Q - ładunek elektryczny,  $\psi$  - potencjał elektryczny, M - moment magnetyczny, B - indukcja magnetyczna,  $\mu_i$  - potencjał chemiczny składnika,  $n_i$  - ilość składnika i (mol),  $\omega$  - energia powierzchniowa, A - powierzchnia, indeksy: o, z, V, A - odnoszą się odpowiednio do osnowy, zbrojenia, objętości i powierzchni.

Wszystkie procesy dynamicznego oddziaływania na kąpiel w procesie tworzenia ciekłego kompozytu można rozpatrywać jako wzrost energii Fermiego [56], a także energii wewnętrznej cieczy. Powiększa się zatem także metastabilność układu, przyspieszając w ten sposób krystalizację. Makroskopowe lub lokalne zwiększanie ciśnienia w kąpieli ciekłego kompozytu jest termodynamicznie analogiczne do zwiększania stopnia przechłodzenia. Znajduje to potwierdzenie w teorii W. Tillera, dotyczącej zarodkowania w metalach i stopach, a opisanych równaniem Clausiusa-Clapeyrona.

Na tej podstawie można porównać potencjalne zarodkowanie aktywowane na powierzchniach cząstek zbrojących do zarodkowania w warunkach zwiększonego ciśnienia, wyznaczając pole siłowe jako skutek oddziaływań fizycznych i odnosząc siły do nieściśliwych powierzchni zbrojenia. Następnie wyznacza się temperaturę  $T_E$  i wstawia ją do zależności na krytyczny promień zarodka homogenicznego lub heterogenicznego.

Wpływ zbrojenia na całość stanu energetycznego kompozytu jest wielokrotnie większy niż wpływ oddziaływań fizycznych fazy przejściowej, chyba że nowo powstałe fazy w strefie granicznej jakościowo różnią się od komponentów właściwościami elektrycznymi lub magnetycznymi. Korzystając z zależności na energię swobodną – funkcji Helmholtza i potencjału termodynamicznego Herringa, można wykazać współzależność i równoważność oddziaływań fizycznych i chemicznych, głównie w strefie granicznej reprezentowanej przez powierzchnię kontaktu, lecz także w objętości otaczającej powierzchnię kontaktu.

W obszarze międzyfazowym gęstość, ciśnienie, skład chemiczny i właściwości fizyczne zmieniają się w zakresie od wartości charakterystycznych dla osnowy, do wartości typowych dla fazy zbrojącej. Dla zastosowań związanych z układami wielofazowymi tworzenie kompozytów, w których fazy strefy przejścia są w porównywalnej skali z pozostałymi składnikami strukturalnymi, wskazane by było posługiwanie się koncepcją E. A. Guggenheima, uwzględniającą niezerową grubość fazy powierzchniowej o cechach i własnościach dodatkowej fazy objętościowej. Zróżnicowanie energii powierzchniowej występuje zarówno na różnych płaszczyznach krystalograficznych tego samego metalu, jak i na różnych kierunkach krystalograficznych należących do wspólnej płaszczyzny. Jeśli przyjąć, że energia powierzchniowa jest proporcjonalna do niewysycenia wiązań atomowych, wówczas minimalną energię powierzchniową będą posiadały płaszczyzny krystalograficzne gęstego upakowania atomów [57]. Energetyczny nadmiar powierzchniowy można zobrazować ilorazem ilości substancji i powierzchni międzyfazowej [52].

Z równania Younga-Laplace'a wynika bezpośrednio, że w warunkach quasi-statycznych praca sił powierzchniowych jest równa pracy objętościowej (przy pominięciu oddziaływań chemicznych składników) [58]. Przyjmując wartość sił nad powierzchnią jako zerową, np. dla otoczenia próżni, uzyskuje się zgodność z doświadczeniem: ściskaniem drobnych cząstek fazy stałej oraz skurczem porów w krzepnącym metalu. Ziarna w metalach i stopach w postaci wielościanów posiadają wynikające stąd ciśnienie Laplace'a. Znając energię powierzchniową, można wyznaczyć wielkość ciśnienia pod powierzchnią graniczną w metalicznej osnowie kompozytu. Wyznaczanie energii powierzchniowej w różnych warunkach tworzenia kompozytów często wymaga określenia jej przy różnych temperaturach. Związek opisujący tę zależność ma charakter proporcji z temperaturowym współczynnikiem proporcjonalności. W większości przypadków gęstość powierzchniowa materiałów jest mniejsza niż w pozostałej fazie objętościowej i wówczas współczynnik ma wartość ujemną.

W roztworach stałych, fazach międzymetalicznych oraz związkach chemicznych wyznacza się wartości energii powierzchniowej, zakładając zerową absorpcję powierzchniową i temperaturę 0 K. Wykorzystuje się związek między powierzchniową energią wewnętrzną  $\varepsilon$  a energią powierzchniową  $\omega$ , co sprowadza się do warunku równości obu energii w temperaturze 0 K dla czystych metali oraz zmniejszenia powierzchniowej energii wewnętrznej  $\varepsilon$  o wartość oddziaływań chemicznych związanych z nadmiarem powierzchniowym.

Wymagane szczególne właściwości rozwiniętych powierzchni komponentów zbrojących są związane także ze znacznym, w porównaniu do powierzchni, niewysyceniem wiązań atomowych na krawędziach. Lokalny, dodatkowy efekt energetyczny, pozostający w związku z topografią i morfologią kryształów, wpływa na inicjowanie i przebieg generowania dyfuzyjnej strefy przejściowej między komponentami [51].

W literaturze prezentującej zagadnienia zarodkowania znaczną część poświęcono procesowi tworzenia struktur kryształów równoosiowych. W wielu pracach eksponuje się tworzenie specjalnych warunków cieplnych dla łatwego zarodkowania heterogenicznego, przy szybkiej krystalizacji objętościowej. Często są to zagadnienia dotyczące wybranych technologii odlewniczych, które w przypadku kompozytów łączy wpływ na proces zarodkowania zewnętrznych czynników fizycznych.

Dla zaistnienia zarodkowania niezbędne jest wystąpienie właściwego przechłodzenia cieczy przed frontem krystalizacji [52, 59÷68]. Zarodki znajdujące się w innych obszarach odlewu powstają na granicach faz - między innymi przez kontakt ciekłego metalu z elementami formy, w tym głównie układu wlewowego [60÷66, 68÷71]. Modele opisujące zarodkowanie to między innymi:

- tzw. "big bang" oparty na zarodkowaniu kryształów zamrożonych, powstałych na powierzchni wnęki formy B. Chalmersa [68],
- model oparty na zarodkotwórczym działaniu kryształów oderwanych od powierzchni wnęki formy - A. Ohno [69],
- model dyspersji kryształów powstałej w kapieli poprzez ich nadtapianie i rozmnażanie
   Jaksona i in. [70],
- model deszczowy zarodków powstających na powierzchni ciekłego metalu
   R Southina [66],
- model zarodkowania przed frontem krystalizacji W. Tillera [60] lub S. Witzkego [61],
- modele uwzględniające zewnętrzne pola siłowe wymuszoną konwekcję i w jej następstwie fragmentację dendrytów na skutek:

- fluktuacji temperatury [65, 70],

- mechanicznego działania ciekłego metalu [71].

- połączonego wpływu czynników: kinetycznego, stężeniowego i cieplnego [72÷75].

Chemicznie i fizycznie aktywna substancja powierzchniowo czynna może być zarodkotwórcza, także na własnej powierzchni kontaktu z ciekłym metalem. W procesie zarodkowania, przy wspomaganiu zwilżania fizycznymi oddziaływaniami, sumaryczna powierzchnia międzyfazowa jest wielokrotnie większa niż w tradycyjnych stopach. Dodatkowo aktywowana, może zmieniać swoją powierzchnię kontaktu w zależności od temperatury, lokalnego składu chemicznego, chwilowego stężenia i intensywności zewnętrznego pola siłowego.

Podsumowując, odpowiednie rozwinięcie powierzchni zbrojenia stanowi podstawowy zabieg maksymalizacji liczby zarodków krystalizacji. Warunkiem niezbędnym jest uzyskanie pełnego zwilżenia powierzchni zbrojenia metaliczną osnową. Proces zarodkowania powinien być intensyfikowany przez stosowanie oddziaływań fizycznych i chemicznych. Wybór sposobu rozwinięcia powierzchni, chemicznego i/lub fizycznego aktywowania zjawisk powierzchniowych należy rozpatrywać indywidualnie dla wybranego skojarzenia materiałowego.

#### 2.3. Warunki wzrostu osnowy kompozytu

Cząstki zbrojące, inicjując krystalizację jednej lub wielu faz, mogą kształtować strukturę w strefie graniczącej ze zbrojeniem oraz w głębi osnowy. Zróżnicowanie struktury osnowy kompozytu polega na występowaniu ziaren równoosiowych o różnym stopniu rozdrobnienia, jak również ziaren o wyraźnie dominującym jednym z wymiarów. Często obszary kryształów równoosiowych i kryształów wydłużonych występują obok siebie - w pobliżu zbrojenia. Cząstki także grupują się po granicach ziaren – w przestrzeniach międzydendrytycznych. W wybranych przykładach, pokazanych na rys. 2.2.1, można wyróżnić w strukturach osnów kompozytów, w których pokazano elementy zbrojące wraz z bliskim otoczeniem metalicznej osnowy. Widoczna jest charakterystyczna różnorodność struktur w bezpośrednim sąsiedztwie zbrojenia w porównaniu do pozostałych międzycząsteczkowych przestrzeni osnowy.

W kompozytach *in situ* struktury ukierunkowane występują w całej objętości lub części objętości odlewu. Kształt powierzchni międzyfazowej *ciecz - kryształ* zależy m.in. od gradientu temperatury w pobliżu frontu krystalizacji. W. Tiller dokonał szacunkowej oceny wpływu dyfuzji składnika oraz transportu ciepła [87]. Zasięg działania dyfuzji w jednostce czasu, przy jednostkowym gradiencie stężenia, jest około sto razy mniejszy niż droga przemieszczenia frontu krystalizacji. W jednostce czasu, przy jednostko sto razy mniejszy niż droga przemieszczenia frontu krystalizacji. W jednostce czasu, przy jednostkowym gradiencie stężenia, jest około sto razy mniejszy niż droga przemieszczenia frontu krystalizacji. Zasięg transportu ciepła w jednostce czasu, przy jednostkowym gradiencie temperatury, jest ok. *100* razy większy niż wielkość przemieszczenia frontu krystalizacji. Powierzchnia międzyfazowa, która szybciej reaguje na zmianę warunków termodynamicznych, dominuje w kształtowaniu struktury.

Rozwinięta powierzchnia międzyfazowa może być definiowana za pomocą promienia krzywizny. Może być również rozpatrywana w kategoriach głównych czynników krystalizacyjnych: przyrostu temperatury lub ciśnienia lub też zmiany stężenia i przedstawiana jako składnik przechłodzenia [33].

Równanie Gibbsa-Thomsona pokazuje zależność równowagowej temperatury krystalizacji powierzchni płaskiej i zakrzywionej frontu krystalizacji. Zależność zasadniczo odnosi się do czystych metali. Zakłada się bowiem równość równowagowych współczynników rozdziału składnika między cieczą i kryształem płaskim i zakrzywionym. Wzrost rozwinięcia powierzchni heterogenicznego zarodkowania, a tym samym wzrost powierzchni frontu wzrostu kryształów oraz minimalizacja promienia krzywizn, prowadzi do zmniejszania równowagowej temperatury krystalizacji. Można wyznaczyć promień krzywizny powierzchni międzyfazowej ciecz-ciało stałe i odpowiadającą mu temperaturę powierzchni rozdziału [70].











- Rys. 2.2.1. Wybrane przykłady charakterystycznych mikrografii struktur w kompozytach odlewanych: a), b) kompozyt *in situ* z cutektyczną osnową Al(Cu)-Al<sub>2</sub>Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76], c) i d) kompozyt *in situ* na bazie stopu Al-Si odlew piaskowy [77], c), kompozyt *ex situ* AlSi5Mg2+włókna węglowe, pow. 800x [78] f) kompozyt *ex situ* AlSi12Cu2Fe+C<sub>gr</sub> (naturalny grafit płatkowy) pow. 600x [78] g), h) kompozyt *ex situ* AlSi1l+C<sub>gr</sub> (syntetyczny grafit spektralnie czysty) pow. 600x [79], i) kompozyt *ex situ* Mg+SiCp oraz MgRE3+ [80]; j) granica rozdziału SiCp/MgRE3, TEM, pow. 38 000x oraz dyfrakcja iglastych wydzieleń, oś pasa [010], [80], k), l) kompozyt *ex situ* AlSiMg+SiCp [81], n) kompozyt *ex situ* AlSi9+Pb [82], o),p), r), s),t) osnowy (A356) oraz kompozyt *ex situ* z cząstkami SiC w ilości 10 i 20 %, [83, 84], u) w) kompozyt *u eutektycznego in situ* (α)Al-Al<sub>3</sub>Fe, v = 9,04 10<sup>-5</sup> [cm/s], v = 2,78 10<sup>-5</sup> cm/s, [85] z) kompozyt *in situ* Ni<sub>3</sub>Al+TiC [86]
- Fig. 2.2.1. Selected examples of structure micrographs for cast composites a), b) in situ composite with cutectic matrix Al(Cu)-Al<sub>2</sub>Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76], c) and d) in situ composite with Al-Si matrix, sand mould casting [77], c) ex situ composite AlSi5Cu2+carbon fibers, mag. 800x [78], f) ex situ composite AlSi12Cu2Fe+C<sub>g</sub> (natural flake graphite) mag. 600x [78], g) and h) ex situ composite AlSi1l+C<sub>g</sub> (synthetic graphite spectrally pure) mag. 600x [79], i) ex situ composite Mg+SiCp and MgRE3+ [80]; j) interface in SiCp/MgRE3, TEM, mag. 38 000x and diffraction for needle shape inclusions, zone axis [010], [80], k) and l) ex situ composite AlSiMg+SiCp [81], n) ex situ composite AlSi9+Pb [82], o),p), r), s),t) matrix (A356) and ex situ composite with SiC particles (10 and 20 % reinforcement content) [83, 84], u) and w) in situ cutectic composite (α)Al-Al<sub>3</sub>Fe, v = 9,04 10<sup>-5</sup> cm/s, v = 2,78 10<sup>-5</sup> cm/s, [85], z) in situ composite Ni<sub>3</sub>Al+TiC [86]

Zależność rozpatrywana w funkcji powierzchni teoretycznego, heterogenicznego ziarna w kształcie odcinka kulistego, ulokowanego na płaskiej powierzchni, jest uzasadniona dla stanu stałego podłoża, natomiast dla stanu ciekłego i gazowego - w ograniczonym zakresie. Międzyfazowa powierzchnia płaska w warunkach tworzenia zarodka jest przypadkiem szczególnym. Istotą działań, związanych z tworzeniem kompozytów, jest minimalizacja kątów zwilżania, ale także regulacja kątów międzyfazowych osnowy dla optymalizowania morfologicznych cech osnowy w obszarze bezpośredniego otoczenia komponentów zbrojących.

Powierzchnia równowagowa jest wycinkiem kuli - i jest to najbardziej prawdopodobna morfologicznie powierzchnia, przy założeniu izomorficznego działania napięcia powierzchniowego w całym zakresie powierzchni międzyfazowej. Jednak zasadnicze pytanie nadal związane jest z wielkością kąta zwilżania i ukształtowaniem powierzchni elementów zbrojacych. Jeśli sposób przygotowania powierzchni odpowiada stanowi maksymalnego jej rozwinięcia, przy zachowaniu kątów tworzenia, np. jamek trawienia cieplnego, ok. 60°, wówczas przy zalecanym małym kącie zwilżania rzędu pojedynczych lub kilkunastu stopni (maksymalnie do 60°), powstała powierzchnia tworzenia kryształu jest wklęsła, a co za tym idzie, odpowiednie promienie krzywizn, zgodnie z przyjętymi uprzednio założeniami, przyjmują wartości ujemne. Taki przypadek, niezależnie od kształtu utworzonej wklesłej powierzchni, prowadzi do lokalnego wzrostu temperatury powierzchni rozdziału powyżej wartości temperatury równowagowej. Proporcje przyrostu temperatury są analogiczne do odpowiednich spadków temperatury, spowodowanej wypukłymi powierzchniami miedzyfazowymi tworzenia ziaren. Krystalizacja osnowy kompozytu polega w znacznej mierze na generowaniu wielu kryształów nie posiadających regularnego kształtu. Statystyczna powtarzalność cech morfologicznych struktur osnowy jest w przypadku kompozytów uzasadniona tylko w kompozytach in situ. Natomiast niekoniecznie jest pożądana w pozostałych kompozytach. Wynika to może z potrzeby odmiennych właściwości w skali mikroskopowej. Właściwości mechaniczne determinowane są przez obszary najsłabsze rozdziału faz. Jest to warunek konieczny do uzyskania właściwego kompozytu, poprzez maksymalne wykorzystanie precyzyjnie dobieranych właściwości komponentów. Zmienność kształtu ziaren, będąca wyznacznikiem cech mechanicznych kompozytu jako całości, wymaga opisu. Ziarna, które bez reszty wypełniają przestrzeń, spełniają prawo Eulera.

W prostym przypadku równowagi sił powierzchniowych dwufazowej osnowy i cząstki zbrojacej spełniony być musi warunek Neumana, równości napięć powierzchniowych.

Granice między ziarnami tej samej fazy mają jednakowe energie powierzchniowe, natomiast granice między ziarnami różnych faz mają inne wartości energii powierzchniowych i inne napięcia powierzchniowe. Osnowę kompozytów można często traktować jako połączenie dwóch faz określonych dwoma wektorami sił powierzchniowych oraz kątem między nimi. Uzyskanie płaskich ścian jest możliwe tylko wówczas, gdy układ ma zrównoważone nadmiary powierzchniowe energii, czyli jest stabilny. Kąty tetraedryczne dążą do wartości 109,5°. Warunki związane z wypełnieniem przestrzeni i równowagi napięć powierzchniowych spełniają ziarna w postaci czternastościanów. Kształt kulisty jest uprzywilejowany z założenia w warunkach izotropowego pola napięcia powierzchniowego. Przy anizotropii napięcia powierzchniowego, spowodowanego odmiennością energii powierzchniowych w zależności od orientacji krystalograficznej na powierzchni kryształu, wystąpią granice o niesferycznych kształtach [70]. Przy krystalizacji pojedynczych kryształów, zgodnie z prawem Gibbsa, równowagowy kształt odpowiada minimalnej energii powierzchniowej przy stałej objętości.

Kształt ziarna, według Wulfa, jest związany z energiami (napięciami powierzchniowymi). Znając wielkości napięć powierzchniowych faz względem ciała stałego komponentu zbrojącego, można określić pożądany kształt powierzchni cząstek zbrojących, zapewniających minimum energii powierzchniowej kryształów wzrastających na ich powierzchniach.

Celowe jest przeprowadzenie analiz warunków wzrostu kryształów osnowy w kompozytach *ex situ* i *in situ* w układach mikroskopowych, na poziomie wielkości cząstek zbrojących, otoczonych przyporządkowaną im objętością stopowej osnowy.

Czynniki wpływające na wzrost kryształów osnowy kompozytu można podzielić na dwie grupy:

- czynniki fizyczne związane z termofizycznymi właściwościami składników strukturalnych tworzących kompozyt oraz czynnikami związanymi z morfologią strefy przejścia między komponentami,
- czynniki chemiczne, bezpośrednio kształtujące stężenie składników na froncie krystalizacji oraz w szczególności w strefie przejścia między komponentami, wraz z reaktywnymi pokryciami technologicznymi.

Procesy dyfuzyjne w kompozytach różnią się wpływem na strukturę osnowy kompozytu i wynikają z technologii wytwarzania oraz rodzaju skojarzenia materiałowego.

Wyznacznikami wzrostu kryształów osnowy są głównie:

- udział objętościowy i masowy zbrojenia,
- morfologia zbrojenia,
- właściwości termofizyczne komponentów,
- stopień oddziaływań chemicznych między komponentami,
- mikro- i makrozaburzenia ciągłości metalicznej osnowy w sąsiedztwie zbrojenia związane z procesami wytwórczymi,
- kinetyka krzepnięcia w skali pojedynczej cząstki otoczonej osnową oraz w skali makro w układzie odlew-forma-otoczenie.

Niezależnie od udziału objętościowego faz, mniejsza powierzchnia ich rozdziału daje mniejszą energię swobodną układu. Wpływ energii granic ziaren można uwzględnić, pomijając wpływ powierzchni, za pomocą właściwej energii swobodnej granicy. Na podstawie prawa addytywności, energię faz można przedstawić jako sumę energii swobodnych, objętościowych i powierzchniowych.

Stopy okołoeutektyczne posiadają największą z możliwych w przyjętym układzie równowagi energię swobodną, co wynika z drobnodyspersyjnego charakteru fazy  $\beta$ . Granica faz eutektycznych osiąga wielkości rzędu  $m^2$  w 1 cm<sup>3</sup> stopu. Najmniejszą wśród eutektyk energię swobodną posiadają eutektyki sferoidalne, następnie krystalizujące kierunkowo włókniste i płytkowe. Charakteryzowane jest to sumarycznym stosunkiem powierzchni międzyfazowej do udziału objętościowego  $\Sigma S_t/V_v$ . Efekt dążenia układu do minimalnej energii swobodnej objawia się tworzeniem powierzchni granicznych, dających minimalną energię powierzchniową właściwą ω<sub>l</sub>. Wówczas są one równoległe do płaszczyzn gęstego upakowania atomów, czyli o niskich wskaźnikach Millera {hkl} [87]. Im mniejsza energia swobodna układu, tym stabilniejsza jego mikrostruktura [89]. Ponieważ energia objętościowa jest stała, więc powyższe sformułowanie sprowadza się do energii powierzchniowych. Przykładem skutku stabilności strukturalnej jest niezmienność mikrostruktury w czasie długotrwałego ogrzewania w temperaturze 0,9 Te [88]. Przedstawione rozważania, dotyczące mikrostruktury kompozytu, wskazują na konieczność i rzeczywistą możliwość kształtowania struktury osnowy kompozytu. Szczególne znaczenie posiadają zabiegi stosowane w kompozytach ex situ, w których znaczna wielkość cząstek zbrojących, uzasadniona wymaganiami trybologicznymi, skutkuje obniżonymi właściwościami czesto wytrzymałościowymi.

Stabilność procesu wzrostu zorientowanej krystalizacji jest możliwa wówczas, gdy gradient temperatury, na froncie krystalizacji, ma wartość stałą. Uzyskuje się, wskutek tego, makroskopowo płaski front. Struktura charakteryzuje się stałą odległością międzypłytkową w eutektykach i stałością promienia wierzchołków w dendrytach. W systemie odlew-formaotoczenie różnica skrajnych temperatur powoduje makroskopową stabilność gradientu temperatury i analogiczną stabilność struktury lub stabilność powtarzalności struktury.

Wiele opracowań, obejmujących swą treścią stabilność frontu, bazuje na dominacji kryteriów transportu masy – dyfuzji chemicznej w ewentualnym połączeniu z dyfuzją ciepła [64 ÷68], będąc konsekwencją i rozwinięciem pracy W.W. Mullinsa i F. Sekerki [90].

W większości opracowań, dotyczących metali i stopów jw., kinetyka przebiegu zjawisk cieplnych jest pomijana lub drugoplanowa. W pracy [91] rozważa się przypadki zaburzeń, których skutkiem jest niestabilność odległości międzypłytkowej - odmiennej od średniej wartości oczekiwanej, jednak przy zachowaniu płaskiego frontu krystalizacji.

Rozważa się także falowe odkształcenie morfologii frontu. W pracy W.W. Mulinsa i F. Sekerki [90] dowiedziono, że dowolne zaburzenie, występujące przed frontem krystalizacji, powoduje zaburzenie kształtu dendrytu w postaci sfalowania jego pobocznicy. Krzepnący układ reaguje na perturbacje, występujące w bezpośrednim sąsiedztwie frontu krystalizacji, natychmiastową zmianą struktury do postaci, stanowiącej najszybszą odpowiedź na zaistniałe zaburzenie.

Warunki kształtujące proces krystalizacji eutektycznej to:

- minimalnego przechłodzenia W. Tillera [92] oraz
- maksymalnej prędkości wzrostu C. Zenera [93].

Wspólna, z założenia, idea tych warunków odnosi się do stanu izotermicznego. Takie założenie, słuszne w metalach i niektórych stopach w odniesieniu do wielofazowych skojarzeń, często o diametralnie odmiennych cechach faz, może prowadzić do konieczności stworzenia odmiennego modelu.

W zależności od lokalnej liczby zarodków krystalizacji i intensywności ukierunkowanego ruchu ciepła oraz swobody wzrostu, pojawiają się zaburzenia w płaskiej powierzchni. Zainicjowany stan niestabilności utrwala się lub pogłębia, czemu towarzyszy deformacja kształtu powierzchni dendrytu. Przebieg zmienności kształtu komórki – o rosnącej oscylacji wynika z nakładania się procesu dyfuzji masy na oscylacyjną dążność do stanu równowagi wzrastającej komórki dendrytycznej. Należy oczekiwać podobnych efektów nie tylko w funkcji długości komórki, ale także w funkcji czasu krzepnięcia. Wynika stąd lokalna oscylacyjna współzależna zmienność stężenia oraz przewodności cieplnej. Kinetycznymi czynnikami, pozwalającymi na ocenę podobnego stanu, mogą być pochodne temperatury po czasie i/lub po kierunku. Stan ogólnej niestabilności kompozytu w porównaniu do klasycznego stopu jest znaczny, co jest spowodowane zwiększonym wpływem energii powierzchniowej, sumarycznej granicy kontaktu komponentów.

Podstawowe zasady wzrostu eutektyk K.A. Jacksona i J.D. Hunta [95] oraz W. Tillera [92] zostały dobrze zweryfikowane m. in. dla modelowych, regularnych stopów eutektycznych, np.: Pb-Sn i Al-Cu. Potwierdzenie uzyskano bądź na podstawie oceny łącznej grubości faz  $\lambda$ , bądź to oceny stopnia przechłodzenia  $\Delta T$ . W eutektykach nieregularnych wzrost fazy ścianowej odbiega od ogólnego pojęcia anizotropii. Występuje tu wyraźne odchylenie od oczekiwanego kierunku wzrostu. Na skutek powstających rozgałęzień i nierównoległości ocena parametrów  $\lambda$  lub  $\Delta T$  jest niedokładna. Podstawą opracowania współczesnych teorii wzrostu eutektyki nieregularnej było uwzględnienie na froncie krystalizacji wypukłości i zagłębień charakterystycznych dla fazy nieścianowej. Pierwsze rozwiązania podali T. Sato i Y. Sayama [96], a następnie W. Kurtz i D.J. Fischer [97]. Kolejny model, oparty na tzw. dwóch punktach operatywnych, podali P. Magnin i W. Kurtz [98]. Uwzglednione, czasowo pojawiające się zagłębienie w fazie nieścianowej pozwoliło na opis wzrostu eutektyki nieregularnej. W zbliżonym do rzeczywistości modelu E. Guzika [99], przyjmującym, obok charakterystycznego zagłębienia, także odległość, o która faza ścianowa wyprzedza nieścianowa, uzyskano przybliżenie opisu do stanu występującego w układzie Fe-C, ale przede wszystkim w Al-Si. Dla kierunkowych kompozytów in situ, utworzonych z eutektyk nieregularnych, prawo wzrostu posiada następującą postać:

$$3\lambda^4 (G^2 E' + G E'' \nu) + {\phi'}^2 \lambda^2 (K_1 \nu + G E''') + K_2 {\phi'}^4 = 0$$
(2.3.1)

gdzie:

E', E'',  $\Phi'$  - stałe materiałowe, G - gradient temperatury, K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> - stałe z modelu Jacksona i Hunta.

Uwzględniając możliwości kształtowania struktury, można wyznaczyć kilka obszarów wiedzy technologicznej, które prowadzą do tworzenia materiałów kompozytowych, z wykorzystaniem różnych mechanizmów umacniania:

- na drodze kierunkowej lub innej sterowanej krystalizacji kompozytów in situ
- cząstkami lub krótkimi włóknami wiskerami dyspersyjnymi w technologii ex situ
- drobnodyspersyjnymi cząstkami w warunkach kontrolowanej i sterowanej kinetyki reakcji tworzenia cząstek *in situ*
- roztworowe, wykorzystujące duże stężenie defektów sieciowych, któremu sprzyja szybka krystalizacja
- zespolone, wykorzystujące połączenie powyższych zabiegów w szczególności:
  - przez łączenie technologii in situ i ex situ
  - przez łączenie technologii umacniania roztworowego w technologii in situ i ex situ.
- W podsumowaniu wydaje się zasadne postawienie pytań:
- 1. Czy w kompozycie wielkość zaburzenia kształtującego powierzchnię dendrytów jest mniejsza niż w stopie bazowym?
- 2. Czy na skutek zróżnicowania fizycznego komponentów mogą wystąpić efekty oscylacji strukturalnej?
- 3. Czy stan przejścia od struktury zorientowanej do niezorientowanej może być związany ze specyfiką kinetyki ruchu ciepła w kompozycie?

Odpowiedzi na dwa pierwsze pytania stanowią przyczynek do przyszłych badań. Wymagają one w pierwszej kolejności analizy w mikroskali (pojedynczych cząstek), a następnie sprawdzenia, czy kompozytowy układ źródeł i oporów cieplnych może generować oscylacyjnie zmienne strumienie ciepła. Próba odpowiedzi na trzecie pytanie jest przedmiotem badań prezentowanych w dalszej części pracy.

#### 2.4. Struktura osnowy kompozytu

Granica plastyczności i wielkość odkształcenia plastycznego kompozytu najczęściej determinują zakres stosowania kompozytu. Istnieje możliwość analizy plastycznej deformacji osnowy kompozytu, przy uwzględnieniu morfologii elementów wchodzących w skład struktury odlewu. Wskazane jest wykorzystanie w tym celu równania Halla – Petcha [100, 101, 102] określającego wielkość granicznego odkształcenia plastycznego w zależności od oporu sieci krystalicznej osnowy i długości powierzchni, po której następuje poślizg.

Długość powierzchni poślizgu "d" umożliwia uwzględnienie wielkości i kształtu kryształów osnowy wokół powierzchni zbrojenia. Można by także wykorzystać modyfikację związku autorstwa Marckrotta [103] w odniesieniu do wymiarów trzech faz: dla osnowy kompozytu, np. dwufazowego stopu AlSi oraz zbrojenia.

Inne analizy uwzględniają w stopach udział poszczególnych faz, zakładając np. równość odkształceń składników strukturalnych lub równość naprężeń tzw. osnowy i fazy wzmacniającej [104÷106], w odniesieniu do stopów lub specjalnie modyfikowanych stopów lub też kompozytów *in situ* (przy założeniu w pełni poprawnego, immersyjnego zwilżania). Przez analogię do stopów, strukturę kompozytów metalowych można określać przez identyfikację ilościową i chemiczną występujących faz, a wśród morfologicznych właściwości przez kształt, wielkość oraz stopień dyspersji. W kompozytach częste jest pomijanie postaci zbrojenia. Większość opracowań dotyczących kompozytów zawiera jedynie informacje o rodzaju, udziale i ziarnistości zbrojenia.

Stan krystaliczny osnowy kompozytu nawet lokalnie może być radykalnie zróżnicowany. W otoczeniu elementów zbrojących można obserwować występowanie struktury kolumnowej lub podobnej oraz równoosiowej. Obserwuje się występowanie w bliskim otoczeniu kryształów równoosiowych z wyraźnie ukierunkowanymi kryształami tej samej fazy lub dodatkowych faz osnowy.

Technologiczne zmniejszanie plastyczności osnowy następuje na skutek hamowania ruchu dyslokacji. Następuje na skutek kotwiczenia dyslokacji oraz tarcia między ruchomymi dyslokacjami a rdzeniami dyslokacji. W kompozytach umacnianych dyspersyjnie są to nanometryczne czastki faz zbrojących, ale także atomy domieszek. Natomiast w kompozytach ex situ podobny efekt bedzie skutkiem obecności w strefie przejścia produktów reakcji chemicznej miedzy komponentami. Najcześciej w porównaniu z osnowa sa to kruche fazy, jak np.: SiC, Al<sub>4</sub>C<sub>1</sub>, TiC. Udział podobnych faz powinien być niewielki i w żadnym przypadku nie powinny tworzyć ciągłej powłoki między osnową a zbrojeniem. Ich wielkość powinna być minimalna, przy wysokim stopniu rozproszenia w osnowie. Produkty reakcji lokują się na powierzchni zbrojenia i w przestrzeni osnowy. Pożądane jest przy tym spełnienie warunku co najmniej porównywalnej adhezji produktów reakcji do zbrojenia z kohezja osnowy. Płaszczyzna poślizgu przy rozciaganiu w krysztale regularnym, ściennie centrowanym, charakteryzuje się maksymalnym napreżeniem przy katach kierunku poślizgu równym 45° oraz pochyleniu płaszczyzny równym 35° w odniesieniu do osi rozciągania. Zgodnie z równaniem Schmida [100, 107÷109], wartość naprężenia plastycznego zależy także od orientacji kryształów w przestrzeni.

Wartość krytycznego naprężenia poślizgu zależy od domieszek znajdujących się w węzłach lub pomiędzy węzłami krystalicznej sieci osnowy, a pochodzących z procesu technologicznego - przykładowo od substancji powierzchniowo czynnych. Wówczas krytyczne naprężenie uplastyczniające można określić z zależności Motta i Nabarra [110].

Odkształcenie plastyczne, po wystąpieniu dyslokacji, może być także wynikiem słabego ich kotwiczenia lub, przy silnym kotwiczeniu, odkształcenie plastyczne następuje przez nowe dyslokacje, powstałe w miejscach przekroczenia krytycznych naprężeń – w miejscach ich kumulacji. W przypadku gdy domieszka wydziela się po granicach ziaren roztworu stałego,

tak jak to jest w stopach Al-Si, naprężenie krytyczne poślizgu można określić z zależności Orowana lub Ansella i Lenela [110]. Daje ona lepszą korelację ze stanem rzeczywistym, tj. dla cząstek o kształcie odbiegającym od sferoidalnego, stąd może mieć większe znaczenie dla analizy zjawisk powierzchniowych w kompozytach. Ośrodkami kumulacji naprężeń są wszystkie defekty strukturalne, w tym także gazowe i skurczowe oraz stałe badź ciekłe kompozytowe fazy zbrojące. Głównym czynnikiem hamującym poślizg są granice ziaren i wzajemny wpływ ziaren już zdeformowanych. Stopień ich rozwinięcia oraz wielkość, a także orientacja wpływają na wielkość sumarycznego napreżenia, którego skutkiem jest odkształcenie plastyczne. W stopach Al-Si faza α ma liczbę systemów poślizgu powyżej 5. Krystalizacja odlewów kompozytowych in situ jest przykładem posługiwania się technologią dla uzyskania zamierzonych celów użytkowych [76, 85, 86, 99, 111÷117]. Stopy Al-Si posiadają korzystny układ mechanicznych właściwości jako osnowy kompozytowej. Ze wzrostem zawartości krzemu ilość plastycznego roztworu a maleje. Jednak dla wielu praktycznych zastosowań nawet nadeutektyczne stopy stanowią bardzo dobre osnowy. Makroskopowo przyjmuje się, że powyżej 30 % udziału objętościowego fazy kruchej faza plastyczna traci cechę ciągłości [118], czemu towarzyszy zmniejszenie odkształcenia plastycznego do wartości bliskiej plastycznemu odkształceniu fazy  $\beta$ . Rozłożenie krzemu jest rozetowe. W niemodyfikowanym stopie występuje kulisty szkielet płytkowy, a w modyfikowanym włóknisty [119+121]. Zmianie pierwotnej postaci krzemu towarzyszy wzrost plastyczności, która jest największa w siluminach sferoidalnych. Krzem, ze względu na niewielkie odkształcenia plastyczne, inicjuje pękanie osnowy kompozytu. Najmniejsza praca pękania krzemu jest związana z płaszczyzną (111) i wynosi 890 mJ/m<sup>2</sup> [118]. Od miejsca pęknięcia krzemu następuje propagacja mikropęknięć w głąb fazy a, powodując zniszczenie w skali makroskopowej. Krystalizacja następuje pod wpływem przechłodzenia, które zależy od ilości występujących domieszek, spektrum wydzielania ciepła krystalizacji, wielkości zakrzywienia frontu krystalizacji oraz ilości ciepła tworzenia roztworu. Poszczególne składniki powodują zmniejszenie wymaganego przechłodzenia. Do układu typowego dla stopów [122] należałoby dodać składnik przechłodzenia związany z obecnością elementów zbrojących, zwiększających powierzchnię zarodkowania heterogenicznego, stanowiącego dodatkowe zarodki krystalizacji, wraz z aktywatorami zjawisk powierzchniowych, według równania:

gdzie:

 $\delta T = \Delta T - \left( \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_H + \Delta T_G + \Delta T_K \right)$ 

ΔT - ogólne przechłodzenie

ΔT<sub>C</sub>- część przechłodzenia, związana z dyfuzją składników

ΔT<sub>R</sub> - część przechłodzenia, związana z krzywizną frontu krystalizacji

ΔT<sub>H</sub> - j.w. związana z oddawaniem ciepła krystalizacji

poprawiających zjawiska powierzchniowe,

 $\Delta T_G$  - j.w. związana z utworzeniem roztworu rzeczywistego

 $\Delta T_{K}$  - odnosi się do krzepnięcia z udziałem komponentów zbrojących i wynosi:

gdzie:

 $\Delta T_{K} = \Delta T_{dz} + \Delta T_{pz} + \Delta T_{mz}$ (2.4.2)

(2.4.1)

strefie formy warstwy kryształów o znacznym stopniu rozdrobnienia i losowej orientacji. Cechy geometryczne kryształów są funkcją gradientu temperatury przed frontem krystalizacji, prędkości frontu krystalizacji oraz stężenia pierwiastka stopowego w fazie ciekłej. Podstawowe cechy geometryczne to:

• wymiar poprzeczny – grubość komórki lub gałęzi I rzędu,

• odległość między gałęziami II rzędu.

W skali atomowej kształt powierzchni kryształu zależy od topografii frontu krystalizacji. Aluminium, miedź i np. żelazo mają kryształy nieścianowe – dendryty o zaokrąglonych powierzchniach, podobnie odpowiadające im roztwory stałe. Dla przykładu, fazy węglikowe i krzem mogą posiadać budowę ścianową o charakterystycznych ostrych, wyraźnych, płaskich powierzchniach. Wielu autorów [122, 124÷127] podaje, że w skali mikroskopowej kształt kryształów zależy od gradientu temperatury na froncie krystalizacji, prędkości przemieszczania się frontu krystalizacji oraz zmiany stężenia składnika stopowego w fazie ciekłej. Dotyczy to w szczególności zarodków powstałych na obcych wtrąceniach: stałych, ciekłych lub gazowych. Taki układ wiernie odpowiada warunkom tworzenia kompozytów.

W kryształach równoosiowych, także traktowanych jako dendryty [108], różne są koncepcje ich tworzenia [61, 122, 123, 126, 129]. W większości rozważań kryształy równoosiowe następują wyłącznie po kryształach kolumnowych, co jest wynikiem charakterystycznej zmienności temperatury. Przypisuje się tworzeniu kryształów pewien przestrzenny aspekt, który wiąże się automatycznie z kierunkowościa zachodzacych zjawisk. Przykładem innej koncepcji jest teoria odrywania się nowo powstałych kryształów od zarodkotwórczej powierzchni, np. formy [123]. W pracy [128] pokazano możliwość wyznaczenia granicy przejścia kryształów kolumnowych w równoosiowe. W prezentowanym przykładzie przedmiotem badań była odległość przejścia struktury kryształów kolumnowych w kryształy równoosiowe w walcowym, aluminiowym odlewie AlCu3 wykonanym w miedzianej kokili, chłodzonej wodą. Badania wykonano stosując metody eksperymentalną i symulacyjną. W pracy M. Rappaza i C.A. Gandina [129] przedstawiono wpływ cieplnych warunków na mechanizmy tworzenia struktury dendrytycznej. Badania przeprowadzono na odlewach walcowych o wielkości o 50x110 ze stopów AlSi5 i AlSi7, uzyskując zbliżone do doświadczalnych wielkości kryształów, orientację oraz położenie strefy przejścia kolumnowych kryształów w równoosiowe.

 $\Delta T_{dx}$ ,  $\Delta T_{px}$ ,  $\Delta T_{mx}$ : - składowe przechłodzenia spowodowane odpowiednio: dodatkowymi zarodkami krystalizacji, zwiększoną powierzchnią zarodkowania, modyfikującym działaniem dodatków

Kryterium stężeniowe wydaje się być dominujące w opisie wzrostu kryształów. Ocena taka, pomimo atutów, pozostawia także pole dla innych kryteriów, związanych np. z wpływem przewodnictwa cieplnego. Różnice w przewodnictwie cieplnym, spowodowane lokalnymi zmianami składu chemicznego, powodują ukierunkowany wzrost – w stronę większej czystości chemicznej i większej przewodności cieplnej. Na przykładzie

#### 2.5. Wpływ cząstek na strukturę i własności kompozytu

Materiały zbrojące, stosowane w kompozytach *ex situ*, rzadko są materiałami naturalnymi, jak np. mika lub talk, krzemionka, itp. Znamiennym przykładem mogą tu być płatkowe odmiany grafitów kopalnych. W takich przypadkach materiały takie poddaje się standaryzacji fizycznej i chemicznej. Kolejną grupę stanowią materiały odpadowe różnych procesów technologicznych; są to np. popioły, pyły powstające w przemysłowych procesach spalania. Charakterystycznym materiałem dla tej grupy są mikrosfery glinokrzemianowe. Znakomitą większość materiałów zbrojących stanowią związki i fazy wytworzone sztucznie, np. na drodze syntezy chemicznej, jak np. w przypadku węglika krzemu (*SiC*). Produkty poddaje się następnie frakcjonowaniu. W kompozytach *in situ* cząstki mają odmienne cechy geometryczne i wielkość, co wynika z warunków ich powstawania. Zróżnicowanie wielkości cząstek wymaga rozpatrywania równomierności rozłożenia cząstek w osnowie w skalach makro-, mikro-, sub- i mezostrukturalnych Najczęściej stosowane wielkości cząstek pozwalają zawęzić obszar do analizy substruktur, tj. wielkości z zakresu  $10^{-5} \div 10^{-8}$  m [130].

Równomierność rozłożenia cząstek w osnowie, na którą może wpływać postępujący front krystalizacji, zależy od zdolności pochłaniania cząstek przez front lub przemieszczania ich przez postępujący front krystalizacji [111]. Przy znacznym udziale małych cząstek o rozwiniętej powierzchni może dochodzić do tworzenia aglomeratów, a następnie ich mechanicznego zamykania przez granice komórek lub lokowania ich między komórkami dendrytycznymi, bądź też między gałęziami dendrytów przy krystalizacji objętościowej. Teoretycznie można sformułować dwie koncepcje działania cząstek na front krystalizacji:

- spiętrzenie i zagęszczenie cząstek przed frontem krystalizacji wywołuje siłę, pochodzącą od masy cząstek wypychanych przez powierzchnię rozdziału faz porównywalną z siłą tworzenia powierzchni rozdziału faz,
- małe wymiary kanałów pomiędzy sąsiednimi cząstkami powodują opór przemieszczania się frontu krystalizacji porównywalny z oporem przesuwania się frontu za cząstkami.

Pierwsza koncepcja sprzyja transportowaniu cząstek przed frontem, druga zaś wskazuje na przewagę skłonności do pochłaniania cząstek przez front.

Wpływ prędkości krystalizacji na strukturę kompozytu AlSi - 10SiC badali A. Labib, H. Lin i F.H. Samuel [131], którzy stwierdzili, że przy prędkości chłodzenia 20 K/s uzyskuje się strukturę równomiernie rozmieszczonych cząstek SiC, natomiast przy prędkości chłodzenia 1 K/s strukturę nierównomiernie rozmieszczonych cząstek tworzących sieć oplatającą duże ziarna osnowy. Powstawanie takiej struktury tłumaczone jest jako wynik odpychania niewielkich cząstek podczas krystalizacji, pochłaniania ich przez front i zamykania przez ramiona dendrytów w obszarach miedzyziarnowych. Podobnie P.A. Karnezis, G. Durrant i B. Cantor [132] przedstawiają zróżnicowanie rozłożenia czastek w przestrzeniach międzydendrytycznych, w zależności od szybkości krzepnięcia. Odmiennie prezentują to zjawisko S. Kumai i współpracownicy [7], lokując cząstki niezależnie od wielości i rodzaju w przestrzeniach międzydendrytycznych. Wskazują ponadto na związek równomierności rozłożenia cząstek z wielkością dendrytów. Według A.A. Wertmana i współautorów [133], decydujący wpływ na zachowanie się cząstek w ciekłym metalu ma wartość pracy adhezji i wielkość cząstek. Według K. Mamro [134], o wynurzaniu się niemetalicznych cząstek z ciekłego metalu decyduje zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej układu: ciecz - cząstka. Lepkość, jako wynik sił tarcia, przeciwdziała procesom segregacji. Według A.G. Metcalfe'a [135], adsorpcja atomów metalu na powierzchni ceramiki prowadzi do tworzenia warstw przejściowych, które zachowuja swoja strukturę nawet po przetopieniu kompozytu. Cząstka może się poruszać w kąpieli metalowej pod wpływem pól siłowych: grawitacyjnego, czy np. elektromagnetycznego. Prawo Stokesa

opisuje prędkość ruchu cząstki pod wpływem działania pola grawitacyjnego, przy uwzględnieniu lepkości dynamicznej cieczy.

