

MECHANIKA z. 32



P. 3361 | 68

STANISŁAW JURA

MODELOWE BADANIA PROCESÓW MODYFIKACJI METALI

P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 214 – GLIWICE 1968

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP	5
2. DOTYCHCZASOWE POGLĄDY NA PROCESY KRYSTALIZACJI I MODYFIKACJI METALI I STOPÓW	8
2.1. Wpływ czynników fizycznych na proces krystalizacji	14
3. MODYFIKACJA CIEKŁYCH METALI I STOPÓW	15
3.1. Modyfikacja jako kierowany proces tworzenia zarodków krystalizacji	16
4. WSKAŹNIK α OKREŚLAJĄCY RODZAJ DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH	21
5. BADANIA WŁASNE	25
5.1. Założenia i cel pracy	25
5.2. Model procesu krystalizacji metali	27
5.3. Metoda obliczania pola temperatur rosnącego kryształu	29
5.3.1. Algorytm do obliczenia pola temperatur w kryształach modelowym (wg rys. 5 i 6)	34
5.4. Wielkości fizyczne do obliczeń procesu krystalizacji i stygnięcia	43
5.5. Podobieństwo cieplne kryształu rzeczywistego do kryształu modelowego	45
5.6. Obliczenia pola temperatur kryształu modelowego dla różnych przypadków	49
6. ANALIZA WYNIKÓW OBLICZEŃ	59
6.1. Pole temperatur w kryształach