B. Chalmers i D. Uhlmann [136] wykazali, że istnieje krytyczna prędkość krystalizacji, powyżej której cząstki, będące w ciekłej osnowie, są wchłaniane przez front krystalizacji, natomiast przy mniejszych prędkościach cząstki są od niego odpychane. Prędkość krytyczna przemieszczania się frontu krystalizacji dla danego układu osnowa – zbrojenie zależy od właściwości osnowy, ale również od wielkości cząstki kulistej.

Wyniki badań modelowych wskazują, że wraz ze wzrostem wymiaru cząstki kulistej prędkość przemieszczania frontu krystalizacji ulega zmniejszeniu lub inaczej: duże cząstki wymagają mniejszej prędkości przemieszczania się frontu krystalizacji, zapewniającej ich wchłonięcie do wnętrza kryształu. Cząstki o wielkości powyżej 40  $\mu$ m, przy prędkościach krystalizacji powyżej 100 mm/s, są pochłaniane przez przemieszczający się front krystalizacji stopu osnowy. Dla wielkości cząstek 50÷120  $\mu$ m prędkość krytyczna krystalizacji jest jeszcze mniejsza - poniżej 20 mm/s. Prędkość krystalizacji kompozytów aluminium - cząstki ceramiczne, odlewanych do form piaskowych i metalowych, jest znacznie większa niż wyznaczona ze wzoru prędkość krytyczna.

Na cząstkę znajdującą się w ciekłej metalowej osnowie działają siły wyporu, siły lepkości oraz siły związane z energią powierzchniową i pochodzące od zewnętrznych pól siłowych i bezwładności cząstek. Ich wypadkowej przeciwdziała siła związana z tworzeniem ciała stałego. O dynamice tego ruchu mówi prędkość krystalizacji w jednostce czasu w zakresie krzepnięcia. Układ tych sił może sprzyjać wbudowywaniu cząstek w przestrzeń kryształu lub ich separacji, drogą odpychania przez postępujący front krystalizacji lub krzepnięcia. Czynnikiem decydującym jest przewaga przyspieszenia postępującego frontu nad przyspieszeniem bezwładności cząstek oraz całej reszty występujących sił. Podstawowe siły związane z ruchem cząstek to siła wyporu, siła tarcia pochodząca od lepkości i siła powierzchniowa [111], która wynosi:

$$F_s = 2\pi R \Delta \sigma \left(\frac{d_s}{l}\right)^2 \Psi \tag{2.5.1}$$

gdzie:

$$\begin{split} \Psi = \lambda_{cz}/\lambda_m \ \ i \ loraz\ w spółczynników\ przewodnictwa\ cieplnego\ cząstki i metalu, v - prędkość przemieszczania frontu krystalizacji, 1 - odległość cząstki od frontu krystalizacji, <math display="inline">\Delta\sigma = \sigma_{cz,s} - \sigma_{cz,c}$$
 - różnica napięć powierzchniowych granicy rozdziału faz cząstka-faza stała, cząstka-ciekły metal, da - odległość międzyatomowa.

Przyjmując jednostkową masę cząstek i osnowy, można wyznaczyć przyspieszenie, przy którym cząstka zostanie wchłonięta przez front krystalizacji. Warunki tego stanu posiadają uwarunkowania lokalne i chwilowe. Wyznaczenie przyspieszenia frontu krystalizacji polega na wyznaczeniu ilorazu pochodnych po czasie i kierunku w jednostce czasu krzepnięcia w analogicznych dla cząstek zbrojenia warunkach. Z upływem czasu siła wyporu zanika. Wiąże się to ze zmianą stanu skupienia z ciekłego na stały. Przy lepkości, wzrastającej ze spadkiem temperatury, wpływ sił wyporu zanika i jest tym mniejszy, im bliżej frontu krystalizacji znajduje się cząstka zbrojenia. Z upływem czasu kierunek i zwrot siły przestają być istotne, ponieważ moduł wektora siły wyporu osiąga wartość zerową. Wpływ sił wyporu ujawnia się natomiast przy odlewaniu kompozytowych części maszyn. Niektóre technologie wymagają stosowania wysokich zakresów temperatur przegrzania ciekłego kompozytu. Wówczas efekty segregacyjne znacznie poprzedzają proces krystalizacji.

Lepkość wpływa na lejność oraz zdolność wypełniania wnęki formy ciekłym kompozytem. Lepkość zawiesiny powinna być rozważana jako siła tarcia miedzycząsteczkowego osnowy i międzyfazowego komponentów. W otoczeniu rzeczywistej cząstki lepkość zależy nie tylko od udziału objętościowego cząstek, lecz także od profilu powierzchni cząstek. Zgodnie z prawem Stokesa, lepkość metalicznej osnowy wpływa na prędkość ruchu cząstek pod wpływem różnicy gęstości komponentów. Według Stręka [146], lepkość ciekło - stałej mieszaniny zależy wyłącznie od udziału objętościowego stałych cząstek w cieczy, zgodnie z następującą przykładową zależnością:

$$\eta_k = \eta_o \left( 1 + 2.5V_p + 10.25V_p^2 \right) \tag{2.5.2}$$

gdzie:

 $\eta_k \eta_o$  - lepkość dynamiczna odpowiednio: dyspersji (kompozytu) i cieczy (osnowy),  $V_p$  - udział objętościowy.

Lepkość w warstwie przyściennej jest mniejsza niż w głębi cieczy. J. Braszczyński podał zależność wiążącą naprężenia ścinające w warstwie przyściennej z odpowiadającą im lepkością [51]. Wskazał w ten sposób na metodykę wytwarzania kompozytów z wykorzystaniem technik mechanicznego mieszania komponentów. Dla układu komponentów charakteryzowanego napięciem powierzchniowym i kątem zwilżania lepkość w warstwie granicznej zależy od powierzchni kontaktu komponentów i odległości między cząstkami w kwadracie. Lepkość w warstwie granicznej pozostaje taka sama jak w głębi kapieli tylko dla teoretycznego przypadku zerowego kąta zwilżania. Materiały stanowiące zbrojenie w kontakcie z metalami lub stopami nigdy nie wykazują zerowego kąta  $\Theta$ . Na podstawie obu zależności można wyznaczyć, dla wybranego układu komponentów, maksymalne obniżenie lepkości w warstwie granicznej i dobrać parametry mieszania, aby wykorzystać lokalne zmniejszenie lepkości do tworzenia kompozytu w stanie ciekłym.

W zależnościach opisujących wpływ cząstek występuje współczynnik przewodzenia ciepła. Poza lepkością zasadniczo wpływa na procesy krzepnięcia. Rozkład izoterm w kołowych obiektach otoczonych stopem dla różnych układów przewodności stopu i rozpatrywanego elementu zamieszczono w opracowaniu E. Frasia [111]. W analizach procesu krzepnięcia konieczne jest uwzględnienie ciepła krystalizujących faz, którego wydzielanie jest funkcją temperatury. Wraz z ciepłem krystalizacji w wielu skojarzeniach materiałowych należałoby uwzględniać także ciepło innych przemian, jak np. w zbrojących materiałach kwarcowych - ciepło przemian np. krystobalit - trydymit, których zakres temperatur może wpływać na pole temperatur krzepnącej osnowy aluminiowej. Struktura kompozytów narażona jest również na defekty nieciągłości stanowiące wady strukturalne. Mogą występować na skutek różnej rozszerzalności cieplnej komponentów i porowatości gazowej powstałej na skutek adsorpcji gazu na powierzchni zbrojenia. Jest to wada, która może ułatwiać powstawanie i propagację mikropęknięć. Nieciągłości mogą być spowodowane także nałożeniem się obu niekorzystnych zjawisk. W odniesieniu do kompozytów *AlSi-SiC* omawiane zjawiska przedstawiono w pracy [138].

Z badań I. Hyli i J. Śleziony [137] wynika, że w przypadku odpowiednio szybkiego chłodzenia odlewu rozmieszczenie zbrojenia jest równomierne, niezależnie od udziału i wielkości cząstek w stopie. Przedstawiono kompozyt  $AlSi11-Al_2O_310$  ( $d_p=30 \ \mu m$ ) krzepnący w formie grafitowej i piaskowej. Ograniczenie segregacji zależy także od modułu krzepnięcia kompozytowego odlewu, pomimo to wyniki wskazują na potencjalne możliwości sterowania strukturą, a wynikające bezpośrednio z technologii odlewniczych. Wykonane badania procesu krzepnięcia kompozytów w różnych warunkach wykazały, że istnieje silna zależność pomiędzy warunkami chłodzenia odlewu a strukturą rozmieszczenia zbrojenia w odlewie. Wpływ obecności cząstek ceramicznych na charakter procesu krzepnięcia może być związany z ich katalitycznym oddziaływaniem na zarodkowanie stopu osnowy.

Dobór materiału zbrojącego polega na możliwie maksymalnym wykorzystaniu podobieństwa strukturalnego powierzchni zarodkotwórczej z krystalizującą fazą. W kompozytach *in situ* wytwarzanie cząstek zbrojących z ciekłej kąpieli częściowo odpowiada zabiegowi modyfikacji przez zwiększanie liczby zarodków krystalizacji. Charakterystykę związków *TiC, TiB<sub>2</sub> i AlB<sub>2</sub>* tworzących dodatkowe zarodki krystalizacji

aluminium i roztworów stałych podano w pracach [139,140]. W nadeutektycznych stopach *Al-Si* wytworzenie cząstek *AlP* działa zarodkotwórczo na krzem. Czynnikiem umożliwiającym modyfikację jest podobieństwo strukturalne kryształów związku do kryształów krzemu.

Cząstki zbrojące, przy zróżnicowaniu właściwości termofizycznych i rozwiniętej powierzchni, lokalnie zaburzają ruch ciepła. Występowanie ruchu ciepła w obecności nierówności na powierzchni zbrojenia sprzyja wzrostowi dendrytycznemu. Nieregularna eutektyka aluminiowo - krzemowa cechuje się ścianowymi kryształami krzemu i nieścianowymi kryształami roztworu  $\alpha$ . Wskaźnikiem rodzaju powstających kryształów jest stosunek różnicy entropii topnienia  $\Delta S$  do stałej Boltzmanna k, który dla aluminium i krzemu wynosi odpowiednio: I i J [141]. Zmiany warunków ruchu ciepła będą wpływać na morfologię krystalizujących faz. W pierwszej kolejności na krzem stanowiący fazę przedeutektyczną.

#### 2.6. Krzepnięcie kompozytu

W analizie przepływu ciepła podstawowe jest równanie różniczkowe energii lub przewodnictwa Fouriera-Kirchhoffa. Warunkiem ruchu ciepła jest występowanie różnicy temperatur, które często określa się wektorowym pojęciem gradientu temperatury. Podstawą analiz ruchu ciepła w odlewie, ale także w materiale formy, jest wyznaczenie odpowiednich skalarowych pól temperatury. Wyznaczając następnie pochodne temperatury można określić struktury metalu, rozkłady naprężeń strukturalnych oraz rozkłady naprężeń cieplnych, związanych z polem temperatur. Procesy stygnięcia lub nagrzewania ciała są procesami nieustalonymi. W teorii cieplnych procesów odlewniczych największą rolę odgrywa przewodzenie ciepła. Obszerny matematyczny opis procesu krzepnięcia przedstawiony jest w pracach B. Mochnackiego i J. Suchego [142] oraz W Longi [152].

Osnowa stanowi na ogół objętościową większość materiału kompozytowego. Głównie w jej objętości tworzone są obszary faz przejściowych, determinujących ostateczne mechaniczne właściwości kompozytu. Na ogół krystalizacja zachodzi wyłącznie w objętości osnowy, rzadziej dotyczy także pozostałych komponentów. Ciekły stan dyspersji, także emulsji kompozytowej, charakteryzowany jest lepkością, gęstością, lejnością w funkcji temperatury oraz udziałem objętościowym. W opisie geometrycznych cech zbrojenia, który z założenia wpływa m.in. na reologiczne właściwości płynu, można się posłużyć wyróżnikiem opisującym przewagę jednego z wymiarów elementów zbrojących. Często jest nim krytyczna długość  $l_k$ . Przedstawia ona na ogół wartość  $l_k=7xD$  (7 średnic elementu zbrojącego). Można przyjąć pewne uzupełnienie pojęcia zbrojenia rozproszonego (dyspersyjnego), w którym proporcje między gabarytami mieszczą się poniżej wskazanej umownej granicy, obejmując w ten sposób wiskery, cząstki, krótkie włókna, itp. Podobną funkcję spełnia współczynnik kształtu, *moduł morfologiczny* przedstawiony w dalszej części pracy. W większości zastosowań mamy do czynienia z cząstkami zbrojącymi, których geometryczną cechą charakterystyczną jest równoosiowość.

W badaniach metali i stopów, stanowiących potencjalnie osnowę kompozytu, transformacje strukturalne definiuje się w funkcji prędkości przyrastania warstwy zakrzepłej przemieszczania frontu krystalizacji oraz gradientu temperatury. Wielkości najistotniejsze, wpływające na jakość struktury, dotyczą stanu ciekłego - za ich pomocą określa się właściwości charakterystyczne dla stanu stałego. W tablicach 2.6.1 i 2.6.2 zestawiono przykłady wielkości opisujących strukturalne właściwości stopów. Zależności zawierają prędkość krzepnięcia i gradient temperatury w różnych złożeniach, np. ilorazu lub iloczynu z różnymi wykładnikami. Iloczyn prędkości krzepnięcia i gradientu temperatury (G-v) wyrażony jest w (K/cm)·(cm/s)=K/s, natomiast iloraz (G/v) posiada wymiar: (K/cm):(cm/s) =  $=(K\cdot s)/cm^2$ . Wynika stąd potrzeba przeprowadzenia analizy podobnych związków, aby wyznaczyć wartości, przy których powstają kryształy równoosiowe:

$$v = \frac{V}{G} = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{dl}{dT}$$
(2.6.1)

otrzymując np. szybkość stygnięcia fazy ciekłej, stałej lub szybkość krzepnięcia. Iloczyn tych wielkości:

ε

$$r = V \cdot G = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{dT}{dl}$$
(2.6.2)

wskazuje na zmienność temperatury, przypadającą na jednostkę czasu i długości wzdłuż kierunku ruchu ciepła, a temperatura w kwadracie uwydatnia wartość zmienności.

trukturalne wielkości związane z pochodnymi temperatury po czasie i kierunku

Tablica 2.6.1

Wielkość	Formula	Metoda, autor	
strukturaina	G <sub>s</sub> <g<sub>s<sup>ct</sup></g<sub>	krytycznego gradien temperatury	itu
Skurczowa	$G_{s}/(T_{s}^{*})^{0.5} < C_{out}$	Niyama	
mikronicciągłość strukturalna	$G_{s}:(T_{s}^{*})^{0,2,5} v^{0,5} L \leq C_{crit}$	Hansen i Sahm V <sub>L</sub> - szybkość strugi mctalu zasilającego	
and the second se	$G_{s}(t_{f})^{0.66} \cdot V^{-1} < C_{crit}$	Lee i in.	
Stabilność frontu krystalizacji	G/V≥∆T <sub>SL</sub> /D	ΔT <sub>SL</sub> - przedział tempo krzepniecia [182, 18	eratur 33]
Grubość komórki lub gałęzi dendrytycznej l rzędu	$d = K_{B} \left( D_{L} \frac{\delta T}{G_{L} \cdot V_{f}} \right)^{0.5}$ $d = \left[ \frac{\Delta T_{kr}^{-p} \cdot \Delta T_{sw}}{G_{L}} \cdot \left( \frac{G_{L} \cdot D_{f}}{V_{f} \cdot k_{o} \cdot \Delta T_{kr}} \right)^{n} \right]$	$K_B$ - wsp. zalezny od s $G_L$ - gradient T prz frontem krystalizac $V_f$ - pr. krystalizac [184] $\Delta T_{kr}$ - przyrost T likw dla stężenia pocz. C <sub>o</sub> i wierzchołku komórk $\delta T$ - przechłodzen kinetyczne cieczy D <sub>L</sub> -wsp. dyfuzji domi w st ciekłym [59,122,186] $\Delta T_{sw}$ - przyrost T mi podstawą a wierzchoł $k_0$ - wsp. rozdział domieszki	ed eji ji vidus przy i Cw ic vcszki ędzy kkiem u
Odległość między gałęziami II rzędu	$DAS = A \cdot \left(\frac{\delta T}{G_L \cdot V_f}\right)^s$ $DAS = 5,5 \left(\frac{D_L \cdot \ln \frac{c_w}{c_o}}{(1 - k_o)(c_w - c_o)m_l} \cdot \frac{\delta T}{G_L \cdot V_f}\right)$	[65] [186, 195] m <sub>l</sub> – wsp. kierunko likwidusa	wy
Twardość BrincIla w symulacji	$HB = 46,7 - 0,68 \cdot t_{\star}^{0.5}$ $HB = 50,2 - 0,75 \cdot t_{\star}^{0.5} \text{ lub}$ $HB = 27,2 - 151,9 \cdot DAS^{0.5}$	nicmodyfikowany AlSi7Mg0,35Fc0,12 modyfikowany AlSi7Mg0,35Fc0,12	[187]
Wytrzymałość na rozciąganie w symulacji	$R_{m} = -2,68DAS + 319,85$ $DAS = 11,84 \cdot t_{k}^{0.32}$	AlSi7Mg0,41 MPa, μm, s [188	
Odległość między dendrytami	$d_d = A_d G_L^k V_f^j$	A <sub>d</sub> , k, j - wsp. zależ składu stopu [189]	ne od
Transformacja kolumnowo równoosiowa	G <sub>L</sub> <g<sub>min</g<sub>		

Włóknista struktura cutektyki przy płaskim froncic krystalizacji	$\frac{G_L}{V_f} > \frac{m_L(C_e - C_o)}{D_L}$	Al-Si	Mollard, Flemings Fraś [190,195]
	$\lambda^2 V = C_1 \cdot G_L^{-0.67}$	Al-Si	Toloui- Hellawell [126, 118]
Średnia odległość międzypłytkowa w	$\lambda^{2,37}V=C_2G^{-0,48}\cdot L$	Al-Si	J. Liu, Y. Zhan, B. Shang [191]
cutcktykach nicregularnych	$\lambda^2 \mathbf{V} = \mathbf{C}_3 \cdot \mathbf{G}_z^{-0,81}$	Al-Si	Kurtz-Fisher [65, 192]
	$\lambda^{2,38}$ V=C <sub>4</sub> G <sup>-0,6</sup> ·	Al-Si	Khan, Elliott [193]
	$\lambda^{2.5}$ V=C <sub>5</sub> ·G <sub>z</sub> -0.5	Al-Si	Khan- Ourdjini-Eliot [194]

G i V, C,  $\lambda$  - odpowiednio: gradient i prędkość krystalizacji, stała, odległość międzypłytkowa, indeksy: crit, z, s, 1,2,3,4,5 - oznaczają odpowiednio: liczbę kryterialną, gradient po osi z, solidus, cyfry odróżniają różne stałe. G - K/cm, V - cm/s, L - uwikłana funkcja gradientu, szybkości krzepnięcia i przechłodzenia, \* - wartości współczynnika proporcjonalności A oraz wykładnika potęgi s, zależą od rodzaju stopu, przykładowe wartości podano w tablicy 12.2, DAS - µm, w tablicy usunięto tk, wstawiając w jego miejsce zalczność t<sub>k</sub>= $\delta T/(G_1 V_f)$ , s wskazując na związki z G<sub>1</sub> V<sub>f</sub>.

т	'ab'	lian	2	6	2
	au	iica.	<i>L</i> .	υ.	2

Stop Stop modyfikowany – rodzaj			
niemodyfikowany	modyfikatora	A	S
AlSi7Mg0,3		9,4	0,31
	AlSi7Mg0,3 - sód	9,7	0,30
	AlSi7Mg0,3 - antymon	8,3	0,33
	AlSi7Mg0,3 - stront	7,1	0,37
	AlSi9Mg0,3 - stront	7,8	0,35
	AlSi11Mg0,2 - stront	6,9	0,38
	forma kwarcowa - próbka Φ 12, 20 mm		
AlSi7Mg0,3		7,1	0,39
AlSi9Mg0,3		7,1	0,39
AlSi11Mg0,2		7,1	0,39
	kokila - próbka Φ 16 mm		
AlSi7Mg0,3		7,0	0,36
AlSi9Mg0,3		7,0	0,36
AlSi11Mg0,2		7.0	0.36

w ykorzystując związek na lokalny czas krzepnięcia:	
$t_k = \delta T / (G_L V_f), s$ (*)	(2.6.3
oraz szybkość stygnięcia fazy ciekłej	
$R_s = G_L \cdot V_f$ , K/min (**)	(2.6.4
można powiązać doświadczalnie wyznaczone wielkości DAS w próbie schodkowej:	
$DAS=176,4R_{s}^{-0.31}$ µm dla stopu AlSi6,9Mg0,33Fe0,076	
$DAS=361,1R_s^{-0.47}$ µm dla stopu AlSi7Mg0,3Fe0,002	

oraz w próbie odlewanej prostej płyty: DAS=129,9Rs<sup>-0,25</sup> µm dla stopu AlSi6,9Mg0,33Fe0,076 [197].

Zależność (\*) z tablic 2.6.1, 2.6.2 jest stosowana w komercyjnych programach symulacyjnych, np.: Magma i Simulor.

Wielu autorów jest zgodnych co do możliwości wykorzystania makromodeli numerycznych w ocenie procesu krzepniecia w mikroskali, pod warunkiem jednak rozszerzenia modeli o procesy zarodkowania [150, 176, 180].

W pracy A.E. Aresa i C.E. Schvezova [181] badano modelowe stopy Pb-Sn. Przy ustalonej szybkości odprowadzania ciepła i przy tym samym gradiencie temperatury oraz strumieniach cieplnych, podczas transformacji długość kryształów kolumnowych wzrasta ze wzrostem steżenia składnika stopowego. Stan ten nie ma związku z zarodkowaniem, ponieważ w analogicznych warunkach, struktura kryształów równoosiowych niewiele się zmienia ze zmianą składu stopu. Wynika to stąd, że różnym szybkościom stygnięcia można przypisać takie same wartości krytyczne gradientu temperatury. Autorzy w swoim opracowaniu zwracają uwagę na związki jednego z czynników charakteryzujących przepływ ciepła, tj. zależnej od temperatury przewodności cieplnej, która zależy także od składu chemicznego, w tym również chwilowego składu chemicznego, utożsamianego ze stężeniem dodatku stopowego w sąsiedztwie frontu krystalizacji.

Opis kinetyki krzepnięcia i krystalizacji za pomocą pochodnych temperatury wymaga wstępnej oceny cieplnych właściwości komponentów. W pierwszym kroku dobrze spełniają takie potrzeby wartości stałe - wyznaczone jako średnie ze stanu ciekłego oraz z zakresu krzepnięcia. Wśród wielkości cieplnych pierwszorzędne znaczenie posiada współczynnik przewodzenia ciepła, którego wartość bardzo silnie zależy od czystości metalu. Jeszcze jedna cecha może stanowić wyróżnik właściwości cieplnych. Niektóre materiały, jak np. węglowe czy kwarcowe lub magnezytowo - chromitowe, mają charakterystyki przewodnictwa cieplnego rosnące w funkcji temperatury, podczas gdy zdecydowana większość - malejące ze wzrostem temperatury. Materiały ceramiczne, poza węglem i węglikami, z uwagi na jonowokowalencyjny charakter wiązań chemicznych w niskich temperaturach wykazują niewielkie przewodnictwo, jednak ze względu na zmienność przerwy energetycznej między pasmem podstawowym a pasmem przewodnictwa niektóre połączenia posiadają cechy metaloidów nawet w najwyższych temperaturach zachowują się jak izolatory. Ponadto, różnice w zakresie przewodnictwa cieplnego między różnymi materiałami o cechach cieplnych izolatorów wraz ze wzrostem temperatury maleją. Naturalną cechą metali i większości stopów jest malejący ze wzrostem temperatury współczynnik przewodzenia ciepła. Podobieństwa i różnice w przewodnictwie cieplnym metali i stopów wynikają z wielkości udziału dodatków stopowych, które zmieniają proporcje między przewodzeniem fononowym a elektronowym. Przykładowo w wysokostopowej osnowie kompozytu udział obu rodzajów przewodnictw jest porównywalny. Zasadniczo inaczej zachowują się pod tym względem metaloidy lub półprzewodniki stanowiące najczęściej elementy zbrojące. Ze wzrostem temperatury ich cieplne przewodnictwo rośnie. Szczególnym przykładem tej grupy materiałów jest krzem. W temperaturze bliskiej zera bezwzględnego przewodnictwo cieplne jest bliskie zeru, nastepnie rośnie ze wzrostem temperatury, by osiągnać maksimum w temperaturze kilkudziesieciu K (zależnie od czystości), a następnie maleje. W temperaturze 300 K wartość współczynnika przewodzenia ciepła krzemu wynosi 148 W/mK [198].

Ocene cieplnego współdziałania komponentów w procesie krzepnięcia podjęto w opracowaniu [155]. Wybranym właściwościom cieplnym przypisano uśrednione, ważone wartości osnowy i zbrojenia przyjęto w ten sposób ich niezmienność w funkcji temperatury. Jest to rozwiązanie pozwalające znacznie uprościć szacowanie procesu krzepnięcia odlewanego kompozytu z cząstkami dyspersyjnymi.

Rozpatrywane przez autorów kompozyty (Al-SiC) to złożenie komponentów o różnym współczynniku przewodzenia ciepła  $(\lambda_c, \lambda_p)$ , różnym cieple właściwym  $(c_c, c_p)$  i różnej gestości  $(\rho_c, \rho_p)$ . Uwzględniony jest udział cząstek ceramicznych  $V_p$  w stosunku do objętości

odlewu V. Do obliczeń cieplnych kompozytów wprowadza się uśrednioną ważoną postać tych wielkości uwzględniając w ten sposób udział objętościowy zbrojenia.

Uśrednione wielkości można wykorzystać w równaniu Fouriera i rozwiązaniach Stefana. Zakłada się przy tym bilans ciepła odlewu krzepnącego z bardzo małą intensywnością stygnięcia. Funkcję źródła przyjmuje się dla zmniejszonej o zbrojenie objętości kompozytu. W efekcie otrzymuje się równanie różniczkowe bilansu ciepła krzepnącego kompozytu. Przedstawione rozważania pomijają wpływ morfologii granicy kontaktu oraz stopień dyspersji fazy zbrojącej. Podana metoda wyznaczania uśrednionych wartości cieplnych prowadzi do opisu krzepnięcia odlewu kompozytowego jako całości.

Znaczenie badania procesów krzepnięcia uzasadnia szereg badań właściwości mechanicznych także w powiązaniu ze strukturą [7, 138, 154]. Właściwości mechaniczne kompozytu są rozpatrywane najczęściej w makroskali, przez połączenie standardowych właściwości stopu osnowy z właściwościami zbrojenia. Korelacje między komponentami i ich związek z właściwościami użytkowymi są opisywane w wielu opracowaniach [7, 14, 29, 35, 76, 80, 84, 86, 105, 115, 117, 131, 138, 156÷160]. Przykładowe rozwiązanie pozwalające badać aluminiowy, odlewany kompozyt z cząstkami ceramicznymi węglika krzemu, pod względem jego właściwości mechanicznych, zawarto w opracowaniu [154]. Własności mechaniczne kompozytu Al-SiC badano przy użyciu trójwymiarowego, elastoplastycznego elementu brzegowego. Do opisu użyto i rozwinięto dwie dziedziny: ze stałymi elementami brzegowymi i komórek liniowych dziedziny. Prezentowana metoda, według autorów, zapewnia dobrą dokładność i ogranicza liczbę błędów spowodowanych konstrukcją siatki.

Analizy procesu krzepnięcia kompozytów należą do nielicznych, co wynika między innymi ze złożoności procesu. Potwierdzają to autorzy pracy [163]: J. Braszczyński i M. Cisowska, którzy podjęli się oceny procesu krzepnięcia hybrydowych kompozytów AlSi-SiC,Cgr za pomocą metody ATD oraz w podobnych badaniach inni autorzy [164÷166].

Analizę oddziaływań między kulistymi cząstkami a osnową w krzepnącym kompozycie przedstawiano w pracach E. Majchrzak, B. Mochnackiego i J.S. Suchego [167+170]. Wykorzystano symulację krzepnięcia opartą na metodzie elementów skończonych także z uwzględnieniem krystalizacji fazy zbrojącej. Przedstawiono kinetykę krzepnięcia w postaci zmian temperatury w funkcji czasu i odległości od cząstki. Wyznaczono między innymi przyrosty warstwy zakrzepłej oraz zmienność temperatury w cząstce w zależności od jej wielkości. W pracach uwzględniono wpływ cząstek sąsiednich. Wykazano efektywność stosowania modeli numerycznych w cieplnej analizie procesów odlewania kompozytów.

Pomimo istnienia analiz z zakresu krzepnięcia kompozytów, brak jest opracowań kinetyki krzepnięcia kompozytów uwzględniających zmienność pochodnych z temperatury w otoczeniu cząstek zbrojenia podczas krzepnięcia.

the second se

#### 3. ZAKRES, CEL I TEZA PRACY

W pracy badano kinetykę krzepnięcia metalicznej osnowy odlewanego kompozytu z dyspersyjnymi elementami tworzącymi wraz z osnową materiał inżynierski o założonych właściwościach użytkowych. Oddziaływania wzajemne tzw. zbrojenia z osnową mają charakter chemiczny i fizyczny. Przedmiotem pracy było maksymalne wykorzystanie istniejących możliwości technologicznych dla optymalizowania najbardziej newralgicznej strefy kompozytów, tj. strefy granicznej między komponentami. Opis struktur kompozytów jest zdominowany przez chemiczne aspekty oddziaływania komponentów. Większość literatury dotyczącej krystalizacji i krzepnięcia kompozytów odnosi się do identyfikacji faz powstałych na drodze reakcji *in situ.* Wpływ cząstek zbrojących na właściwości kompozytów jest dobrze poznanym obszarem wiedzy o kompozytach. Praca swym zakresem obejmuję fizyczną analizę oddziaływania komponentów na strukturę osnowy kompozytu w otoczeniu zbrojenia.

W przestrzeni odlewu kompozytowego, głównie w otoczeniu pojedynczych elementów zbrojących, należy oczekiwać zróżnicowanych warunków wzrostu kryształów. Wynika to ze zróżnicowanych pól stężeń oraz chwilowych i lokalnych zmian pól temperatury. Zmiany struktury w bezpośrednim otoczeniu cząstek zbrojących wynikają ze zmienności pola temperatury, charakteryzowanego pochodnymi z temperatury po czasie i kierunku.

W tradycyjnym odlewie ukierunkowane, wydłużone kryształy występują w sąsiedztwie ścian formy. Wyraźne jest rozróżnienie kryształów: kolumnowych powstałych na skutek krzepnięcia kierunkowego, przy ujemnym gradiencie temperatury, od równoosiowych powstałych przy bliskim zera gradiencie temperatury podczas krzepnięcia objętościowego.

W materiałach kompozytowych przestrzeń lokalnych oddziaływań determinujących strukturę może być znacznie większa niż w tradycyjnych stopach. Możliwość tworzenia odmiennych struktur, spowodowana obecnością zbrojenia, powinna być wykorzystana do sterowania i optymalizacji struktury kompozytu jako całości.

Celem pracy jest wykazanie, że dobierając właściwości termofizyczne komponentów oraz geometryczne cząstek zbrojących można skutecznie wpływać na kinetykę ruchu ciepła w strefie granicznej komponentów. Sterowanie strukturą osnowy kompozytu to podobnie jak w klasycznych stopach sterowanie parametrami kinetycznymi ruchu ciepła. Wpływanie na mikrostrukturę osnowy w strefie granicznej w kompozytach zbrojonych małymi cząstkami przy skrajnie wysokich udziałach może się rozciągać na całą objętość osnowy. Wymagane warunki krystalizacji i krzepnięcia odlewu kompozytowego odpowiadają większości tradycyjnych technologii odlewniczych.

#### Teza pracy jest następująca:

Możliwe jest sterowanie kinetyką ruchu ciepla poprzez dobór wielkości, udziału i morfologii elementów zbrojących oraz termofizycznych właściwości składników strukturalnych kompozytu.

W celu udowodnienia tezy pracy przyjęto metodykę badawczą, która uwzględniając, teoretycznie, zabiegi i czynności związane z tworzeniem kompozytu w stanie ciekłym koncentruje się na doświadczalnym i symulacyjnym badaniu kinetyki procesu krzepnięcia. Niektóre treści zawarte w części obejmującej badania własne były wcześniej opublikowane. Prezentowane badania stanowią w części ich kompilację.

#### 4. METODYKA I KONCEPCJA BADAŃ

#### Badania morfologii cząstek zbrojenia

Badania miały na celu określenie wielkości zakresu zmian powierzchni kontaktu osnowy i zbrojenia w zależności od postaci geometrycznej cząstek zbrojących. Przyjęto jej związek z transportem ciepła, a tym samym z kinetyką procesu krzepnięcia.

Poddano analizie typowe ceramiczne cząstki zbrojące. Rzeczywiste cząstki materiałów zbrojących różnią się stopniem rozwinięcia powierzchni zewnętrznej. Analizowano kształt cząstek z pominięciem technologicznego rozwinięcia powierzchni. Takie założenie uznano za wystarczające dla uzasadnienia konieczności opisu geometrycznej postaci cząstek. Wyboru badanych materiałów dokonano kierując się wymaganiami stawianymi dla kompozytów odpornych na zużycie cierne o wysokim współczynniku tarcia.

Wpływ morfologii cząstek powinien się ujawniać w technologicznym procesie wytwarzania oraz podczas eksploatacji kompozytu. Proces wytwarzania można podzielić na kilka etapów. Intuicyjnie, w każdym z elementów procesu wpływ morfologii zbrojenia może być istotny. Elementy procesu wytwarzania kompozytu:

- wprowadzanie komponentów zbrojących w technologii ex situ,
- tworzenia kompozytu w stanie ciekłym tworzenie połączenia między komponentami,
- odlewania kompozytu,
- krystalizacji i krzepnięcia.

Rozpatrzono wprowadzenie do umownej objętości sześciennego odlewu dodatkowej objętości materiału stanowiącego zbrojenie. Objętość zbrojenia przyjęto w postaci sześciennej bryły przed jej przyszłym rozdrobnieniem. Porównano przyrosty powierzchni kontaktu. Przyrost objętości odlewu spowoduje przyrost wymiaru z a do wartości x, oraz powierzchni - do nowej wartości z indeksem nx:

$$V = a^{3}; (4.1) (1+k)V = x^{3}$$

$$x = a(1+k)^{\frac{1}{3}}$$
  

$$S = 6a^{2}$$
  

$$S_{rr} = 6x^{2}$$
(4.2)

$$\frac{S_{nz}}{S} = \frac{6a^2(1+k)_3}{(1+k)_3} = (1+k)_3^2$$
(4.3)

$$\Delta S_{x} = 6a^{2} \left[ (1+k)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$$
(4.4)

gdzie: V - objętość sześciennego odlewu o powierzchni zewnętrznej S,  $V_z$  - objętość zbrojenia,  $S_n$  - nowe zwiększone pole powierzchni odlewu, k - objętościowy udział zbrojenia przed rozdrobnieniem w przedziale k:(0:1).

Całkowitą powierzchnię kontaktu metalu z obcym składnikiem należy powiększyć o powierzchnię wprowadzonego zbrojenia:

$$S_{n} = S_{nz} + S_{w}$$

$$S_{w} = 6(x-a)^{2}$$

$$S_{n} = 6a^{2} \left( (1+k)^{\frac{2}{3}} - 2(1+k)^{\frac{1}{3}} + 1 \right)$$
(4.5)

$$\frac{S_n}{S} = (1+k)^{\frac{2}{3}} - 2(1+k)^{\frac{1}{3}} + 1$$
(4.6)

$$\Delta S = S_n - S$$

$$\Delta S = 6a^2 \left( (1+k)^{\frac{2}{3}} - 2(1+k)^{\frac{1}{3}} + 1 \right) - 6a^2 \qquad (4.7)$$

$$\Delta S = 6a^2 \left( (1+k)^{\frac{2}{3}} - 2(1+k)^{\frac{1}{3}} \right)$$

gdzie: S<sub>n</sub> - nowa powierzchnia układu osnowa-zbrojenie, S<sub>w</sub> - dodatkowa powierzchnia zbrojenia w kształcie sześcianu.

Frakcjonowanie (rozdrobnienie) bryły sześcianu zbrojenia określa wartość n będąca wykładnikiem dyspersji:  $d=10^n$ .

Rozważono najprostszy z przypadków, w którym cząstki zbrojące występują w postaci brył foremnych: kul, sześcianów i czworościanów.

Jeśli przyjąć, że wprowadzono do ciekłego metalu pewną objętość zbrojenia, stanowiącą udział równy k, objętość odlewu wynoszącą  $V=a^2$ , stopień dyspersji n, to wówczas, przyjmując cząstki o kształcie sześciennym, spowoduje to przyrost powierzchni wobec pierwotnej objętości sześciennej:

$$\frac{\sum_{n} S_{n}}{S} = 10^{n}$$

$$\Delta S = 6a^{2} (10^{n} - 1)$$
(4.8)

Gdyby cząstki były kulami o tej samej objętości co sześciany,

$${}^{3} = 10^{3n} \frac{4}{3} \pi r^{3}$$

$$= 10^{-n} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} a$$
(4.9)

gdzie: r – promień kuli,

przyrost powierzchni wynosiłby:

$$\frac{\Sigma S_n}{S} = \frac{(6^2 \pi)^{\frac{1}{3}}}{6} 10^n \approx 0.81 \cdot 10^n$$

$$\Delta S = \left[ \left( 6^2 \pi \right)^{\frac{1}{3}} 10^n - 6 \right] a^2 \approx (0.81 \cdot 10^n - 6) a^2$$
(4.10)

Dla cząstek w kształcie czworościanów foremnych:

$$\frac{1}{2}k^3$$
 (4.11)

gdzie: k - krawędź czworościanu,

otrzymamy:

$$\frac{\Sigma S_n}{S} = \frac{12^{\frac{2}{3}} 2^{\frac{-1}{3}} 3^{\frac{1}{2}}}{6} 10^n = 1,20 \cdot 10^n$$

$$\Delta S = \left(12^{\frac{2}{3}} 2^{\frac{-1}{3}} 3^{\frac{1}{2}} 10^n - 6\right) a^2 \approx (1,20 \cdot 10^n - 6) a^2$$
(4.12)

 $a^3 = 10^{3n}$  (2)

 $k = 12^{3}2^{6}10^{7}$ 

Przy zachowanym udziale objętościowym całkowita powierzchnia rozwinięcia cząstek kulistych jest o około 20 % mniejsza od powierzchni cząstek sześciennych. Analogicznie, cząstki czworościenne powodują przyrost powierzchni o 20 %.

Różnice, aczkolwiek znaczne – sięgające 40 %, nie są reprezentatywne dla rzeczywistych warunków tworzenia kompozytów. Pierwotny dobór cech geometrycznych zbrojenia odbywa się, bowiem poprzez analizę sitową. Wówczas cząstki segregowane są na podstawie wymiarów gabarytowych, rozumianych jako promień kuli opisanej na cząstce równoosiowej. Zakładając skrajny przypadek, że cząstka sześcienna o boku *a* odpowiada dokładnie prześwitowi oczka w sicie, to cząstki utworzone przy tym samym stopniu dyspersji i przy tym samym udziale objętościowym będą w porównaniu do sześcianu:

kulami o średnicy:

$$D=1,24 a$$
 (4.13)

czworościanami o wymiarze kuli opisanej:

$$D_{cz}=1,84$$
 a (4.14)

gdzie: a - jest wymiarem krawędzi sześcianu.

Wprowadzając cząstki po analizie sitowej – o porównywalnych skrajnych wymiarach w tym samym udziale wagowym lub objętościowym, wprowadza się w rzeczywistości cząstki różniące się wielokrotnie powierzchnią rozwinięcia. Ważny jest przy tym jednostkowy stosunek powierzchni do objętości, co obrazuje współczynnik oznaczony jako moduł morfologiczny  $M_m$  [143].

$$I_m = \frac{F}{V} \tag{4.15}$$

gdzie:

F, V - odpowiednio powierzehnia zewnętrzna oraz objętość zbrojenia dyspersyjnego.

Moduł morfologiczny jest odwrotnością modułu krzepnięcia. W odróżnieniu od modułu krzepnięcia wskazuje w kompozycie na wielkość powierzchni wnikania ciepła (powierzchni rozwinięcia strefy między komponentami), przypadającą na jednostkową ilość ciepła zmagazynowaną w zbrojeniu (proporcjonalną do objętości), przy czym zależność wiąże również wielkość cząstek.

Praktyczne znaczenie modułu morfologicznego polega na rozszerzeniu informacji o właściwościach kompozytu oraz użytych w nim komponentów zbrojących. Podanie ilości i ziarnistości dowolnego materiału zbrojącego niewiele mówi o wielkości powierzchni rozdziału faz. Ilość powierzchni kontaktu komponentów przypadająca na jednostkę objętości zbrojenia  $(M_m)$  może przybliżać cieplne zależności w procesach krystalizacji i krzepnięcia.

Pełny obraz wpływu zbrojenia jest złożeniem cech morfologicznych samego zbrojenia z cechami morfologicznymi lokalnej nieciągłości osnowy, odpowiadającej wprowadzonej cząstce zbrojącej. Podobieństwo kształtu obu powierzchni, tworzących strefę przejścia, zależy od jakości zwilżenia. Przy doskonałym zwilżeniu obie powierzchnie można opisać tą samą powierzchniową funkcją, rozróżniając ją znakiem "+" lub "" w zależności od rodzaju komponentu. W ślad za rosnącą poprawnością zwilżenia następuje wzrost oddziaływań adhezyjno - chemicznych, których skutkiem jest lokalna zmiana właściwości termofizycznych i mechanicznych, w głównej mierze osnowy, ale także zbrojenia. Obserwowane zmiany właściwości są następstwem procesów dyfuzyjnych, których intensywność jest zależna od stanu skupienia, temperatury, wielkości powierzchni kontaktu reagentów, czasu kontaktu i potencjałów termodynamicznych tworzenia związków.

Wobec stwierdzonego znacznego zróżnicowania powierzchni zbrojenia w zależności od kształtu i wymiarów podjęto analizę potencjalnych materiałów zbrojących.

Badania morfologii zbrojenia posłużyły ocenie cech geometrycznych rzeczywistych materiałów zbrojących.

Badano proporcje między maksymalnymi prostopadłymi wymiarami oraz związki między objętością i powierzchnią przekroju a obwodem granicy ziarnowej w przekroju. Analizę geometrycznych właściwości elementów zbrojących można prowadzić w dwojaki sposób. Tradycyjna metoda, oparta na analizie powierzchni metalograficznego zgładu, nadaje się do oceny poprawności spełnienia technologicznych wymogów wytwarzania gotowego materiału. Druga metoda, polegająca na analizie potencjalnego dyspersyjnego dodatku, powinna dawać informacje o cechach geometrycznych zbrojenia przed stworzeniem kompozytu, dla potrzeb prognozowania jego przyszłych właściwości. Uzasadnione wydaje się zatem wykonywanie bezpośrednich badań dyspersoidu – nawet bez jego inkludowania. Analiza opiera się wówczas na powtarzanym badaniu rzutów poszczególnych populacji cząstek na płaszczyznę obserwacji mikroskopowej. Daje to obraz maksymalnego przekroju i obwodu badanych cząstek. Metodę należy polecić do stosowania dla cząstek o kształcie brył wypukłych, które przeważają w technikach tworzenia kompozytów *ex situ*. Najczęściej analizy prowadzi się dla cząstek o wysokiej twardości, jak np. korund lub karborund. Przyjęty sposób analizy pozwala pominąć często bardzo kłopotliwą preparatykę próbek do badań.

#### Badania właściwości eksploatacyjnych i technologicznych

Badanie właściwości technologicznych ma uzasadnienie tylko wówczas, kiedy jest możliwe uzyskanie wymaganych właściwości eksploatacyjnych. Czynniki sterujące procesem wytwarzania muszą zapewniać jednocześnie kształtowanie obu grup właściwości. Badanie ma na celu zbadanie korelacji między komponentami zgodnie z tezą pracy.

Przeprowadzenie badań zasadniczych oparto na wynikach analizy geometrycznych cech zbrojenia. Wybrano kilka podstawowych użytkowych i technologicznych właściwości kompozytów uzasadniających potrzebę ich przeanalizowania pod kątem procesu krzepnięcia. Spośród właściwości eksploatacyjnych wybrano wielkości sterujące kinetyką procesu krzepnięcia. Natomiast spośród właściwości eksploatacyjnych badano głównie wielkości związane z trybologicznymi cechami kompozytu. Badano zależność odporności na zużycie cierne, twardości Brinella, wytrzymałości na ściskanie, przedziału czasu krzepnięcia i zakresu temperatur krzepnięcia w funkcji parametrów kompozytu: ilości zbrojenia, jego modułu morfologicznego, temperatury tworzenia kompozytu oraz współczynnika akumulacji ciepła zbrojenia:

$$\Delta t, \Delta T, R_{t}, R_{c}, HB = f(I, M_{m}, T_{M}, b)$$

$$(4.16)$$

Współczynnik przewodnictwa cieplnego materiałów zbrojących wśród właściwości cieplnych zdecydowanie najsilniej zmienia się w funkcji temperatury oraz w przestrzeni podziału na izolatory cieplne, półprzewodniki i przewodniki. Tradycyjna nomenklatura odnosi się do pojęć termoizolator, metaloid, metal. Różnice między współczynnikiem przewodnictwa cieplnego tych materiałów mieszczą się w wielkościach rzędów. Właściwości fizyczne, takie jak ciepło właściwe, gęstość masy, różnią się między sobą w obszarach tego samego rzędu. Znaczne różnice przewodności cieplnej w analizowanych wielkościach ograniczają wykorzystanie statystycznych planów eksperymentu. Zawarta w planie eksperymentu pojemność cieplne. Biorąc pod uwagę konieczność powiązania związków morfologicznych i termofizycznych zbrojenia w badaniach wytypowano akumulację ciepła jako wielkość reprezentatywną dla pozostałych, podstawowych wielkości termofizycznych związanych prostymi zależnościami matematycznymi. Na wartość współczynnika akumulacji ciepła osnowy wpływa głównie ciepło krystalizacji:

$$_{SIII} = \sqrt{\lambda \rho \left( c_p + \frac{L}{\Delta T} \right)} \tag{4.17}$$

w pozostałych przypadkach współczynnik akumulacji ciepła określano z zależności:

bal

$$b_z = \sqrt{\lambda \rho c_p} \tag{4.18}$$

Dyfuzyjność cieplną wyznaczono w analogiczny sposób. Podane zależności odnoszą się odpowiednio do osnowy i zbrojenia:

$$a_{AIS(1)} = \frac{\lambda}{\rho \left( c_p + \frac{L}{\Delta T} \right)}$$

$$a_z = \frac{\lambda}{\rho c_p}$$
(4.19)

Tablica 4.1

gdzie: indeks z odnosi się do zbrojenia.

W badaniach przyjęto jako zbrojenie: kwarc, karborund i korund. W tablicy 4.1 zestawiono, uśrednione w zakresie temperatury krzepnięcia, podstawowe właściwości termofizyczne komponentów użytych do wykonania kompozytów [171, 172]. W badaniach zastosowano jako osnowę okołoeutektyczny stop Al-Si.

Komponent	Gęstość masy ρ	Ciepło właściwe c <sub>p</sub>	Ciepło krystalizacji L	Przewodność cieplna λ	Dyfuzyjność cieplna a	Akumulacja ciepła b
	$10^{6} \text{ g/m}^{3}$	kJ/kgK	kJ/kg	W/mK	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	10 <sup>3</sup> Ws <sup>0.5</sup> )/ /(m <sup>2</sup> K)
SiO <sub>2</sub>	2,3	1,04	-	1.6	0,67	1,96
$Al_2O_3$	3,9	1,07	-	3.7	0,89	3,93
SiC	2,9	1,03		16.5	5,52	7,02
AlSi11*	2,5	1,19	389	130,0	0,53	178,87

Zestawienie uśrednionych termofizycznych właściwości komponentów

\*) dane dla stopu osnowy wyznaczono jako średnie wartości występujących na granicach zakresu temperatur krzepnięcia stopu okołoeutektycznego, przyjmując zakres temperatur  $\Delta T=4 \text{ K}$  [168].

Uzasadnienie zastosowania piasku kwarcowego jako zbrojenia wynika z naturalnego pochodzenia tego materiału. Cechą charakterystyczną tzw. piasku wzorcowego jest prawie idealnie kulisty kształt ziaren. Do badań wytypowano materiały, których cząstki posiadają kształty możliwie najbardziej zbliżone do teoretycznych [149]. Materiałem podstawowym, do którego dobrano, pod względem wielkości, pozostałe materiały zbrojące, był wzorcowy piasek kwarcowy (SiO<sub>2</sub>). Wartości średnich modułów wyznaczono na podstawie rzutów prostopadłych cząstek, a nie ich przekrojów na zgładach.

Zastosowanie dwuskładnikowego znormalizowanego stopu niesie, poza łatwością interpretacji wyników, także pewien aspekt utylitarny. Co prawda obecność niektórych pierwiastków, jak np. magnezu, poprawia warunki zwilżania, ale pociąga za sobą powstawanie dodatkowych faz, np.:

- podwójnej eutektyki Al + Mg<sub>2</sub>Si w temperaturze 868 K,
- potrójnej eutektyki Al + Mg<sub>2</sub>Si + Si w temperaturze 828 K.

Niemniej obecność zanieczyszczeń bądź ograniczonych domieszek, np. żelaza, ale również chromu, powoduje podobne efekty związane z tworzeniem następujących faz:

- $Al + FeSiAl_5 + Si w$  temperaturze 848 K,
- $Al + Si + FeMg_3Si_6Al_8$  w temperaturze 840 K,
- $Al + FeSiAl_5$  w temperaturze 885 K.

Krystalizujące fazy tworzą się w temperaturach bliskich temperatury eutektycznej Al-Si – 850 K. Obecność zbrojenia w osnowie zmienia zachodzące procesy, stąd ograniczenie efektów cieplnych, związanych z krystalizacją innych faz, jest koniecznością. Wyniki badania kompozytów odniesiono do stopu osnowy, bez cząstek zbrojących. Jako aktywatora zjawisk powierzchniowych użyto substancji powierzchniowo czynnej w wodnym roztworze eutektycznej mieszaniny tlenków boru i sodu, wraz z dodatkami związków organicznych. Ilość użytego aktywatora zwilżania wynosiła 0,24 ‰ w stosunku do masy odlewu próbnego [36]. Dwudzielne formy wykonano z termoizolacyjnego, lekkiego, korundowego materiału formierskiego o współczynniku przewodności cieplnej  $\lambda$ = 0,13÷0,17|<sub>T=473 - 873 K</sub> W/mK. Przyjęty materiał pozwala na zwolnienie zachodzących procesów cieplnych, co jest konieczne m.in. ze względu na wąski zakres temperatury krzepnięcia okołoeutektycznej osnowy kompozytu.

Do oceny założonych właściwości technologicznych wykorzystano metody diagnozowania stopów w stanie ciekłym, tj. analizy: termiczną i elektryczną (ATD i ARD lub AED). Metody posiadają analogiczne podstawy fizyczne: przewodnictwo cieplne i elektryczne [165,166]. Do wytworzenia kompozytów zastosowano czastki zbrojące będące ceramicznymi izolatorami lub półprzewodnikami - metaloidami. Elektryczne oddziaływanie zbrojenia jest podobne do oddziaływań cieplnych. W obu przypadkach cząstki stanowią lokalny opór. Jeśli uwzględnić ich wpływ na całkowitą rezystancję elektryczną w funkcji temperatury, wówczas metodyka badawcza oparta wyłącznie na metodzie ATD może być wzbogacona przez połączenie z metodą ARD. Wyniki należy interpretować przy uwzglednieniu różnic miedzy zjawiskami cieplnymi i elektrycznymi - traktując jednak metodę ATD jako wiodącą. W metodzie ATD wielkość istotna jest mierzona bezpośrednio. Pomiar obarczony jest nieuniknionym błędem inercji czujnika termoelektrycznego. W metodzie ARD wnioskowanie o cieplnych właściwościach obiektu dokonywane jest praktycznie bezinercyjnie - jednak na podstawie pośredniego pomiaru wielkości nie cieplnej, lecz elektrycznej. Istota pomiaru opiera się na dość ograniczonej analogii, mianowicie na zwiazku Widemanna-Franza-Lorenza:

gdzie:

λe – współczynnik przewodzenia ciepła za pomocą elektronów,

- σ-przewodność clektryczna,
- T temperatura bezwzględna, L – liczba Lorenza  $2.2 \div 2.9 \cdot 10^{-8} V^2/K^2$  dla czystych metali w temp. 291 K.

W przeprowadzonych badaniach intensywność ruchu ciepła ograniczono do minimum. Jako materiał form zastosowano specjalnie przygotowaną, termoizolacyjną formierską masę korundową, co daje następujące korzyści badawcze:

 $L = \frac{\lambda_e}{\sigma T}$ 

- wydłuża czasy pomiarowe analizowanych wielkości, co przy ustalonym czasie daje zmniejszenie wpływu błędów pomiarowych,
- stanowiąc jeden ze skrajnych stanów fizycznego zakresu wytwarzania kompozytów odlewanych, stwarza możliwości maksymalnego wykorzystania tradycyjnych technik odlewania kompozytów, przy dowolnie większych prędkościach stygnięcia,

- weryfikuje technologię wytwarzania, wykazując pomijalną segregację grawitacyjną. Taki wybór czynników został podyktowany m. in. brakiem informacji co do ogólnych zasad projektowania układów zasilania dla odlewów kompozytowych. Poza koniecznością zbadania reologicznych właściwości ciekłych kompozytów, które także powinny zależeć od przyjętych czynników wejściowych. W celu zbadania właściwości użytkowych wykonano badania wytrzymałości na ściskanie (PN-EN 10004), twardości (PN-EN ISO 6506-1) oraz zużycia ciernego (PN-67/M-04306). Oznaczenie wielkości zużycia ciernego przeprowadzono metodą wirującej przeciwpróbki, przy tarciu technicznie suchym, na urządzeniu typu Skoda-Savine nr 10455. Badania przeprowadzono zgodnie z ćwiartkowym planem eksperymentu Hartleya, opartym na hipersześcianie, przy trzech poziomach czynników sterujących. Szczegóły eksperymentu przedstawiono w pracy [174].

## Doświadczalne i symulacyjne badanie procesu krzepnięcia elementarnego obszaru kompozytowego

Analizę symulacyjną połączono z doświadczalnymi badaniami walidacyjnymi elementarnego układu o cechach kompozytu. Celem badań było potwierdzenie przyjętych fizycznych modeli, opisujących ruch ciepła w podstawowym układzie, możliwie najwierniej oddającym specyfikę mikroobszaru kompozytowego. Badania walidacyjne najczęściej mają na celu głównie weryfikację baz danych materiałowych. W prezentowanym przypadku weryfikacja przyjętych w programach danych materiałowych jest drugorzędna. Przedmiotem weryfikacji jest charakter zmian pochodnych temperatury krzepnącego metalu, w sąsiedztwie ceramicznego elementu zbrojącego.

Podstawowym, teoretycznym przypadkiem, reprezentującym geometrię mikroobszaru kompozytowego, jest zbrojąca, kulista cząstka otoczona osnową. Przeprowadzone doświadczenia opierają się na centralnym położeniu walcowej cząstki zbrojącej, który to kształt umożliwia wykonanie eksperymentu. W porównaniu do przeprowadzonych w dalszej części badań symulacji, centralne umieszczenie cząstki jest uproszczeniem. W większości dalszych symulacji cząstka była ułożona na drodze strumienia cieplnego. Przeprowadzenie symulacji opartej na sferycznym modelu nie stwarza trudności w przeciwieństwie do wykonania eksperymentu. Brak alternatywnych technik badawczych prowadzi do prób zbadania zachodzących fizycznych zjawisk metodami symulacyjnymi. Jednoczesne przeprowadzenie doświadczenia fizycznego i symulacji wymusza, poza specjalnie dobraną geometrią badanego układu, także szczególny dobór skojarzeń materiałowych, dających w równoległej realizacji symulacji i doświadczenia najwięcej informacji. Symulacje cieplne odtwarzają doświadczalny układ symetryczny osiowo, złożony z następujących składników:

- walcowej, umownej cząstki zbrojącej umieszczonej centralnie w początku układu współrzędnych,
- osnowy, otaczającej cząstkę zbrojącą, charakteryzującej się wysokim przewodnictwem cieplnym,
- otoczenia powyższego układu, tj. ośrodka o uśrednionych cechach komponentów tworzących kompozytowe otoczenie,
- kokili otaczającej krzepnący układ.

Ponadto przyjęto:

- pionową oś symetrii układu
- zerowe wartości pionowych składowych strumieni cieplnych
- komponenty modelowego mikroobszaru odpowiadają, pod względem cieplnym, skrajnym skojarzeniom materiałowym

Funkcję zbrojenia pełniły:

• grafit - jako przykład zbrojenia o maksymalnym przewodnictwie cieplnym oraz

• włóknina korundowa - jako przykład zbrojenia o minimalnym przewodnictwie cieplnym. Ponadto, zostały przyjęte dalsze wspólne założenia:

- istnieje statystyczna, geometryczno-cieplna powtarzalność mikroobszarów: "cząstkaosnowa" w przestrzeni kompozytu,
- badany obszar znajduje się w centrum odlewu, a jednostkowe strumienie cieplne są jednakowe we wszystkich kierunkach.

#### Badania symulacyjne

Badanie procesu krzepnięcia odnosi się zarówno do zjawisk na poziomie mikro: na celowo ukształtowanej powierzchni cząstek zbrojących, w przestrzeni stopowej osnowy, jak i skali makro, tj. w układzie wlewowym i wnęce formy. Badania, oparte na wykorzystaniu komercyjnych programów symulacyjnych, prowadzono w skali zapewniającej poprawność fizycznej interpretacji zachodzących zjawisk. Zastosowanie programu symulacyjnego pozwala na dowolną, wirtualną lokalizację termoelementów. Pozwala wyeliminować bezwładność i wzajemny wpływ na siebie wielu termopar ustawionych w dowolnie małym obszarze. Istnieje możliwość analizy pól temperatury wraz z przemieszczającym się frontem krystalizacji. Najcenniejszą jednak zaletą jest możliwość dowolnego kojarzenia cieplnych i geometrycznych właściwości badanych układów. Takie analizy, związane z wielokrotnymi przeliczeniami, są nieosiągalne w technikach eksperymentalnych. Rozpatrywany układ jest w skali makro. Skala wielkości w programach symulacyjnych nie wpływa na sposób obliczeń.

Programy symulacyjne oparte na zależnościach Fouriera-Kirchhoffa znalazły szerokie zastosowanie do metali i stopów. W materiałach kompozytowych zbrojonych cząstkami proces krzepnięcia ma odmienny charakter. Przedstawiono propozycję rozpisania równania na składniki kompozytu w nawiązaniu do morfologii zbrojenia. Można wykazać, że kształt cząstki wpływa na ruch ciepła w układzie kompozytowym osnowa-zbrojenie. Przyjęto: elementarną objętość zbrojenia  $\Delta V$ , powierzchnię kontaktu  $\Delta F$  – o zerowej grubości, która jest wspólna dla osnowy i zbrojenia oraz reprezentuje pełny kontakt fizyczny komponentów oraz moduł morfologiczny  $M_m$ .

Przyjmując jako stan początkowy tworzenia kompozytu układ, w którym istnieje wyrównanie temperatury osnowy i zbrojenia oraz pełny kontakt fizyczny, wielkość strumienia cieplnego przypadającego na jednostkę powierzchni w kierunku normalnym do powierzchni międzyfazowej jest iloczynem skalarnym wersora n i gradientu temperatury:

$$q_{r}(r,t) = -\lambda n \circ gradT(r,t) \tag{4.21}$$

Ilość ciepła przepływającego przez powierzchnie  $\Delta F$  w czasie  $\Delta t$ 

$$Q_n(r,t) = -\lambda \overline{n} \circ \operatorname{grad} T \,\Delta F \Delta t \tag{4.22}$$

gdzie:

 $\lambda$  - współczynnik przewodnictwa cieplnego,

r - uogólniona zmienna przestrzeni, t - czas, T - temperatura,

F - powierzchnię transportu ciepła.

W ogólnym ujęciu, równanie energii, zgodnie z I Zasadą Termodynamiki, dla dyspersyjnych elementów zbrojących można przyjąć jako:

$$c\rho \frac{\partial T(r,t+\Delta t) - T(r,t)}{\Delta t} \Delta V = \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda \Delta F \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right] \Delta r$$
(4.23)

Dla  $\Delta t \rightarrow 0$ 

$$c\rho \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} \Delta V = \frac{\partial}{\partial r} \lambda \left[ \Delta F \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right] \Delta r$$
(4.24)

gdzie:

c, ρ, i V - oznaczają odpowiednio: ciepło właściwe, gęstość masy i objętość, magazynująca ciepło.

Biorąc pod uwagę właściwości geometryczne i morfologiczne zbrojenia, które są praktycznie niezależne od zmian temperatury w funkcji czasu i położenia:

$$c\rho \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{\Delta F}{\Delta V} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \lambda \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right] \Delta r$$
(4.25)

gdzie:

stała - 
$$M_m = \frac{\Delta T}{\Delta V}$$
 określa wpływ postaci morfologicznej zbrojenia

Badano dynamikę transportu ciepła kształtującego strukturę osnowy kompozytu. W rozpatrywanej, kontrolnej, objętości mikroobszaru - w centrum odlewu kompozytowego umieszczono cząstkę zbrojącą o kształcie brył foremnych: kuli, sześcianu, czworościanu lub o kształcie rzeczywistym - przykładowo węglika krzemu SiC. Procesy cieplne, zachodzące w kompozycie, opisane są równaniami przewodnictwa ciepła. Nieustalone pole temperatury w dwufazowej, na przykład okołoeutektycznej, matrycy, krzepnącej w przedziale temperatury opisuje równanie Fouriera – Kirchhoffa w postaci [122, 144]:

$$c_{o}(T_{o})\rho_{o}(T_{o})\frac{\partial T_{o}(r,t)}{\partial t} = div[\lambda_{o}(T_{o})gradT_{o}(r,t)] + L_{o}\rho_{ol}\frac{\partial S_{o}(r,t)}{\partial t}$$
(4.26)

gdzic:

 $c_0$  - cicpło właściwe,  $L_0$  - cicpło krystalizacji,  $\rho_0$  - gęstość masy,  $\lambda_0$  – współczynnik przewodzenia cicpła, S<sub>0</sub> - funkcja udziału fazy stałej, T<sub>0</sub>, r, t oznaczają temperaturę, uogólnione współrzędne przestrzenne oraz czas; indeks: o - odnosi się do osnowy, l - odnosi się do stanu cicklego.

Natomiast dla zbrojenia:

$$c_{z}(T_{z})\rho_{z}(T_{z})\frac{\partial T_{z}(r,t)}{\partial t} = M_{m}\Delta s \cdot div[\lambda_{z}(T_{z})gradT_{z}(r,t)] + L_{z}\rho_{zt}\frac{\partial S_{z}(r,t)}{\partial t}$$

$$(4.27)$$

gdzie:  $c_z$ ,  $\rho_z$ ,  $\lambda_z$ ,  $L_z$  - parametry termofizyczne materiału zbrojenia,  $S_z$  - funkcja udziału fazy stałej w krzepnącym zbrojeniu;  $T_z$ , r,  $\Delta s$ , t – odpowiednio temperatura, uogólnione współrzędne przestrzenne, przyrost grubości zbrojenia oraz czas; indeks z – odnosi się do zbrojenia,

przy czym, przyjmując:

$$L_z \rho_{zl} \frac{\partial S_z(r,t)}{\partial t} = 0 \tag{4.28}$$

dla  $T_{sol z} \ge T_{zal o}$ , dla zbrojenia dyspersyjnego bez przemian fazowych - gdy cząstki nie ulegają nadtapianiu ani stopieniu, po wyrównaniu zróżnicowanych temperatur początkowych:

$$c_{z}(T_{z})\rho_{z}(T_{z})\frac{\partial T_{z}(r,t)}{\partial t} = M_{m}\Delta s \cdot div[\lambda_{z}(T_{z})gradT_{z}(r,t)]$$
(4.29)

Przekształcone równanie Fouriera, wskazując na związki kinetyki ruchu ciepła w układzie osnowa-zbrojenie, daje w swym ogólnym zapisie obraz zmian zachodzących w krzepnącym kompozycie [145].

Ruch ciekłego metalu w stosunku do elementów w stanie stałym wywołuje intensywniejszy w porównaniu do warunków stacjonarnych transport ciepła. Zasadne jest zweryfikowanie wielkości oddziaływań spowodowanych ruchem względnym komponentów zgodnie z modelem Newtona - Fouriera.

Stan poprzedzający proces krzepnięcia w kompozycie charakteryzuje się nieustalonym opływem cieczy wokół cząstek ciała stałego. Gęstość strumienia ciepła przejmowanego przez płyn od powierzchni ciała stałego wynosi:

$$q = \alpha (T_s - T_p) \tag{4.30}$$

gdzie:

 $\alpha$  – współczynnik przejmowania ciepła, W/m<sup>2</sup> K; T<sub>S</sub> – temperatura powierzchni ścianki, T<sub>P</sub> – temperatura ciekłego metalu osnowy.

Gęstość strumienia ciepła w kierunku prostopadłym do powierzchni ciała stałego-zbrojenia można również opisać prawem Fouriera. Wówczas gradient temperatury w zbrojeniu przy powierzchni zewnętrznej wynosi:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{z} = -\frac{\alpha}{\lambda_{z}} \left(T_{z} - T_{o}\right) \tag{4.31}$$

Wraz ze spadkiem temperatury komponentów i malejącą prędkością względną komponentów na skutek rosnącej lepkości osnowy oraz rosnącym stopniem uporządkowania jonów przed przejściem w stan stały zanika ruch. Dla osnowy powyższy zapis można przedstawić:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{o} = -\frac{\alpha}{\lambda_{o}} \left(T_{o} - T_{z}\right) \tag{4.32}$$

Strumień ciepła przejmowany przez powierzchnię kontaktu osnowa-zbrojenie jest równy spadkowi entalpii ciekłego metalu o strumieniu masy m':

$$m'=dm/dt$$
 (4.33)

przy czym gęstość strumienia masy to:

$$\mu = dm'/dA \tag{4.34}$$

$$\alpha (T_z - T_o) dA = -m^i c_p d(T_z - T_o)$$
(4.35)

$$\int \alpha dA = A \alpha$$

$$A = -m^{2} c_{p} \ln \frac{(T_{z} - T_{\alpha})_{2}}{(T_{z} - T_{\alpha})_{1}}$$
(4.36)

gdzie:  $\alpha$  - średnia wartość współczynnika na powierzchni wymiany,  $(T_z - T_o)_1$  oraz  $(T_z - T_o)_2$  - różnice temperatur między komponentami po stronie napływającego i odpływającego strumienia metału względem cząstki,  $T_{z,o}$  - odpowiednio temperatura zbrojenia i osnowy, dA - reprezentuje elementarną powierzchnię kontaktu komponentów; A – sumaryczna powierzchnia kontaktu komponentów – powierzchnia przejmowania ciepła, c<sub>p</sub> - jest ciepłem właściwym ciekłej osnowy, które w małych zakresach temperatur krzepnięcia, tj. np. w przypadku stopów okołoeutektycznych można przyjąć jako wartość stałą, m' – strumień masy.

Strumień masy związany z wymianą ciepła z cząstką zbrojącą musi omywać cząstkę, zatem przekrój, którym będzie do cząstki przypływał, jest równy rzutowi prostopadłemu cząstki w kierunku wektora prędkości strumienia masy. Przy cząstce wypukłej powierzchnia rzutu będzie równa maksymalnemu przekrojowi cząstki. Ilość przepływającej masy zależy nie tylko od wielkości przekroju, ale także od kształtu przekroju. Trudną do ustalenia wartość strumienia masy można wyznaczyć ze związku:

$$n' = m \cdot v \cdot \frac{F}{O} \tag{4.37}$$

gdzie:

m - porcja masy metalu omywającego cząstkę do momentu ustania względnego ruchu, v - prędkość względna, F - pole powierzchni rzutu cząstki, O - obwód rzutu cząstki.

Wartość prędkości można oszacować na podstawie różnicy w gęstości masy między komponentami. Przy konwekcji wymuszonej należy uwzględnić wpływ pól siłowych. Koniecznym zabiegiem technologicznym jest wytwarzanie naprężeń ścinających w ciekłym metalu przez intensywne mieszanie. Celem jest dynamiczna poprawa zjawisk zwilżania. Przykładem jest wytwarzanie względnej prędkości między komponentami podczas ich nagrzewania i mieszania w piecu indukcyjnym. Gdy komponenty w fazie tworzenia kompozytu znajdą się w polu działania sił elektromagnetycznych, przyspieszenie względnego ruchu można wyznaczyć z różnicy magnetycznej przewodności właściwej komponentów. Wartość współczynnika m można wyznaczyć na podstawie udziału zbrojenia w kompozycie. Wielkość powierzchni F jest łatwa do wyznaczenia metodami analizy ilościowej na podstawie pomiarów cząstek zbrojących przed wprowadzeniem ich do metalu - czyli w postaci sypkiej po wszystkich niezbędnych zabiegach technologicznych. O – obwód rzutu cząstki - podobnie jak poprzednio wielkość można wyznaczyć dla pojedynczych obiektów oraz populacji statystycznej. Wówczas wartość uśrednionego współczynnika wymiany wyniesie:

$$\bar{\alpha} = -\frac{m'c_{p}}{A} \ln \frac{(T_{z} - T_{o})_{1}}{(T_{z} - T_{o})_{2}}$$
(4.38)

$$\overline{x} = -\frac{m \cdot v \cdot c_p}{M_m A} \ln \frac{(T_z - T_o)_1}{(T_z - T_o)_2}$$
(4.39)

gdzie: M<sub>m</sub> - jest modułem morfologicznym.

Łącząc prawa Newtona i Fouriera, można podjąć próbę oszacowania gradientu temperatury w osnowie i zbrojeniu kompozytu. Na wielkość współczynnika przejmowania ciepła istotny wpływ, poza nieustalonym jego polem temperatury, ma także nieustalony ruch metalu. Transport ciepła posiada charakter dynamiczny. Występuje opóźniony ruch metalu po torze krzywoliniowym o trudnym do określenia opóźnieniu *a*. Przy intensywnym mieszaniu komponentów może dochodzić do kawitacji. Zmiana stanu skupienia osnowy wiąże się z radykalną zmianą wielkości współczynnika przejmowania ciepła [202]. Rząd wielkości współczynników przejmowania ciepła przy uwzględnieniu konwekcji w ciekłych metalach wynosi  $10^2 \div 10^4$ , W/(m<sup>2</sup> K) [203]. Podczas przejścia ze stanu gazowego w ciekły współczynnik wymiany ciepła może przekroczyć wartość  $10^5$ . Taki stan nie zawsze musi oznaczać znaczną prędkość względną komponentów. Dla wielu rozwiązań przyjęcie konwekcji swobodnej może być wystarczająco dokładne.

Podczas tworzenia kompozytu dyspersyjnego można wyróżnić trzy charakterystyczne (ze względu na przejmowanie ciepła) stany:

- Stan zróżnicowanej temperatury początkowej komponentów, któremu towarzyszy przemieszczanie się ich przy występowaniu względnej prędkości zależnej od technologii wytwarzania. Jednocześnie występuje oddawanie przez układ ciepła do formy i otoczenia. Stan układu temperatur początkowych można definiować na dwa sposoby. ΔT<sub>komponentów</sub>>0, ΔT<sub>komponentów</sub> <0;</li>
- 2. Chwilowy stan wyrównania temperatury  $\Delta T_{komponentów} = 0$ , przy którym ze względu na wymianę ciepła względny ruch komponentów przestaje mieć znaczenie;
- 3. Stan, w którym ze spadkiem temperatury i rosnącej lepkości zanika ruch i współczynnik wymiany ciepła maleje do zera.

Powyższym stanom odpowiada następująca zależność:

$$\alpha(T_z - T_o)dA = -m'c_p d(T_z - T_o)$$

$$(4.40)$$

Przyjmując pomijalnie małą zmienność powierzchni wymiany ciepła w zakresie rozpatrywanych temperatur otrzymamy:

$$\alpha = \frac{-m'}{A} c_p \ln \frac{(T_z - T_o)_1}{(T_z - T_o)_2}$$
(4.41)

W analizowanym stanie  $I \Delta T_{\text{komponentów}} = |(T_z - T_o)|$  osiąga także wartość maksymalną i prowadzi do maksymalnej wartości współczynnika wymiany ciepła. Krótkotrwały stan 2, którego czas trwania jest odwrotnie proporcjonalny do różnicy w przewodności cieplnej

komponentów i wprost proporcjonalny m.in. do objętościowego udziału zbrojenia m', przyjmuje wartość z zakresu między stanem I a zerem 0. Proponuje się, aby dla uproszczenia wartość prędkości względnej komponentów, a zatem i wartość m' uśrednić przyjmując liniową zmianę prędkości od wartości maksymalnej ze stanu I do 0 w stanie 3.

Stan 3, którego czas trwania zależy od szybkości odprowadzania ciepła z całego układu osnowa - zbrojenie do formy i następnie do otoczenia. W praktyce istotne różnice występują przy odlewaniu do form ceramicznych i metalowych. Głównie przy szybkim odprowadzaniu ciepła możliwe jest chwilowe odwrotne różnicowanie temperatur komponentów i odwrócony ruch ciepła - do zbrojenia np. przy małym przewodnictwie cieplnym zbrojenia, dużej jego pojemności cieplnej i szybkim chłodzeniu odlewu. Odwrócony ruch ciepła może mieć charakter chwilowy i jednocześnie lokalny.

Wartość prędkości względnej v maleje nie tylko ze spadkiem temperatury, ale także w miarę zbliżania się porcji masy do powierzchni zbrojenia. Przy powierzchni cząstki zanika. Stan krzepnięcia ciekłego kompozytu na ogół charakteryzuje się zbliżoną do zera prędkością względną komponentów spowodowaną rosnącą lepkością dynamiczną osnowy. Nawet przy znacznej różnicy temperatur w otoczeniu powierzchni cząstek.

W przyjętych rozważaniach przyjęto zerowy współczynnik wymiany ciepła. Uznano jako wystarczające badania symulacyjne oparte na modelu przewodzenia ciepła.

Przedstawione w dalszych częściach pracy obliczenia symulacyjne analizują skrajne cieplne skojarzenia komponentów. Między rozpatrywanymi przypadkami rozciąga się dziedzina mniej skrajnie zróżnicowanych materiałów.

W pierwszej kolejności do analizy wytypowano płaski przypadek, w którym osnowa aluminiowa zawiera centralnie umieszczoną cząstkę ceramiczną. Otoczenie obszaru to z trzech stron pełna izolacja cieplna, a czwarty bok stanowi stop aluminium - krzem o wielkości obszaru równej badanemu układowi osnowa-zbrojenie. Tak przyjęty układ pozwala uchwycić istotę zmian związanych z kinetyką ruchu ciepła.

Szeroko dyskutowanym problemem wiarygodności wyników symulacji jest dokładność wyznaczania gradientu temperatury. W tym zakresie nie ma skutecznej metodyki postępowania [204÷206]. Wydaje się, że możliwością realizacji zadań mikroskopowych, jak np. krzepnięcie kompozytów, jest wstępna walidacja wyników symulacji, a następnie wirtualne przemieszczanie termopar względem, czy wraz z frontem krystalizacji. Modelowanie krzepnięcia odlewów klasycznych stopów jest złożonym problemem: rozważa się deterministyczne modele uwzględniające warunki transportu masy energii, lub też w mikromodelach definiuje się krystalizację w warunkach izotermicznych. Rozważa się także krystalizację bazując na modelach stochastycznych opisujących morfologię faz metodą Monte Carlo lub Cellular Automaton [207]. Analizuje się wielkość i kształt krystalizujących dendrytów w funkcji gradientu temperatury i wymiarów fraktalnych [208].

Według [205], korzystając z empirycznych algorytmów postprocessingowych, można szacować niektóre parametry strukturalne oraz właściwości mechaniczne. Ponadto w wielu publikacjach [130, 177, 179, 210, 211] przedstawione jest modelowanie mikromakroskopowe struktury krystalicznej. Symulacja mikroskopowa opiera się na zarodkowaniu, wzroście kryształów i wydzielaniu ciepła krystalizacji. Połączenie w skali makro ruchu ciepła z wynikami symulacji mikro pozwala wyznaczać morfologię strukturalną w każdym punkcie bryły odlewu. Niektóre publikacje, związane z krystalizacją zorientowaną, wskazują na pomijanie elementu kinetyki przebiegu zjawisk dyfuzji termicznej i chemicznej, traktując je jako nieskończenie szybkie [215, 216].

Niezależnie od rozwoju technik prognozowania struktury w metalach, stopach i kompozytach stosowanie modeli makro do oceny zjawisk mikro jest tak długo słuszne, jak długo słuszne są fizyczne prawa opisujące właściwości substancji. Na podstawie oceny istotności wpływu czynników fizycznych przyjęto dostępną metodykę ich badania. Opiera się ona na fizycznym modelu ruchu ciepła przez przewodzenie i symulacji krzepnięcia termofizycznie i geometrycznie zróżnicowanych układów kompozytowych. Przeprowadzone badania symulacyjne nie mają odniesienia do klasycznego mikromodelu. Związek określenia mikroobszar odnosi się do rzeczywistej wielkości badanych układów pojedynczych cząstek. Nie modeluje się mikrostruktury, nie rozważa się procesów dyfuzyjnych. Zastosowane symulacje na prezentowanym etapie są konieczne dla rozpoznania wpływu podstawowych czynników fizycznych na kinetykę ruchu ciepła.

### Metodyka doboru materiałów w badaniach symulacyjnych

Wśród materiałów zbrojących, ze względu na cieplne właściwości, można wyróżnić cztery grupy:

- 1. Materiały termoizolacyjne, o skrajnie niskich współczynnikach przewodnictwa na poziomie ułamków W/mK,
- Materiały dobrze przewodzące ciepło, będące poza klasyfikacją ceramiki wśród nich metaliczne komponenty zbrojące oraz grafitowe. Materiały grafitowe w zależności od technologii wytwarzania, ale także grafity naturalne o przewodnictwie cieplnym w zakresie 50÷200 W/mK,
- 3. Materiały węglowe (poza grafitowymi) o przewodnictwie cieplnym 4÷8 W/mK oraz materiały amorficzne kwarcowe o przewodnictwie do 2 W/mK,
- 4. Materiały ceramiczne dobrze przewodzące ciepło na bazie węglika krzemu. Fazy zawierające węglik krzemu w zależności od udziału objętościowego, mają przewodnictwo, do 10 W/mK, podczas gdy technicznie czysty SiC osiąga nawet 80 W/mK.

W większości materiałów krystalicznych występuje dodatkowo anizotropia właściwości cieplnych, której wpływ pominięto. Przy założonym odprowadzaniu ciepła na zewnątrz ujawni się różny charakter przewodności cieplnej komponentów, w tym także składników strukturalnych osnowy. Układ będzie generował zmienne w funkcji czasu, przestrzeni i temperatury, gradienty temperatury i prędkości zmian temperatury.

Przy założeniu początkowej równości temperatury komponentów w procesie tworzenia kompozytu, co odpowiada wspólnemu zakresowi temperatury  $\Delta T$  dla osnowy i zbrojenia, stosunek ciepła osnowy i zbrojenia można przedstawić następująco:

$$I_{q} = \frac{\rho_{o} [c_{o}(T_{o} - T) + L]}{\rho_{z} c_{z}(T_{z} - T)}$$
(4.42)

gdzie:

 $\rho,$ c, L – odpowiednio gęstość masy, ciepło właściwe i ciepło krystalizacji, a indeksy: o, z - dotyczą osnowy i zbrojenia.

Dla stopów aluminium i popularnej ceramiki  $I_q \approx 1 \pm 2$ , przy czym górna wartość dotyczy cząstek grafitowych, a dolna korundowych. Mogą zaistnieć trzy przypadki: kiedy iloraz jest mniejszy od *I*, równy *I* i większy od *I*. Z pierwszego związku wynika, że zbrojenie, po uzyskaniu tej samej temperatury, posiada więcej ciepła niż otaczająca go osnowa. Odwrotnie niż w trzecim z przypadków. Stan równości licznika z mianownikiem, jako szczególny, jest trudny do uzyskania, tym bardziej jeśli uwzględni się, że i gęstość i ciepło właściwe są zmienne w funkcji temperatury. Jednak nie powinno się wykluczać takich hipotetycznych, przybliżonych chociażby stanów, przynajmniej w zakresie temperatur krzepnięcia. Trzeci przypadek, polegający na zmniejszonej w stosunku do osnowy pojemności cieplnej zbrojenia, stanowi pewną osobliwość. W trakcie krzepnięcia może znacznie skrócić czas krzepnięcia. Należy przy tym zwrócić uwagę na początkowe założenie: równości temperatury początkowej osnowy i zbrojenia. Jest to stan szczególny, pomijając dokładność pomiarową procesów,

nawet laboratoryjnych. Każda różnica warunków początkowych powoduje różnice w polu temperatur, może wobec tego wpływać na strukturę.

Temperatura zbrojenia niższa od osnowy to w procesach technologicznych najczęściej spotykany stan, wynikający ze stosownego założenia, że zbrojenie nagrzewane jest w krótkim czasie od osnowy, zapewniając poprawność zwilżenia. Zbrojenie dyspersyjne, które w porównaniu do włóknistego trudno jest nagrzać równomiernie, np. za pomocą przepływu prądu elektrycznego, wymaga równie dokładnej preparacji cieplnej. Wydaje się, że z punktu widzenia procesów zwilżania temperatura zbrojenia wyższa niż osnowy jest korzystniejsza. Szczególność przypadku wyrównania temperatury początkowej komponentów polega na jego chwilowości. Należy podkreślić technologiczną celowość takiego stanu, który minimalizuje cieplne zaburzenia w układzie. Problem nie polega jednak na trudności uzyskania - w procesach laboratoryjnych jest tylko kwestia technicznego doboru aparatury. W procesach przemysłowych wiąże się z utrzymaniem w odpowiednio dobranym czasie zadanej temperatury i dostarczeniem odpowiedniej ilości ciepła. Proces przemysłowy musi być nieczuły na typowe zaburzenia w przyjętych - niewyszukanych dokładnościach pomiarowych. Poniżej zestawiono podstawowe elementy cyklu wytwarzania kompozytu *ex situ*:

- Po przeprowadzeniu typowych zabiegów metalurgicznych na ciekłym stopie osnowy, przegrzewa się stop do temperatury zapewniającej zwilżenie zbrojenia, przy jednoczesnym uwzględnieniu zmniejszonej lejności kompozycji, na skutek obecności zwiększonej ilości fazy stałej. Wielkość odpowiedniego przegrzania można oszacować na 20÷140 K w zależności od rodzaju stopu i ilości wprowadzanego dodatku, czasu trwania tworzenia pożądanego stanu ciekłej dyspersji.
- 2. W momencie rozpoczęcia wprowadzenia zbrojenia, następuje wyrównywanie temperatur osnowy i zbrojenia zgodnie z zasadą transportu ciepła, spowodowanego różnicą temperatur. Cechą tego stanu jest malejąca niejednorodność pola temperatury. Wyrównaniu temperatur służy dostarczanie ciepła z urządzenia topialnego, przy jednoczesnym mieszaniu kąpieli.
- 3. Po usunięciu źródła ciepła następuje oddawanie ciepła i najczęściej ustaje intensywny ruch kapieli. Wówczas natychmiast tworzy się stan różnicowania temperatury komponentów. Podczas wypełniania wnęki formy następuje jednoczesne, najbardziej intensywne chłodzenie ciekłej dyspersji.
- 4. Następstwem chłodzenia kapieli jest zróżnicowanie pola temperatury w zbrojeniu oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie.

Świadomość istnienia powyższych zjawisk prowadzi do spostrzeżeń:

- kapiel w celu minimalizacji różnic temperatury komponentów powinna być w całym cyklu tworzenia kompozytu, intensywnie mieszana,
- jedyny sposób zachowania ruchu ciekłego kompozytu we wnęce formy do skrzepnięcia to stosowanie pól elektromagnetycznych, co jednocześnie zwiększa skłonność do krzepnięcia objętościowego.

Jeśli przewodnictwo cieplne zbrojenia jest mniejsze niż osnowy, to nawet pomijając statystycznie niewielki opór cieplny na granicy faz, od pewnego momentu, wyznaczonego właściwą temperaturą i czasem, cząstki zbrojące tworzą objętości o najwyższej temperaturze. Najczęściej też o mniejszej właściwej pojemności cieplnej w porównaniu do krystalizującego stopu osnowy, wydzielającego w krótkim czasie ciepło krystalizacji. Jeśli natomiast przewodnictwo cieplne zbrojenia jest większe niż osnowy, wówczas tylko w przypadku, kiedy proces technologiczny tworzenia kompozytu w stanie ciekłym nie doprowadził do rzeczywistego wyrównania temperatur, może nastąpić ruch ciepła do cząstek zbrojących. Można wtedy uzyskać stan typowy i najbardziej pożądany dla odlewania suspensyjnego z tzw. mikroochładzalnikami wewnętrznymi. Jednak taki efekt wymaga precyzyjnego przeliczenia dyfuzji ciepła w funkcji czasu i temperatury krzepnięcia osnowy. Posiadając do dyspozycji czynniki ekstensywne i intensywne, można tak je dobierać, aby ilości zmagazynowanego ciepła w komponentach były jednakowe lub różne. Komplikacje następują wówczas, kiedy na skutek różnic w przewodności cieplnej transport ciepła jest na tyle odmienny, że implikuje to w materiale niekorzystne właściwości, np. istotne zróżnicowanie rozszerzalności cieplnej tuż poniżej temperatury solidus, co może w procesie stygnięcia, prowadzić do dekohezji, lub raczej deadhezji komponentów, a to z kolei prowadzi do nieuchronnej degradacji kompozytu. Czynnikami intensywnymi mogą być wszystkie czynniki układu osnowa-zbrojenie. Jednak zdecydowanie najłatwiej sterować temperaturą. Pozostałe czynniki, takie jak: gęstość i ciepło właściwe komponentów, w niewielkim zakresie mogą być regulowane z powodu niewielkiego zakresu zmienności. Regulacja właściwości cieplnych, za pomocą składu chemicznego, może się ograniczać do wyboru czystości chemicznej. Temperatury początkowe dają możliwość regulowania ciepłem elementarnym, natomiast pozostałe składniki dają porównywalnie niewielkie możliwości, ale mogą kształtować charakterystyki oddawania ciepła w funkcji temperatury.

W symulacyjnych analizach, płaskich i przestrzennych, w prostokątnych układach współrzędnych posłużono się przekrojami cząstek w postaci foremnych figur: trójkątów, kwadratów, sześciokątów i kół oraz cząstkami w postaci brył foremnych: czworościanów, sześcianów i kul. Takie przyjęcie geometrii i morfologii cząstek pozwala uszeregować cząstki według wielkości powierzchni rozwinięcia w stosunku do ich objętości, a zatem także w sensie cieplnym - przewodności cieplnej w odniesieniu do odpowiadającej jej pojemności cieplnej. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych uzyskano wyniki w postaci rozkładów temperatur, szybkości przyrastania warstwy zakrzepłej, czasów krzepnięcia i gradientów temperatury. Korelacja między termofizycznymi czynnikami kształtującymi strukturę osnowy musi także uwzględniać morfologiczne oddziaływanie dyspersyjnego zbrojenia [145, 149, 151, 153, 173, 199÷201].

Jeśli w skojarzeniu materiałowym konieczna jest, ze względu na pożądaną strukturę, założona prędkość odprowadzania ciepła, to w materiale o mniejszym przewodnictwie cieplnym osiągniecie założonej prędkości jest możliwe tylko przy wyższym gradiencie temperatury. Inaczej, wymuszając założoną prędkość stygnięcia na granicy materiałów różniących się przewodnictwem cieplnym, powstały gradient temperatury bedzie tym większy, im mniejsze jest np. przewodzenie cieplne cząstki w stosunku do osnowy. Czas wyrównywania gradientu i jego minimalizacji bedzie tym wiekszy, im wieksza pojemność cieplna bedzie posiadał obiekt – np. czastka, w stosunku do osnowy oraz im mniejsza bedzie miał powierzchnie oddawania ciepła. Im doskonalsze zwilżenie, tj. im bliżej warunków III rodzaju, tym mniejsze zaburzenia w ruchu ciepła. Obszary braku zwilżenia wypełnione gazem stanowią opór cieplny, który w skojarzeniach ceramika - metal może być traktowany jako opór nieskończony ze wzgledu na proces zarodkowania, krystalizacji i krzepniecja, Odpowiada temu stan, w którym w materiale o mniejszej przewodności cieplnej, przy założonej (wymuszonej właściwościami formy) szybkości oddawania ciepła, długość kryształów kolumnowych będzie większa niż w analogicznym przypadku, przy wysokiej przewodności cieplnej. Należy przy tym kontrolować lokalny stan chemiczny układu, tj. stężenia pierwiastków stopowych oraz związków i faz aktywujących zjawiska powierzchniowe, lub nowo powstałych, na skutek procesów zwilżania i sterowanego zarodkowania. Podczas wyznaczania pochodnych temperatury po czasie i przestrzeni dokładność podziału odcinka czasowego i odcinka przestrzeni oraz przedziału badanych temperatur powinna być definiowana w zależności od skali badanych zjawisk. Jeśli nie można tego dokonać, to nawet walidacyjne zabiegi, będąc mniej lub bardziej dokładne, mogą stanowić oddzielny problem analizy błędów.

Poglądowy schemat koncepcji badań pokazano na rysunku 4.1.





gdzie:

 $\Delta T$  - zakres temperatury krzepnięcia,  $\Delta t$  - zakres czasu krzepnięcia, R<sub>t</sub>, - odporność na zużycie, HB - twardość Brinella, R<sub>e</sub> - wytrzymałość na ściskanie.

## 5. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

#### 5.1. Morfologia zbrojenia

Badania przeprowadzono za pomocą zestawu do analizy ilościowej – "Magiscan 2" złożonego z komputera i sprzężonego z nim mikroskopu optycznego firmy "Joyce-Loebl". Porównano cechy geometryczne cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz SiC. Następnie odniesiono wyniki do proporcji geometrycznych brył foremnych. Badano frakcje cząstek: 120, 150, 180; odpowiadały one ziarnistości średniej kolejno: 115, 97, 81 μm. Następnie dokonano pomiarów i rejestracji następujących wielkości:

- maksymalnej powierzchni rzutu cząstki na płaszczyznę,
- charakterystycznych maksymalnych wymiarów cząstek, które nazwano umownie: "długość" i "szerokość",

obwodu rzutu cząstki na płaszczyznę pomiarową.

Szczegółowy opis badań zamieszczono w pracach własnych [147+151].

W tablicach 5.1.1 i 5.1.2 pokazano wyniki pomiarów losowo wybranych próbek  $Al_2O_3$ i SiC poddanych analizie ilościowej. W kolumnach nr 3 zamieszczono różnice między wartością mierzoną powierzchni pola rzutu cząstki na płaszczyznę obserwacji mikroskopowej a wartością średnią z dokonanych pomiarów, w 4 kolumnie natomiast zestawiono iloraz wartości mierzonej do wartości średniej pól powierzchni. Ponadto wyróżniono dwie cząstki najbardziej zbliżone do cząstki "średniej" – są to cząstki oznaczone numerami 12 i 22. Ze względu na przypadkowość badanej partii materiału zbrojącego, jako losową i reprezentatywną, dla skrajnie różnych własności geometrycznych, wybrano cząstkę o numerze 22. Z uwagi na jej kształt i wymiary w dalszej części odtworzono geometrię tej cząstki w postaci wirtualnej.

#### Tablica 5.1.1 Zestawienie rozrzutu pól powierzchni przykładowych cząstek

	zbrojących Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> c	ziarnistości 63 μm		
Nr	Pole powierzchni	Odchylenie od wartości średni		
pom.	P mm <sup>2</sup>	P-P <sub>śr</sub> mm <sup>2</sup>	P/P <sub>śr</sub> 1/1	
1	2	3	4	
1	0,0097975	0,0055	2,28	
2	0,00158999	0,0027	0,37	
3	0,00384481	0,0005	0,89	
4	0,00041088	0,0039	0,10	
5	0,00011066	0,00419	0,03	
6	0,00013696	0,0042	0,03	
7	0,00274510	0,0016	0,64	
8	0,00397633	0,0003	0,93	
9	0,01003970	0,0057	2,34	
10	0,00036643	0,0039	0,09	
11	0,00220857	0,0021	0,51	
12	0,00414593	0,0002	0,96	
13	0,00110836	0,0031	0,26	
14	0,00093241	0,0034	0,22	
15	0,01406950	0,0098	3,27	
16	0,00533774	0,0010	1,24	
17	0,00980204	0,0055	2,28	
18	0,00335049	0,0010	0,78	

cd. tablicy 5.1.1

Pir	0,004297363	Średnia wartość arytmetycza	
30	0,002822610	0,0015	0,66
29	0,007296880	0,0030	1,70
28	0,002504250	0,0018	0,58
27	0,00336500	0,0009	0,78
26	0,01288680	0,0086	3,00
25	0,00330786	0,0010	0,77
24	0,00655495	0,0023	1,53
23	0,00098320	0,0033	0,23
22	0,00446702	0,0002	1,04
21	0,00578943	0,0015	1,35
20	0,00107390	0,0032	0,25

Tablica 5.1.2

## Zestawienie rozrzutu pół powierzchni przykładowych

Nr	nole powierzchni	i odchylenie od wartości śrec		
pom.	P [mm <sup>2</sup> ]	$P-P_{\text{sr}} \mid [mm^2]$	P/P <sub>śτ</sub> [1/1]	
1	2	3	4	
1	0,0095245	0,0040	1,74	
2	0,0126120	0,0071	2,30	
3	0,0049305	0,0006	0,90	
4	0,0048570	0,0006	0,89	
5	0,0049564	0,0005	0,90	
6	0,0051240	0,0004	0,93	
7	0,0056214	0,0002	1,03	
8	0,0056764	0,0002	1,03	
9	0,0092658	0,0038	1,69	
10	0,0067164	0,0012	1,22	
11	0,0085569	0,0031	1,56	
12	0,0034902	0,0020	0,63	
13	0,0025024	0,0030	0,46	
14	0,0034257	0,0020	0,63	
15	0,0037777	0,0017	0,69	
16	0,0051037	0,0003	0,94	
17	0,0034249	0,0021	0,62	
18	0,0041360	0,0014	0,75	
19	0,0041750	0,0013	0,76	
20	0,0056507	0.0002	1,03	
21	0,0103027	0,0048	1,88	
22	0,0067400	0,0013	1,22	
23	0,0036571	0,0018	0,67	
24	0,0058429	0,0004	1,06	
25	0,0058760	0,0004	1,07	
Pśr	0,0054894	Średnia wartość	arytmetyczna	

54

Przyjmując w 4 kolumnie wartość średniej dla całej próby równą 1, zakres zmienności pola powierzchni badanych cząstek mieści się w zakresie od 3 do 327 %, przy czym w szerokiej tolerancji  $\pm 20$  % mieści się zaledwie 5 cząstek z 30, przy tolerancji  $\pm 30$  % jest nadal zaledwie 8 cząstek z 30. Istotne jest, iż tak znaczne zróżnicowanie wielkości cząstek w ramach jednej frakcji może prowadzić do błędów, zarówno w ocenie udziału objętościowego, jak i znacznych rozbieżności w ocenie średniej wielkości cząstek zbrojących, a także w ocenie wpływu zbrojenia na właściwości krzepnącego kompozytu.

Przedstawiona analiza najczęściej używanych materiałów zbrojących dostępnych na rynku wskazuje na zasadnicze różnice w morfologii cząstek w badanym zakresie. Stwierdzono:

- 1. Cząstki węglika krzemu w poszczególnych frakcjach są zróżnicowane znacznie bardziej niż cząstki tlenku aluminium:
  - różnice w wielkości przekrojów cząstek kolejnych frakcji SiC wynoszą w przybliżeniu około 100 %,
  - różnice w wielkości przekrojów cząstek kolejnych frakcji  $Al_2O_3$  wynoszą około  $10 \div 43$  %.
- 2. Kształt cząstek wskazuje na znaczną ich statystyczną regularność. Proporcje między obwodem przekroju a jego powierzchnią (lub też polem powierzchni a objętością) bardziej odpowiadają zależnościom typowym dla sześcianów niż dla kul.
- 3. Zarówno cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak i SiC wykazują znaczne podobieństwo kształtu w poszczególnych frakcjach. Stosunek wymiarów charakterystycznych w przekrojach "długości" do "szerokości" jest stały dla wszystkich frakcji SiC i wynosi 1,43. Analogicznie, dla cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosunek ten zmienia się niewiele, przyjmując wartości 1,53 lub 1,57.
- 4. Cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiadają większą powierzchnię rozwinięcia od cząstek SiC.

Istnieje możliwość przyjęcia dwojakich założeń przy analizie oddziaływania elementów zbrojących w osnowie kompozytu:

- 1. Cząstki posiadają ten sam wymiar gabarytowy, wynikający z prześwitu oczek zestawu sit dzielącego sypki materiał zbrojący na wymagane frakcje.
- 2. Cząstki zajmują elementarną sześcienną objętość osnowy o tym samym udziale objętościowym, lecz odmiennym wymiarze gabarytowym.

Dla ułatwienia oceny związku kształtu cząstek i rozwinięcia powierzchni cząstek zastosowano moduł morfologiczny  $M_m$ . W tablicy 5.1.3 zestawiono wielkości modułu morfologicznego cząstek o kształtach brył foremnych w wielkościach, najczęściej stosowanych w technikach kompozytów *ex situ*. Zestawienie sporządzono zakładając maksymalny gabarytowy wymiar cząstek wynikający z analizy sitowej, zgodnie z wymaganiami technologicznymi.

[ah	lica	5.1	3
	nea	J.1	

Wielkości modułów morfologicznych w cząstkach o kształcie brył idealnych w zależności od wielkości cząstek, um<sup>1</sup>

		eu mentobel engiten, pin								
Moduł morfologiczny 1/µm		Wymiar prześwitu oczka znormalizowanego sita								
		71	56	40	32	20	16	10		
					μm					
	KULA	0,085	0,107	0,150	0,188	0,300	0,375	0,600		
Kształt	WALEC	0,120	0,152	0,212	0,265	0,424	0,530	0,849		
cząstki	SZESCIAN	0,147	0,186	0,260	0,325	0,520	0,650	1,039		
	CZWOROSCIAN	0,761	0,964	1,35	1,688	2,700	3,375	5,400		

Z przedstawionych analiz wynika, że wraz ze zmniejszaniem wymiarów cząstki zróżnicowanie modułu morfologicznego wzrasta. Szczególnie szybko wzrasta on dla cząstek o rozwiniętej powierzchni. Przykładem bryły o dużej powierzchni rozwinięcia jest czworościan. Czworościan stanowi morfologiczną granicę foremnych brył, za którymi nieforemne rzeczywiste cząstki tworzą przestrzeń znacznie różniących się postaci geometrycznych. W porównaniu do rzeczywistych cząstek o spreparowanej powierzchni bryły idealne niewiele różnią się modułem.

W celu przeprowadzenia dalszych badań uzasadniających przyjęte tezy pracy podjęto badania morfologii cząstek zbrojących dla wybranej grupy modelowych cząstek ceramicznych. Do badań wytypowano materiały, których cząstki posiadają kształty możliwie najbardziej zbliżone do teoretycznych. Przyjęto, że w obszarze jednej frakcji cząstki posiadają statystycznie ten sam wymiar gabarytowy, będący promieniem kuli opisanej na cząstce, a wynikający z prześwitu oczek zestawu sit, dzielącego sypki materiał zbrojący na wymagane frakcje. W następnej kolejności znajdują się typowe cząstki: SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytwarzane syntetycznie, a powstające na skutek mielenia. W tablicy 5.1.4 zestawiono średnie reprezentatywne powierzchnie, obwody gabarytowe, wymiary: umowną długość i szerokość. Poniżej podano także liczebność odpowiednich populacji cząstek. W ostatnim wierszu tablicy zamieszczono ostateczny wynik, jakim jest wartość modułu.

Tablica 5.1.4.

Zalczności geometryczne w modelowych cząstkach cerannez
---

	Piasek k	warcowy	Węglik	krzemu	Tlenek aluminium		
1.57	Średnia	Odchyl. stand.	Średnia	Odchyl. stand.	Średnia	Odchyl. stand.	
Powierzchnia µm <sup>2</sup>	31102	13401	20743	4788	16564	5959	
Długość µm	236	74	221	40	203	50	
Szerokość	185 52		146	23	127	33	
Obwód µm	656	255	586	77	546	116	
Liczba obiektów	49 w 12 polach		56 w 8 polach		50 w 7 polach		
<u>Długość</u> Szcrokość	1,28		1,51		1,59		
M <sub>m</sub> 1/µm	0,021		0,	028	0,033		

Wykazano znaczne zróżnicowanie postaci geometrycznej cząstek posiadających kształt rzeczywistych materiałów zbrojących.

## 5.2. Eksperymentalne badania procesu krzepnięcia

Prezentowane badania doświadczalne mają na celu potwierdzenie związku między cieplno-geometrycznymi właściwościami zbrojenia a właściwościami technologicznymi i użytkowymi odlewu kompozytowego. Uzyskanie pozytywnych wyników uzasadnia badanie ruchu ciepła między komponentami w procesie krzepnięcia.

Macierz eksperymentu przedstawia tablica 5.2.1.

1.Parametry technologiczne:

- temperaturę tworzenia kompozytu temperatura mieszania i zalewania Tm.
- procentowy udział wagowy dodatku zbrojącego I.
- 2. Właściwości geometryczne i termofizyczne zbrojenia:
- moduł morfologiczny zbrojenia M<sub>m</sub>,
- akumulację ciepła b.

3. Czynnikami wyjściowymi - właściwościami badanymi były:

- zakres temperatury krzepnięcia ΔT,
- zakres czasu krzepnięcia Δt,
- odporność na zużycie R<sub>t</sub>,
- twardość H,
- wytrzymałość na ściskanie Rc.

Tablica 5.2.1

	Macie	rz planu ekspe	rymentu	wraz z	z wynik	ami prz	cprowad:	zonych ba	dań	
In	Komponent	b	Mm	I	Tm	ΔΤ	Δt	R <sub>t</sub>	Н	R <sub>c</sub>
сp.	zbrojący	10 <sup>3</sup> [(Ws <sup>0,3</sup> )/ /(m <sup>2</sup> K)]	1/μm	%	°C	°C	s	1/mm <sup>3</sup>	НВ	MPa
1	2	5	4	5	6	7	8	9	10	11
1	SiC	7,02	0,028	1	720	10,1	155,6	17,460	42,4	256,44
2	SiC	7,02	0,028	3	680	10,2	180,3	4,240	47,6	319,78
3	SiO <sub>2</sub>	1,96	0,021	1	720	9,0	146,3	1,800	46,8	221,34
4	SiO <sub>2</sub>	1,96	0,021	3	700	11,2	146,4	4,391	49,3	290,95
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	0,033	1	700	5,0	97,2	1,608	49,3	225,13
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	0,033	3	700	5,6	121,5	31,910	43,4	268,23
7	SiC	7,02	0,028	2	700	13,6	266,1	5,290	47,2	279,24
8	SiO <sub>2</sub>	1,96	0,021	2	700	6,6	121,8	2,421	51,1	231,97
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	0,033	2	680	4,3	139,9	2,419	46.9	304.49
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	0,033	2	700	4,7	200,7	2,116	49,7	297,15
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	0,033	2	720	6,4	113,5	17,220	41,1	221,92
_	Porównawczo osnowa									
12	AlSi11	178,87	-	-	680	1,2	151,1	0,467	48,0	236,20
13	AlSi11	178,87	-	-	700	3,0	95,1	0,457	46,8	235,03
14	AlSi11	178,87	-	-	720	2,7	131,7	0,467	46,7	194,55

W tablicy 5.2.2 pokazano wielkości odchyleń standardowych badanych wielkości dla 4 pomiarów. Na rysunkach 5.2.1 i 5.2.2 pokazano przykładowe wykresy zależności temperatury i napięcia elektrycznego oraz ich pochodnych po czasie w funkcji czasu krzepnących odlewów próbnych. Wykresy reprezentują typowe dla metod rozbieżności w identyfikacji punktów charakterystycznych. Pomijając ich interpretację, jako wiodącą przyjęto metodę ATD. Punkty ekstremalnych efektów cieplnego i elektrycznego przyjęto do wyznaczenia zakresów temperatury i czasu krzepnięcia. Wyniki badań przedstawiono w publikacjach własnych [148, 161, 162, 174].

Tablica 5.2.2

Lp.	Odch. st. ΔT	Odch. st. $\Delta t$	Odch. st. R <sub>t</sub>	Odch. st. HB	Odch. st. R <sub>c</sub>
1	1,890	12,30	16,51	4,92	57,23
2	2,430	38,92	2,60	1,80	6,98
3	1.380	33,69	0,07	4,70	57,43
4	1,780	28,96	10,60	1,20	42,81
5	0.690	8,35	0,11	0,70	56,50
6	0,330	19,46	36,66	5,09	32,32
7	1,640	55,92	1,56	2,17	63,26
8	2,520	18,54	0,23	1,36	57,23
9	0,900	24,26	0,23	2,73	1,31
10	1,240	8.13	0,09	1,61	1,65
11	2,090	12,98	16,75	3,63	46,77







Rys. 5.5.2. Krzywe AED z punktami ekstremalnych efektów elektrycznych dU/dt Fig. 5.2.2. EDA curves with indicated extreme electrical effect on voltage derivative



Rys. 5.2.3. Mikrografie: a) struktury stopu AlSi11 bez dodatku zbrojącego, b) struktury kompozytu AlSi11 +3SiC, c) AlSi11 +3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) AlSi11 +3SiO<sub>2</sub> (pow. 300 x) Fig. 5.2.3. Micrographs of: a) AlSi11 alloy structure without reinforcing addition, b) AlSi11 +3 SiC

composite structure, c) AlSi11 +3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) AlSi11 +3SiO<sub>2</sub> (mag. 300 x)

Charakterystyczne mikrostruktury uzyskanych kompozytów pokazano na rys. 5.2.3. Czastki karborundu, korundu i krzemionki (rys. 5.2.3. b÷d) otoczone są osnową roztworu a z pierwotnymi kryształami krzemu, które w porównaniu do osnowy bez cząstek zbrojących (rvs. 5.2.3. a) są znacznie mniejsze i równoosiowe. Widoczne jest także charakterystyczne zróżnicowanie kształtu, typowe dla użytych materiałów.

Metoda regresji krokowej sporządzono równania funkcji opisujących właściwości technologiczne i eksploatacyjne, w zależności od czynników sterujących, przy wytwarzaniu badanych materiałów kompozytowych:  $\Delta t$ ,  $\Delta T$ ,  $R_c$ ,  $R_c$ ,  $HB=f(M_m, I, T_m)$ . Wykresy sporządzone na podstawie uzyskanych zależności przedstawiono na rysunkach 5.2.4. i 5.2.5. Zakres czasu krzepniecia osnowy kompozytu  $\Delta t$ :

$$\Delta t = 3301.19 - 3.98 \cdot 10^8 \cdot M_m^4 + 798.72 \cdot \ln(M_m)$$
(5.2.1)

Zakres temperatury krzepnięcia osnowy kompozytu  $\Delta T$ :

$$\Delta T = (31.77 - 667.3 \cdot M_m + 0.014 \cdot Tm - 2475.04 \cdot M_m^2 - \frac{0.5}{M_m} + 0.003 \cdot I^5)^2$$
(5.2.2)

Wskaźnik odporności na zużycie cierne Rt:

$$Rt = (-8,388 + 1648266 \cdot M_m^4 + 0.024844 \cdot I^4 + 3.72 \cdot 10^{-11} \cdot Tm^4)^2$$
(5.2.3)

Wytrzymałość na ściskanie Rc:

$$Rc = 528.05 + 0.98 \cdot I^3 - 1.1 \cdot 10^{-9} \cdot Tm^4$$
(5.2.4)

Twardość Brinella HB:

$$HB = -15369 - 2.06 \cdot I - 22.43 \cdot T_m - 118.7 \cdot \sqrt{M_m} + 1177.1 \cdot \sqrt{T_m}$$
(5.2.5)

Własności technologiczne i użytkowe związane z pojemnością cieplną zbrojenia:  $\Delta t$ ,  $\Delta T$ , R<sub>t</sub>. R<sub>c</sub>, HB=f(b, I, T<sub>m</sub>)

Zakres czasów krzepniecia osnowy kompozytu At:

$$\Delta t = 0,003937 \cdot b^5 + 5,039573 \cdot T^{0,5} \tag{5.2.6}$$

Zakres temperatur krzepnięcia osnowy kompozytu  $\Delta T$ :

$$\Delta T = (-1,08546 \cdot b + 0,199363 \cdot I + 0,130934 \cdot b^2 + 8,4 \cdot 10^{-6} T_m^2)^2$$
(5.2.7)

Wskaźnik odporności na zużycie cierne R<sub>t</sub>:

$$R_{1} = (-4,28874 \cdot b^{0.5} - 18,6022 \cdot b^{-1} + 0,091426 \cdot I^{3} + 4,5 \cdot 10^{-8} \cdot T_{m}^{3})^{2}$$
(5.2.8)

Wytrzymałość na ściskanie Rc:

$$Rc = 1032,763 - 1,15079 \cdot T_m + 0,73333 \cdot b^2 + 5,019666 \cdot I^2$$
 (5.2.9)

Twardość Brinella HB:

$$HB = 0.112985 \cdot T_{m} + 12.24957 \cdot b^{-1} - 2.1 \cdot 10^{-13} \cdot T_{m}^{5}$$
(5.2.10)

W tablicy 5.2.3 zestawiono parametry statystyczne poszczególnych równań.

Tablica 5.2.3

NE FOWDADIA 5	2.1  At = f(M + 1 T)	zm. zależna At P=0	63543713 R <sup>2</sup> -0	40378035 Pom	aw R <sup>2</sup> =0.2547	72544
F(2 8) = 2.7089  m	<0 12636 Bład std. e	stumacii: 41 138	,03545715 K -(	,4037803310pi	aw. K -0,2347	2344
1(2,0) 2,7007 p	BETA	Blad et BETA	R	Plad et P	+(9)	noriomr
W. wolny	DLIA	Didu St. DETA	2201 105	1272 499	2 402511	0.04204
W. WOIIIy	2 1011	1.240070	3301,193	13/3,400	2,403311	0,04294
	-3,1211	1,340979	-4E+08	1,/1E+08	-2,32/48	0,04835
In(M <sub>m</sub> )	3,003115	1,3409/9	/98,/188	349,0053	2,284238	0,05172
Nr rownania 5.2	$2.2 \Delta I = I(M_m, I, I_m)$	, zm. zalezna Δ1 <sup></sup> ,:	R=0,97400247	R~=0,94868080	Popr., R=0,91	660631
$F(5,8)=29,577 p^{-1}$	<0,00006 Blad std. e.	stymacji: 0,21306			t(8)	poziom
W. wolny			31,77219	9,146147	3,473833	0,00839
M_m	-38887,3	9968,077	-667,305	171,052	-3,90118	0,00454
Tm	0,281229	0,09469	0,014211	0,004785	2,969979	0,0178
M	-1,5E+07	5605957	-2475,04	952,1934	-2,59931	0,03165
1/M <sub>m</sub>	-11,5446	2,297081	-0,5034	0,100163	-5,02575	0,00102
I <sup>5</sup>	14610476	5600704	0,002532	0,00097	2,608686	0,03119
Nr równania 5.2	$2.3 \text{ Rt} = f(M_m, I, T_m)$	zm. zależna R <sup>, 0,5</sup> , R=	0,80167337 R <sup>2</sup> =	0.64268019 Por	oraw. R <sup>2</sup> =0,535	548424
F(3,10)=5,9954 p	<0,01321 Błąd std.	estymacji: 1,0262			t(10)	poziom
W. wolny			-8,38828	3,763535	-2,228830	0,04994
M <sub>m</sub> <sup>4</sup>	0.484084	0,192993	1648266	657125.8	2,508296	0,03100
14	0,52925	0,204561	0,024884	0,0093022	2,587247	0,02707
Tm⁴	0,496991	0,201165	3,72E-11	1,51E-11	2,470565	0.03307
Nr równania 5.2	$4 R_{2} = f(M_{-1}LT_{-})$	zm. zależna R. R=0.	78839172 R <sup>2</sup> =0	62156151 Popra	$R^2 = 0.5269$	5189
F(2.8)=6.5697 n<	<0.02051 Blad std. es	tymacii: 24 795			t(8)	noziom
W wolny			528 0571	118 7252	4 447724	0.00214
I <sup>3</sup>	0.288472	0.250296	0.086108	0.855608	1 152523	0.00214
Tm <sup>4</sup>	-0.60472	0.250296	-1 1E-00	4.66E 10	2 41602	0,20230
Nr równania 5 2	5 UD - 6(M LT ) 2	m zeleżne UD D-0	02649100 B <sup>2</sup> -(	95926721 Door	$P^2 = 0.7620$	4525
E(1.6) = 0.0008 = -2	-0.01016  Diad atd	m. zalezna nd, N-0	,92040109 K -(	1,63630721 Fopt	aw. K -0,7039	4335
r(4,0)-9,0908 p	-0,01010 Diau sia. es	iymacji: 1,5640	1 152(0.1	4001.5	t(6)	poziom
w. woiny	0.40(07	0.100(50	-15369,1	4801,7	-3,20076	0,01858
1	-0,49697	0,189658	-2,06527	0,788166	-2,62035	0,03956
1 m	-97,6466	29,85631	-22,431	6,858473	-3,27055	0,01702
M	-0,54293	0,159142	-118,724	34,80013	-3,4116	0,01429
1 m	96,77208	29,83877	1177,104	362,9491	3,243165	0,01761
Nr równania 5.2	$.6 \Delta t = f(b,I,T_m)$ : zn	n. zależna ∆t, R= 0,9	$7524540 \text{ R}^2 = 0,9$	95110359 Poprav	w. $R = 0,94023$	3772
F(2,9)=87,531 p<	,00000 Błąd std. est	ymacji: 39,152			t(9)	poziom
b <sup>3</sup>	0,219415	0,089616	0,003937	0,001608	2,448389	0,036854
T <sub>m</sub> <sup>0.5</sup>	0,833605	0,089616	5,039573	0,541774	9,301975	6,51E-0
Nr równania 5.2	$.7 \Delta T = f(b, I, T_m) zm$	n. zależna ∆T <sup>0,5</sup> , R=0	,99773588 R <sup>2</sup> =0	),99547688 Popr	aw. R <sup>2</sup> =0,9928	39225
F(4,7)=385,15 p	o<,00000 Błąd std.	cstymacji:0,23650			t(7)	poziom
b	-1,79454	0,349329	-1.08546	0.211298	-5.1371	0.00134
I	0.15152	0.070059	0,199363	0.092181	2,16274	0.06733
b <sup>2</sup>	1,299212	0,226084	0,130934	0.022785	5,746591	0.00070
T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	1 47661	0 15604	84E-06	8 88E-07	9463001	3.07E-0
Nr równania 5 ?	8 R = f(h I T) T	zależna R. <sup>0,5</sup> R=0.0	6004739 R <sup>2</sup> =0.9	2169100 Popra	$P^2 = 0.87694$	200
F(4.7) = 20.597  ns	0 00057 Blad std. es	tymacii: 1 0083	0004757 R 0,	210/100 1 opta	+(7)	poziom
h <sup>0,5</sup>	-3 07081	1 200059	1 20072	1 677272	2 55607	0.02771
b <sup>-l</sup>	-2 1067	0.675094	18 6022	5.069027	-2,33097	0.01/02
13	-2,1007	0,0/3984	-18,0022	0,02250	-3,1103	0,01692
1	0,480489	0,1/653	0,091426	0,03359	2,/21846	0.02968
Im	5,421244	1,693467	4,5E-08	1,4E-08	3,20127	0,01503
NF FOWNANIA 5.2	$9 \text{ K}_{i} = I(0, 1, 1_{m}) 2m$	. zalezna R., R=0,88	343255 R <sup>-=</sup> 0,/8	045307 Popraw.	R~=0,7145889	19
<u>+(3,10)=11,849 p</u>	<0,00125 Błąd std. e	stymacji: 20,167			t(10)	poziom
W. wolny			1032,763	286,9447	3,599173	0,00485:
Tm	-0,44511	0,157059	-1,15079	0,406057	-2,83406	0,017728
b <sup>2</sup>	0,362415	0,154976	0,73333	0,313585	2,338534	0,041443
12	0,447806	0,163772	5,019666	1.835794	2,734329	0,02103
Nr równania 5.2	$2.10 \text{ HB} = f(b,I,T_m)$	zm. zależna HB, R=0	),99909493 R <sup>2</sup> 0.	99819068 Popra	w. R <sup>2</sup> =0,9975	219
(3,8)=1471,2 p<	0,00000 Błąd std. es	tymacji: 2,3393			t(8)	poziom r
Т	1.691017	0,199639	0,112985	0,013339	8,470378	2,89E-05
1 m						
b <sup>-1</sup>	0,085018	0,035571	12,24957	5,125133	2,390098	0,043849

gdzie: R,F - to odpowiednio wskaźnik korclacji i test Fischera.







 $R, \uparrow \Rightarrow I\uparrow$ 

 $R_{l} = f(M_{m}, T_{m}, I)$ c) I = const, I = 1, I = 2, I = 3  $\Delta T = DT = f(M_m, T_m, I)$ b) I = const, I = 1, I = 2, I = 3 DT  $\uparrow \Rightarrow I \uparrow$ Stop osnowy 195-236 MPa



1/mm<sup>3</sup>, MPa, HB

Tm



- Rys. 5.2.4. Związck użytkowych właściwości kompozytów z temperaturą ich tworzenia (T<sub>m</sub>), postacią geometryczną cząstek ceramicznych (M<sub>m</sub>) i ich ilością (I); a) zakres czasu krzepnięcia Δt (Dt) =f(T<sub>m</sub>, M<sub>m</sub>, I), b) zakres temperatury krzepnięcia ΔT (DT)=f(T<sub>m</sub>, M<sub>m</sub>, I), c) odporność na zużycie R<sub>t</sub>, =f(T<sub>m</sub>, M<sub>m</sub>, I), d) wytrzymałość na ściskanie R<sub>c</sub>, =f(T<sub>m</sub>, M<sub>m</sub>, I), e) twardości H=f(T<sub>m</sub>, M<sub>m</sub>, I), f) opis układu osi współrzędnych
- Fig. 5.2.4. Relation between composite properties and its creation temperature  $(T_m)$ , morphology modulus  $(M_m)$ and reinforcement quantity (I); a) solidification interval  $\Delta t$  (Dt) =f( $T_m$ ,  $M_m$ , I), b) solidification range  $\Delta T$  (DT)=f( $T_m$ , M, I), c) wear resistance  $R_t$ , =f( $T_m$ , M, I), d) compression strength  $R_c$ , =f( $T_m$ ,  $M_m$ , I), c) hardness H=f( $T_m$ ,  $M_m$ , I), f) coordinate system description



cicplną cząstek ceramicznych (b) i ich ilością (I); a) zakres czasu krzepnięcia Δt (Dt) =f(T<sub>m</sub>, b, I), b) zakres temperatury krzepnięcia ΔT (DT)=f(T<sub>m</sub>, b, I), c) odporność na zużycie R<sub>1</sub>, =f(T<sub>m</sub>, b, I), d)wytrzymałość na ściskanie R<sub>c</sub>, =f(T<sub>m</sub>, b, I), c) twardości H=f(T<sub>m</sub>, b, I), f) opis układu osi współrzędnych

Fig. 5.2.5. Relation between composite properties and its creation temperature (T<sub>m</sub>), heat accumulation (b) and reinforcement quantity (I); a) solidification interval Δt (Dt) =f(T<sub>m</sub>, b, I), b) solidification range ΔT (DT)=f(T<sub>m</sub>, b, I), c) wear resistance R<sub>t</sub>, =f(T<sub>m</sub>, b, I), d) compression strength R<sub>c</sub>, =f(T<sub>m</sub>, b, I), e) hardness H=f(T<sub>m</sub>, b, I), f) coordinate system description

#### Analiza wyników

#### 1. Własności technologiczne

Wśród badanych czynników wytwarzania kompozytów wpływ temperatury tworzenia kompozytu (temperatury zalewania) jest mało istotny w porównaniu do wpływu modułu morfologicznego i właściwości cieplnych cząstek zbrojenia ( $M_m$  i b). Podobnie, zupełnie nieistotny w badanym zakresie jest wpływ ilości zbrojenia (I). Wzrost pojemności cieplnej zbrojenia (b) wydłuża zakres czasu krzepnięcia. Podobnie działa moduł morfologiczny cząstek, jednak tylko do wartości  $M_m$ =0,0275 1/mm, natomiast powyżej tej wartości wzrost modułu cząstek powoduje skracanie zakresu czasu krzepnięcia.

#### • Zakres czasu krzepnięcia

Obserwowane zmiany zakresu czasu krzepnięcia, w porównaniu do typowych zakresów dla stopu osnowy, różnią się niewiele. Ogólnie przeważa skłonność do zmniejszania zakresu czasu krzepnięcia. Efekt skrócenia zakresów temperatury i czasu krzepnięcia jest równoważny wzrostowi szybkości spadku temperatury. Jest skutkiem szybszego następowania zjawisk podczas krzepnięcia. Ta niewielka zmiana może być spowodowana relatywnie mniejszą ilością stopu w kompozytowej objętości kontrolnej. Podobne stany mogą sprzyjać powstawaniu struktur drobnoziarnistych. Jednocześnie ich skutkiem ubocznym jest mniejsza zdolność do infiltracji i samozasilania.

#### • Zakres temperatury krzepnięcia

Podobnie jak w poprzednim punkcie, wpływ temperatury zalewania jest mało istotny w stosunku do wpływu modułu  $(M_m)$  i pojemności cieplnej (b). Działanie obu wielkości jest odwrotne – na krańcach przedziałów moduł  $(M_m)$  daje skrócenie zakresu temperatury krzepnięcia, a pojemność cieplna (b) odwrotnie – powoduje jego wydłużenie. Wartości ekstremalne funkcje osiągają, odpowiednio: maksimum pierwszej przypada na wartość modułu  $M_m \approx 0,026$  1/mm, minimum drugiej występuje przy  $b \approx 4,5$  10<sup>5</sup> (Ws<sup>0.5</sup>)/(m<sup>2</sup>K). Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości zbrojenia (I) oraz, nieznacznie, ze wzrostem temperatury tworzenia kompozytu rośnie zakres temperatury krzepnięcia. W porównaniu do stopu osnowy można zakres zmieniać od ułamków do ok. 18 K, podczas gdy w stopie osnowy zaledwie między 1 a 3 K.

#### 2. Właściwości użytkowe:

• Odporność na zużycie

W porównaniu do osnowy, odporność na zużycie kompozytów jest większa o ponad 2 rzędy. Odporność na zużycie ( $\mathbf{R}_i$ ) rośnie wraz ze wzrostem temperatury tworzenia kompozytu, jednak znacznie silniej wzrasta przy rosnącej zawartości zbrojenia. Rosnący moduł zbrojenia także podnosi wartość odporności na zużycie ( $\mathbf{R}_i$ ). Wpływ pojemności cieplnej jest nieliniowy. Maksimum funkcja osiąga przy pojemności  $b\approx4,5\ 10^{-1}(Ws^{0,-3})/(m^{-1}K)$ . • Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie  $R_c$  kompozytów jest znacznie większa niż stopu osnowy. Zwiększenie tej wartości z 236 MPa do 320 MPa stanowi wzrost o ponad <sup>1</sup>/<sub>3</sub>. Wytrzymałość na ściskanie  $R_c$  istotnie zależy od temperatury tworzenia kompozytu i jest tym większa, im wartość temperatury jest niższa. Podobna zależność dotyczy stopu osnowy. Wytrzymałość nie zależy, w badanym zakresie, od modułu, lecz istotnie wzrasta z rosnącą pojemnością cieplną i udziałem cząstek ceramicznych.

#### • Twardość Brinella

Twardość Brinella (*HB*), w odróżnieniu od pomiaru wytrzymałości, jest pomiarem lokalnym, a nie makroskopowym. Mimo iż badanie jest formalnie zbliżone do oznaczenia wytrzymałości na ściskanie, to zasada pomiaru dotyczy bardziej osnowy kompozytu niż jego całości. W oznaczeniu uzyskano znacznie szerszy zakres twardości niż w stopie osnowy. Maksymalne zróżnicowanie wartości w kompozycie wynosi (1,3 – 5,8 HB) i wyraźnie zależy od zawartości cząstek zbrojących. Wpływ pojemności cieplnej zbrojenia na twardość jest silniejszy niż jego ilości. Wpływ modułu, aczkolwiek istotny, jest relatywnie mniejszy i wraz z jego wzrostem obserwuje się spadek twardości, co potwierdza tym samym fizyczny wpływ geometrii cząstek na właściwości osnowy.

#### Wnioski

- 1. Wielkość zakresu czasu krzepnięcia zależy od modułu krzepnięcia i pojemności cieplnej. Wpływ pozostałych czynników wytwarzania jest mało istotny. Obie wielkości ( $M_m$  i b) stwarzają warunki dla sterowania zakresem czasu krzepnięcia w makroskali odlewu kompozytowego jako całości. Ze względu na nieliniowość zmian zakresu czasu krzepnięcia w funkcji modułu i pojemności cieplnej, jego wielkość należy każdorazowo traktować indywidualnie.
- 2. Zwiększenie zakresu temperatur krzepnięcia związane jest ze wzrostem ilości zbrojenia i temperatury tworzenia kompozytu, co może wskazywać na bezpośredni związek z sumaryczną powierzchnią kontaktu i właściwościami cieplnymi komponentów, oraz z jakością zjawisk powierzchniowych. Wysokie temperatury sprzyjają wysokiej skuteczności zwilżania, ale zwiększają także chłonność gazów. Ponadto, wpływ modułu morfologicznego (*M*) oraz pojemności cieplnej (*b*) jest przeciwny w przybliżeniu tam, gdzie występuje maksimum wpływu modułu, występuje jednocześnie minimum wpływu pojemności cieplnej. W porównaniu do stopu osnowy, zmienia się jakościowo zakres możliwości regulacji zakresem temperatur krzepnięcia z bardzo wąskiego, obejmującego  $\Delta T_o=1+3$  K, do  $\Delta T_k=0+18$  K.
- 3. Istnieje związek czasu i zakresu temperatury krzepnięcia z własnościami morfologicznymi struktury i właściwościami użytkowymi kompozytu. Uzyskane związki mają charakter makroskopowy. Wyjaśnienie istoty zjawisk wymaga analizy zjawisk w skali mikro oddziaływań między pojedynczą cząstką a otaczającą ją osnową.
- 4. Wzrost odporności na zużycie, związany ze wzrastającym udziałem zbrojenia, jest oczywisty, jednak dla maksymalizacji efektu należy zwiększać wartość modułu i optymalizować własności cieplne zbrojenia, a także maksymalizować zwilżanie przez zwiększanie temperatury tworzenia kompozytu.
- 5. Przy założonej ilości i wielkości cząstek brak związku wytrzymałości mechanicznej z modułem morfologicznym jest jedynie potwierdzeniem poprawności zwilżania, co jednocześnie potwierdza korzystny wpływ rosnącej ilości zbrojenia. Wzrost wytrzymałości, związany z obniżaniem temperatury tworzenia kompozytu, wiąże się ze wzrostem kinetyki krzepnięcia, tj. wyższymi wartościami pochodnych temperatury po czasie i po kierunku.
- 6. Wzrost zawartości cząstek powoduje w badanym zakresie zmniejszenie twardości osnowy kompozytu. Zmienione warunki krystalizacji względem stopu osnowy mogą powodować rozdrobnienie struktury.
- 7. Spadek twardości i wytrzymałości, ze wzrostem temperatury tworzenia kompozytu, przy jednoczesnym wzroście wywołanym rosnącym udziałem zbrojenia i rosnącą pojemnością cieplną, wskazuje na istotny wpływ kinetyki ruchu ciepła na krystalizującą osnowę.
- 8. Istnieje rzeczywista możliwość sterowania parametrami technologicznymi wytwarzania kompozytu dla regulowania kinetyką ruchu ciepła i poprzez modyfikowanie struktury osnowy kompozytu kształtowanie właściwości użytkowych kompozytu.
- 9. Dobór geometrycznych i termofizycznych cech komponentów zbrojących należy traktować każdorazowo indywidualnie.
- 10. Podstawowe czynniki technologiczne wytwarzania, takie jak: temperatura tworzenia i odlewania kompozytu, udział i ziarnistość cząstek zbrojenia, należy uzupełnić o optymalizowane termofizyczne i geometryczne własności zbrojenia w celu

maksymalnego wykorzystania cech komponentów do sterowania strukturą osnowy kompozytu.

Przedstawione wnioski odnoszą się do przyjętego, wąskiego zakresu badań kompozytów. Związki wyznaczono przy niewielkiej ilości dużych cząstek zbrojenia i niewielkim zakresie krzepnięcia osnowy. Wyniki badań własności technologicznych są zgodne z oczekiwanymi właściwościami typowymi dla grupy kompozytów odpornych na zużycie. Prawdopodobny jest wpływ cieplno-geometrycznych parametrów komponentów na właściwości użytkowe i technologiczne. Uzyskane wyniki stanowią przesłankę podjęcia symulacyjnych badań krzepnięcia kompozytów.

# 5.3. Doświadczalne i symulacyjne badanie procesu krzepnięcia elementarnego obszaru kompozytowego

Badane skojarzenia materiałowe pokazano schematycznie na rysunku 5.3.1 i złożono je z następujących elementów:

- 1.1. Zbrojenie o skrajnie niskim przewodnictwie cieplnym (materiał Kadet Wk 1,24),
- 1.2. Zbrojenie o skrajnie wysokim przewodnictwie cieplnym (grafit syntetyczny Els 395),
- 2. Osnowa aluminiowa (99,99 % Al),
- 3. Kompozytowe umowne otoczenie, tj. stop Al o cechach termofizycznych uśrednionych między umownymi komponentami, stanowiącymi rdzeń i osnowę,
- 4. Kokila wykonana ze stopu AlSi12CuNiMg,

5. Odlew odizolowano od otoczenia wzdłuż osi OZ (materiał Kadet Fk 1,08).

- Warunki początkowe, temperatura, °C:
  - rdzeń 300
  - osnowa 720
  - otoczenie kompozytowe 720
  - kokila 300
  - izolacja w kierunku pionowym 300

Bezpośrednim wynikiem doświadczenia, podobnie jak z symulacji, jest pole temperatury w przestrzeni elementarnego układu kompozytowego. Realizacja zadania polegała na rejestracji mierzonej temperatury przez zestaw 15 termoelementów NiCr-Ni rozmieszczonych równomiernie wzdłuż linii spiralnej. W ten sposób żaden z termoelementów nie pozostawał "w cieniu" sąsiedniej. Termoelementy umieszczono w połowie wysokości odlewu.

Zgodnie z przyjętymi założeniami wykonano dwa doświadczenia: z rdzeniem o niskim przewodnictwie cieplnym oraz z rdzeniem o wysokim przewodnictwie cieplnym. Dla analogicznych warunków przeprowadzono symulacje. Dodatkowo wykonano symulację odpowiadającą warunkom doświadczeniu z rdzeniem o małym przewodnictwie cieplnym. Inaczej niż w doświadczeniu założono jednakową temperaturę początkową komponentów równą 993 K.



Rys. 5.3.1. Schemat doświadczalnego badania krzepnięcia osnowy otaczającej rdzeń o skrajnie zróżnicowanych właściwościach cieplnych

Fig. 5.3.1. Scheme of experimental studies of matrix solidification process in system were it encloses core with significantly different heat properties

Geometrię układu doświadczalnego pokazano na rysunku 5.3.1, natomiast symulowanego obszaru pokazano na rysunku 5.3.2. W obliczeniach symulacyjnych posłużono się zestawem programów ColdCAST, w których wyznaczanie rozkładów temperatury oparto na metodzie różnic skończonych [175].

Rzeczywiste, początkowe temperatury eksperymentów odbiegały od założonych, co jest widoczne na wykresach pól temperatur przedstawionych na kolejnych rysunkach 5.3.3 i 5.3.4. Maksymalne odchylenie od założonych temperatur początkowych w doświadczeniach wynosi 5,5% dla zbrojenia i 1,8% dla osnowy w pierwszym doświadczeniu oraz odpowiednio 6% i 3,4% w drugim doświadczeniu. Dla zminimalizowania wpływu bezwładności termoelementów ich przewody elektrycznie izolowano powłoką z mączki cyrkonitowej i krzemianu etylu o grubości dziesiątych części milimetra.



Rys. 5.3.2. Przykładowe okno programu symulacyjnego z modelowanym układem Fig. 5.3.2. Example of screen showing software window with modeled system

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w postaci wykresów. (Wyniki badań zamieszczono w publikacji [176].)

Na kolejnych rysunkach przedstawiono pola temperatur w funkcji czasu krzepnięcia na kierunku oddawania ciepła oraz w tych samych współrzędnych pochodne temperatury po czasie i kierunku. Wyniki doświadczenia porównano z wynikami symulacji na rysunkach 5.3.3 i 5.3.4. Na rysunkach 5.3.3÷5.3.5 podano czas w sekundach, a wielkość promienia definiuje się za pomocą 10 punktów pomiarowych odległych od siebie o 7 mm. Rzeczywista długość na kierunku oddawania ciepła w prezentowanym układzie współrzędnych wynosi 70 mm i odpowiada 10 punktowi pomiarowemu. Rysunki 5.3.3 i 5.3.4 odnoszą się odpowiednio do układu z rdzeniem odpowiadającym cząstce o małym i dużym przewodnictwie cieplnym. Rysunek 5.3.5 dotyczy symulacji, w której założono wyrównane temperatury początkowe komponentów w układzie z cząstką o małym przewodnictwie cieplnym.


- Rys. 5.3.3. Powierzchnie: temperatury, pochodnej temperatury po czasie i gradientu temperatury w funkcji czasu i kierunku ruchu ciepła w zakresie temperatur i czasów krzepnięcia elementarnego obszaru kompozytowego, zawierającego zbrojenie o małym współczynniku przewodzenia ciepła. T=f (t, r) [°C=f (s, x 7mm)] a) i b); dT/dt=f (t, r) [K/s=f (s, x 7mm)] c) i d); dT/dr=f (t, r) [K/cm==f (s, x 7 mm)] e) i f). Wykresy a), c) i e) odnoszą się do doświadczenia, natomiast b), d) i f) symulacji. Założono zróżnicowane temperatury początkowe komponentów T<sub>z</sub><T<sub>o</sub>, ΔT=420 K
- Fig. 5.3.3. Surfaces of: temperature, temperature derivative after time and thermal gradient in function of time and heat flow direction in range of solidification temperature and interval for composite elementary system containing reinforcement with low heat conductivity coefficient.  $T=f(t, r) [^{\circ}C=f(s, x 7mm)] - a)$  and b); dT/dt=f(t, r) [K/s=f(s, x 7mm)] - c) and d); dT/dt=f(t, r) [K/cm=f(s, x 7mm)] - e) and f). Diagrams a), c) and e) show experimental results, b), d) and f) simulation results. Different initial temperature for components was assumed -  $T_z < T_o$ ,  $\Delta T=420$  K

#### Analiza krzepnięcia obszaru zawierającego zbrojenie o małym przewodnictwie cieplnym

Na podstawie pól temperatury oblicza się pochodne temperatury po czasie i kierunku. Stosowanie makromodelu jest obarczone niedokładnościami. Wynikają one ze złożoności rzeczywistego układu w porównaniu do modelu, w którym odtwarza się tylko te czynniki procesu, które są najbardziej istotne. Jednak w przeciwieństwie do rzeczywistego układu "cząstka zbrojąca–osnowa", makromodel jest pozbawiony czynnika weryfikującego poprawność zwilżenia zbrojenia. Ponadto, makromodel zawiera sztuczne granice między charakterystycznymi strefami, którym towarzyszą naturalne opory cieplne. W porównaniu do stanu rzeczywistego są trudne do określenia i wysoce indywidualne. Układowi odpowiadają cztery powierzchnie kontaktu ciał stałych z ciekłymi. Zakłada się idealny kontakt fizyczny między nimi. Prawdopodobnie z tej przyczyny czas krzepnięcia osnowy badanego obszaru, wynikający z symulacji w porównaniu do doświadczenia, jest ponad 6-krotnie krótszy. Także bezwładność czujników temperatury powoduje przesunięcie w czasie rejestrowanych temperatur oraz spłaszczenie szczególnie dynamicznych zmian temperatury. Błędy związane z nierównomiernością rozkładu temperatury w początkowym czasie doświadczenia przeważają wśród innych czynników zakłócających proces.

#### **Rozkłady temperatury**

- początek rejestracji temperatury w doświadczeniu następuje od momentu rozpoczęcia nagrzewania elementów formy. Po osiągnięciu temperatur początkowych układu następuje jednoczesne zalewanie formy ciekłym aluminium oraz stopem AlSi12CuNiMg o jednakowej temperaturze 720 °C – zgodnej z założonymi warunkami początkowymi;
- początkowa, najwyższa temperatura, rejestrowana w układzie symulowanym, odpowiada wypełnieniu formy metalem o temperaturze 720 °C- w obecności elementów nagrzanych zgodnie z założeniem do 300 °C;
- na odpowiednich wykresach rys. 5.3.3 a) i b) widoczne jest zróżnicowanie stanu początkowego. Widoczne jest obniżenie maksymalnej temperatury początkowej poniżej wymaganej wartości 720 °C. W doświadczeniu dodatkowo jest mocno zróżnicowana w poszczególnych punktach pomiarowych, co wynika z losowo zmiennych lokalnych objętości metalu, zapełniającego wnękę formy. Należy podkreślić, że zastosowany w symulacyjnym kodzie model nie uwzględniał zapełniania wnęki formy metalem, wobec czego nie uwzględniał także jego wpływu na rozkład temperatur początkowych w odlewie;
- charakterystyczny przystanek temperatury, związany z ciepłem krystalizacji, występuje na obu wykresach. Maksimum, które w przypadku doświadczenia jest przesunięte w kierunku osnowy może wskazywać na niewiele większy od przyjętego współczynnik przewodzenia ciepła ceramicznego zbrojenia;
- kształt powierzchni wykresu podczas nagrzewania zbrojenia w doświadczeniu wykazuje lokalne maksimum równoległe do osi czasu. Przyczyną jest różna szybkość nagrzewania warstwy przypowierzchniowej zbrojenia i jego wnętrza;
- podobny, choć znacznie mniejszy, efekt odnosi się do wyniku uzyskanego z symulacji;
- prostoliniowym odcinkom izoterm z symulacji odpowiadają zniekształcone odcinki izoterm doświadczalnych, co jest wynikiem zróżnicowanej temperatury początkowej, w strudze metalu podczas zapełniania wnęki formy;
- ząbkowane odcinki izoterm są wynikiem przyjętego podziału siatki symulowanego obszaru;
- pozostałe fragmenty wykresów wskazują na fizyczne podobieństwo doświadczenia z symulacją.

#### Rozkłady pochodnych

- opisane powyżej rozkłady temperatury znajdują swoje odpowiedniki na powierzchniach pochodnych temperatury po czasie i kierunku;
- losowe zróżnicowanie temperatury spowodowane zapełnianiem wnęki formy powoduje znaczne zróżnicowanie pochodnych, które nie prowadzą do jednoznacznych wniosków;
- lokalne dwa maksima równoległe do osi czasu, występujące w przestrzeni cząstki, wyraźnie widoczne w wynikach z symulacji. Są związane z różnicami prędkości nagrzewania przypowierzchniowych części zbrojenia. Wykresy z symulacji i doświadczenia są zbliżone. Na wykresie z doświadczenia maksimum jest jedno, jego wartość jest mniejsza i jest bardziej rozciągnięte w czasie;
- nierównomierność, sfalowanie na wykresie z symulacji, rozciągające się wzdłuż przekątnej układu współrzędnych czas-kierunek nie posiada odpowiednika na wykresie z doświadczenia, co jest spowodowane, odmiennym od założonego w symulacji, wydzielaniem spektralnego ciepła krystalizacji. Na wykresie z doświadczenia występuje większe zróżnicowanie pochodnej, jednak nie układa się ono wzdłuż przekątnej. Na wykresie z symulacji krzepnięcie następuje równomiernie w funkcji czasu i kierunku. W doświadczeniu nie uzyskano podobnej równomierności;
- kolejne lokalne maksimum na powierzchni wykresu z doświadczenia, położone w pobliżu początku układu współrzędnych, jest wynikiem zaburzeń początkowych, obserwowanych na wykresie temperatury i nie można mu nadać interpretacji związanej z modelem fizycznym;
- lokalne minimum na wykresie z symulacji, występujące na początku i końcu zakresu krzepnięcia, jest wyraźne na wykresie z doświadczenia tylko dla początku zakresu krzepnięcia.

#### Rozklady gradientu temperatury

- różnice między doświadczeniem a symulacją, występujące na początku czasu krzepnięcia, są spowodowane, opisanymi poprzednio, efektami brzegowymi, związanymi z losową zmiennością temperatury podczas zalewania;
- opisane uprzednio podwójne maksimum związane z różnicami nagrzewania przypowierzchniowych oraz wewnętrznych przestrzeni cząstki zbrojącej, posiada także tutaj swój odpowiednik;
- podobnie jak w przypadku powierzchni pochodnej temperatury po czasie, odpowiednie efekty są wydłużone w zakresie czasu krzepnięcia, dodatkowo, na początkowe maksimum nałożony został efekt początkowy, co spowodowało zwiększoną w stosunku do symulacji wartość obserwowanego maksimum;
- analogicznie do wykresów temperatury, na powierzchni wykresu z doświadczenia wyraźniejsze jest drugie lokalne maksimum, którego centrum jest przesunięte w głąb zbrojenia o ok. 30%. Jak należało oczekiwać, pochodna kierunkowa lepiej oddaje zmiany związane ze zmiennością temperatury w przestrzeni.



- Rys. 5.3.4. Powierzchnie: temperatury, pochodnej temperatury po czasie, gradientu temperatury w funkcji czasu, kierunku ruchu ciepła w zakresie temperatur i czasów krzepnięcia obszaru kompozytowego, zawierającego zbrojenie o dużym współczynniku przewodzenia ciepła. T=f (t,r) [°C=f (s, x 7 mm)] a) i b); dT/dt=f (t,r) [K/s=f (s, x 7 mm)] c) i d); dT/dr=f (t,r) [K/cm=f (s, x 7 mm)] e) i f). Wykresy a), c) i e) odnoszą się do doświadczenia, natomiast b), d) i f) symulacji. Założono zróżnicowane temperatury początkowe komponentów T<sub>z</sub><T<sub>o</sub>, ΔT=420 K
- Fig. 5.3.4. Surfaces of: temperature, temperature derivative after time and thermal gradient in function of time and heat flow direction in range of solidification temperature and interval for composite system containing reinforcement with high heat conductivity coefficient. T=f (t, r) [°C=f (s, x 7mm)] - a) and b); dT/dt=f (t, r) [K/s=f (s, x 7mm)] - c) and d); dT/dt=f (t, r) [K/cm=f (s, x 7mm)] - e) and f). Diagrams a), c) and e) show experimental results, b), d) and f) simulation results. Different initial temperature for components was assumed -  $T_z < T_o$ ,  $\Delta T$ =420 K

73

### Analiza krzepnięcia obszaru zawierającego zbrojenie o dużym przewodnictwie cieplnym

- początkowe temperatury, przyjęte w symulacji i w doświadczeniu, nie są jednakowe w każdym punkcie pomiarowym. Wynika to ze wskazanych wcześniej wad pomiaru temperatury oraz losowego rozlewania metalu w początkowych chwilach zapełniania wnęki formy;
- wykresy pochodnych temperatury po czasie i kierunku, po oddzieleniu efektu brzegowego, są podobne, zarówno pod względem kształtu, jak i maksymalnej wartości związanej z nagrzewaniem zbrojenia;
- na skutek porównywalnych wielkości współczynnika przewodzenia ciepła komponentów oraz pozostałych parametrów cieplnych zbrojenia grafitowego i osnowy, ruch ciepła w osnowie i zbrojeniu jest w niewielkim stopniu zróżnicowany. Stan taki, mimo że mało prawdopodobny, jest osiągalny. Warunki doświadczenia są próbą oceny kinetyki ruchu ciepła w układzie kompozytowym zbliżonym do układu rzeczywistego.

# Analiza krzepnięcia obszaru zawierającego zbrojenie o małym przewodnictwie cieplnym przy wyrównanych temperaturach początkowych

### Rozkład temperatury - rys. 5.3.5 a

Zarówno w zbrojeniu, jak i w osnowie następuje spadek temperatury w całym zakresie krzepnięcia. Zmiany temperatury w zbrojeniu są wolniejsze niż w osnowie. Obserwuje się opóźnienie w wystąpieniu początku i końca zakresu czasu krzepnięcia w porównaniu do stanu zróżnicowania temperatur początkowych komponentów ( $T_z < T_p$ ):





- Rys. 5.3.5. Wykresy: temperatury, pochodnej temperatury po czasie, gradientu temperatury w funkcji czasu, kierunku ruchu ciepła w zakresie temperatur i czasów krzepnięcia obszaru kompozytowego zawierającego zbrojenie o małym współczynniku przewodzenia ciepła. a), b)- T=f (t,r) [°C=f (s, x 7 mm)]; c), d) dT/dt=f (t,r) [K/s=f (s, x 7 mm)]; e), f) dT/dt=f (t,r) [K/cm=f (s, x 7 mm)]. Wykresy a), c), e) odnoszą się do symulacji, przy założeniu jednakowych temperatur początkowych komponentów T<sub>z</sub>=T<sub>o</sub>=720 °C. Natomiast wykresy b), d) i f) do symulacji o zróźnicowanej temperaturze początkowej komponentów ΔT=420 K, T<sub>o</sub>>T<sub>z</sub>
- Fig. 5.3.5. Surfaces of: temperature, temperature derivative after time and thermal gradient in function of time and heat flow direction in range of solidification temperature and interval for composite system containing reinforcement with high heat conductivity coefficient. T=f (t, r) [°C=f (s, x 7mm)] a) and b); dT/dt=f (t, r) [K/s=f (s, x 7mm)] c) and d); dT/dt=f (t, r) [K/cm=f (s, x 7mm)] e) and f). Diagrams a), c) and e) show simulation results with equal initial temperature of components assumed T<sub>z</sub>=T<sub>0</sub>=720 °C. Diagrams b), d) and f) show simulation results with different initial temperature of components assumed ΔT=420 K, T<sub>o</sub>>T<sub>z</sub>
- wraz ze wzrostem przewodnictwa cieplnego, maleje wielkość zmian temperatury na kierunku ruchu ciepła i w funkcji czasu. W miarę zbliżania się do granicy komponentów zmiany w osnowie oraz w zbrojeniu sięgają wartości pośredniej. Zróżnicowanie temperatur w funkcji czasu sięga tym głębiej w objętość komponentu, im większe jego przewodnictwo cieplne;
- w porównaniu do przypadku z różną temperaturą komponentów, gdzie wyrównanie temperatur jest opóźnione, szybkość zmian temperatury w osnowie jest znacznie mniejsza. Ciepło osnowy oddawane jest, po części, do otoczenia i do zbrojenia. Zakres czasu krzepnięcia osnowy, aczkolwiek opóźniony, jest porównywalny w obu przypadkach. δt<sub>rz=to</sub>/δt<sub>rz<to</sub>~1. Mimo to udział czasu krzepnięcia w zakresie czasu spadku temperatury od zalania do temperatury solidus jest relatywnie mniejszy dla przypadku wyrównanej temperatury. Udział przystanku temperatury jest mniejszy w całym rozważanym przedziale.

#### Rozkład pochodnych temperatury

- widoczne na wykresie (rys. 5.3.5 c i e) dwa obszary lokalnych minimalnych wartości są równoległe do osi kierunku i odpowiadają na wykresie temperatury, spadkom temperatury: poprzedzającemu i kończącemu zakres przystanku temperatury;
- opóźnienie ruchu ciepła zawartego w zbrojeniu jest widoczne jako przesunięcie w płaszczyźnie poziomej obu lokalnych, minimalnych obszarów;
- prędkość zmian temperatury po czasie jest największa po zakończonym procesie krzepnięcia. Zgodnie z wcześniejszymi uwagami, są one zróżnicowane: bardziej strome po stronie zbrojenia niż po stronie osnowy, co wynika z różnic w przewodnictwie cieplnym. Ujemne wartości odpowiadają chłodzeniu, a dodatnie - nagrzewaniu. Dla porównania zamieszczono pochodne po czasie, odpowiadające c) - wyrównanej i d) zróżnicowanej temperaturze początkowej komponentów;

75

- na wykresie gradientu temperatury widoczny jest obszar lokalnego minimum, przechodzący w pobliżu przekątnej płaszczyzny "kierunek-czas". Jest to obszar związany z wydzielaniem ciepła krystalizacji osnowy i jest typowy dla wszystkich stopów w klasycznym krzepnięciu, niezakłóconym obecnością zbrojenia;
- obszar lokalnego minimum w początkowej fazie krzepnięcia występuje głównie w obszarze cząstki (zgodnie z rysunkiem 5.3.2 - między punktem 3 a 4 zawarta jest granica między komponentami). Jest on spowodowany szybszym odprowadzaniem ciepła z osnowy niż ze zbrojenia;
- zakumulowane w zbrojeniu ciepło po krótkim czasie posiada relatywnie większą wartość niż ciepło w osnowie, co odpowiada występowaniu na wykresie gradientu lokalnego maksimum ze znakiem dodatnim;
- dla porównania (rys. 5.3.5 e i f) stan, w którym następuje nagrzewanie cząstki od osnowy, nie musi wykazywać tego lokalnego maksimum, jeśli nagrzewanie zbrojenia zabiera duże ilości ciepła w czasie. Wówczas omawiane lokalne maksimum zostanie wchłonięte przez porównywalnie duży efekt cieplny, związany z podwójnym wydatkiem cieplnym do otoczenia i do zbrojenia, o porównywalnych temperaturach początkowych;
- rozkład gradientu temperatury wskazuje na możliwość jego intensywnej zmienności związanej, także ze zmianą znaku w obszarze początkowym zakresu krzepnięcia osnowy kompozytu;
- końcowy efekt, związany z wystąpieniem kolejnego lokalnego minimum pierwszoplanowego w przyjętym układzie współrzędnych, jest związany z końcowym spadkiem temperatury w zakresie krzepnięcia i z wydzielaniem ciepła zmagazynowanego w cząstce, które nakłada się na końcowy etap wydzielania ciepła krystalizacji;
- w przeciwieństwie do stanu z doświadczenia 1, pochodne temperatury po czasie i kierunku przed zakresem krzepnięcia przyjmują wartości ujemne, przy tym znacznie mniejsze niż w stanie zróżnicowania temperatur początkowych komponentów.

Możliwość regulacji początkowymi temperaturami komponentów jest technicznie łatwiejsza niż dobór materiałów zbrojących o podobnych właściwościach mechanicznych, lecz różnych termofizycznych. Jednak, także regulacja temperatury posiada swoje ograniczenia. Wpływ temperatury początkowej tworzenia kompozytu w siluminach można pokrótce scharakteryzować następująco:

- górna wartość temperatury przegrzania powinna być na tyle niewysoka, aby nie adsorbować gazów, głównie wodoru na powierzchni i w objętości ciekłego stopu - stąd jako maksymalną temperaturę przegrzania należałoby przyjąć 780 °C,
- wyjątek od reguły mogą stanowić stopy nadeutektyczne, gdzie w zależności od morfologii krzemu w stopie zaleca się przegrzewanie stopu do temperatury 850 °C, a nawet wyżej - do 950 °C. Uzyskuje się tym sposobem szybsze rozpuszczenie pierwotnych kryształów krzemu. Podobnie jak w innych procesach dyfuzyjnych, stopień dyfuzji jest funkcją czasu i temperatury,
- warunki poprawnej zwilżalności wymagają stosowania wysokich temperatur, często znacznie wyższych od zalecanych w przetwórstwie stopów aluminiowo-krzemowych 720+740 °C,
- wysoka temperatura, obniżając wartość energii powierzchniowej, sprzyja też tworzeniu tlenków utrudniających z kolei zwilżanie,
- minimalizacja ilości tlenków i ogólna poprawa warunków zwilżania, przy stosowaniu np. powierzchniowych aktywatorów zwilżania, pozwala znacznie zmniejszyć temperaturę początkową osnowy i relatywnie, maksymalnie skrócić czas tworzenia kompozytu

w stanie ciekłym. Prowadzi to do stosowania pożądanych technologicznie temperatur osnowy i tworzenia kompozytów w skrajnie krótkich czasach - w przepływie,

- przyjęcie temperatury tworzenia kompozytu, ze względu na właściwości osnowy na nieco rozszerzonym poziomie 680÷740 °C, jest realne i wręcz wskazane. Warunki tworzenia kompozytu, z powodu czynników chociażby ekonomicznych, powinny być podporządkowane takim wymaganiom,
- związane z procesem tworzenia kompozytu zabiegi modyfikacji i rafinacji, pod względem wymagań cieplnych, nie powinny zakłócać przebiegu tworzenia kompozytu, lecz raczej go wspomagać - najlepiej przy zachowaniu wskazanych temperatur,
- minimalizacja temperatury początkowej osnowy powoduje również, poza minimalizacją chwilowych wartości pochodnych temperatury po czasie, także ogranicza efekty skurczowe. Minimalizuje też różnice w rozszerzalności cieplnej komponentów, co sprzyja mechanicznej stabilności kompozytu.

Biorąc pod uwagę nadrzędność właściwości strefy przejścia, możliwość sterowania jej właściwościami może się okazać równoważna pozostałym właściwościom użytkowym kompozytu. W klasycznym ujęciu ta strefa powinna być najbardziej plastyczna. Sprzyja temu struktura kryształów równoosiowych o możliwie największym stopniu rozdrobnienia. Przedstawione powyżej przypadki tworzenia materiałów kompozytowych, wskazują na możliwość wystąpienia istotnych różnic w ruchu ciepła, a zatem także w strukturze tworzonych materiałów w zależności od temperatur początkowych.

#### Wnioski

- 1. Spośród czynników, wpływających na proces krzepnięcia kompozytu, należy wskazać na termofizyczne korelacje między komponentami oraz temperatury początkowe tworzenia kompozytów, przy ustalonych proporcjach między ilością komponentów. Jak wykazano, istnieje możliwość sterowania szybkościami i gradientami temperatury, co stwarza warunki regulowania strukturą kompozytu w bezpośrednim sąsiedztwie zbrojenia.
- 2. Dobór temperatur początkowych komponentów powinien być indywidualny w zależności od rodzaju właściwości termofizycznych komponentów. Temperatura osnowy powinna być możliwie najniższa, zapewniając jednocześnie poprawne warunki tworzenia kompozytu.
- Istnieje możliwość sterowania kinetyką krzepnięcia osnowy kompozytu przy niezmienionych temperaturach technologicznych stosowanych w tradycyjnych aluminiowych stopach odlewniczych poprzez dobór termofizycznych właściwości komponentów.

# 5.4. Symulacja krzepnięcia podstawowego kompozytowego układu cieplno-geometrycznego

Badania przedstawione w poprzednim rozdziale wykazały przydatność analizy symulacyjnej w jakościowej ocenie zjawisk. Prowadząc badania walidacyjne sprawdzono charakter wpływu zróżnicowanego cieplnie zbrojenia na kinetykę krzepnięcia analizowanych obszarów. Badania przedstawione poniżej mają na celu sprawdzenie wpływu gęstości podziału siatki i wielkości cząstki na wyniki analogicznych jak poprzednio parametrów kinetyki cieplnej podczas krzepnięcia elementarnego, hipotetycznego układu kompozytowego. W badaniach przyjęto otoczenie o dużym i małym przewodnictwie cieplnym. Zmienność założonych wielkości ma charakter dwupoziomowy, co służyło określeniu kierunku zachodzących zmian.

Podstawowy charakter przeprowadzonych symulacji opiera się na kilku elementach:

- dwuwymiarowości analiz,
- jednokierunkowości ruchu ciepła,
- prostopadłości i równoległości powierzchni międzyfazowych, względem badanego kierunku ruchu ciepła,
- zróżnicowanym zagęszczeniu siatki podziału badanych obszarów,
- zróżnicowanej wielkości cząstki zbrojącej,
- zróżnicowanych warunkach brzegowych i początkowych.

W prezentowanej części badań jako materiał osnowy zastosowano aluminium cechujące się wysokim przewodnictwem cieplnym - typowym dla najszerszej obecnie grupy kompozytów odlewanych, mianowicie opartych na stopach aluminium. Jako materiał cząstki przyjęto materiał korundowo-kwarcowy (Kadet Fes 126). Materiał zbliżony jest właściwościami cieplnym do mikrosfer glinokrzemianowych. Uśrednione w zakresie temperatur krzepnięcia parametry cieplne zamieszczono w tablicy 5.4.1.

Właściwości termofizyczne przejęte w oblic	zeniac	ch symulacyj	nych
Materiał		wartość	jednostka
ciepło właściwe osnowy	Cpo	$2,803 \cdot 10^{6}$	$J/(m^3 \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła osnowy	λο	144	W/(m·K)
ciepło krystalizacji osnowy	L	0,980.109	J/m <sup>3</sup>
ciepło właściwe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Cpz	4,983·10 <sup>6</sup>	$J/(m^3 \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła zbrojenia Al2O	3 hz	0,12	W/(m·K)

Tablica 5.4.1

Model poddany analizie stanowi płaski prostokątny element zbrojący wraz z prostokątnym obszarem osnowy. Badany obszar jest ograniczony z trzech stron zaizolowanymi termicznie granicami. Czwarty bok prostokąta stanowi powietrze lub materiał pełniący funkcję kokili, jednak o właściwościach cieplnych zbliżonych do obszaru kompozytowego i o temperaturze typowej dla kokili, równej 573 K. Wybrane aspekty badań przedstawiono w pracach [212+214].

#### Układ bez cząstki

Podstawą porównawczego opisu symulacji jest proces krzepnięcia osnowy kompozytu bez cząstek zbrojących. Obrazują to wykresy pokazane na rysunku 5.4.1.





Odległości między izotermami posiadają niejednakową wartość. Nieliniowość występuje zarówno w funkcji czasu, jak i kierunku. Izotermy, początkowo równoległe do osi kierunku, zmieniają się z czasem na równoległe do osi czasu, przechodząc przez zakres przystanku temperatury, związanego z krystalizacją. W zależności od przyjętego modelu spektralnego ciepła krystalizacji, charakterystyczny pik związany z maksymalnym efektem cieplnym występuje na początku lub na końcu zakresu krzepnięcia. Ten efekt implikuje wyraźny skok wartości na wykresie pochodnych. Lokalne minimum pochodnej przemieszcza się wzdłuż krzepnącego obszaru oraz wraz z upływem czasu oddawania ciepła. W wyniku tego, na obu wykresach pochodnych widoczne są kolejne obszary minimum, występujące wzdłuż przekątnej płaszczyzny kierunek - czas (X-Y). Jest to spowodowane zmianą stanu skupienia, postępująca w funkcji czasu i przestrzeni. Jeśli obie wielkości zeskalować do prostokątnej płaszczyzny osi kierunku ruchu ciepła i czasu, wówczas mogą się one ujawniać właśnie jako minimum ułożone liniowo wzdłuż przekątnej obu zmiennych, wyznaczających płaszczyzne. Zmienna dT/dt wzdłuż minimum najpierw maleje do wartości (-280) K/s, dalej rośnie, osiągając (-10) K/s, następnie znów maleje do wartości ok. (-30) K/s. Wynika stąd, że ruch ciepła jest najwolniejszy w centralnych obszarach badanego obszaru, a lokalne centrum cieplne przemieszcza się od geometrycznego środka w kierunku izolowanej granicy - jednak nie osiągając jej. Ponadto w badanym obszarze powstają dwa lokalne minima pochodnej

temperatury po czasie - na początku i końcu zakresu krzepnięcia, spowodowane wysoką różnicą temperatur związaną z wydzielaniem ciepła krystalizacji. Podobne obszary występują na wykresie gradientu temperatury. Podobieństwo polega głównie na lokalizacji miejsc występujących zmian. Minimum po stronie końca czasu krzepnięcia wskazuje na mniej kierunkowy charakter ruchu ciepła, co jest spowodowane mniejszą różnicą temperatur.

#### Układ kompozytowy

Przeprowadzone symulacje wykonano dla dwóch różnych wielkości cząstek i przy dwóch różnych podziałach siatki. Podstawowy układ pokazano na rysunku 5.4.2 a). Przyjętą powierzchnię cząstki następnie zwiększono czterokrotnie oraz czterokrotnie zwiększono zagęszczenie siatki, co pokazano na rys. 5.4.2 i 5.4.3. Jest to związane z celem tej części badań, którym jest sprawdzenie: czy wielkość analizowanych cząstek oraz gęstość podziału siatki w mikroobszarach wpływa na charakter zmienności pochodnych temperatury. Na kolejnych rys. 5.4.4 a) i b) przedstawiono pola temperatury przy różnym stopniu zagęszczenia siatki w funkcji czasu - wzdłuż kierunku oddawania ciepła.





Fig. 5.4.3. Micro – regions of composite with concentrated mesh division: a) small and b) big particle

Analizie poddano przypadek charakteryzujący się wolnym oddawaniem ciepła do otoczenia, stanowiącego powietrze o temperaturze 293 K.

Wszystkie wyznaczone zależności temperatury są podobne. Przykładowo zaprezentowano analizowane wykresy z mniejszą cząstką zbrojącą pokazaną na rysunku 5.4.4. Założono znaczne (420 K) zróżnicowanie temperatury początkowej komponentów.



Rys. 5.4.4. Przykładowe rozkłady temperatur w funkcji czasu na kierunku osi cieplnej badanego układu komponentów T<sub>z</sub><T<sub>o</sub>: na rys. b) zagęszczenie siatki podziału przestrzeni jest czterokrotnie większe niż na rys. a) (mała cząstka, normalna, niezagęszczona siatka)

Fig. 5.4.4. Examples of temperature distribution in function of time on heat flow direction for studied composite system  $T_z < T_o$ : in fig. b) mesh concentration is four times greater than in fig. a) (small particle, normal mesh)

Analogiczne wykresy sporządzono dla układu z cząstką o czterokrotnie zwiększonej powierzchni. Na kolejnym rysunku 5.4.5 pokazano przykładowe wykresy rozkładu pochodnej temperatury po czasie, przy zróżnicowanym stopniu zagęszczenia siatki.



Rys. 5.4.5. Rozkład pochodnej temperatury po czasie w funkcji czasu, na kierunku oddawania ciepła w zakresie krzepnięcia osnowy badanego obszaru T<sub>z</sub><T<sub>o</sub>. Rys. a) i b) różnią się gęstością podziału siatki. Na rys. b) podział jest czterokrotnie zagęszczony w stosunku do a), (duża czastka)

Fig. 5.4.5. Distribution of temperature derivative after time in function of time on heat flow direction and in matrix solidification range for investigated system  $T_z < T_o$ . Fig. a) and b) differs in mesh concentration. In fig. b) mesh concentration is four times greater than in fig. a), (big particle)

Wartości pochodnej w zakresie czasów i przestrzeni są porównywalne, a różnice pomijalnie małe i są one konsekwencją zagęszczenia siatki. Obserwuje się nieznaczne zwiększenie czułości oznaczenia. Zmiany nie wpływają na charakter przebiegu badanych wielkości. Świadczy to o stabilności przyjętego podstawowego modelu matematycznego.





Fig. 5.4.6. Distribution of temperature derivative after time in function of time on heat flow direction for case with equal components temperature T<sub>z</sub>=T<sub>o</sub>=993 K; a) derivative after time, b) thermal gradient (big particle, concentrated mesh)

Jak wynika z wykresów pokazanych na rys. 5.4.5, charakter przebiegu pochodnych nie zmienia się przy zagęszczaniu siatki. Uwagi dotyczące pochodnych są analogiczne do uwag dotyczących rozkładu temperatury. Na wszystkich wykresach, a w szczególności na wykresie gradientu temperatury, widoczny jest istotny wpływ obecności cząstki zbrojącej.

Niewielkie różnice w pochodnych po czasie, rejestrowalne w podanej skali odniesienia właściwej dla przedziału krzepnięcia, są widoczne pomimo prawie doskonałej izolacji cieplnej. Transport ciepła odbywa w sposób skrajnie spowolniony. Z uwagi na minimalizację zmian temperatury w funkcji czasu pochodne temperatury po czasie nie przedstawiają radykalnego wpływu układu komponentów na kinetykę ruchu ciepła. Niemniej, zmiany są wyraźne.

Wykres gradientu temperatury, podobnie jak poprzednio, przedstawia stan, w którym zakres krzepnięcia poprzedzony i zakończony jest spadkiem temperatury o podobnej intensywności. Gradient w przestrzeni do przystanku temperatury posiada niewielką tendencję malejącą, co jest związane z rosnącą tendencją spadku temperatury w kierunku powierzchni oddawania ciepła. Cząstka, znajdując się na kierunku ruchu ciepła, zaburza gradient, powodując jego wzrost do wartości dodatnich w cząstce i jej bezpośrednim otoczeniu. Wolniejsze oddawanie ciepła przez cząstkę powoduje lokalnie odwrócony ruch ciepła - z centrum cieplnego cząstki do osnowy. Jeśli ten elementarny strumień posiada zwrot przeciwny do głównego strumienia cieplnego, wówczas odejmuje się od niego, osiągając wartość maksymalną 2 K/cm. Jeśli rozpatrywać złożenie głównego strumienia cieplnego ze strumieniem pochodzącym od cząstki o zwrocie od jej centrum cieplnego do otoczenia, wówczas strumienie cieplne dodają się, osiągając wartość minimalną ok. (-6 K/cm). Wynika stąd, że elementarny strumień cieplny cząstki wynosi 2 K/cm, a główny strumień cieplny 4 K/cm. Po osiągnięciu temperatury przemiany osnowa oddaje ciepło ze zróżnicowaną szybkością, spowodowaną różnicami w przewodności cieplnej w stanie stałym i ciekłym. Stąd na wykresie gradientu obszar małej zmienności, prawie zerowego gradientu oraz obszaru jego spadku, zaburzanego obecnością cząstki, która daje lokalne minimum sięgające połowy czasu krzepnięcia, powodując, że w otoczeniu cząstki, wartości gradientu są mniejsze niż

w analogicznym obszarze bez cząstki. Koniec zakresu krzepnięcia objawia się kolejnym skokiem gradientu - analogicznym ze zmianami w początku krzepnięcia.

# Układ kompozytowy z cząstkami o różnej wielkości z otoczeniem dobrze przewodzącym ciepło i różnymi układami temperatur początkowych

Następna część badań, należąca do innego krańca badanej dziedziny, stanowi układ podobny do poprzedniego, z tą różnicą że zwiększona została szybkość oddawania ciepła oraz, co pozostaje w związku z ideą analizy, porównano wpływ wielkości cząstki zbrojącej w osnowie kompozytu. Pozostałe właściwości badanego układu nie uległy zmianie. Tę część badań opublikowano w pracach [208, 209].

Analogicznie do wcześniej rozważanych przypadków, uznano za konieczne sprawdzenie wpływu gęstości podziału siatki na przebiegi badanych wielkości. Na rys. 5.4.7 (a, b) pokazano rozkłady temperatury oraz (c i d) jej pochodnej po czasie. Zarówno kształt, jak i wartości ekstremalne wykresów (a, b) oraz (c, d) są porównywalne. Izotermy, nie będące równoległe do osi kierunku na wykresie o zwiększonym zagęszczeniu siatki, nie posiadają charakterystycznych, oscylacyjnych zaburzeń. Analogicznie do wcześniej rozważanych przypadków, precyzyjniejsze powierzchnie odpowiedzi wynikają z zastosowania zwiększonej gęstości siatki. Zabieg zagęszczenia siatki nie wpływa na charakter obserwowanych zmian uzyskanych wyników. W odniesieniu do poprzednio prezentowanych wyników, także wykresy z rysunku 5.4.7 odnoszą się do dużej cząstki.

W porównaniu do poprzednio prezentowanych wykresów, w których ciepło z obszaru wolniej przekazywane było do otoczenia, widoczne są intensywniejsze zmiany temperatury w funkcji czasu i kierunku ruchu ciepła. Na wykresach występują obszary, gdzie obserwuje się wyraźny wzrost temperatury w funkcji czasu krzepnięcia. Obszary takie mieszczą się w przestrzeni osnowy między cząstką a otoczeniem. Ujawnia się w ten sposób istotny wpływ cząstki, związany z różnicą w przewodnictwie cieplnym komponentów. Cząstka zbrojąca stanowi opór cieplny, a elementarne strumienie cieplne, opływając cząstkę, sumują się za nią, skutkiem czego temperatura za cząstką rośnie w funkcji czasu. Jeśli taki stan występuje, to w szczególnych warunkach może się powtarzać cyklicznie, np. na skutek obecności wielu cząstek lub na skutek nieliniowości zmian przewodnictwa cieplnego komponentów w funkcji temperatury. Ponadto całkowity zakres czasu krzepnięcia uległ skróceniu blisko do połowy wartości w porównaniu do odprowadzania ciepła do powietrza stanowiącego otoczenie. Proporcjonalnie do skrócenia czasu krzepnięcia wzrósł udział czasu wyrównywania temperatur początkowych komponentów. W porównaniu do warunków wolnego odprowadzania ciepła "ingerencja" cząstki w zakres krzepnięcia jest większa. Pochodna temperatury po czasie wskazuje zmienność wartości w cząstce, ale także w jej otoczeniu. Szczególnie silna zmienność występuje w pobliżu początku krzepnięcia.





- Rys. 5.4.7. Rozkłady temperatury a) i b) oraz pochodnej po czasie c) i d) w funkcji czasu krzepnięcia, wzdłuż kierunku oddawania ciepła. Na rysunkach porównano wpływ gęstości podziału siatki na przebieg zmian w analizowanych obszarach a) i c) normalny podział siatki oraz b) i d) Fig. 5.4.7. Distribution czterokrotnie zwiększony podział siatki
- Fig. 5.4.7. Distribution of temperature a), b) and its derivative after time c), d) in function of solidification time on heat flow direction. In following figures the mesh concentration influence on change course was compared; a) and c) standard mesh, b) and d) concentrated mesh (four times)

Początkowe, podwójne maksimum na powierzchni pochodnej (rys. 5.4.7.) zmienia się w krótkim czasie w pojedyncze, świadcząc o wyrównywaniu temperatur w cząstce. Wartość maksimum maleje w funkcji czasu, jednak występuje aż do końca zakresu krzepnięcia. Wartość bliską zera pochodna osiąga w pobliżu połowy zakresu czasu krzepnięcia. Warunki podczas początkowych chwil krystalizacji w otoczeniu cząstki są diametralnie odmienne w porównaniu do otoczenia bez cząstki zbrojącej.

Istotne różnice w charakterystykach pochodnych temperatury występują przy cząstce o zmniejszonym czterokrotnie rozmiarze (rys. 5.4.8) w stosunku do wykresów odnoszących się do dużej cząstki (rys. 5.4.7).

Konsekwencją uzyskanych wyników jest pytanie: Jaka jest reakcja układu na wyrównane temperatury początkowe komponentów?



Rys. 5.4.8. Rozkłady a) pochodnej po czasie oraz b) gradientu temperatury w funkcji czasu krzepnięcia, wzdłuż kierunku oddawania ciepła dla obszaru zawierającego małą cząstkę, przy otoczeniu szybko odbierającym ciepło i gęstym podziale siatki

Fig. 5.4.8. Distribution of temperature derivative after time a) and thermal gradient b) in function of solidification time along the heat flow direction, for region containing small particle, surroundings with fast heat uptake and concentrated mesh

Wcześniej dla porównania przedstawiono przypadek, w którym początkowe temperatury komponentów są zróżnicowane odwrotnie, tj. zgodnie z pożądaną maksymalizacją zjawisk powierzchniowych temperatura zbrojenia jest wyższa od temperatury ciekłej osnowy metalicznej w momencie rozpoczęcia procesu tworzenia kompozytu w stanie ciekłym.

#### Odwrotne zróżnicowanie temperatury początkowej komponentów

Rozważono przypadek, który, mimo sporadycznego stosowania w praktyce, z powodu swej atrakcyjności technologicznej został poniżej przybliżony. Założono szybkie chłodzenie układu z mniejszą cząstką oraz zastosowano zagęszczoną siatkę podziału badanego obszaru. Przyjęto wyższą od osnowy temperaturę początkową zbrojenia ( $T_z$ =1103 K,  $T_o$ =993 K). Uzyskane wyniki i ich analiza:

- Po krótkim okresie wyrównywania temperatury, którego długość zależy od wielkości cząstki i różnicy temperatury cząstka działając jako cieplny opór, zmniejsza zróżnicowanie temperatur w przestrzeni między cząstką a otoczeniem. W przestrzeni od cząstki do izolowanej cieplnie ściany hamuje ona intensywność ruchu ciepła, powodując kumulację przed graniczną powierzchnią międzyfazową, co objawia się na wykresie jako lokalne ekstremum równoległe do osi czasu wzdłuż całego zakresu krzepnięcia.
- Wykresy pochodnej po czasie różnią się od wykresów obszaru pozbawionego cząstki, obecnością lokalnego zaburzenia w postaci lokalnego minimum, którego przyczyna jest taka sama jak w punkcie 1. Wielkość zaburzenia jest tym większa, im szybciej odprowadzane jest ciepło.
- Odpowiedź układu na zróżnicowanie temperatur początkowych widoczna jest jako minimum przy T<sub>z</sub>>T<sub>o</sub> oraz jako maksimum przy T<sub>z</sub><T<sub>o</sub> - rys. 5.4.9 (b, c). Odpowiednio też wartości pochodnych w obszarach początku krzepnięcia różnią się znakiem, co pokazują rys. d) i e).
- 4. Ekstremalne wartości pochodnych w obszarach z małymi cząstkami są ok. 4 razy większe w porównaniu do wartości pochodnych z obszarów z dużymi cząstkami.
- 5. Wykres gradientu, podobnie jak pochodnej po czasie, posiada minimum równoległe do osi czasu, przechodzące przez cały zakres krzepnięcia. Minimalna wartość odpowiada cieplnemu centrum cząstki, którego położenie jest zmienne i w przybliżeniu pokrywa się z osią symetrii cieplnej i geometrycznej.
- 6. Skrajnie zróżnicowane wartości gradientów występują na początku procesu. Wielkość ekstremalnej wartości gradientu zależy od różnicy temperatur początkowych i jest do niej wprost proporcjonalna. Dla zadanych różnic temperatur komponentów (ΔT=100 lub =420 K) ekstremalne wartości są w takiej samej proporcji jak ¼.
- 7. W przypadku gdy T<sub>z</sub>>T<sub>o</sub>, zmienność gradientu wzdłuż kierunku oddawania ciepła cechuje się występowaniem lokalnego minimum po stronie ujemnych wartości w przestrzeni między otoczeniem a cząstką oraz występowaniem lokalnego maksimum z wartościami dodatnimi w przestrzeni między izolacją a cząstką. Dla początkowego warunku T<sub>z</sub><T<sub>o</sub> rozkład jest dokładnie odwrotny (rys. 5.4.9 f ÷ i).
- 8. Przebieg gradientu temperatury po minięciu efektów wyrównania temperatury aż do końca zakresu krzepnięcia nie zależy od temperatur początkowych.
- 9. Zróżnicowanie gradientów temperatury w zależności od temperatur początkowych, dotyczy wyłącznie temperatury i czasów poprzedzających proces krzepnięcia. Przebieg procesu krzepnięcia nie zależy od różnicy temperatur początkowych, pod warunkiem że proces wyrównywania temperatury zakończy się przed wejściem układu komponentów w zakres krzepnięcia rys. j) i k).
- 10. Pochodne temperatury po czasie i kierunku zależą wyłącznie od właściwości termofizycznych zbrojenia i proporcji udziału komponentów tylko wówczas, gdy wyrównanie temperatury komponentów nastąpi przed wejściem w zakres krzepnięcia

każdego elementu objętości mikroobszaru kompozytowego, obejmującego pojedynczą cząstkę z przynależną jej objętością osnowy, wynikającą z założonego udziału zbrojenia w kompozycie.

11. Zmienność gradientu temperatury oraz pochodnej temperatury po czasie bezpośrednio przed krzepnięciem zależy od temperatur początkowych tym silniej, im większy jest udział zbrojenia w osnowie i łącznie z właściwościami termofizycznymi może wpływać na strukturę.

Obserwowane, skokowe zmiany temperatury i pochodnych wynikają ze specyfiki algorytmu programu symulacyjnego. Wymóg ciągłości symulowanego obszaru wymusza ciągłość zmian temperatury. Stąd im bardziej wzrasta stopień dyspersji obszaru, tym bardziej model matematyczny zbliża się do modelu definicyjnego - fizycznego, gdzie pochodne są granicą, przy podziale dążącym do wymiaru zerowego zmiennej. Zbliżenie do definicji może być lepsze lub gorsze i nigdy nie sięgnie ideału. Niemniej, im bliżej powierzchni granicznej komponentów, tym zróżnicowanie temperatury w osnowie jest większe, a różnice temperatury między komponentami są mniejsze. Dobrze przewodząca osnowa, wobec źle przewodzącego zbrojenia, spełnia funkcję nadążną. Osnowa jest elementem spełniającym w głównej mierze funkcję wyrównywania temperatury. Im więcej zbrojenia i im mniejsza pojemność cieplna osnowy w stosunku do zbrojenia, tym mniejsza jest wyrównująca rola osnowy.









87



- Rys. 5.4.9. Rozkłady a) temperatury, b) i d) pochodnej po czasie oraz f) gradientu temperatury w funkcji czasu krzepnięcia wzdłuż kierunku oddawania ciepła dla układu komponentów, w którym cząstka zbrojąca posiada wyższą temperaturę początkową niż osnowa T<sub>o</sub>=993 K, T<sub>z</sub>=1093 K. Dla porównania na rys. c), e) i g) podano odpowiedniki wykresów układu o odwrotnym zróżnicowaniu temperatur początkowych. Rys. d), e), h) i i) dotyczą początku zakresu krzepnięcia
- Fig. 5.4.9. Distribution of temperature a), its derivative after time b), d) and thermal gradient f) in function of solidification time along the heat flow direction and for system where particle temperature is higher than the matrix temperature T<sub>o</sub>=993 K, T<sub>z</sub>=1093 K. For comparison in fig. c), e) and g) show system with inversed temperature of components. Fig. d), e), h) and i) consider start of solidification range

### Układ kompozytowy. Wyrównana temperatura początkowa komponentów

#### Analiza uzyskanych wyników

Wykres na rysunku 5.4.10. T=f(t,l) pokazuje charakterystyczną zmienność temperatury:

- cząstka zachowuje się jak opór cieplny, spowalniając ruch ciepła i stanowiąc jednocześnie magazyn ciepła, co objawia się widocznym maksimum temperatury występującym równolegle do osi czasu, w całym zakresie krzepnięcia;
- hamujące działanie najsilniej jest widoczne w początkowym czasie krystalizacji, kiedy przystanek temperatury jest tym większy, im bliżej izolowanej powierzchni - początku układu współrzędnych;
- niewielkie opóźnienie w oddawaniu ciepła z cząstki w stosunku do osnowy ma także związek z hamującym działaniem cząstki, wynikającym z różnicy w przewodności cieplnej;
- następuje zachodzenie na siebie dwóch zjawisk, a mianowicie:
  - swobodnego niehamowanego oddawania ciepła do otoczenia przez osnowę znajdującą się za cząstką, co zobrazowane jest na wykresie odcinkiem od punktu 13 do 20 na osi kierunku oraz
- zwolnionego oddawania ciepła cząstki i osnowy, znajdującej się przed barierowym oporem cieplnym - z odcinka od 0 do 13 punktu na osi kierunku.
- skutkiem obu zjawisk jest wystąpienie lokalnego minimum temperatury, a następnie lokalnego maksimum. Amplitudy ekstremów rosną z oddalaniem się od cząstki;
- można wyznaczyć osobliwe obszary przestrzeni osnowy, w których temperatura w funkcji czasu maleje, a następnie rośnie;
- w przestrzeni przed cząstką, gdzie ruch ciepła jest wolniejszy, nie obserwuje się podobnego efektu, niemniej widoczny jest wzrost szybkości ruchu ciepła wraz ze zbliżaniem się do powierzchni oddawania ciepła, co objawia się skróceniem zakresu czasu między temperaturą likwidus a solidus. Na skutek odmiennej od osnowy

pojemności i przewodności cieplnej, ciepło zmagazynowane w cząstce jest oddawane w niższej temperaturze, tj. ok. 883 K. Ponadto widoczny jest przystanek temperatury, którego wielkość zmienia się w czasie i w przestrzeni.



Rys. 5.4.10. Rozkład temperatury wyznaczony na kierunku oddawania ciepła w funkcji czasu w zakresie krzepnięcia. Oś kierunku tworzy 20 punktów wyznaczania temperatury. T=f(t, 1), [°C]=f([s], [nr punktu pomiarowego])

Fig. 5.4.10. Temperature distribution evaluated on heat flow direction in function of time - in solidification range. Axis crates 20 points for temperature measurement. T=f(t, 1), [°C]=f([s], [measuring point number])

Na rysunkach 5.4.11÷5.4.13 pokazano przebieg zmienności pochodnych temperatury po czasje i kierunku w analizowanym obszarze.

Przed cząstką na powierzchni derywacyjnej widać charakterystyczne minimum związane z wydzielaniem ciepła krystalizacji, którego wartość maksymalna wzrasta wraz z upływem czasu i jest tym większa, im dalej od hamującego wpływu oporu i pojemności cieplnej cząstki. Podobnie jak w poprzednio rozważanych przypadkach, wpływ cząstki można określić jako tłumienie zjawisk ruchu ciepła, co szczególnie dobrze widoczne jest w przestrzeni za cząstką, poczynając od punktu 13 do 20, ale także w tym obszarze widoczne są szybsze fluktuacje pochodnej po czasie w okolicach początku krystalizacji. Przejawia się to także krótszym czasem zmian za cząstką - po stronie powierzchni oddawania ciepła, tzn. brak jest ostrego piku związanego z końcem wydzielania ciepła krystalizacji. W odróżnieniu od poprzedniego związku, gradient temperatury wykazuje znacznie większe zróżnicowanie, zmieniając swoje wartości w okolicy powierzchni cząstki, ale także zmieniając znak. Zmienność ta dotyczy zarówno przestrzeni, jak i czasu. Jest to radykalna, jakościowa odmienność transportu ciepła w otoczeniu cząstki zbrojącej, w porównaniu do obszaru pozbawionego cząstek, czyli czystego metalu lub stopu. Na kolejnych rysunkach 5.4.13 i 5.4.14 porównano przebiegi zmienności pochodnych na kierunku oddawania ciepła w sasiedztwie cząstki - przed cząstką i za nią.



Rys. 5.4.11. Rozkłady pochodnych temperatur, a) - po czasie dT/dt=f(t,1) K/s, b) - po kierunku oddawania dT/dt=f(t,1) K/cm Fig. 5.4.11. Temperature dorivetine listi

Fig. 5.4.11. Temperature derivatives distribution, a) - after time dT/dt=f(t,l) K/s, b) - after heat flow direction dT/dl=f(t,l) K/cm



Rys. 5.4.12. Rozkłady pochodnej temperatury po czasie w funkcji odcinków osi cieplnej a) przed cząstką, b) za cząstką - postępując w kierunku powierzchni granicznej odbierającej ciepło (fragmenty wykresu z rys. 5.4.12 b)

Fig. 5.4.12 Temperature derivative after time in function of heat axis sections a) ahead of the particle, b) behind the particle - in heat uptake surface direction (section of diagrams 5.4.12 b).



- postępując w kierunku powierzchni granicznej odbierającej ciepło (fragmenty wykresu z rys.
   12 b)
- Fig. 5.4.13. Temperature derivative after heat flow direction distribution a) ahead of the particle, b) behind the particle in heat uptake surface direction (section of diagram 12 b)

Modelowy układ kompozytowy odpowiadający małej i dużej cząstce stanowi 1 lub 4% zbrojenia w osnowie. Taki udział zapewnia istotną zmianę właściwości trybologicznych. Na szczególną uwagę zasługują przebiegi zmienności pochodnych w początkowym zakresie krzepnięcia. Te zakresy odpowiadają za morfologię strukturalną osnowy kompozytu. Pochodna temperatury po czasie niewiele zmienia się wzdłuż kierunku ruchu ciepła. Znacznie większą zmienność gradientu zarejestrowano przed cząstką, gdzie obserwuje się oscylacyjną zmienność gradientu, który przyjmuje wartości dodatnie i ujemne. Przy czym w bilansie, w sposób naturalny, przeważa gradient ujemny. Za cząstką zmienność gradientu jest znaczna tylko dla początkowego czasu krzepnięcia, a następnie stabilizuje się.

#### Podsumowanie

Jako wynik przeprowadzonych analiz zaprezentowano iloczyn i iloraz pochodnych temperatury po czasie i kierunku. Przeliczeń dokonano dla symulowanego stanu, w którym przyjęta temperatura zbrojenia była wyższa niż osnowy. Przeanalizowano obszar zawierający mniejszą z rozpatrywanych, kwadratowych cząstek zbrojących (rys. 5.4.3 a). Przedstawiono złożenie dobrze przewodzącej osnowy aluminiowej ze źle przewodzącą ceramiką korundową. Na rysunku 5.4.14 przedstawiono wykresy obu związków w funkcji czasu i kierunku ruchu ciepła. Wykresy, na podstawie których wyznaczono związki, zamieszczono na rys. 5.4.9 (b, c). Iloczyn i iloraz pochodnych jest ujemny tylko w tych obszarach, w których gradient temperatury jest dodatni, czyli zachowuje się osobliwie. Z wykresów wynika, że przed osiągnięciem temperatury likwidus kierunek ruchu ciepła w funkcji czasu i przestrzeni w cząstce jest ujemny, a następnie dodatni, co jest związane z akumulacją w cząstce ciepła krystalizacji, i przebiega w funkcji czasu intensywniej po stronie cząstki bliższej wnętrza odlewu. W części przestrzeni bliższej otoczeniu analizowanego obszaru maksymalne lokalne wartości funkcji występują przy współrzędnych czasu temperatury likwidus oraz w przestrzeni, za i przed cząstką.



- Rys. 5.4.14. Zestawienie zależności wiążących pochodne temperatury w obszarze zawierającym cząstkę z rys. 5.4.3 a) w przedziale temperatury i czasu krzepnięcia, dla stanu, w którym cząstka zbrojąca posiada temperaturę początkową wyższą niż osnowa (T<sub>z</sub>=1093 K, T<sub>o</sub>=993 K). Wykresy przedstawiają zmiany w cząstce zbrojącej i jej otoczeniu w funkcji czasu i w funkcji odległości od powierzchni wnęki formy odbierającej ciepło. a) iloraz pochodnych temperatury: po czasie i kierunkowej dT/dt:dT/dt=f(t,1), cm/s, b) iloczyn pochodnych temperatury: po kierunku i po czasie dT/dt/dt=f(t,1), K<sup>2</sup>/(cm s)
- Fig. 5.4.14. Collection of relations bonding temperature derivatives in region containing reinforcing particle (fig. 5.4.3 a) in range of solidification, for state in which the particle has greater temperature than the matrix ( $T_z$ =1093 K,  $T_o$ =993 K). Diagrams show changes in reinforcement particle and its neighborhood in function of time and distance from heat uptake surface. a) Derivatives after time and direction quotient dT/dt:dT/dl=f(t,l), cm/s, b) derivatives after time and direction product dT/dt=f(t,l), K<sup>2</sup>/(cm s)

Zależności pokazane na rys. 5.4.14, wskazując na znaczne zróżnicowanie, zarówno w funkcji czasu, jak i przestrzeni, wymagają precyzyjnego powiązania z mikrostrukturą osnowy kompozytu. Zakładając podobieństwo zjawisk cieplnych, zachodzących tak w skali mikro, jak i makro, można przedstawić następujące wnioski:

- zmienność pochodnych temperatury w przedziale krzepnięcia osnowy może być przyczyną charakterystycznej zmienności morfologicznej struktury osnowy w kompozytach;
- zarejestrowany zmienny przebieg gradientu temperatury, a przede wszystkim zmienność jego znaku w funkcji czasu i położenia analizowanego obszaru względem cząstki, jest spowodowany w pierwszym rzędzie różnicami we właściwościach cieplnych komponentów. Istnieje możliwość wpływania na kinetykę krzepnięcia temperaturą początkową komponentów przy precyzyjnym określeniu stanu układu w zakresie krzepnięcia;
- zależnie od zastosowanej formuły do prognozowania struktury w otoczeniu cząstek zbrojących, celowa jest analiza iloczynu bądź ilorazu pochodnych z temperatury po czasie lub przestrzeni;
- zmieniając warunki cieplne układu kompozytowego przed procesem krystalizacji ulegają także zmianie warunki zarodkowania, których wpływ na krystalizację należy przeanalizować oddzielnie.

# 5.5. Symulacje krzepnięcia płaskich obszarów zawierających cząstki o kształtach regularnych i rzeczywistych

Celem badań było określenie związku morfologii zbrojenia z przebiegiem krzepnięcia kompozytu. Analizę oparto na porównaniu kinetyki krzepnięcia mikroobszaru, zawierającego cząstki rzeczywiste z kinetyką krzepnięcia mikroobszarów, zawierających cząstki regularne. Analizie poddano typowe, termofizyczne skojarzenia materiałowe: okołoeutektyczną osnowę Al-Si oraz zbrojenie korundowe i karborundowe.

Prezentowana cześć wyników badań miała także na celu porównanie charakteru zmienności gradientu temperatury w bezpośrednim otoczeniu cząstek o kształcie figur regularnych: trójkąta, kwadratu, sześciokąta, koła oraz o kształcie cząstek rzeczywistych. Wykorzystano profesjonalny, komercyjny program oparty na metodzie elementów skończonych Simtec RWP [217]. Specyfiką podobnych programów jest zmienny stopień geometrycznego podziału i digitalizacji badanej przestrzeni. Pociąga to za sobą zróżnicowaną dokładność wyznaczania wszystkich wielkości, będących przedmiotem symulacji. Zastosowany program posiada własne rozbudowane procedury postprocessingowe, wyznaczające wielkości opisujące kinetykę ruchu ciepła. Podobnie jak w innych programach dokładność wyznaczania temperatury kształtuje wielkość błędu parametru obliczonego na jej podstawie. W ślad za tym wielkość błędu zależy także od stopnia równania obliczanej wielkości oraz od liczebności podziału przedziału czasu i przestrzeni, przy wyznaczaniu pochodnych. Definicyjna dokładność podziału w przypadku pochodnych temperatury jest nie do osiągnięcia. Przybliżenie z założonym błędem jest koniecznym kompromisem. We wszystkich symulacjach zachowano zbliżony podział powierzchni i zbliżoną liczbę elementów siatki. W przeprowadzanych symulacjach badano kinetykę ruchu ciepła, traktując dalszoplanowo ilościową ocenę badanych zjawisk. (Wybrane fragmenty badań przedstawiono w pracach [218, 219].)

Przyjęto kwadratowy obszar okołoeutektycznej aluminiowo-krzemowej osnowy. W centrum osnowy zostały kolejno wrysowane cząstki idealne oraz rzeczywiste Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (z tablicy 5.1.1) o numerze 22 oraz SiC (z tablicy 5.1.2 o numerze 7; rozdział 5.1 Morfologia zbrojenia). Obszar otoczono z trzech stron cieplną izolacją. Czwarty bok, odbierający ciepło, stanowił powietrze o temperaturze początkowej 293 K. Przyjęty układ daje minimalną kinetykę ruchu ciepła. Obszary zostały automatycznie podzielony na trójkąty siatki. Zamodelowano udział powierzchniowy równy 11,3 % dla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 11,8 % dla SiC. Cząstki regularne zapisano przy zachowaniu udziału powierzchniowego równego 7,6 %. Różnice w udziale wynikają z dążności do zachowania poprawności stopnia rozwinięcia cząstek rzeczywistych - głównie korundowej, przy zachowaniu możliwie niezmienionej siatki podziału.

W analizie przyjęto temperaturę zbrojenia równą 573 K, niższą od temperatury osnowy i izolacji boków analizowanego obszaru - 993 K. Właściwości termofizyczne przyjęto bezpośrednio z bazy danych programu i zamieszczono w tablicy 5.5.1. Tablica 5.5.1

Właściwości termofizyczne przejęte w oblic	czeniach s	ymulacyjny	ch
Materiał		wartość	jednostka
ciepło właściwe osnowy	Cpo	2,633.106	J/(m <sup>3</sup> ·K)
współczynnik przewodzenia ciepła osnowy	20	112	$W/(m \cdot K)$
ciepło krystalizacji osnowy	L	$1,080\cdot10^9$	J/m <sup>3</sup>
ciepło właściwe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C A12Q3	$4,983 \cdot 10^{6}$	$J/(m^3 \cdot K)$
ciepło właściwe SiC	CSiC	$3,022 \cdot 10^{6}$	$J/(m^3 \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła zbrojenia Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\lambda_{A12O3}$	8,72	$W/(m \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła zbrojenia SiC	$\lambda_{SiC}$	16,50	$W/(m \cdot K)$

93

#### Wyniki badań i ich analiza

W wyniku przeprowadzonej symulacji uzyskano pola temperatury nałożone na badany mikroobszar w funkcji czasu. Wśród wielorakich możliwości, jakie dają procedury postprocesingowe programu, wybrano tylko te, których interpretacja jest jednoznaczna. Na rysunku 5.5.1 (b÷e) pokazano wyniki symulacji oraz na rys. a) sposób siatkowania powierzchni symulowanych obszarów. Wyniki obliczeń podawane są w sposób analogowy, ułatwiając intuicyjną, ale także i merytoryczną ocene badanych zjawisk.





e)

Rys. 5.5.1. Przykładowe obrazy ekranów programu symulacyjnego z krzepnięcia elementarnego obszaru kompozytowego zawierającego cząstkę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kształcie koła: a) sposób digitalizacji przestrzeni badanego obszaru, b)÷e) z wynikami obliczeń symulacyjnych: pole temperatury, prędkość przyrastania warstwy zakrzepłej (szybkość krystalizacji), czas krzepnięcia, gradient temperatury w zakresie krzepnięcia

Fig. 5.5.1. Screen examples for simulation analysis of singular composite micro - region containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle with circular shape: a) digitalization of investigated region, b)+e) simulation results: temperature field, crystallization rate, solidification time, thermal gradient in range of solidification

Obrazy (b÷e) po prawej stronie posiadają barwną skalę wartości prezentowanej wielkości. Pokazano przykładowe rozkłady dotyczące symulacji krzepnięcia obszaru

zawierającego cząstkę kołową. W analogiczny sposób postępowano w pozostałych przypadkach, wykonując razem 11 symulacji, łącznie z porównawczą oceną kinetyki krzepnięcia w obszarze samej osnowy stopowej, pozbawionej cząstki zbrojącej. Na rys. (b÷e) pokazano kolejno rozkłady:

b) temperatury dla ustalonej chwili krzepnięcia badanego obszaru, °C,

- c) szybkości przyrastania warstwy zakrzepłej, mm/min,
- d) czasu krzepnięcia osnowy, s,
- e) gradientu temperatury wyznaczonego w przedziale krzepnięcia, K/cm

(jednostki wyznaczanych wielkości są przypisane programowo do wyników).

Na rysunku 5.5.2 przedstawiono zapis geometrii rzeczywistych cząstek a) korundu i b) karborundu, którym w symulacji przypisano odpowiednie właściwości termofizyczne. Natomiast cząstkom o kształcie regularnym przypisano dwa razy odmienne właściwości cieplne, tj.: korundu i karborundu. Szczególnym i charakterystycznym przykładem rozkładu temperatury jest stan występujący bezpośrednio po względnym wyrównaniu temperatury komponentów, a pokazany na rys. 5.5.1 (b). Po nagrzaniu się cząstki do wspólnej temperatury lepiej przewodząca osnowa szybciej oddaje ciepło do otoczenia. Bezwładność cieplna cząstki jest wieksza niż osnowy.



Rys. 5.5.2. Przykłady geometrii mikroobszarów zawierających pojedynczą cząstkę - utworzone dla potrzeb badań symulacyjnych. Pokazano obrazy ekranu z geometrią badanych rzeczywistych cząstek: a) SiC i b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 5.5.2. Examples of micro - regions geometry containing single partilee - created for simulation reasons. In figures geometry for real particles is shown: a) SiC, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Można znaleźć fragmenty w przestrzeni i przedziały czasu, w których chwilowy ruch ciepła jest skierowany odwrotnie do ogólnego, wypadkowego strumienia cieplnego. Przykładem jest fragment zakresu temperatury (577÷600 °C) z wykresu na rysunku 5.5.3 c), w rozpatrywanym fragmencie wykresu. Podobne stany można zaobserwować we wszystkich analizowanych obszarach - niezależnie od kształtu cząstek i ich rodzaju, tj. w przyjętym zakresie przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego. Przykład zachowania pokazano na rysunku 5.5.3 i dotyczy on sześciokątnej cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rys. a) obrazuje stan nagrzewania cząstki, rys. b) pokazuje względne wyrównanie temperatury, rys. (c) stan chwilowego, odwrotnego ruchu ciepła do cząstki w przestrzeni między otoczeniem a cząstką. Podobnie jak na rys. 5.5.3. (b, d), lecz w mniejszym zakresie. Następnie układ powraca do ogólnego kierunku ruchu ciepła ze zwrotem w stronę otoczenia. Rys. 5.5.3 e) i f) obrazują stan, w którym cząstka stanowi lokalny magazyn ciepła.



- Rys. 5.5.3. Wybrane rozkłady temperatury w obszarze kompozytowym z hipotetyczną cząstką Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kształcie sześcianu: a), b) stan wyrównywania temperatury; c), d) przykładowe rozkłady temperatury w zakresie temperatury i czasu krzepnięcia; e) i f) przykłady przesuniętego w czasie w stosunku do osnowy stygnięcia cząstek; c) i f) widoczne fragmenty obszaru o odwrotnym od ogólnego zwrocie w kierunku ruchu ciepła
- Fig. 5.5.3. Selected temperature distributions in composite region with hypothetical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle with cube geometry: a), b) equal temperature state; c), d) examples of temperature distribution in solidification range; e), f) examples of shifted cooling of particle in relation to the matrix; c) and f) fragments of regions with reversed heat flow direction

Stwierdzono chwilową zmienność zwrotu w strumieniu ciepła, a zatem zmienność znaku gradientu temperatury w stanie ciekłym tuż przed przejściem w stan stały. Biorąc za podstawę oceny rysunki 5.5.1 b) oraz 5.5.3 c) można wyznaczyć na osi cieplnej punkt graniczny, od którego równocześnie następuje ruch ciepła do otoczenia i do cząstki. Ten punkt może posiadać zmienne w funkcji czasu położenie. Cechą tego punktu, wynikającą z ciągłości temperatury w przestrzeni, jest jednakowa wartość bezwzględna gradientu, pomimo różnych jego znaków po obu stronach punktu. Rozkład gradientu temperatury, wyznaczony na podstawie procedur postprocessingowych programu - rys. 5.5.1 e), nie ujawnia przedstawionego schematu, co jest spowodowane sposobem jego obliczania. Wartości podane na wykresie są wyznaczone w zakresie temperatur likwidus - solidus bez uwzględnienia znaku (informacja twórców programu).



Rys. 5.5.4. Uśredniony gradient temperatury w zakresie temperatury krzepnięcia: a) osnowy bez cząstek zbrojących, kompozytu w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła dla cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kształcie: b) trójkąta, c) kwadratu, d)sześciokąta, e) koła, oraz f) cząstki rzeczywistej
Fig. 5.5.4. Average thermal gradient in solidification range: a) for matrix without reinforcing particle, composite in function of distance to the heat uptake surface for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with geometry of: b) triangle, c) square, d) hexagon, c) circle, f) real particle

Sporządzono płaskie wykresy gradientu temperatury, szybkości krzepnięcia (przyrastania warstwy zakrzepłej) oraz czasu krzepnięcia badanych obszarów kompozytowych.

Na rysunkach 5.5.4÷5.5.9 pokazano badane wielkości w funkcji odległości do powierzchni oddawania ciepła do otoczenia. Wykresy utworzono, wyznaczając odpowiednie wartości na osi cieplnej podzielonej na 18 części. Dla porównania wyników symulacji, wartości zakresów czasu i odległości sprowadzono do wartości względnych, przyjmując za 1 (100%) całkowity czas i odległość w analizowanym zakresie zmian.

0,8

0,8



- Rys. 5.5.5. Uśredniony gradient temperatury w zakresie temperatur krzepnięcia kompozytu w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła dla cząstek SiC: a) w kształcie trójkąta, b) kwadratu, c)sześciokąta, d) koła, oraz c) cząstki rzeczywistej
- Fig. 5.5.5. Average thermal gradient in solidification range: a) for matrix without reinforcing particle, composite in function of distance to the heat uptake surface for SiC particles with geometry of: b) triangle, c) square, d) hexagon, e) circle, f) real particle



- Rys. 5.5.6. Średnia szybkość przyrastania warstwy zakrzepłej w zakresie temperatur krzepnięcia, w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła: a) osnowy bez cząstek zbrojących, kompozytu z cząstkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o kształcie: b) trójkąta, c) kwadratu, d)sześciokąta, c) koła oraz f) cząstki rzeczywistej.
- Fig. 5.5.6. Average crystallization rate in solidification range, in function of distance to the heat uptake surface: a) for matrix without reinforcing particle, composite with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with geometry of: b) triangle, c) square, d) hexagon, e) circle, f) real particle



0,8

Rys. 5.5.7. Średnia szybkość przyrastania warstwy zakrzepłej w zakresie temperatur krzepnięcia, w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła kompozytu z cząstkami SiC o kształcie: a) trójkata, b) kwadratu, c)szcściokąta, d) koła, oraz c) cząstki rzeczywistej

Fig. 5.5.7. Average crystallization rate in solidification range, in function of distance to the heat uptake surface: a) for matrix without reinforcing particle, composite with SiC particles with geometry of: b) triangle, c) square, d) hexagon, e) circle, f) real particle



Rys. 5.5.8. Iloraz czasu krzepnięcia obszaru kompozytu ze zbrojeniem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i czasu krzepnięcia osnowy w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła w obszarze z cząstką o kształcie: a) trójkątnym, b) kwadratowym, c) szcściokątnym, d) kołowym oraz e) cząstki rzeczywistej Fig. 5.5.8. Quotient of solidification time for composite region with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement and solidification time of matrix in function of distance to the heat uptake surface with particle geometry of: a) triangle, b) square, c) hexagon, d) circle, c) real particle



Rys. 5.5.9. Iloraz czasu krzepnięcia obszaru kompozytu ze zbrojeniem SiC i czasu krzepnięcia osnowy w funkcji odległości od powierzchni oddawania ciepła w obszarze z cząstką o kształcie: a) trójkątnym, b) kwadratowym, c) sześciokątnym, d) kołowym oraz e) cząstki rzeczywistej
Fig. 5.5.9. Quotient of solidification time for composite region with SiC reinforcement and solidification time of matrix in function of distance to the heat uptake surface with particle geometry of: a) triangle, b) square, c) hexagon, d) circle, e) real particle

#### Analiza liniowych wykresów gradientu temperatury, prędkości i czasu krzepnięcia

W przedstawionych wykresach badanych zależności występują analogie. Na wykresach gradientu widoczne są dwa maksima, przy wspólnym trendzie wzrastania wartości funkcji w pobliżu granicy oddawania ciepła. W obszarze bez cząstki zbrojącej krzywa jest rosnąca bez charakterystycznych maksimów. W zależności od kształtu cząstki pierwsze lub drugie maksimum posiada wartość większą. W przypadku cząstek kwadratowych, sześciokątnych i rzeczywistych maksimum znajdujące się bliżej granicy oddawania ciepła posiada wartości większe niż znajdujące się po stronie wnętrza obszaru. W przypadku koła ocena jest

niejednoznaczna i wymaga dokładniejszego zbadania, natomiast w przypadku cząstki trójkątnej kolejność jest odwrotna, co jest prawdopodobnie spowodowane szczególnym ułożeniem trójkąta względem kierunku ruchu ciepła. Każde inne ułożenie cząstki trójkątnej powoduje zwiększenie oporu w ruchu ciepła. Także ułożenie pozostałych cząstek jest szczególne w stosunku do kierunku ruchu ciepła, jednak w pozostałych przypadkach wpływ położenia nie jest istotny. Maksymalne wielkości gradientu temperatury w obszarach zawierających cząstki regularne korundowe są większe niż odpowiedniki w obszarach z regularnymi cząstkami karborundowymi. Maksymalne wartości gradientu w obszarach z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są większe niż uśrednione maksymalne wartości gradientu w obszarach z SiC. Zestawienie uzyskanych wartości przedstawiono w tablicy 5.5.2.

W przypadku kiedy sposób dyskretyzacji obszaru może wpływać na wartości lokalne i/lub chwilowe, jedynym sposobem ich porównywania są metodyki wykorzystujące uśrednione wartości w czasie i przestrzeni. Należy wyraźnie podkreślić: tylko postprocesingowe obliczenia gradientu wykazują wyraźny wpływ sposobu podziału analizowanej przestrzeni na chwilowe i lokalne wartości gradientu. Dla ilustracji na rys. 5.5.10 pokazano rozkład gradientu temperatury w stopie osnowy kompozytu, nie zawierającym cząstek zbrojących oraz dla porównania rozkład czasu krzepnięcia.

W tablicy 5.5.2, w 6 wierszu zamieszczono iloraz współczynników przewodnictwa cieplnego karborundu i korundu. Zgodnie z prawem Fouriera, wartość gradientu temperatury jest odwrotnie proporcjonalna do przewodności cieplnej, co pomimo niedoskonałości w podziale siatki i obliczeniach gradientu znalazło tutaj pełne potwierdzenie, walidując uzyskane wyniki.

			Tablica 5.5.2
estawienie maksym	alnego gradientu temper	ratury w badanych obszarad	ch z różnymi cząstkam
zhro	jacumi z proporcia w pr	zewodnictwie cienlnym zh	roienia

Wielkość	Kształt cząstki zbrojącej							
badana	trójkąt	kwadrat	sześciokąt	koło	cząstka rzeczywista	średnia		
Maks. G Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [K/cm]	58	50	31	38	29	41,2		
Maks. G SiC [K/cm]	17	33	18	31	18	23,4		
Maks. G Osnowa [K/cm]	A.	17						
$\frac{G_{Al2O3}}{G_{SIC}} [1/1]$	3,4	1,5	1,7	1,2	1,6	1,88 (1,76)*		
$\frac{\lambda_{SC}}{\lambda_{H2O3}}$ [1/1]			-			1,89		

W komórce z (\*) podano najpierw *wartość średnią ilorazu* gradientu temperatury w otoczeniu cząstek Ał<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiC. Druga wartość z (\*) dotyczy *ilorazu średnich wartości* gradientu temperatury w analogicznym układzie.

W celu uzupełniania uzyskanych informacji przeanalizowano w dalszej kolejności szybkość przyrastania warstwy zakrzepłej oraz czas krzepnięcia. W przypadku zbrojenia korundowego regułą jest brak punktów ekstremalnych. Podczas gdy w przypadkach ze zbrojeniem karborundowym między cząstką a umownym otoczeniem odlewu występuje przy granicy lokalne maksimum prędkości krystalizacji. Oba stany są spowodowane prawdopodobnie proporcjami:

• udziału komponentów,

Ζ

- współczynnika przewodnictwa cieplnego komponentów,
- temperatur początkowych.

Brak jest jednoznacznych podstaw do dokładniejszego ustalenia przyczyn zaistniałych różnic.



Rys. 5.5.10. Porównanie wpływu równomierności podziału siatki na wyniki obliczeń postprocessingowych obszaru bez cząstki zbrojącej: a) gradient temperatury, b) czas krzepnięcia

Fig. 5.5.10. Comparison of mesh distribution influence on post processing calculation results for region without the particle: a) thermal gradient, b) solidification time

W przypadku cząstek karborundowych (SiC) czas krzepnięcia osnowy w sąsiedztwie cząstki, w pobliżu granicy z otoczeniem jest o ok. 30% krótszy niż w przypadku osnowy bez zbrojenia. Jest on porównywalny w przestrzeni między cząstką a resztą odlewu. Przy samej granicy kompozyt krzepnie w krótszym czasie niż metal bez zbrojenia. Różnice sięgają 10 %. Kształt cząstki nie wpływa na czas krzepnięcia poszczególnych fragmentów analizowanego obszaru wzdłuż kierunku ruchu ciepła. Czas krzepnięcia wszystkich obszarów kompozytowych jest nieznacznie krótszy niż metalu bez cząstek. Różnice wynikają z ilości krzepnącej osnowy zmniejszonej o wartość udziału zbrojenia. Nieco odmiennie wyglądają wyniki dotyczące czasu krzepnięcia osnowy kompozytu przy korundowych cząstkach zbrojących. Wykresy wskazują na istnienie, między cząstką a powierzchnią oddawania ciepła, fragmentów obszaru, gdzie czas krzepnięcia jest o ok. 40-60 % dłuższy niż osnowy pozbawionej zbrojenia. Jest to zapewne spowodowane kumulacyjnym działaniem czastek. które zwalniają ruch ciepła, podtrzymując ciepło w zakresie temperatur przejścia w stan stały. Praktycznie, niezależnie od kształtu, czas krzepniecia w pozostałych fragmentach jest krótszy niż osnowy bez zbrojenia.

Pewne elementy, związane z procesem krzepnięcia kompozytów, mają w sensie ilościowym znaczenie drugorzędne. Do takich elementów należy zaliczyć cieplne oddziaływania:

- cząstek wzajemnie na siebie oraz
- faz strefy przejścia oraz niepełnego zwilżenia na kinetykę ruchu ciepła.

Drugorzędność wynika ze skali zjawiska. Można przyjąć, że obszary braku zwilżenia i faz strefy przejścia występują w ilościach o rząd mniejszych niż zbrojenia w osnowie. Podobnie jest w przypadku oddziaływań miedzy cząstkami zbrojącymi, które mogą być nieporównywalnie mniejsze od uprzednio badanych związków. Przeprowadzone płaskie symulacje obszarów z 8 cząstkami, nie dające jednoznacznych wyników, pominięto w analizie. Jednak dzięki nim opracowano metodykę postępowania w dalszych przestrzennych symulacjach.

#### Podsumowanie

- 1. Wokół cząstek zbrojących gradient temperatury przyjmuje wartości ekstremalne, w szczególności w czasie i temperaturach poprzedzających proces krzepnięcia.
- 2. Miejsce wystąpienia maksymalnych wartości gradientu zależy od kształtu cząstki i jej ułożenia względem kierunku ruchu ciepła.

- Granice komponentów, prostopadłe do kierunku ruchu ciepła, generują największe pole 3 powierzchni pod krzywymi gradientu temperatury.
- Największe amplitudy zmian powstają w miejscach o znacznie zróżnicowanym 4 współczynniku przewodnictwa cieplnego komponentów.
- Proporcje maksymalnych wartości generowanych gradientów są zbliżone i porównywalne 5 do odwróconej proporcji przewodnictwa cieplnego, co wskazuje na zgodność z prawem Fouriera.
- Wpływ kształtu cząstek zbrojących na czas krzepnięcia całego elementarnego obszaru jest 6 nieistotny, jednak występuje niewielkie skrócenie czasu krzepnięcia układu kompozytowego w stosunku do czasu krzepnięcia stopu osnowy. Cząstki Al2O3 źle przewodzące ciepło wydłużają lokalnie czas krzepniecia nawet do 60%.
- Wpływ kształtu cząstek zbrojących na szybkość przyrastania warstwy zakrzepłej jest 7 nieistotny. Różnice w przebiegu funkcji są pomijalne. Występują istotne różnice w przebiegu zmienności funkcji w zależności od rodzaju materiału zbrojenia. W obu grupach wykresów występują wykresy odmienne (po jednym) od reszty, co wskazuje na konieczność dalszych analiz.
- Przy wzrastającym przewodnictwie cieplnym zróżnicowanie maksymalnych prędkości 8 krzepniecia maleje, choć w przestrzeni wokół zbrojenia prędkość krzepnięcia wzrasta w porównaniu do zbrojenia słabiej przewodzącego ciepło. Układ o mniejszym zróżnicowaniu przewodnictwa cieplnego jest bardziej czuły i bardziej zróżnicowany. W tym przypadku także ujawnia się wpływ bezwładności cieplnej zbrojenia. Większa oporność cieplna wygładza chwilowe, lokalne szybkości przyrastania warstwy zakrzepłej.
- Intensywny ruch ciepła w bliskim otoczeniu cząstki sprzyja tworzeniu drobnoziarnistych struktur, zbliżonych do modyfikowanych.
- 10 Fizyczne oddziaływanie zbrojenia może intensyfikować procesy heterogenicznego zarodkowania osnowy kompozytu.

5.6. Przestrzenne symulacje krzepnięcia hipotetycznych skojarzeń kompozytowych. Wpływ niepełnego zwilżenia zbrojenia na kinetykę ruchu ciepła

Zbadanie prawidłowości rządzących ruchem ciepła w obszarze kompozytowym, poza przedstawionymi uproszczonymi stanami, wymaga oceny: synergii cząstek, niepełnego zwilżenia oraz faz strefy przejścia w kształtowaniu struktury. Stanem idealnym i pożądanym jest taki, w którym cząstki zbrojące posiadają zamierzone właściwości termofizyczne, chemiczne i morfologiczne oraz wymiary. Dążenie do ideału polega z jednej strony na dobrym rozpoznaniu właściwości komponentów, jak również dostępnych możliwości technologicznych, a z drugiej strony polega na ekonomicznej opłacalności projektowanych skojarzeń materiałowych. Realia technologii przemysłowych narzucają często, odmienne od laboratoryjnych, warunki tworzenia kompozytów. Relatywne odchylenie od ideału powstawania kompozytu powoduje, na ogół, jakościowe zmiany w technologii wytwarzania. Za najważniejsze odstępstwa od laboratoryjnych parametrów należy uznać:

- niepełne zwilżenie komponentów zbrojących metaliczną osnową,
- niedoskonałe proporcje stechiometryczne fazy zbrojącej,
- rozmytą statystycznie koherencję komponentów,
- lokalne i przypadkowe koncentrowanie produktów reakcji fizykochemicznych między reagującymi komponentami a aktywatorami zwilżania lub zarodkowania.

Trójwymiarowa analiza ruchu ciepła w stosunku do płaskich analiz stanowi konieczne uzupełnienie lub raczej niezbędne rozwinięcie przyjętej metodyki badań. W przypadku cząstek o rozwiniętej powierzchni analogia między płaskim a przestrzennym ujęciem nie sprawdza się. Podobnie w analizach steorologicznych - przyjmowany powierzchniowy udział, zrównany z udziałem objętościowym, ma matematyczny sens wyłacznie w ujęciu statystycznym. W badanych, elementarnych obszarach zawierających cząstki o różnym Mm, analogie między związkami geometrycznymi na płaszczyźnie i w przestrzeni są niewłaściwe. Stąd konieczność przestrzennej weryfikacji wyników uzyskanych z płaskich symulacji. Poza tym, przestrzenne symulacje stanowią próbę oceny stanu krzepniecia rzeczywistego, siluminowego kompozytu zbrojonego dyspersyjnymi cząstkami węglika krzemu, także z uwzględnieniem niepełnego zwilżenia. Powstałe w ten sposób na granicy strefy przejścia przestrzenie gazowe są ważne ze względu na ruch ciepła. W zestawieniu z pozostałymi materiałami strukturalne nieciągłości gazowe stanowią znaczny opór cieplny. Produkty reakcji między komponentami w strefie przejścia posiadają cieplne właściwości zbliżone jednocześnie i do osnowy - i do zbrojenia. Ich podobny wpływ i mała ilość w stosunku do prawdopodobnych wielkości nieciągłości gazowych, jako mało istotne, zostały pominięte w prezentowanych rozważaniach.

Symulacje krzepnięcia mikroobszarów kompozytowych wykonano również przy użyciu kodu symulacyjnego opartego na metodzie elementów skończonych Simtec RWP. Modelowy mikroobszar złożony jest z sześcianu stanowiącego osnowę okołoeutektycznego stopu Al-Si. W centrum obszaru umieszczano kolejno karborundowe cząstki o hipotetycznym kształcie brył foremnych: czworościanu, sześcianu i kuli. Objętość każdej z cząstek stanowiła 10% objętości osnowy. Przyjęto przestrzenny ruch ciepła. W ten sposób centralnie ulokowane cząstki stanowią założone, lokalne centra cieplne krzepnącego odlewu. Takie założenie odróżnia przedstawione poniżej symulacje od podstawowych przedstawionych uprzednio. Otoczenie badanego obszaru stanowił materiał o uśrednionych termofizycznych właściwościach osnowy i zbrojenia tworzącego układ elementarny (AlSi12+SiC<sub>p</sub>10). Podczas procedury modelowania geometrii posłużono się skalą podobieństwa  $k=10^3$  i przyjęto następujące proporcje wymiarów:

- długość krawędzi sześcianu osnowy:
- długość krawędzi czworościanu zbrojenia: 5,00,
- długość krawędzi sześcianu zbrojenia: -2,45,
- średnica kuli zbrojenia: 3,04, cm

Wyznaczono wartości modułu morfologicznego, który wynosił dla:

- czworościanu: M<sub>mcz</sub>=2,95,
- sześcianu: M<sub>msz</sub>=2,45,
- kuli:  $M_{mk}=1,97, 1/cm.$

Uśrednione właściwości termofizyczne przyjęte w symulacjach zamieszczono w tablicy 5.6.1.

- 5.28.

Tablica 5.6.1

Uśrednione właściwości materiałów uży	tych w	symulacjac	h
Materiał		wartość	jednostka
cienło właściwe osnowy	Cno	3,068.106	$J/(m^3 \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła osnowy	λο	167	W/(m·K)
ciepło krystalizacji osnowy	L	1,285.109	J/m <sup>3</sup>
ciepło właściwe SiC	CSiC	$3,22 \cdot 10^{6}$	$J/(m^3 \cdot K)$
współczynnik przewodzenia ciepła zbrojenia SiC	Asic	16,50	W/(m·K)

W centrum analizowanego obszaru umieszczono początek układu współrzędnych. Przyjęto następujące temperaturowe warunki początkowe - dla zbrojenia, osnowy, otoczenia kompozytowego, powietrza - odpowiednio: 300, 720, 720, 25 °C. Przyjmując dane termofizyczne bezpośrednio z bazy danych programu, przeprowadzono obliczenia, zakładając trójwymiarowy charakter transportu ciepła do otoczenia kompozytowego, stanowiącego część układu odlew - forma - otoczenie. W przedstawionych wynikach obliczeń wykorzystano, wyznaczone przez procedury preprocesingowe, pola temperatur. Pozostałe wielkości związane z kinetyką ruchu ciepła wyznaczono poza programem, podobnie jak w poprzednich analizach. Wybrane wyniki badań przedstawiono w pracach [220÷222].

Poszczególne mikroobszary podzielono przekrojami, co pokazano na rysunku 5.6.1, a następnie w każdym z przekrojów wyznaczono temperaturę w punktach znajdujących się na cieplnej osi przekroju. Sporządzono po trzy przekroje w każdym z analizowanych obszarów kompozytowych. Poniżej zamieszczono wyniki uzyskane dla reprezentatywnych, centralnych płaszczyzn przekrojów. Analizie poddano głównie gradient temperatury i szybkość zmian temperatury podczas krzepnięcia kompozytu. Na rys. 5.6.1 podano istotę wzajemnej przestrzennej orientacji komponentów w obszarach poddanych obliczeniom symulacyjnym. Jako oś ruchu ciepła przyjęto prostą prostopadłą do wysokości ostrosłupa (podstawowej bryły w przyjętej analizie), przyjmując jednocześnie jego szczególne położenie, w którym podstawa jest równoległa do ściany sześcianu osnowy. Na osi cieplnej umieszczono 30 punktów pomiaru temperatury, znajdujących się w węzłach siatki. Zróżnicowanie gęstości siatki, będące właściwością programu, pomimo prób eliminacji przy odwzorowaniu podobszarów, wprowadza istotne zmiany zagęszczenia, co jest widoczne najwyraźniej jako jej zagęszczenie w wierzchołku czworościanu. Przyjęto zatem jako priorytetowe zbliżone zagęszczenie siatki w osnowie badanych obszarów. Ponadto przyjęto, pomimo ewidentnej symetryczności obszarów, pełną analizę - po obu stronach osi, aby ocenić symetryczność uzyskanych wyników, weryfikując w ten sposób ich poprawność ze względu na dokładność podziału siatki.

Poszczególne cząstki w kształcie brył foremnych podzielono płaszczyznami przekrojów, które charakteryzują ruch ciepła w otoczeniu cząstek. Sposób położenia płaszczyzn, w których analizowano ruch ciepła, pokazano na rys. 5.6.1. Całkowity wymiar gabarytowy cząstek przyjęto jako "1". Odniesienie do wymiaru gabarytowego wynika z jednakowego udziału objętościowego rozpatrywanych cząstek. W analizach przyjęto, jako reprezentatywne,

przekroje pośrednie między maksymalnymi i minimalnymi powierzchniami przekrojów. Oznaczano czas i temperaturę osiągania temperatury likwidus oraz solidus przez poszczególne punkty rozpatrywanych przekrojów. Dokładnie w zakresie odpowiadającym przedziałowi krzepnięcia w poszczególnych bryłach wyznaczono gradient temperatury w osnowie. Badano jego zmienność w funkcji czasu krzepnięcia.





Fig. 5.6.1. Scheme of particle localization and geometry distinguishing conducted simulations of composite micro - regions

Wykresy sporządzono w funkcji odległości od powierzchni granicznej, odbierającej ciepło określonej bezwymiarowo jako [1/1] i czasu [1/1] - z zakresu krzepnięcia. Uzyskane w wyniku obliczeń tablice rozkładów temperatury w badanej przestrzeni, w zakresie czasów i temperatur krzepnięcia, opracowano matematycznie za pomocą programu Excel. Graficzne zależności utworzono w większości za pomocą programu Mathcad.

Systematyka przedstawienia wyników:

- obszar badanego przekroju pokazany za pomocą programu Simtec RWP,
- wykresy temperatury w otoczeniu przedziału krzepnięcia,
- wykresy uśrednionych gradientów temperatury w przedziale krzepnięcia badanego przekroju,
- wykresy uśrednionych pochodnych temperatury po czasie w przedziale krzepnięcia badanego przekroju.

Na rysunku 5.6.2 pokazano przykłady przekrojów, w których wyznaczano pola temperatur oraz pochodne temperatury po czasie i kierunku. Przekroje znajdują się w połowie wysokości badanego obszaru.



Rys. 5.6.2. Geometria przekrojów osiowych badanych mikroobszarów z cząstkami w kształcie: a) kuli na poziomie (0,25 D), b) czworościanu na poziomie (0,25 H), c) sześcianu na poziomie (0,25 a)
Fig. 5.6.2. Axial section of investigated micro - regions with particle geometry of: a) sphere on (0,25 D) level, b) tetrahedron on (0,25 H) level, c) cube on (0,25 a) level

#### Wyniki obliczeń symulacyjnych i ich analiza

Analizowany przypadek jest z punktu widzenia właściwości termofizycznych mało zróżnicowanym cieplnie skojarzeniem komponentów. Jako zbrojenie przyjęto w analizie weglik krzemu, czyli ceramike o bardzo wysokim przewodnictwie cieplnym. Na wykresach okazanych na rysunku 5.6.3 przedstawiono przykładowe, charakterystyczne wykresy zmian temperatury i jej pochodnych po czasie i kierunku, podczas krzepnięcia badanych mikroobszarów. Wskazane, wybrane wykresy sporządzono analogicznie do poprzednich, tj. w funkcji czasu krzepnięcia i kierunku oddawania ciepła. Oś cieplna odpowiadająca osi kierunku na wykresach zaczyna się na jednej krawędzi umownej osnowy i kończy się na drugim, przeciwległym jej brzegu dzielac obszar na 30 odcinków jednostkowych. Takie przyjęcie osi pozostaje w zgodzie z poprzednimi symulacjami, jednak jego konsekwencja jest osiowa, lustrzana symetria gradientu temperatury. W sensie matematycznym jest to prawidłowe, lecz w sensie fizycznym w połowie wykresu należy uwzględnić zmiane znaku zgodnie z zasadą zwrotu wektorów: znak gradientu odwrotny do znaku związanego ze zwrotem strumienia cieplnego. Zgodnie z przyjęciem cząstki w centrum obszaru, nagrzewaniu cząstki musi towarzyszyć znak dodatni, a jej stygnieciu - znak ujemny. Przyjęcie wartości bezwzględnej gradientu spowodowałoby zatarcie rzeczywistych zmian znaku funkcji.







- Rys. 5.6.3. Wybrane, przykładowe wykresy zmian temperatury i gradientu temperatury w funkcji bezwymiarowego czasu krzepnięcia i bezwymiarowej odległości na kierunku oddawania ciepła. Oś cieplna przechodzi przez środek obszaru zawierającego cząstkę: a)÷e) czworościenną regularną; f)÷i) sześcienną; oraz j)÷m) kulistą. Zależności temperatury: a), b) oraz f), j). Zależności gradientu temperatury: c), d), oraz g), h) i k). Zależności pochodnej temperatury po czasie: e), i), m)
- Fig. 5.6.3. Selected examples of temperature changes, its derivative and thermal gradient in function of dimensionless solidification time and dimensionless distance in heat flow direction. Heat axis goes through the center of micro region containing reinforcing particle with geometry of: a)÷e) tetrahedron; f)÷i) cube; j)÷l) sphere. Temperature relations: a), b) and f), j). Gradient relations: c), d) and g), h), k). Derivative after time relations: e), i), m)

Wyselekcjonowane zależności temperaturowe różnią się między sobą. Odpowiadające im zależności gradientowe są także znacznie zróżnicowane. W przypadku cząstek o zwartym kształcie - kuli i sześcianu gradienty temperatury w początkowym okresie, w warstwach przypowierzchniowych, są największe. Ich wysoka zmienność odnosi się (jak w poprzednich symulacjach) w głównej mierze do strefy granicznej. Najszybciej wyrównanie temperatury następuje w obszarze z cząstką czworościenną (rys. 5.6.3 (a, b). Jest to widoczne przed osiagnieciem temperatury likwidus oraz po wyjściu osnowy poza temperaturę solidus. Spadek temperatury zbrojenia, podczas krzepnięcia osnowy - szybszy niż w osnowie, jest spowodowany brakiem wydzielania ciepła krystalizacji. W przypadku obszaru z cząstką sześcienną efekt wyrównania temperatury następuje znacznie później (o 8÷12 % zakresu t<sub>L-S</sub>). Jako czas wyrównania temperatury komponentów przyjęto maksimum temperatury zbrojenia, które aczkolwiek nie daje prostoliniowości izotermy, jednak stanowi pewne przybliżenie równości temperatur. Ważna jest charakterystyczna oscylacja temperatury zbrojenia wokół chwilowej temperatury osnowy. Na rys. 5.6.3 a), b) zbrojenie przed osiągnięciem maksimum posiada temperaturę nieznacznie niższą niż osnowa. Wejście w temperature likwidus osnowy jest wcześniejsze o 2 % w stosunku do zbrojenia. W rozważanym przypadku izoterma likwidus w całym obszarze - osnowy i zbrojenia - jest linią prostą opóźnioną co najmniej o wskazane 2 %. W dalszej kolejności osnowa utrzymuje stałą temperaturę w całej dziedzinie, a temperatura zbrojenia nieznacznie maleje i ponownie rośnie. Po minięciu lokalnego maksimum, znajdującego się przed osiągnięciem przez otaczającą osnowę temperatury solidus maleje do końca badanego zakresu początkowo szybciej niż osnowa, a potem wolniej - nie wyrównując temperatury do przyjętego końca czasu krzepniecia.

W przypadku cząstki sześciennej wszystkie efekty wymienione poprzednio są zbliżone, jednak różnice są istotne. Początkowe wyrównanie temperatury następuje później, tuż przed wejściem osnowy w zakres temperatury krzepnięcia. Oscylacyjna zmienność temperatury jest relatywnie mniejsza, co objawia się między innymi węższym w przestrzeni zróżnicowaniem temperatury po przekroczeniu temperatury solidus w osnowie. Cieplne zmiany w osnowie

polegają na wydłużeniu zakresu czasu krzepnięcia, który w przestrzeni między cząstkami jest dłuższy o 6 %, a w pobliżu cząstki o 12 %. Zróżnicowanie temperatury na końcu czasu krzepnięcia, objętego dziedziną funkcji, jest większe niż w czworościanie i dotyczy mniejszej powierzchni. Temperatura osnowy przy czworościanie osiąga, po zakończonym krzepnięciu, niższą wartość, a zakres zmian jest rozleglejszy. W przypadku cząstki o bardziej rozwiniętej powierzchni wyrównywanie temperatury w osnowie jest szybsze i zachodzi w większej części osnowy. Ruch ciepła w obszarze zawierającym cząstkę kulistą niewiele odbiega od przypadku z sześcianem. Wyrównanie temperatury komponentów, wraz z osiągnięciem maksymalnej temperatury w zbrojeniu, następuje po upływie 6% czasu od osiągnięcia przez osnowę temperatury likwidus. Zmiany w zakresie czasu krzepnięcia są zbliżone do występujących w obszarze z sześcianem. Obserwuje się typowe nadążanie zmian cieplnych w cząstce za zmianami w jej otoczeniu. Zróżnicowanie temperatur w obszarze jest większe niż w układzie z sześcianem. Ponadto, po upływie czasu z zakresu dziedziny układ posiada najwyższe lokalne wartości temperatury z przebadanych obszarów.

Jak wynika z przedstawionych wykresów, uśrednione gradienty temperatury wyraźnie zmieniają się w bezpośrednim otoczeniu cząstek zbrojących. Największe zmiany dotyczą stanu początkowego wyrównywania temperatury oraz początku i końca krzepnięcia. Obecność tych zmian można wyjaśnić odmiennymi właściwościami termofizycznymi komponentów, a zróżnicowanie ich wielkości morfologią zbrojenia. Od geometrycznego centrum cząstki do jej granicy oraz od granicy w głąb osnowy można zaobserwować malejącą zmienność gradientów. Gradienty te ustalają się w miarę oddalania od granicy kontaktu cząstka – osnowa. Dążenie do wyrównania temperatury jest najbardziej skuteczne w obecności cząstki czworościennej. W pozostałych obszarach, z cząstką sześcienną i z kulą, są niewielkie różnice w wyrównywaniu temperatury, jednak występują większe zakresy wysokiego gradientu i szeregując je wzrastająco, należy po czworościanie umieścić w kolejności sześcian i kulę. W przebiegu zmienności analizowanym względem czasu można wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy:

- Początkowy, wyrównywania temperatury komponentów, najbardziej zróżnicowanego gradientu w otoczeniu cząstki zbrojącej, co związane jest z najwyższymi temperaturami w badanym układzie. Widoczne jest zróżnicowanie w zależności od kształtu zbrojenia. Na wykresie objętość zamknięta pod powierzchnią gradientu jest największa dla cząstki kulistej, a najmniejsza dla czworościennej.
- 2. Obszar bezpośrednio poprzedzający wejście w zakres temperatury likwidus-solidus szczegółowo pokazano na rys. 5.6.3 (d, h). Wiąże się on ze zmianą znaku gradientu wzdłuż osi kierunku ruchu ciepła. Gradient początkowo zmierza do zera, przed granicą z cząstką osiąga przeciwny znak. Na granicy zmienia się i sięga ekstremalnie wysokiej wartości w pobliżu drugiej granicy, po czym tuż za nią ponownie zmienia znak. Zmiana znaku następuje po obu stronach cząstki. Przed wejściem w obszar temperatury likwidus następuje wyrównanie gradientu na poziomie zerowym. Intensywność zmian gradientu jest największa kolejno w kuli, sześcianie i czworościanie, natomiast przestrzeń zmian zarówno zakresu czasu, jak i odległości jest największa w obszarach z cząstką w malejącej kolejności: kula, sześcian, czworościan. Na granicach arbitralnie przyjętych przedziałów proporcja największych gradientów temperatury, odniesionych do gradientu w obszarze z cząstką czworościenną, jest następująca:

$$r = \frac{G_k}{G_{ca}} = 25,6$$
 (5.6.1)

$$i = \frac{G_{\pi}}{G_{\pi}} = 14,7 \tag{5.6.2}$$

gdzie: Gsz, Gcz - gradient temperatury w otoczeniu cząstki sześciennej i czworościennej.

113

W przypadku obszaru z cząstką czworościenną cała dziedzina jest przestrzenią istotnej zmienności gradientu, podczas gdy w pozostałych obszarach jest to zaledwie bezpośrednie sąsiedztwo cząstek zbrojących.

- 3. Zakres środkowy niewielkiej zmienności powierzchni gradientu lub jej stabilizacji na poziomie zerowym. Stabilizacja jest spowodowana wydzielaniem ciepła krystalizacji. W tym zakresie występują lokalnie oscylacyjnie zmienne wartości funkcji w odniesieniu do przestrzeni, ale także i czasu. Przykładem, w którym zmiany są najwyraźniejsze, jest obszar z cząstką o kształcie kuli (rys. 5.6.3 k). Grzbiety występujące po granicach zbrojenia wynikają z niewielkiego zróżnicowania temperatury komponentów, co wynika z różnicy w przewodności cieplnej.
- 4. Końcowy, w którym po wyjściu z zakresu krzepnięcia i związanymi z tym lokalnie ekstremalnymi wartościami gradientu w osnowie, następuje przejście do stabilizacji funkcji na poziomie bliskim zeru. W objętości cząstki, posiadającej przeważnie wyższą temperaturę niż osnowa, oraz w jej otoczeniu występują po granicach ekstremalne wartości gradientu szybko gasnące w funkcji kierunku i czasu. Są to stany analogiczne do występujących w zakresie początkowym, jednak ze zmienionym znakiem. Tym razem przepływ ciepła odbywa się z przeciwnym zwrotem od cząstki do osnowy.

Im większa powierzchnia kontaktu komponentów, tym szybciej zachodzą zjawiska cieplne: przede wszystkim nagrzewanie zbrojenia. Skróceniu ulega czas osiągania maksymalnej temperatury, przy czym jej maksymalna wartość też jest wyższa. Duża szybkość nagrzewania czworościanu w funkcji czasu świadczy tym razem o wysokiej dynamice, która wśród badanych cząstek jest najwyższa. Ponadto, im większa powierzchnia cząstki, tym mniejsze zróżnicowanie w zakresie czasu krzepnięcia przy samej powierzchni cząstki i na brzegach badanego obszaru. Ogólnie, w całym badanym zakresie występuje wydłużenie czasu krzepnięcia wraz ze zmniejszaniem się powierzchni zbrojenia. Maksymalne wydłużenie zakresu czasu krzepnięcia między cząstką czworościenną a kulistą wynosi prawie 28%, natomiast różnica w zakresie czasu krzepnięcia między obszarami z cząstką kulistą i sześcienną jest niewielka.

Przyjmując stały udział objętościowy zbrojenia wraz ze wzrostem powierzchni kontaktu komponentów, przypadającym na jednostkę objętości zbrojenia, potwierdza się istotny wpływ kształtu cząstek na rozkład temperatury i pochodnych temperatury po czasie i kierunku.

## Mikroobszar kompozytu wraz z cząstką w kształcie kuli z nieciągłościami na granicy kontaktu

Kolejny krok w analizie to porównanie ruchu ciepła w warunkach jednakowej temperatury początkowej komponentów. W ogólnej analizie taki układ obrazuje najsłabsze oddziaływanie komponentów w zakresie temperatury i czasów krzepnięcia. Dodatkowo poddano ocenie wpływ nieciągłości na granicy kontaktu - jako skutku niepełnego zwilżenia. Nieciągłościom przypisano 10 % powierzchni nie zwilżonego zbrojenia. Nieciągłości zamodelowano przyjmując je jako okrągłe, wypukło-wklęsłe pęcherze powietrza. (rysunek 5.6.4). Minimalna grubość pęcherzy wynika z działania programu, tj. minimalnej - dwukrotnej liczby warstw i minimalnej wartości kątów w komórkach podziału, tj. 4 °.

W każdym z analizowanych przekrojów umieszczono 11 wirtualnych termoelementów punktów obliczania i rejestrowania temperatury w zakresie krzepnięcia metalicznej osnowy. Podobnie jak poprzednio, punkty rozlokowano równomiernie wzdłuż osi cieplnej na głównych kierunkach oddawania ciepła.

W analizie wpływu niepełnego zwilżania cząstek kulistych początek układu współrzędnych ulokowano w centrum rozpatrywanych kulistych cząstek. W prezentowanej analizie badano ruch ciepła, poczynając od centrum cząstki do otoczenia, przez osnowę

kompozytu. Ograniczenie analizy do połowy obszaru wynika z potwierdzenia symetryczności uzyskanych wyników w zakresie pochodnych temperatury. Podobnie jak uprzednio, przyjęto warunki brzegowe.



Rys. 5.6.4. Geometria przekroju osiowego badanego mikroobszaru z cząstką w kształcie kuli zawierającego nieciągłości na granicy kontaktu

Fig. 5.6.4. Axial section of micro region with sphere particle containing discontinuity on the interface

Wykresy uzyskanych zależności pokazano na rysunku 5.6.5.





- Rys. 5.6.5. Wybrane, przykładowe wykresy zmian temperatury i gradientu temperatury oraz pochodnej temperatury po czasie w funkcji bezwymiarowego czasu krzepnięcia i bezwymiarowej odległości na kierunku oddawania ciepła. Oś cieplna przechodzi przez środek obszaru zawierającego cząstkę kulista a), b), c) zwilżoną metaliczną osnowa w 100 % oraz d), e) f) zwilżoną w 90 %. Na rys. f) minimalna wartość bezwzględna pochodnej po czasie sięga wartości większej niż 2 K/s
- Fig. 5.6.5. Selected examples of temperature changes, its derivative and thermal gradient in function of dimensionless solidification time and dimensionless distance in heat flow direction. Heat axis goes through the center of micro region containing reinforcing particle: a), b), c) wetted in 100 % by the metal matrix; d), e), f) wetted in 90 %; in fig. f) minimal absolute value of derivative after time reaches above 2 K/s

#### Analiza wyników przeprowadzonej symulacji

Zależności temperatury w funkcji czasu i kierunku oddawania ciepła uwidaczniają charakterystyczny przystanek związany z wydzielaniem ciepła krystalizacji. Zwolniony spadek temperatury, w porównaniu do układu ze zróżnicowaną temperaturą, występuje w osnowie oraz w zbrojeniu. Na skutek zwolnienia oddawania ciepła cząstka zbrojąca zachowuje się podobnie do osnowy, wykazuje także przystanek temperatury, który mógłby wskazywać na zachodzącą przemianę fazową. Jednak jest to podobieństwo pozorne, Począwszy od współrzędnej kierunku l=0,6 (6 punkt), zaczyna się obszar cząstki zbrojącej. W obszarze cząstki, w całym zakresie krzepniecia osnowy, temperatura jest wyższa niż osnowy. Cząstka zachowuje się jak magazyn ciepła. Przy granicy z osnowa jest widoczne stopniowe narastanie temperatury. W tym miejscu izotermy widoczne na wykresie przebiegają ukośnie do osi kierunku. Ich nierównoległość występuje także w przestrzeni samej cząstki, nie tylko w strefie granicznej, ale tam zmiany są mniejsze. Zmiany temperatury w strefie granicznej występują także w osnowie, lecz na skutek znacznego przewodnictwa cieplnego są one znacznie szybsze w funkcji czasu i przestrzeni. Na wykresach pochodnych temperatury jest widoczna kinetyka tych zmian. Gradient, po stronie osnowy, osiaga ujemne wartości rzędu dziesiątych części (-0,2÷-0,5) W/(cmK), przy granicy z czastka załamuje sie, osiągając wartość (-78) W/(cmK), stanowiącą minimum. Gradient w przestrzeni cząstki wynosi ok. (-5) W/(cmK) i przechodzi do strefy granicznej - do minimum funkcji łagodniej niż w osnowie. Na wykresie pochodnej po czasie widoczne sa charakterystyczne zmiany związane z krzepnięciem, ale przede wszystkim widoczna jest znacznie wieksza amplituda lokalnych ekstremów w osnowie, które w pobliżu temperatury likwidus przenosza sie do obszaru zbrojenia. Szybkość zmian temperatury K/s w osnowie jest zbliżona do szybkości w zbrojeniu. W osnowie, w zakresie krystalizacji, szybkość jest prawie stała, posiada niewielką wartość ze znakiem ujemnym (-0,3) K/s, natomiast w zbrojeniu wartość modułu nieznacznie rośnie, a w pobliżu temperatury likwidus maleje. W układzie z czastka o niepełnym zwilżeniu spadek temperatury w cząstce następuje później, przy większej różnicy temperatury komponentów. Wynikiem takiego stanu jest wieksza wartość maksymalna

gradientu temperatury - o ok. 12 % rys. 5.6.4 (b i e). W centrum szczeliny powietrznej następuje lokalne hamowanie ruchu ciepła. W tym podobszarze temperatura zmienia się najwolniej. Na wykresie gradientu występuje skok od ekstremalnej wartości gradientu do wartości prawie zerowej. Widoczne dwa obszary minimalnych wartości gradientu odpowiadają dwóm granicom materiałów o różnych współczynnikach przewodnictwa cieplnego. Widoczny jest jego nieliniowy spadek gradientu temperatury w funkcji czasu i osiąganie lokalnego minimum w okolicach czasu końca krzepniecia.

Specyfika cieplnego działania nieciągłości strukturalnej w granicy przejścia, zgodnie z oczękiwaniami, polega na hamowaniu ruchu ciepła - lokalnej cieplnej inkubacji. Wydłużenie przedziału czasu krzepniecia w stosunku do układu o pełnym zwilżeniu wynosi 31%. W porównaniu do rozważanego uprzednio przypadku, zróżnicowania temperatur początkowych (tz<To) w analogicznym obszarze z cząstką kulistą, przy pełnym zwilżeniu, wydłużenie zakresu czasu krzepniecia jest ponad 20 - krotne, zaś przy niepełnym zwilżeniu jest blisko 28 - krotne. Zestawienie odpowiednich wartości pokazano w tablicy 5.6.2.

Tablica 5.6.2

Charakterystyczne związki czasu krzepnięcia układów kompozytowych AlSi-SiCp przy różnych
temperaturach poczatkowych komponentów

Lp.	Badany układ	Czas początku krzepnięcia	Czas końca krzepnięcia	Zakres czasu krzepnięcia $\Delta t=(t_l-t_s)$	Iloraz zakresów czasu krzepnięcia
	Cząstka kulista		S		1/1
1.	T <sub>z</sub> <t<sub>o pełne zwilżenie (lp. 2)</t<sub>	15	42	27	lp. 2/1: 20,4
2.	$T_z = T_o$ pełne zwilżenie	100	650	550	lp 3/2: 1,31
3.	T <sub>z</sub> =T <sub>o</sub> niepełne zwilżenie	100	850	750	lp. 3/1 27,8
	Cząstka czworościenna				
4.	T <sub>z</sub> <t<sub>o pełne zwilżenie (lp. 2)</t<sub>	13	35	22	lp. 3/4 34,1

#### Wnioski i spostrzeżenia

Ogólnie uzyskane wyniki potwierdzają uzyskane w poprzednich symulacjach stanowiąc ich uzupełnienie i rozszerzenie:

- 1. Obszarem o najwyższej zmienności jest granica kontaktu komponentów.
- 2. Lokalnie w funkcji kierunku, przed osiągnięciem temperatury likwidus, gradient temperatury zmienia znak.
- 3. Wraz ze wzrostem powierzchni strefy granicznej, tj. rosnącym modułem morfologicznym, rośnie gradient temperatury w cieczy przed osiągnieciem temperatury likwidus.
- 4. Wraz z rosnącym modułem zwiększa się także szybkość lokalnych wzrostów bądź spadków temperatury.
- Dobierając kształt cząstek zbrojących i temperatury początkowe, można dla przyjętych 5. komponentów sterować pochodnymi temperatury po czasie i kierunku oraz zakresem czasu krzepnięcia w procesie krystalizacji kompozytu. Można tworzyć kompozyty minimalizując także naprężenia cieplne podczas ich tworzenia.
- 6. Dobierając kształt oraz parametry termofizyczne komponentów, można otrzymywać kompozyty dyspersyjne o cechach charakterystycznych dla tzw. odlewania

suspensyjnego z mikroochładzalnikami wewnętrznymi. Przykładem takiego rozwiązania jest przedstawiony przypadek obszaru kompozytowego zawierającego cząstkę czworościenną węglika krzemu w otoczeniu siluminowej, okołoeutektycznej osnowy.

- 7. Zasięg sterowania kinetycznymi parametrami ruchu ciepła obejmować może całą objętość osnowy, co pokazano na przykładzie obszaru z cząstką czworościenną.
- Przy udziale objętościowym powyżej zbadanych 10 % istnieje możliwość sterowania morfologią strukturalną całej osnowy kompozytu. Występuje wysokie prawdopodobieństwo, że poziom 10 % można znacznie obniżyć.
- 9. Obecność obszarów niepełnego 90 % zwilżenia działa niekorzystnie, generując w strefie granicznej, przed osiągnięciem przez osnowę temperatury likwidus, wyższe gradienty temperatury o 12 % i równocześnie 4 krotnie większą szybkość spadku temperatury wydłużając zakres czasu krzepnięcia o 31 %.

Cząstki węglika krzemu, pod względem swej budowy, określanej modułem morfologicznym  $M_m$ , są statystycznie najbardziej zbliżone do bryły czworościanu foremnego, tzn. porównywalny jest w rzeczywistej cząstce węglika krzemu i hipotetycznej czworościennej stosunek powierzchni wymieniającej ciepło do jednostki objętości magazynującej ciepło. Zakładając wielkość obszarów braku zwilżenia proporcjonalną do wielkości powierzchni kontaktu, należy oczekiwać istotnego wpływu niepełnego zwilżenia na proces krzepnięcia. Zmniejszona powierzchnia międzyfazowa to także redukcja efektu zarodkowania heterogenicznego. W sumie, stan niepełnego zwilżenia może sprzyjać tworzeniu struktur gruboziarnistych.

Dobierając temperatury początkowe oraz kształt cząstek, można skrócić zakres czasu krzepnięcia ponad 30 - krotnie. Podsumowując, szybkość zmian temperatury w ustalonych warunkach brzegowych istotnie zależy od warunków początkowych. Istotność czynników wpływających na długość zakresu czasu krzepnięcia należy uszeregować następująco: najsilniej wpływa różnica temperatur początkowych komponentów, następnie jakość zwilżenia (jeśli jest ona bliska 100 %) i kształt cząstek zbrojących. W przedstawionym skojarzeniu komponentów, typowym dla przemysłowych zastosowań, można skutecznie sterować ruchem ciepła podczas krzepnięcia.

### 5.7. Symulacje przestrzenne. Synergia cząstek w warunkach niepełnego zwilżenia oraz obecności faz strefy przejścia

Podjęto próbę odwzorowania przestrzennego współdziałania cieplnego 27 cząstek na proces krzepnięcia osnowy kompozytu w ich otoczeniu. W wyniku badań porównano zmiany w kinetyce ruchu ciepła przy zmiennej geometrii wyidealizowanych cząstek niemetalicznych. Rozpatrzono dwa cieplne złożenia materiałowe. Ich hipotetyczne połączenie stworzono, dobierając własności termofizyczne spośród znormalizowanych materiałów inżynierskich, znajdujących się w bazach danych programów symulacyjnych Simtec RWP oraz Magma-Soft. Przyjęto zatem następujące złożenia komponentów:

- osnowę o skrajnie wysokim współczynniku przewodzenia ciepła z cząstkami zbrojenia o skrajnie niskim współczynniku przewodzenia ciepła ( $\lambda_0 \uparrow \lambda_p \downarrow$ ), tworząc materiał o maksymalnie odmiennych właściwościach cieplnych oraz odwrotnie,
- osnowę o skrajnie małym współczynniku przewodzenia ciepła z cząstkami zbrojenia o skrajnie wysokim współczynniku przewodzenia ciepła ( $\lambda_0 \downarrow$ ,  $\lambda_p \uparrow$ ), tworząc w ten sposób materiał o maksymalnie zbliżonych właściwościach cieplnych komponentów.

W odróżnieniu od poprzednio prezentowanych symulacji, tym razem odstąpiono od aluminiowej osnowy. Dla proponowanych złożeń materiałowych wybrano z baz danych programów stopy o wymaganych eksperymentem właściwościach cieplnych, pomijając chemiczne, dyfuzyjne oddziaływania komponentów. W tablicy 5.7.1 zamieszczono użyte w procedurach symulacyjnych charakterystyczne, uśrednione wartości termofizycznych właściwości faz tworzących kompozyty. Otoczenie krzepnącego obszaru odpowiadało właściwościami cieplnymi, aluminiowo-krzemowej kokili, zapewniając wysoką szybkość odprowadzania ciepła. Taki dobór materiałów w symulacji pozwala ocenić możliwość sterowania parametrami krzepnięcia, nawet w skrajnie krótkotrwałych procesach odlewniczych. Podstawowy mikroobszar z cząstką kulistą pokazano na rysunku 5.7.1. Każdy z elementów obszaru (rys. 5.7.1) składał się z cząstki zbrojącej (w postaci kuli, sześcianu lub czworościanu foremnego), stanowiącej 10% objętości mikroobszaru, osnowy i warstwy granicznej. Przyjęto strefę graniczną w postaci ośrodka ciągłego, w którym 10 % udziału stanowi powietrze, 10 % - fazy przejściowe, a pozostałe 80 % objętości stanowi materiał osnowy. Jako model geometryczny symulacji przyjęto przestrzeń złożoną z 27 elementarnych mikroobszarów pokazanych na rysunku 5.7.2.

Parametry termofizyczne fazy przejściowej zostały przyjęte jako wartości średnie osnowy i ceramiki. Składniki warstwy granicznej równomiernie rozmieszczono na powierzchniach cząstek zbrojących. Wirtualny model stworzono, stosując skalę podobieństwa  $k=10^3$  i przyjęto, jak w poprzednich symulacjach, następujące proporcje wymiarów:

- 3.04 cm.

- długość krawędzi elementarnego sześcianu osnowy: 5,28,
- długość krawędzi czworościanu zbrojenia: 5,00,
  - długość krawędzi sześcianu zbrojenia: 2,45,
- średnica kuli zbrojenia:

Wyznaczono wartości modułu morfologicznego M<sub>m</sub>=F/V, który wynosił dla:

- czworościanu: M<sub>mcz</sub>=2,95,
- sześcianu:  $M_{msz}=2,45$ ,
- kuli:  $M_{mk}=1,97 \ 1/cm$ .

gdzie: V i F oznaczają odpowiednio objętość powierzchnię cząstki.

Korzystając z cieplnej symetrii układu, w celu skrócenia obliczeń w procedurach symulacyjnych wykorzystano czwartą część modelowanego obszaru, zgodnie z rys. 5.7.2 b).

revealenced in the Darraham of



Rys. 5.7.1. Podstawowy mikroobszar kompozytowy zbrojony cząstką w kształcie kuli Fig. 5.7.1. Basic micro – region of composite reinforced with sphere particle



Rys. 5.7.2. a) Przykładowy mikroobszar kompozytowy z cząstkami w kształcie kuli, b) czwarta część mikroobszaru kompozytowego poddana obliczeniom symulacyjnym

Fig. 5.7.2. a) Example of composite micro – region reinforced with sphere particle, b) fourth part of composite micro – region subjected to simulation

Przyjęto następujące warunki początkowe:

- 1. Temperatury dla pierwszego z rozpatrywanych złożeń ( $\lambda_0 \uparrow \lambda_p \downarrow$ ):
- początkowa osnowy: T<sub>o1</sub>=T<sub>zal</sub>=1130 °C,
- likwidus solidus wynosi ( $T_L$ =1080,  $T_S$ =1082 °C, ( $\Delta T_{LS}$ =2) K),
- początkowa cząstek:  $T_{Pl}=930$  [°C], ( $\Delta T_{olpl}=200, \Delta T_{Lpl}=150$ ).
- 2. Temperatury dla drugiego z rozpatrywanych złożeń ( $\lambda_0 \downarrow$ ,  $\lambda_p \uparrow$ ):
- początkowa osnowy: T<sub>o1</sub>=T<sub>za1</sub>=1500 °C,
- likwidus solidus wynosi:  $T_L=1454$ ,  $T_S=1399$  °C, ( $\Delta T_{LS}=51$ ) K),
- początkowa cząstek:  $T_{P1}=1300 \text{ °C}$ , ( $\Delta T_{o1p1}=200, \Delta T_{Lp1}=154$ ) K.
- 3. Temperatura otoczenia, tj. kokili Al-Si:  $T_{ot}=T_k=300$  °C.

 Tablica 5.7.1

 Zestawienie uśrednionych w funkcji temperatury termofizycznych właściwości faz tworzących kompozyty w obliczeniach symulacyjnych

			I złożenie	$(\lambda_0 \uparrow \lambda_0 \downarrow)$		II złożenie(	Powietrze	
ter	Wielkość mofizyczna	osnowa	zbrojenie	faza przejściowa	osnowa	zbrojenie	faza przejściowa	w obszarach braku zwilżenia
λ	W/mK	335,0	0,68	167,0	34,8	52,3	43,6	0,077
Cw	$10^{6} \cdot J/m^{3}K$	4,18	0,29	2,24	5,30	3,77	4,53	0,0003
ρ	Mg/m <sup>3</sup>	8,96	0,30	4,63	7,20	2,27	4,74	$1,29 \cdot 10^{-3}$
L	J/m <sup>3</sup>	1800	-	-	2320		-	-
T	°C	1082	-	-	1454	-	-	-
T,	°C	1080	-	-	1399	-	-	-

gdzie:

 $\lambda$ , c<sub>w</sub>,  $\rho$ , L, T<sub>Ls</sub> oznaczają odpowiednio: przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, gęstość masy, ciepło krystalizacji i temperatury: likwidus, solidus.

Celem przeprowadzonych obliczeń symulacyjnych było wyznaczenie pól temperatury, w zakresie czasu i temperatury krzepnięcia, w bezpośrednim sąsiedztwie cząstki zbrojenia. Przyjęte warunki początkowe zapewniają, zbliżone w obu przypadkach, zróżnicowanie początkowe temperatury osnowy i zbrojenia, także względem początkowej różnicy między cząstką a temperaturą likwidus. Ponadto, dobór zakresu temperatur krzepnięcia miał na celu wyeksponowanie skrajnych warunków tworzenia kompozytu. Mianowicie, dla układu o zbliżonych właściwościach termofizycznych przyjęto szeroki zakres temperatury krzepnięcia ( $\Delta T_{LS}$ =51 K), zaś dla układu odwrotnego - zakres temperatury krzepnięcia osnowy dobrano krótki ( $\Delta T_{LS}$ =2 K). W ten sposób oba przypadki stanowią skrajne, najtrudniejsze technologicznie złożenia cech komponetów.

(Wybrane wyniki badań zamieszczono w pracach [221, 222].)



Rys. 5.7.3. Przykładowe rozmieszczenie 15 punktów pomiarowych temperatury na geometrycznej osi w elementarnym obszarze kompozytowym z cząstką sześcienną; rozmieszczenie materiałów (1 – osnowa, 2 – warstwa graniczna, 3 – cząstka zbrojąca), rozmieszczenie punktów wyznaczania temperatury w osnowie w otoczeniu cząstki

Fig. 5.7.3. Example of 15 measuring points distribution on geometrical axis in composite elementary region with cubic particle; material arrangement (1 – matrix, 2 – boundary layer, 3 – reinforcing particle), distribution of measuring points for temperature determination in composite matrix

Zbadanie zachowania układu, przy uwzględnieniu także obecności obszarów niepełnego zwilżenia i faz strefy przejścia, zbliża prezentowane rozwiązania do przemysłowych aplikacji. Na pojedynczą serię danych składają się temperatury zebrane z 15 punktów pomiarowych, ułożonych na trzech prostopadłych osiach elementarnego obszaru kompozytowego. W sumie zebrano 9 serii danych – po 3 dla każdego przypadku (kula, sześcian, czworościan foremny).

Rozmieszczenie punktów pomiarowych przedstawia rysunek 5.7.3. Odległość punktów pomiarowych (nr 2 i nr 14) od cząstki zbrojącej, dla których przedstawiono wyniki, stanowi ok. 10 % wymiaru elementarnego obszaru, tj. ok. 5 mm. Z wielkości opisujących kinetyke ruchu ciepła przytoczono tylko zależności gradientu temperatury jako wielkości najbardziej czułej na zmiany wywołane geometryczno-termofizycznym zróżnicowaniem komponentów.

#### Wykresy uzyskanych zależności temperatury i gradientu temperatur

Do analizy wytypowano punkty znajdujące się najbliżej strefy granicznej i oznaczone numerami 2 i 14. Punkt 2 odpowiada zewnętrznej, a punkt 14 - wewnętrznej części badanego obszaru. Sporządzono dwuwymiarowe zależności temperatury i jej gradientu w punktach graniczących z cząstkami w funkcji czasu krzepniecia osnowy. Podstawa analizy sa wykresy sporządzone dla punktów leżących we wnętrzu odlewu. Wykresy utworzone dla punktów nr 2 zamieszczono dla porównania skali oddziaływań rozpatrywanego układu materiałów. Z uwagi na asymetrie cząstki czworościennej względem układu współrzędnych pokazano wyniki w odniesieniu do osi X i Y - prostopadłych do wysokości bryły w przyjętym układzie. Analize w kierunku osi Z pominieto ze względu na prawdopodobieństwo popełnienia błędów w obliczeniach symulacyjnych. Właściwością użytego programu symulacyjnego jest tworzenie siatki przestrzennej po stworzeniu siatki płaskiej (w płaszczyźnie X, Y), co może powodować zniekształcenie siatki oraz wpływać na wyniki obliczeń symulacyjnych. W pozostałych bryłach analizę ograniczono do jednej osi ze względu na powtarzalność wyników. Uzyskane wyniki w postaci wykresów temperatury i gradientu w funkcji czasu krzepnięcia zamieszczono na rysunkach 5.7.4 i 5.7.5. Zestawienie zakresu czasu krzepnięcia i jego składników dla złożeń materiałów w symulacjach zestawiono w tablicy 5.7.2.









100





oś X szaścia:



Rys. 5.7.4. Zależności temperatury i gradientu temperatury w funkcji czasu w otoczeniu zakresu krzepniecia i w funkcji kierunku ruchu ciepła - wzdłuż głównej osi cieplnej obszarów kompozytowych o odmiennych właściwościach cieplnych ( $\lambda_{p}\uparrow \lambda_{p}\downarrow$ ) komponentów, przy różnym, idealnym kształcie czastek zbrojących

grsadient

Fig. 5.7.4. Temperature and its gradient in function of time and heat flow direction for solidification range neighborhood - in direction of main heat flow axis for composite micro - regions containing materials with different thermal properties  $(\lambda_m \uparrow \lambda_p \downarrow)$  and different particle geometry



















- Rys. 5.7.5. Zależności temperatury i gradientu temperatury w funkcji czasu w otoczeniu zakresu krzepnięcia i w funkcji kierunku ruchu ciepła wzdłuż głównej osi cieplnej obszarów kompozytowych o zbliżonych właściwościach cieplnych komponentów (λ<sub>o</sub>↓, λ<sub>p</sub>↑), przy różnym, idealnym kształcie cząstek zbrojących
- Fig. 5.7.5. Temperature and its gradient in function of time and heat flow direction for solidification range neighborhood - in direction of main heat flow axis for composite micro - regions containing materials with similar thermal properties (λ<sub>m</sub>↓ λ<sub>p</sub>↑) and different particle geometry

Tablica 5.7.2

Zestawienie składników zakresu czasu krzepnięcia dla skrajnych złożeń materiałów tworzących kompozyt. A - dla materiałów zróżnicowanych właściwościach cieplnych, B - dla materiałów o zbliżonych właściwościach cieplnych

A. Pierw	sze złożen	ie komponentów:	$\lambda_0 \uparrow \lambda_p \downarrow$				
Kształt	Kier.	Kier. Wnętrze odlewu			Brzeg odlewu		
cząstki	ruchu ciepła	Czas początku krzepnięcia t <sub>114</sub>	Czas końca krzepnięcia t <sub>s14</sub>	Zakres czasu $\Delta t_{ls14}$	Czas początku krzepnięcia t <sub>12</sub>	Czas końca krzepnięcia t <sub>s2</sub>	Zakres czasu $\Delta t_{ls2}$
				S			
1	2	3	4	5	6	7	8
Czwo-	oś X	26	99	73	8	60	52
rościan	oś Y	28	95	67	4	59	51
	Wart. Średn	27	97	70	6	59,5	51.5
Sze- ścian	oś X	68	126	58	10	73	63
Kula	oś X	68	124	56	10	70	60

		W	nętrze odlewu		Brzeg odlewu			
Kształt cząstki	Kier. ruchu ciepła	Czas początku krzepnięcia t <sub>114</sub>	Czas końca krzepnięcia t <sub>s14</sub>	Zakres czasu $\Delta t_{ls14}$	Czas początku krzepnięcia t <sub>12</sub>	Czas końca krzepnięcia t <sub>s2</sub>	Zakres czasu $\Delta t_{ls2}$	
					s			
1	2	3	4	5	6	7	8	
Czwo-	oś X	4	43	39	2	15	13	
rościan	oś Y	2	31	29	4	8	4	
	Wart. Średn	3,5	37	34	3	11,5	8,5	
Sze- ścian	oś X	2	51	49	2	12	10	
Kula	oś X	2	58	56	2	9	7	

#### Uzyskane wyniki i ich analiza

Na podstawie rozkładów temperatur w mikroobszarach stwierdzono, że zróżnicowanie właściwości cieplnych komponentów powoduje różną temperaturę w cząstce i osnowie w sposób analogiczny do wyników uzyskanych z poprzednich symulacji. Istota zmian gradientu temperatury pozostaje także zbliżona. Gdy przyjmujemy środek w centrum odlewu lub cząstkę na drodze ruchu ciepła, uzyskuje się zmienność znaku jak w prezentowanych wynikach. Przyjmując każdą cząstkę jako lokalne centrum cieplne, zmienność znaku ma odmienny charakter. Zarówno zmiana znaku, jak i zmienność wartości - jej oscylacja względem zera, jest cechą charakterystyczną badanych układów. Ekstremalne wartości gradientu obserwuje się w strefie granicznej.

- W pierwszym z badanych skojarzeń komponentów ( $\lambda_0 \uparrow \lambda_p \downarrow$ ) stwierdzono:
- W układzie z cząstką czworościenną gradient ma niewielką wartość ujemną. Większa 1. ilość ciepła oddawana jest najpierw do cząstki, potem do otoczenia. Cząstka na drodze stanowi opór cieplny. Wraz z upływem czasu, wartość gradientu daży do zera, a po minięciu temperatury solidus zmienia znak. W czasie krystalizacji część ciepła krystalizacji odbierana jest przez cząstkę. Stała wartość temperatury osnowy w zakresje temperatury likwidus-solidus w połączeniu z pochłanianiem ciepła przez zimniejszą cząstkę daje ujemną w przybliżeniu liniowo rosnącą wartość gradientu o kącie wzrostu zależnym od przewodności cieplnej zbrojenia w odniesieniu do osnowy. W badanym układzie zewnętrzna część, oddając stałą w funkcji czasu ilość ciepła, posiada niezmienną wartość temperatury we wszystkich kierunkach, co wynika z podobnego cieplnego przewodnictwa metalicznych materiałów osnowy i otaczającej kokili, Nagrzewanie cząstki i chłodzenie osnowy w funkcji czasu maleje liniowo. Liniowość spadku wynika, z jednej strony ze skrajnie odmiennych właściwości cieplnych komponentów, a z drugiej strony, z przyjętego w obliczeniach kształtu funkcji spektralnego ciepła krystalizacji, która daje liniowość zmian temperatury w zakresie krzepniecia.
- 2. W przypadku cząstek o większym od czworościanu module morfologicznym  $(M_m)$  gradient stabilizuje się na poziomie zerowym tzn. nie ma zmian temperatury na głównych kierunkach ruchu ciepła podczas krzepnięcia kompozytu. Możliwość sterowania parametrami kinetycznymi jest możliwa tylko w przypadku zastosowania cząstek o powierzchni rozwinięcia większej od cząstek o kształcie zbliżonym do kuli i sześcianu. Na skutek mniejszej powierzchni kontaktu w badanym zakresie czasu cząstki: kulista i sześcienna, po stronie zewnętrznej, nie nadążają wyrównać temperatury z osnową, co wyjaśnia dodatnią, malejącą wartość gradientu po zewnętrznej stronie cząstki.
- 3. Zróżnicowanie temperatury początkowej komponentów w stosunku do likwidusu osnowy, równe ok. 200 K daje w przypadku cząstki czworościennej, w pierwszym przypadku, niewielką wartość gradientu różną od zera mniej więcej w <sup>2</sup>/<sub>3</sub> zakresu czasu krzepnięcia. Taki stan może sprzyjać tworzeniu struktur ukierunkowanych.
- 4. Odwrotne zróżnicowanie temperatury początkowej komponentów wywoła zbliżone wielkości gradientu, jednak o przeciwnym znaku, spowalniając ponadto ruch ciepła i zmniejszając rzeczywiste przechłodzenie. Może to dodatkowo pogłębiać efekt ukierunkowanego wzrostu dużych ziaren.
- 5. Różnica między temperaturą początkową komponentów powinna być na tyle wysoka, aby zapewnić poprawne zwilżanie metalem, a w jego następstwie heterogeniczne aktywowanie zarodkowania osnowy. Jednocześnie, różnica temperatury początkowej komponentów powinna być na tyle niska, aby zapewnić warunki odpowiadające tworzeniu struktury ukierunkowanej, bądź też kryształów równoosiowych.

6. W prezentowanych przykładach udało się określić graniczną wartość modułu, dla którego w przyjętych warunkach wpływ kształtu w założonych warunkach cieplnych przestaje być istotny, np. w porównaniu do cieplnego działania szybko odbierającej ciepło kokili.

W drugim złożeniu ( $\lambda_0 \downarrow$ ,  $\lambda_p \uparrow$ ), na skutek zbliżonych przewodności cieplnych komponentów, wartości gradientu temperatury są większe niż w przypadku pierwszego złożenia materiałów. Dotyczy to zarówno bezwzględnej wartości gradientu, jak i jego zmienności w funkcji czasu. Jest to związane z łatwiejszym rozprzestrzenianiem się ciepła i zwiększeniem szybkości jego ruchu.

- Pomimo znacznie mniejszego (ok. 10 krotnie 335/34,8 W/(mK)) przewodnictwa cieplnego osnowy niż w pierwszym przypadku, szybkość oddawania ciepła kompozytowego obszaru elementarnego jest znacznie większa w porównaniu z układem z osnową o małym przewodnictwie cieplnym. Średnio, czas krzepnięcia jest krótszy w wewnętrznej części obszaru - ponad dwukrotnie.
- 2. Początkowe zróżnicowanie temperatury komponentów powoduje zaistnienie ujemnego gradientu, którego wartość rośnie nieliniowo do wartości maksymalnej zerowej, a nawet dodatniej (czworościan oś Y). Maksimum jest osiągane w ok. ¼ początkowej części zakresu krzepnięcia. Im mniejszy moduł, tym bardziej maksimum zbliża się do połowy zakresu czasu krzepnięcia.
- 3. Wraz ze zmniejszającym się modułem maleje szybkość zmian gradientu w czasie. W początkowej fazie gradient szybko dąży do wartości zerowej, a następnie im bliżej zera, tym wolniej się zmienia. Tendencja pogłębia się wraz z rosnącą wartością modułu, co odpowiada malejącej wartości przechłodzenia.
- 4. Stan zerowania się gradientu odpowiada warunkom stabilizacji temperatury w zakresie przemiany fazowej. Stan taki, dla cząstek o małej powierzchni rozwinięcia, o małym module, można regulować w szerokim zakresie. W drugim z rozważanych przypadków stanowi on 25÷30 % zakresu czasu krzepnięcia, wobec blisko 100 % w pierwszym układzie materiałów tworzących kompozyt.
- 5. Malejąca wartość ujemnego gradientu (rosnąca wartość bezwzględna) wskazuje na rosnący stopień przechłodzenia przed osiągnięciem temperatury solidus. W przypadku cząstek o dużym module zakres zerowego gradientu ogranicza się praktycznie do punktu, ale też sięga wartości dodatnich, co oznacza nieznaczne nagrzewanie osnowy na skutek lokalnie i chwilowo wyższej temperatury cząstki niż osnowy. Jest to możliwe dzięki większemu od cząstki przewodnictwu cieplnemu osnowy, a w dalszej kolejności, dzięki właściwościom materiału formy. Podtrzymywanie ciepła sprzyja krótkotrwałemu wzrostowi ziaren, dając prawdopodobnie preferencje istnieniu ziaren o jednej, wspólnej wielkości.
- 6. Pomimo znacznie mniejszego przewodnictwa cieplnego ceramicznych materiałów zbrojących, istnieje możliwość wykorzystania ich jako mikroochładzalników dla kształtowania struktury w bezpośrednim sąsiedztwie elementów zbrojących.

#### Wnioski

- 1. Maksymalny zakres czasu krzepnięcia w złożeniu pierwszym ( $\lambda_0 \uparrow \lambda_p \downarrow$ ) jest około dwukrotnie dłuższy niż w drugim ( $\lambda_0 \downarrow$ ,  $\lambda_p \uparrow$ ), nawet przy zaledwie 10% udziale zbrojenia. Jego wpływ na szybkość zachodzących procesów cieplnych jest nadrzędny wobec właściwości cieplnych osnowy.
- Przy znacznym zróżnicowaniu właściwości cieplnych komponentów (λ₀↑ λ<sub>p</sub>↓), zakres czasu krzepnięcia kompozytu w zależności od modułu cząstek zmienia się w niewielkim zakresie rośnie z rosnącym modułem, a różnica zakresów czasu krzepnięcia wynosi około 25 %.

- Jeśli właściwości cieplne komponentów są zbliżone (λ₀↓, λ<sub>p</sub>↑), wówczas obserwuje się odwrotny wpływ kształtu na zakres czasu krzepnięcia, który rośnie wraz z malejącym modułem morfologicznym zbrojenia. W tym przypadku różnica sięga ok. 65%.
- 4. Cząstki reprezentujące większy moduł morfologiczny generują większe gradienty temperatury w swym otoczeniu, w zakresie temperatury krzepnięcia. Różnice w gradientach spowodowane zbliżonymi modułami kuli i sześcianu są niewielkie.
- 5. Im większe jest przewodnictwo cieplne osnowy, tym mniejsza jest strefa zróżnicowania gradientu w osnowie. Jednocześnie mniejsza jest przestrzeń osnowy otaczającej cząstkę, na którą można wpływać w procesach technologicznych.
- 6. Także w czystych metalach i stopach eutektycznych tworzących osnowę kompozytów, istnieje skuteczna możliwość sterowania kinetyką ruchu ciepła.
- 7. Symetryczność zmian cieplnych w obrębie pojedynczego elementu zbrojącego jest tym bliższa doskonałości, im mniejsze jest zróżnicowanie cieplne komponentów.
- 8. Wpływ brzegowych powierzchni stanowiących formę bezpośredniego otoczenia kompozytowego odlewu jest tym większy, im mniejsze jest zróżnicowanie cieplne komponentów.
- 9. Dobierając termofizyczne właściwości komponentów można skutecznie regulować wartościami gradientu w objętości kompozytu.
- 10. W analizie gradientu temperatury wskazane jest różnicowanie warunków jego badania. Jeśli przeważający jest wpływ pojemności cieplnej zbrojenia względem otaczającej osnowy, wskazane jest traktowanie elementu zbrojącego jako lokalnego magazynu ciepła i lokalizowanie środka układu współrzędnych odniesienia w jego cieplnym centrum. Jeśli natomiast, co występuje częściej, w stosunku do pojemności cieplnej osnowy pojemność cieplna właściwa jest mniejsza dla zbrojenia, wówczas można element zbrojący traktować bardziej jako opór na drodze ruchu ciepła i lokalizować tym samym środek układu współrzędnych w centralnym punkcie cieplnym odlewu. Wymaga to jednak uwzględnienia synergii cząstek stojących na kierunku analizowanego kierunku ruchu ciepła.
- 11. Przy niewielkich zawartościach zbrojenia, wymaganych szczególnymi właściwościami trybologicznymi, udział objętości strefy granicznej osnowy jest mniejszy niż udział zbrojenia, zatem wpływ może w takich warunkach być pomijalnie mały, nieistotny statystycznie. Wyniki badań symulacji uzupełniają wyniki badań doświadczalnych, w których zakres czasu krzepnięcia kompozytu jako całości nie zależał od modułu morfologicznego zbrojenia.

#### 5.8. Podsumowanie symulacji

Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono pełną analogię zachodzących zjawisk. Wraz ze wzrostem liczby czynników ich interpretacja jest coraz bardziej złożona. Dobierając pojedynczo czynniki wejściowe, zwiększając stopień dokładności odwzorowania oraz stosując dwie różne metody obliczeniowe w dwu różnych programach zbadano kinetykę ruchu ciepła. Stosując skrajne skojarzenia materiałowe wyznaczono także skrajne zróżnicowanie badanych wielkości. Dzięki przeprowadzonej analizie stwierdzono możliwość poprawnego wnioskowania co do charakteru zmienności temperatury oraz jej pochodnych po czasie i kierunku. Wykazano możliwość wykorzystania w tym celu prostych w realizacji i szybkich metod opartych na dwuwymiarowej (2D) symulacji. Na przykładzie przeprowadzonej symulacji (2D) pokazano koncepcję wykorzystania jej wyników.

Minimalizowanie oddziaływań komponentów można osiągnąć, stosując komponenty o zbliżonych właściwościach termofizycznych. Idealny stan jest praktycznie nieosiągalny. Konieczność kształtowania struktury pierwotnej osnowy, a tym samym kompozytu jako całości, wymaga zbliżenia właściwości cieplnych komponentów, przede wszystkim w zakresje krzepniecja osnowy. Im bardziej czysty metal lub też, im bliżej składu eutektycznego, tym zakres temperatur krzepnięcia jest mniejszy. Im szybszy jest ruch ciepła oraz im krótszy proces tworzenia kompozytu w stanie ciekłym, tym krótszy jest także zakres czasu krzepnięcia. Złożenie wszystkich właściwości cieplnych układu kompozytowego, tj. zbrojenia, osnowy, faz strefy przejścia, obszarów niepełnego zwilżenia oraz formy odlewniczej, wpływa w osnowie na wielkość przestrzeni zmian strukturalnych, wywołanych współdziałaniem komponentów. Stopień niedopasowania termofizycznego można określić, porównujac pole temperatury oraz pola pochodnych z temperatury po czasie i kierunku. Na rysunku 5.8.1(a, c, e) pokazano wykresy temperatury gradientu temperatury i pochodnej po czasie obszaru analogicznego z kompozytowym, bez czastki zbrojącej. Pozostawiając takie same warunki początkowe i brzegowe, porównano wyniki uzyskane z obu obszarów. Na rys. 5.8.1 g) pokazano różnice temperatur na kierunku ruchu ciepła w funkcji czasu krzepniecia obszaru kompozytowego i obszaru bez cząstki. Na wszystkich wykresach pochodnych widoczny jest pas przebiegający po przekątnej podstawy układu współrzędnych z licznymi pikami dodatnich bądź ujemnych wartości. Ich obecność jest spowodowana wydzielaniem ciepła krystalizacji, która w użytym programie zmienia się skokowo w każdej elementarnej komórce siatki podziału. Na rys.5.8.1 h), i) pokazano różnice pochodnych z temperatury po kierunku (h) i po czasie (i) układów z cząstką i bez niej.

W każdym z przypadków wartości liczbowe, będące całkami powierzchniowymi, reprezentują wielkość cieplnego niedopasowania komponentów lub też ich zróżnicowania w procesie krzepnięcia. Podobnie można postąpić w innych zakresach temperatury, uzupełniając informacje o kompozytach w stanie ciekłym i stałym. Zmienność różnicy temperatury, a w konsekwencji różnicy gradientu, jest największa na granicach cząstki z osnowa. Głębokość wnikania ciepła w cząstkę jest mniejsza niż w osnowe, co jest spowodowane różnicą w przewodności cieplnej. Im większe przewodnictwo osnowy, tym zasjeg zmian jest wiekszy, a wartości ekstremalne mniejsze. Różnice temperatury i gradientu maleją w funkcji czasu, a ich źródłem jest początkowa różnica temperatury komponentów. Niemniej, jak wykazały to wcześniejsze analizy, nawet jednakowa temperatura początkowa generuje prawie natychmiastowe zróżnicowanie w osnowie temperatury i jej gradientu. Różnica temperatury pokazana na rys 5.8.1 g), poza wartością liczbową niedopasowania cjeplnego, określa zasięg cieplnych zmian w osnowie w funkcji czasu i przestrzeni. Analogicznie, zależność gradientu wyznacza przestrzeń zmian strukturalnych. Z kolei liczebność zmian, zmienność różnicy pochodnych po czasie jest relatywnie mniejsza niż zarejestrowana zmienność spowodowana cieplnymi efektami krystalizacji. Efekty

krystalizacji obszaru z cząstką i bez niej są podobne lub wręcz identyczne. W obu przypadkach nałożyły się na siebie sumując się i zmniejszając tym samym wpływ zbrojenia. W przypadku pochodnej po czasie może być uzasadnione rozważenie różnicy modułów pochodnych. Niemniej, gradient temperatury w rozważanych przypadkach może mieć decydujący wpływ na morfologię lokalnych struktur.





- Rys. 5.8.1. Zestawienie temperatury i pochodnych temperatury w przedziale temperatury i czasu krzepnięcia;
  (a, c, e) w obszarze bez cząstki; (b, d, f) zawierającym cząstkę. Cząstka zbrojąca posiada temperaturę początkową wyższą niż osnowa (T<sub>z</sub>=820 °C, T<sub>o</sub>=720 °C); a), b) rozkłady temperatury; c), d) pochodna temperatury po kierunku; e), f) pochodna temperatury po czasie; g) różnica temperatury pomiędzy stygnącymi układami: kompozytowym i stopowym; h) różnica pochodnych temperatury po czasie pomiędzy stygnącymi układami: kompozytowym i stopowym; i) różnica pochodnych temperatury po czasie pomiędzy stygnącymi układami: kompozytowym i stopowym; i stopowym
- Fig. 5.8.1. Collected results for temperature and its derivatives in region without a particle (a, c, e) and with a particle (b, d, f) in solidification range. Reinforcing particle has initial temperature higher than the matrix ( $T_z$ =820 °C,  $T_o$ =720 °C). a), b) temperature distribution, c), d) temperature derivative after direction, e), f) temperature derivative after time, g) temperatures difference between the systems: composite and alloy, h) thermal gradients difference between the systems: composite and alloy, i) temperature derivatives difference between the systems: composite and alloy

#### Wnioski

- 1. Symulacja krzepnięcia umożliwia liczbowe określenie stopnia zróżnicowania termofizycznego komponentów.
- 2. Istnieje możliwość uwzględnienia geometrii cząstek zbrojących, a więc także liczbowego określenia wpływu geometrii.
- 3. Podobnie, istnieje możliwość uwzględnienia cieplnego i geometrycznego wpływu faz strefy przejścia i obszarów niepełnego zwilżenia.

### 6. KOŃCOWE PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przeanalizowano wybrane fizyczne wielkości opisujące kinetykę ruchu ciepła. Możliwości sterowania właściwościami elementów zbrojących są podporządkowane wybranym, użytkowym cechom kompozytów. Rozszerzając wymagania w stosunku do zbrojenia, osnowy, faz strefy przejścia i jakości zwilżenia podjęto próbę pełniejszego ich wykorzystania do sterowania kinetyką krzepnięcia osnowy kompozytu.

Uzyskane wyniki potwierdzają celowość zaostrzenia kryteriów doboru komponentów sterując tym samym:

- zwilżaniem zbrojenia metaliczną osnową poprzez kształtowanie energii powierzchniowych faz,
- zarodkowaniem i wzrostem krystalizujących faz głównie w odniesieniu do eutektyki aluminiowo-krzemowej,
- właściwościami eksploatacyjnymi i technologicznymi odlewanych kompozytów.

Przedstawiono zróżnicowanie morfologiczne przykładowych syntetycznych materiałów zbrojących oraz sposób doboru cząstek zbrojących pod względem ich morfologii.

Potwierdzono wpływ morfologii strefy granicznej oraz cieplnych właściwości komponentów na parametry kinetyki ruchu ciepła. Wykazano także istotny wpływ temperatur początkowych. W ocenie uwzględniono także wpływ sąsiednich cząstek otaczających analizowany elementarny układ kompozytowy: "pojedyncza cząstka i odpowiadająca jej objętość osnowy". Przeanalizowano skrajne, pod względem cieplnym, skojarzenia materiałowe potwierdzając tym samym znaczenie zbadanych związków dla skojarzeń znajdujących się pomiędzy nimi. Wykazano wpływ morfologii strefy kontaktu komponentów już przy nieznacznym zróżnicowaniu modułu morfologicznego zbrojenia, typowym dla powszechnie stosowanych kształtów materiałów zbrojących. Złożoność zachodzących zjawisk dowiodła konieczności indywidualnego analizowania każdego materiału kompozytowego. Wykazano, że mikroskala zjawisk nie wyklucza ich łatwego przeniesienia na skalę całego odlewu kompozytowego. Opracowano koncepcję ilościowego prognozowania cieplno-morfologicznego dopasowania komponentów. Koncepcja opiera się na kilku elementach. Są nimi:

- wyznaczenie modułu morfologicznego dla statystycznie reprezentatywnych cząstek,
- wykonanie symulacji 2D krzepnięcia elementarnego obszaru z cząstką i bez niej,
- obliczenie pochodnych po czasie i kierunku oraz ich ilorazu bądź iloczynu dla obu elementarnych obszarów,
- określenie wybranych właściwości strukturalnych i przyjęcie liczb kryterialnych bądź zależności opisujących właściwości strukturalne,
- wyznaczenie różnicy między temperaturą i/lub jej pochodnymi dla obszarów z cząstką zbrojącą i bez cząstki.

Wyniki uzyskane na podstawie wykonanych badań i analiz dowodzą słuszności postawionej tezy. Prowadzą do sformułowania następujących wniosków i spostrzeżeń:

- 1. Wykazano wpływ cieplnych i geometrycznych cech skojarzenia kompozytowego na wybrane właściwości użytkowe i technologiczne odlewanych kompozytów.
- 2. We wszystkich badaniach potwierdzono wpływ morfologii strefy granicznej między komponentami i właściwości cieplnych komponentów na kinetykę ruchu ciepła, reprezentowaną przez pochodne z temperatury po czasie i kierunku.
- 3. Stwierdzono konieczność indywidualnego rozpatrywania kompozytów pod względem sterowania kinetyką ruchu ciepła w otoczeniu zbrojenia podczas krzepnięcia.
- 4. Opracowano procedurę weryfikacji komponentów ze względu na ich cieplnomorfologiczne dopasowanie. Procedura opiera się na statystycznym, morfologicznym

opisie zbrojenia i porównaniu kinetyki krzepnięcia elementarnego obszaru kompozytowego ze stopowym.

- 5. Istnieje możliwość oddziaływania na kinetykę krzepnięcia kompozytu w krótkotrwałych zabiegach tworzenia kompozytu w szczególności w przepływie wykorzystując efekt działania cząstek zbrojenia jako mikroochładzalników.
- 6. Stwierdzono charakterystyczną dla badanych układów zmienność wielkości opisujących ruch ciepła. Zmienność posiadała cechy gasnącej oscylacji, co powinno znależć swoje odzwierciedlenie w strukturze kompozytów i wymaga dalszych badań.

Wnioski wskazujące na możliwość sterowania strukturą w otoczeniu cząstek posłużyły do opracowania koncepcji podwójnie zbrojonych materiałów odpornych na zużycie. Cechą charakterystyczną technologii tych materiałów jest trudność uzyskania właściwości wytrzymałościowych wyższych niż stopu osnowy. Wymagane warunkami zużycia znaczne rozmiary cząstek nie dają umocnienia. Niezbędne ilości cząstek zmniejszające wielkość zużycia nawet o rząd są na poziomie 2÷4%. W przeciwieństwie do cząstek o minimalnych rozmiarach, wytwarzanych na drodze reakcji in situ, nie mogą one skutecznie wpływać na strukture całej objętości osnowy kompozytu. Zaproponowano zatem podwójne zbrojenie osnowy dużymi oraz małymi cząstkami. W kompozytach in situ odległości między cząstkami i ich mała wielkość dają efekt umocnienia, zaś duże cząstki kompozytów ex situ korzystnie wpływają na właściwości trybologiczne. Następstwem koncepcji są próby wytwarzania kompozytów in situ z wykorzystaniem bezpośredniego utleniania kapieli metalowej za pomoca ozonu wytworzonego z powietrza w elektrycznym generatorze ozonu [77, 223÷225]. Skutkiem obróbki gazowej jest powstanie w objętości osnowy cząstek o wielkości rzędu 0.5+2 µm bedacych wielofazowymi tlenkami składników stopowych. Do tak wytworzonego materiału zgodnie z koncepcją należałoby wprowadzić cząstki o wymiarach 20÷300 µm z użyciem technologii ex situ.

#### **LITERATURA**

- Adamczyk J.: Metaloznawstwo teoretyczne cz. 2 Odkształcenic Plastyczne, Umocnienie i Pękanie, Wyd. Pol. Śl., 1. Gliwice 2002.
- Wilcox B. A., Clauer A. H.: The Superalloys, Sims C. T., Hagel W. C. (ed.), J. Wiley- Int. Publ., New York 1972. 2.
- Donachie M. J.: Superalloys Source Book, ASM Metals Park, Ohio 1984. 3.
- 4. Polle J. M. i in .: Advanced High - Temperature Structural Materials and Protective Coatings, Koul A. K. (ed.), Nat. Res. Counsil Canada, 1994, s.32.
- Benjamin J. S. w: Advanced in High, ASM, 1996, s.85. 5.
- Adamczyk J.: Inżynieria wyrobów stalowych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000. 6.
- Kumai S., Hu J., Higo Y., Nunomura S.: Acta Mater., v 44 nr 6, 1996, s. 2249. 7.
- Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000. 8.
- 9. Diefendorf R.J., Boisvert R.P.: RMS, Pittsburgh, 1988, 157.
- 10. Kostka A., Lelatko J., Gigla M., Morawiec H.: Kompozyty (Composites) 2002, v. 2, nr 5, 296.
- 11. Rodin T.N.: J. Am. Chem. Soc., 1950 72, s. 327.
- 12. Dutkiewicz. E. T.: Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa 1998.
- 13. Sonntag H.: Koloidy, PWN, Warszawa 1982.
- 14. Froven L.: Trans. JWRI. v. 30, 2001, s. 391.
- 15. Kirkendall E.O.: Trans. Am. Inst. Min. Enrgs, 1942, s. 104.
- 16. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O.: Trans. Am. Inst. Min. Enrgs, 1947, s. 130.
- 17. Da Silva L., Mehl R.: J. Metals, v. 3, 1951, s. 155.
- 18. Seitz W.: Diffuzija w mietałłach. Moskwa, lzd. Inostrannoj Litieratury, 1958.
- Hwang J.C.M., Pan J.D., Balluffi R.W.: J. Appl. Phys. v. 50, 1979, s. 1349. 19.
- Kucera J., Stransky, K.: Metali, Trans., A, v. 13, 1982, s. 1658. 20.
- 21. Riabienko A. W. i in.: Mietałł. Mietałłowied. Czistych Mietałłow, No. 14, s.47.
- Solunskij W.I., Gieguzin J. E.: Fiz. Mietałł. Mietałłowied., v. 52, 1981, s. 571. 22.
- 23. Murch G.E.: Philos. Mag., A 45, 1982, s. 565.
- Jarzębski Z.: Dyfuzja w metalach i stopach, Wyd. Śląsk, 1987, s. 245. 24.
- 25. Darken L.S.: Trans. AIME, v. 175, 1948, s. 184.
- Mrowec S.: Teoria dyfuzji w stanie stałym wybrane zagadnienia, PWN, Warszawa 1989. 26.
- Olszówka Myalska A .: Kompozyty (Composites)3, 2003, v. 6, s. 88. 27.
- 28. Xia Z., Liu J., Zhu Z., Zhago Y.: J. of Mater. Sci., v. 34, 1999, s. 3731.
- Śleziona J.: Kształtowanie właściwości kompozytów stop Al cząstki ceramiczne wytwarzanych metodami 29. odlewniczymi, ZN Pol. Śl., 1994, Hutnictwo nr 47.
- Crosley P., Douglas A., Mondolfo L.: The Iron and Steel Inst., nr 110, London, 1968, s.10. 30
- 31. Bramfitt B.: Metall. Trans., 1970, s. 1987.
- 32. Gliksman M., Childs W.: Acta Metall., 1962, s. 925.
- 33. Fras E.: Teoret. Podst. Kryst., cz. 1, skr. uczeln., nr 930, Kraków 1984, s 82.
- 34. Sobczak J., Sobczak N.: Przegląd Odlewnictwa, 1996, s. 31.
- 35. Cholewa M.: Dyspersyjne odlewnicze kompozyty aluminiowo-grafitowe. Pr. dokt., Gliwice 1992, s. 90.
- 36. Cholewa M., Gawroński J: Sposób otrzymywania kompozytów metalicznych z cząstkami metalicznymi i niemetalicznymi, Patent P 275564, 1998.
- Mitko M., Tomczyński S: Krzepn. Met. i St., 1999, v.1, nr 40, s. 165. 37.
- 38. Mitko M., Tomczyński S.: Kompozyty (Composites) 2002, v. 2, nr 4, s. 220.
- Cholewa M., Gawroński J., Janerka K.: Sposób wytwarzania kompozytów odlewanych z zastosowaniem transportu 39. pneumatycznego do wprowadzania elementów zbrojących do ciekłej osnowy kompozytu. Patent P-335 033, 1999.
- 40. Cholewa M., Gawroński J., Janerka K., Szajnar J.: Krzepn. Met. i St., 1999 nr 1/99, z. 39, s. 33.
- Janerka K., Gawroński J., Piatkiewicz Z., Cholewa M., Szajnar J., Szlumczyk H., Jezierski J.: Krzepn Met. i St., 1999, 41. nr 1/99 z. 39, s. 121.
- 42. Gawroński J., Cholewa M., Szajnar J., Janerka K.: Krzepn.Met. i St., 1999, nr 1/99, z. 40, s. 109.
- 43. Janerka K, Gawroński J, Cholewa M, Szajnar J, Szlumczyk H, Jezierski J.: Krzepn. Met. i St., v1, nr 40, 1999, s. 133.

134

- Gawroński J., Cholewa M., Szajnar J., Janerka K.: A. Metall. Sl., Koszyce, 2/99, nr 5, s. 488. 44.
- 45. Gawroński J., Janerka K., Cholewa M., Szajnar J.: A. Metall. Sl., Koszyce, 2/99, nr 5 s. 492.
- Gawroński J., Cholewa M., Szajnar J., Janerka K.: 9 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice 1999, s.217. 46.
- 47. Cholewa M.: Arch. Odlewn., v. 3, nr 9, 2003 s.81.
- Verma A. R.: Crystal growth and dislocations. Butterw. Sci. Publ., London, 1953. 48.
- Chalmers B.: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, 1964, s.68. 49.
- Braszczyński J.: Krystalizacja odlewów, WNT, Warszawa, 1991. 50.
- Oostdijk J.C.: Van kiem tot kristalliet. Pr. dokt. Delft, Drukkerij J., H. Pasmans, 1967. 51.
- 52. Missol W.: Energia powierzchni rozdziału faz, Wyd. Śląsk, Katowice, 1975.
- Jones H., Leak M.G.: Metall. Sci., v. 1, 1967, s. 211. 53.
- 54. Jones H.: Metall. Sci., v. 5, 1971, s. 15.
- 55. Jones H.: Scripta Met., v. 6, 1972, s. 423.
- 56. Mitko M., Braszczyński J.: Mater. Sci., 1982, v. 1, s.3.
- 57. Allen B.C.: Trans. Metall. Soc. AIME, v. 245, 1969, s. 2089.
- 58. Guggenheim E.A.: Termodynamics, Amsterdam, North-Holland Publ.Co, 1950.
- 59. Burden M.H., Hunt J.D., J. Cryst. Growth, Trans., vol. 22, 1974, s. 109.

- 60. Tiller W.: Trans, of the Metall. Soc., v. 224, s. 448.
- 61. Witzke S., Riquet J., Durand F.: Acta Metallurgica, vol.29, 1981, s. 365.
- Fredrikson H., Hillert M.: Met. Trans., v. 3, 1972, s. 565. 62.
- Elliot R.: The British Foundryman, No.10, 1964, s. 164. 63.
- 64. Balandin G.: Formirowanije kristalliczeskowo strojenija otliwok, Maszinistr., Moskwa, 1973.
- Flemings M.: Solidification processing, Met. Trans., vol.5, 1974, s. 2121. 65.
- 66. Southin R.: TMS-AIME, v.229, 1967, s. 46.
- Kurz W., Fisher D.J.: Fundamentals solidification, Trans, Tech. Publ., Paris, 1984. 67.
- 68. Chalmers B.: J. Aust. Int. Met., v.8, 1963, s. 224.
- 69. Ohno A.: The solidification of metals, Chijin Shoken, Tokyo, 1980.
- Jackson K., Hunt J., Uhlmann D., Seward T.: Trans. of the Metall. Society of AIME, v. 23, s. 61. 70.
- 71. Langenberg F.C., Prestel G., Honeycutt C.R.: Trans. TMS-AIME, v. 221, 1961, s. 993.
- Szajnar J.: Krzepn. Met. i St. v. 2, nr 44, 2000, s. 341. 72.
- 73. Szajnar J.: Acta Metall. Sl., v. 7, nr 3, 2001, s. 400.
- 74. Szajnar J.: Transformacja struktury kolumnowej w równoosiową przy krzepnięciu odlewów z wymuszoną konwekcją wirującym polem magnetycznym, Zesz. Nauk. Pol. Śl. v.138, Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2001.
- Szajnar J.: Krzepn. Met. i St, v. 2, nr 42, 2000, s. 33. 75.
- 76. Peng Yu, Cheng-Ji Deng, Nan-Gang Ma, Man-Yan Yau, Dickon H.L. Ng: A.: Materialia, Pergamon, v.51, 2003, s. 3445.
- Cholewa M.: Arch. Odlewn, 2002, v 2, nr 4, s. 88. 77.
- Wolnica D.: Wpływ rodzaju umocnienia na własności kompozytów konstrukcyjnych, Pr. dyplom. mag. Pol. Śl. 78. Gliwice 1998 (na podst. materiałów udostępnionych przez K. Odl. Pol. Częst.).
- 79. Cholewa M.: Dyspersyjne odlewnicze kompozyty aluminiowo-grafitowe, Gliwice 1992.
- 80. Braszczyńska K., Zyska A., Braszczyński J.: Kompozyty (Composites) v.8, 2003, s. 355.
- Zyska A., Braszczyński J.: Kompozyty (Composites), Wyd. Pol. Częst., 1998, s. 141. 81.
- 82. Konopka Z.: Metalurgia, v.9 Częstochowa 1999, s. 41.
- Nagarajan S. Dutta B.: Comp. Sci. and Techn., v. 59, Elsevier, 1999, s. 897. 83.
- 84. Nagarajan S., Dutta B., Surappa M.K.: Comp. Sci. and Techn. v. 59 Elsevier, 1999, s. 351.
- Guzik E., Kopyciński D.: Kompozyty (Composites), v. 6, 2003 s. 110. 85.
- Fras E., Janas A., Kurtyka P., Wierzbiński S.: Kompozyty (Composites), v. 6, 2003 s. 136. 86.
- Tiller W.: Journal of the Iron and Steel Inst., v. 192, 1959, s. 338. 87.
- Grabski M., W.: Struktura granic ziarn w metalach, Wyd. Śląsk, Katowice, 1969. 88.
- 89. Kurz W., Sam P., M.: Gerichtet erstarrte eutektische Legirungen Werkstoffe, Sprinter Verlag, Berlin, 1975.
- Mullins W.W., Sekerka. F.: J. Appl. Phys., v.35, 1964, s. 444. 90.
- 91. Strassler S., Schneider W.R.: Phys. Cond. Matter., 1974 s. 153.
- 92. Tiller W.: Liquid metals and Solidification, ADM, Cleveland, Ohio, 1958, s. 276.

Tensi H.M., Hogerl J.: Metallwissenschaft und Technik, 1994, v. 10, s. 776.

Majmudar B.S., Pandey A.B.: Metall. and Mater. Trans. v. 31 A, 2000, s. 937.

Buch A.: Właściwości mechaniczne czystych metali, WNT, Warszawa, 1968

Raabe D., Mattissen D.: Acta Metall. v. 46, 1998, s. 5973.

Tee K.L., Lu L., Lai M.O.: Composite Structures, v. 47, 1999, s. 589.

- 93. Zener C.: Trans. A. I M. E. v. 167, 1946, s. 550.
- Gliksman M. Schafer R.: The Iron and Steel Institute, London, 1978, s.33. 94.
- 95. Jackson K.A., Hunt J.D.: Trans. Metall. Soc. AIME v. 236, 1966, s. 1129.
- Sato T., Sayama Y.: J. Cryst. Growth, v. 22, 1974, s. 259. 96.
- 97. Fisher D.J., Kurz W.: Acta Metall. v. 28, 1980, s. 777.

Gurland J.: Mater. Sci. and Eng., v. 40, 1979, s. 59.

Fraś E.: Krystalizacja metali, WNT, Warszawa, 2002.

Toluoi B., Hellawell A.: Acta Metall., v. 24, 1976, s. 565.

Wasilewski P.: Siluminy - Krzepn. Met. i St, v. 21, 1999.

Pietrowski S.: Siluminy, Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź 2001.

98. Magnin P., Kurz W.: Acta Metall. v. 35, 1987, s. 1119.

101.

102.

103.

104.

105.

106.

107.

108.

109.

110.

111.

112.

113.

114

115.

116.

117.

118.

119.

120.

121.

122.

Guzik E., Model wzrostu eutektyki nieregularnej na przykładzie eutektyki grafitowej w stopach Fe-C, Rozprawy -99. Monografie AGH 1994, v. 15. 100. Ashby M.F., Jones D.R.H.: Materiały inżynierskie, Warszawa, WNT, 1995.

Wyrzykowski J.W., Pleszak E., Sieniawski J.: Odkształcenie i pękanie metali, Warszawa, WNT, 1999.

Staronka A., Holtzer M.: II Konf, Zjaw. Pow. w Proc. Odlewn., PAN, Oddz. Poznań, Kołobrzeg, 1994, s. 141.

Francois D., Pineau A., Zaoui A.: Comporement Mecanique des materiaux, v. 1, Editions Hernes Paris 1991.

Wyatt O.H., Dew-Hunghes D.: Wprowadzenie do inżynierii materiałowej, WNT Warszawa, 1978.

Shyu R.F., Weng F.T., Ho C., T.: J. of Mater. Proc. Technol., v. 122, 2002, s. 301.

Liuzhang O., Chengping L., Xiandong S., Meigin Z., Min Z.: Materials Letters, v. 57, 2003, s. 1712.

Fras E.: Teoretyczne podstawy krystalizacji, cz. I, Metale i stopy jednofazowe, Wyd. AGH, Kraków, 1984.

135

Huang W., Nie X., Xia Y.: Composites Part, A, v. 34, 2003, s. 1161.

Qin S., Chen C., Zhang G., Wang W., Wang Z.: Mater. Sci. and Eng., A, v. 272, 1999, s. 363.

Poniewierski Z.: Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów, WNT, Warszawa, 1989.

Bernsztejn M.L., Zajmowskij W.A.: Struktura i właściwości mechaniczne metali, WNT, Warszawa 1973

Nedopekin F.V., Belousov V.V., Bondarenko V.I.: Processy Litja, v.4, 1994, s. 85.

- 123. Ohno A., Motegi T.: Institute Cast. Met. Japan, v. 2, 1977, s. 28.
- 124. Ohno A.: Zatvierdevanie metallov, Metallurgija, Moskwa, 1980.
- 125. Tiller W.A.: The Science of Crystallization, Cambridge University Press, 1991.
- 126. Braszczynski J.: Teoria procesów odlewniczych, PWN, Warszawa, 1989.
- 127. Gawroński J., Szajnar J.: Krzepn. Met. i St., v. 10, Katowice, 1986, s. 115.
- 128. Wang C.Y., Beckermann C.: Metall. and Mater. Trans., A, v. 25, 1994, s. 1081.
- 129. Rappaz M., Gandin C.A.: Acta Metall. Mater., v. 41, 1993, s. 345.
- 130. Sobczak J.: Podstawy syntezy stopów, I. O., Kraków, 1997, s. 90.
- 131. Labib A., Lin H., Samuel F., H.: Mater. Sci. Eng., A 160, 1993, s. 81.
- 132. Karnezis P.A., Durrant G., Cantor B.: Materials Processing, Elsevier Science, 1998, s. 218.
- 133. Wertman A.A., Muszkadami Z.A., Mczedisziwik W.A., Jakobson A.M.: Lit. Proizwodstwo, v. 2, 1970.
- 134. Mamro K.: Odtlenianie stali, Wyd. Śląsk, Katowice 1976.
- 135. Metcalfe A.G.: Kompozicjonnyje materiały, I. Mir, Moskva, 1978, s.77.
- 136. Chalmers B., Uhlmann D.: J. of Appl. Physics, v. 35, 10, 1964, s. 2986.
- 137. Hyla I., Ślcziona J.: Krzepn. Met. i St., nr 38, Katowice, 1998, s. 175.
- 138. Li Ch., Ellyin F., Koh S., Oh S.J.: Mater. Proc., Els. Sci., 1999, s. 328.
- 139. Dittrich E.: Neue Hutte, v.2, 1958, s. 93.
- 140. Poniewierski Z.: Krystalizacja struktura i właściwości siluminów, WNT, Warszawa, 1989.
- 141. Guy A., G.: Introduction to Materials Science, McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
- 142. Mochnacki B., Suchy J.: Modelowanie i symulacja krzepnięcia odlewów, Warszawa, PWN, 1993.
- 143. Cholewa M.: 8 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 1999, s. 75.
- 144. Majchrzak E., Mochnacki B.: Metody numeryczne, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1996.
- 145. Cholewa M.: Krzepn. Met. i St., Katowice, 2000, v. 2, nr 44, s. 65.
- 146. Stręk F.: Mieszanie i mieszalniki, WNT, Warszawa, 1981.
- 147. Cholewa M., Gawroński J: Krzepn. Met. i St, v. 31, Bielsko-Biała, 1997, s. 23.
- 148. Gawroński J, Cholewa M, Szajnar J: A. Metall. Sl, v. 7, t. 1, 2001, s. 391.
- 149. Cholewa M.: Krzepn. Met. i St., Katowice, 2000, v. 2, nr 44, s. 57.
- 150. Cholewa M, Gawroński J.: M. Konf. Zvysovanie akosti v zliverenstvie, Żylina, 1997, s. 87.
- 151. Cholewa M, Gawroński J.: Krzepn. Met. i St., Katowice, 2000, v. 2, nr 44, s. 71.
- 152. Longa W.: Krzepnięcie odlewów, Wyd. Śląsk, Katowice, 1985.
- 153. Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski M., Jopkiewicz A.: Odlewnictwo, WNT, Warszawa, 2000.
- Górny Z., Sobczak J.: Kompozyty odlewane, red. J. Suchy, Comission 8.1. Cast Composites, CIATF, Opole, 1995, s. 39.
- 155. Braszczyński J., Zyska A.: Arch. Techn. Masz. i Autom., v.18 nr specj., Poznań, 1998, s. 98.
- 156. Dobrzański L.A.: Metalowe materiały inżynierskie, WNT, Warszawa, 2004.
- 157. Dobrzański L.A., Włodarczyk A., Adamiak M.: 12 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 2003, s. 297.
- 158. Dobrzański L.A., Piec M.: 12 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 2003, s. 271.
- 159. Dobrzański L.A., Krupiński M., Konieczny J.: 12 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 2003, s. 229.
- 160. Dobrzański L.A., Kasprzak W., Sokołowski J.H.: 12 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 2003, s. 225.
- 161. Cholewa M., Gawroński J., Ignaszak Z.: ICAM' 97 Strasbourg, Francja, 1997J, s. 401.
- 162. Cholewa M., Gawroński J., Ignaszak Z.: 7 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 1998, s. 75.
- 163. Braszczyński J., Cisowska M.: Krzepn. Met. i St., Katowice 1999, v.7, nr 40, s. 75.
- 164. Pietrowski S., Władysiak R., Pisarek B.: Krzepn. Met. i St., Katowice 1999, v. 1, nr 40 s. 49.
- 165. Dudyk M., Minkus K.: Krzepn. Met. i St., Katowice, v. 19, 1994 s. 111.
- 166. Dudyk M.: Krzepn. Met. i St, Katowice, v. 22, 1995 s. 154.
- 167. Majchrzak E., Mochnacki B., Suchy J.S.: Int. J. Cast Metals Res., 1999, nr 12, s. 241.
- 168. Majchrzak E., Mochnacki B., Suchy J.S.: 5 th Intern. Sci. Conf. AMME. Gliwice, 1996, s. 189.
- 169. Majchrzak E., Mochnacki B., Suchy J.S.: II Cast Comp. Conf. CIATF, 1998, s. 29.
- Majchrzak E., Mochnacki B., Suchy J.S.: 5 th World Conf. on the Comp. Modell. of Free end Mov. Bound. Probl. Moving Boundaries, Ljubljana, Slovenija, 1999, s. 37.
- 171. Pawłowski S., Scrkowski S.: Materiały ogniotrwałe w metalurgii, cz.I, skr. ucz., Nr 1892, Gliwice, 1995.
- 172. program symulacyjny CasTech.

185.

- 173. Cholewa M., Gawroński J.: Krzepn. Met. i St., Katowice, 1998, s. 165.
- 174. Cholewa M.: R. i Met. Nież., 2005, s. 67.
- 175. Jura Z.: Krzepn. Met. i St,. v. 30, Katowice, 1997 s. 119.
- 176. Cholewa M.: Arch. Odlewn., v. 4, nr 14, 2004, s. 627.
- 177. Thevoz Ph., Desboilles, Rappaz M.: Metall. Trans. A., v. 20A, 1989, s. 311.
- 178. Fraś E., Kapturkiewicz W., Lopez H.F.: AFS transactions, 92-48, 1992, s. 583.
- Kapturkiewicz: Model and numerical simulation of casting crystallization, Publ. of the Academy of Mining and Metallurgy, v 109, s. 10.

136

- Majchrzak E., Longa W.: 62 World Foundry Congress Metalcasting Progressing into the 21st Century", Philadelphia, 1996, s. 25.
- 181. Ares A.E., Schvezov C.E.: Metall. And Mater. Trans.v. 31A, 2000, s. 1611.
- 182. Rutter J., W., Chalmers B.; Canadian Journal of Physics, 1953, s. 31.
- 183. Tiler W.A., Jackson K., A., Rutter J., W., Chalmers B.: Acta Metall., 1953, 1, s. 428.
- 184. Kac A., M.: Lit. Proizw., v. 7, Moskwa, 1980, s. 2.
  - Ma D., Sam P.R.: Giesserei-Forschung, 1992, v. 44, nr2, s. 80.

- 186. Miyata Y., Suzuki T., Uno J.: Metall. Trans. v. 16A, 1985, s. 1799.
- 187. www.mse.mtu.edu.aluminium-silicon alloy castings.
- 188. Brown S., Spittle J.A., JanesJ.D.: J.of Mater., 2002, s. 45.
- 189. Odorizzi S. i in.: Servizi Grafici Edytoriali, Padva, Italy, 2001.
- 190. Mollard F., Flemings M.: Trans. of the Metall. Sci. AIME, v. 239, 1967, s. 1526.
- 191. Liu J., Zhan Y., Shang B.: Acta Metall. Mater., v. 38, 1990, s. 1625.
- 192. Kurtz W., Fisher D. J.: Acta Metall., v. 28, 1980, s. 777.
- 193. Khan S., Eliot R.: Acta Metall. Mater., v. 41, 1993, s. 2433.
- 194. Khan S., Ourdjini A., Eliot R.: Mater. Sci. Technol. v. 8, 1992, s. 516.
- 195. Fras E., Krzepnięcie metali i stopów, PWN, Warszawa, 1992.
- 196. Jaquet J.C., Hotz W.: Cast Metals, v. 4, nr 4, 1992, s. 200.
- 197. Schindelbacher G.: Gießerei Praxis, v. 17, 1995, s. 309.
- 198. Talar J., Duda P.: Rozwiązywanie prostych i odwrotnych zagadnień przewodzenia ciepła, WNT, Warszawa, 2003.
- 199. Cholewa M., Gawroński J.: Krzepn. Met. i St, Katowice, 1998, s. 171.
- 200. Cholewa M.: Krzepn. Met. i St., Katowice, 1999 v. 1nr 40, s. 93.
- 201. Cholewa M.: Kompozyty (Composites), Częstochowa, 2000, s. 34.
- 202. Składzień J.: Termokinetyka i termodynamika, Skrypt ucz., Pol. Śl., nr 1213, Gliwice, 1985.
- 203. WiśniewskiS.: Wymiana cicpła, PWN, Warszawa, 1998.
- 204. Ignaszak Z., Mikołajczak P.: Arch. Techn. Masz. i Autom, v. 18, 1998, s. 163.
- 205. Kapturkiewicz W.: Modelowanie krystalizacji odlewów żeliwnych, Wyd. Nauk. Akapit, Kraków, 2003.
- Ignaszak Z.: Walidacja w systemach inżynierii wirtualnej w odlewnictwie, Konf. Srawozd. Kom. Hutn. PAN, Krynica, 2002.
- 207. Stefanescu D., M., Pang H.: Canadian Metallurgical Quarterly, v. 37, nr 3-1 s. 229.
- 208. Sasikumar R., Sreenivasan R.: Acta.Metall. .Mater., v. 42, nr 7, s 2381.
- 209. Kraft T., Chang Y.A.: J.of Mater., 1997, s. 20.
- 210. Gandin C.A., Rappaz M.:, Acta Metall. Mater., v. 43, 1994, s. 2233.
- 211. Thevoz P., Gaumann M., Gremaud M.: J.of Mater., 2002.
- 212. Cholewa M.: Arch. Techn. Masz. i Autom, 2004, s. 39.
- 213. Cholewa M.: Kompozyty (Composites), Wyd. Pol. Częst., Częstochowa, v. 11, 2004, s. 444.
- 214. Cholewa M. 12 th Intern. Sci. Conf. AMME. Gliwice, 2003, s. 147.
- 215. Favier J.J.: Ann. Chim. Franc., v.5 1980, s. 268.
- 216. Carlberg T., Fredriksson H.: Cryst. Growth, v 42, 1997, s. 526.
- 217. Weiss K., Honsel Ch., Gundlach J.: Przegląd Odlewnictwa v.6, 1994, s. 12.
- 218. Cholewa M.: 8 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 1999, s. 75.
- 219. Cholewa M.: A. Metall. Sl Koszyce, 2/99 nr 5 s. 478.
- 220. Cholewa M:, 14 th Intern. Sci. Conf. AMME, Gliwice, 2005, s. 35.

Cholewa M.: A. Metall. Sl. 2002, vol. 8, No. 2, s. 158

Cholewa M.: A. Metall. SI 2002, vol. 8, No. 2, s. 225

Cholewa M.: Arch. Odlewn, vol. 2, nr 4, 2002, s. 87.

221. Cholewa M: Arch. Odlewn, v.1, nr 2/2, 2001, s. 63.

223.

224.

225.

222. Cholewa M., Gawroński J.: Kompozyty (Composites) v.3, nr 6, Wyd. Pol. Częst., 2003, s. 115.

137

- the second se
- residence of the second se
- the second s
- the proof of the second second frame, we built
- the second se
- the second se
- The second second

#### KINETYKA KRZEPNIĘCIA KOMPOZYTÓW DYSPERSYJNYCH

#### Streszczenie

Przedmiotem pracy jest kinetyka ruchu ciepła w osnowje kompozytu w bliskim otoczeniu cząstek zbrojących. Badano związek miedzy kinetyką krzepniecia a termofizycznymi właściwościami komponentów oraz kształtem i wielkością cząstek zbrojenia. Zakres pracy obejmował niewielkie zawartości zbrojenia na poziomie 1÷10% udziału objętościowego. Osnowy przyjmowane w badaniach to technicznie czyste metale lub stopy eutektyczne o wysokim przewodnictwie cieplnym oraz stopy o niewielkim przewodnictwie cieplnym. Przyjęto elementy zbrojące o skrajnych wartościach przewodnictwa cieplnego, o kształtach foremnych figur i brył do rzeczywistych kształtów typowych dla powszechnie stosowanych materiałów zbrojących. Metodyka badawcza polegała na wykazaniu zróżnicowania postaci geometrycznej czastek idealnych geometrycznie oraz rzeczywistych. Następnie wykazano wpływ cieplno-geometrycznych właściwości na użytkowe i technologiczne kompozytów. Porównano kinetykę ruchu ciepła w makromodelu doświadczalnym i symulacyjnym. Przeprowadzono symulacyjne badania analizując skrajne i szczególne zakresy badanych wielkości cieplnych i geometrycznych. W badaniach stosowano zakresy temperatury typowe dla wytwarzania kompozytów i mało odbiegające od stosowanych w odlewaniu metali i stopów. Koncepcja badań obejmowała trzy elementy:

- 1. Analizę teoretyczną tworzenia kompozytu w stanie ciekłym, wraz z analizą skuteczności procesów zwilżania i zarodkowania oraz wpływu cząstek na procesy wytwarzania odlewów kompozytowych.
- Analizę doświadczalną związku termofizycznych właściwości komponentów i morfologii strefy granicznej z technologicznymi i użytkowymi właściwościami kompozytów.
- 3. Badania symulacyjne pól temperatur, pochodnych z temperatury po czasie i po kierunku ruchu ciepła przy zróżnicowanych warunkach początkowych i brzegowych. Zastosowano programy symulacyjne oparte na metodzie elementów brzegowych i różnic skończonych. Przeprowadzono symulacje płaskie i przestrzenne modeli elementarnych układów zawierających pojedyncze cząstki a także układów z wieloma cząstkami. Uwzględniono wpływ faz strefy przejścia i niepełnego zwilżenia.

Postawiono następującą tezę:

Możliwe jest sterowanie kinetyką ruchu ciepła poprzez dobór wielkości, ilości i morfologii elementów zbrojących oraz termofizycznych właściwości składników strukturalnych kompozytu.

W wyniku przeprowadzonych badań opisano podobieństwa i różnice występujące w kinetyce krzepnięcia w zależności od przyjętych czynników wejściowych. Pozytywnie zweryfikowano przyjętą tezę. Przedstawiono metodykę, która ilościowo określa stopień dopasowania komponentów pod kątem optymalizacji kinetycznych czynników kształtujących strukturę osnowy kompozytu. Wyznaczono kierunki dalszych badań.

#### SOLIDIFICATION KINETICS OF DISPERSIVE COMPOSITES

#### Abstract

Main object of this work is heat flow kinetics in composite metal matrix in close neighborhood of reinforcing particles. Investigated was the relation between the solidification kinetics and components thermo – physical properties, reinforcement size and geometry. Domain of work enclosed reinforcement content in range of  $1\div10\%$ . Metal matrix investigated consisted of technically pure metals or eutectic alloys with high thermal conductivity and alloys with low thermal conductivity. Selected reinforcing particles were essentially solid particles, with high and low thermal conductivity and variable geometry from spherical and regular to real particle shape. Studies methodology consisted of demonstrating differences between the geometry of hypothetical and real particles. Next the influence of thermo – geometrical properties on composite technological properties was shown. The heat flow kinetics in experimental and simulation macro – model. Simulation was conducted for extreme and particular ranges of investigated thermal and geometrical quantities. Temperature ranges used were close to those used in composite manufacturing. Studies conception consisted of the three elements:

- 1. Theoretical analysis enclosing composite creation from liquid state with efficiency analysis of wetting and nucleation processes and particles influence on cast composites manufacturing.
- 2. Experimental analysis of relations between components thermo physical properties and particle matrix interface morphology and selected technological composite properties.
- 3. Simulation analysis of temperature fields, its derivatives after time and heat flow direction with different initial and boundary conditions. Simulation software based on boundary element method and finite difference method was applied. Investigation enclosed flat and three dimensional regions studies with single and numerous particles. Analyzed were the transition zone phase's influence and incomplete wetting.

#### Following thesis was set:

Heat flow kinetics can be controlled by selection of reinforcing particles size, content and morphology and components thermo – physical properties.

As results the similarity and differences occurring in solidification kinetics caused by input variables selection were described. Work thesis was positively verified. Essential and significant diversification of heat flow parameters was identified in domain of investigated relations. Methodology was shown, which quantitive described components matching in regard to kinetic factors influencing the matrix structure optimization. Further studies directions were determined. successive in successive of

# Librard Product Concernation of

s-n-mmn-
## INCOME ADDRESS OF THE PROPERTY OF THE PROPERTY

1.000

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

## WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel. (0-32) 237-13-81 http://wydawnictwo.polsl.pl

## Sprzedaż i Marketing tel. (0-32) 237-18-48

wydawnictwo\_mark@polsl.pl

Nakł. 100+50	Ark.	wyd.	14	Ark. druk. 9,25	Papier offset. 70x100,80g
Oddano do druku 15.04.2005 r.				Podpisano do druku 15.04.2005 r.	Druk ukończ. w kwietniu 2005 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1 zam. 184/05

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki,Śląskiej Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, lel. 230 49 50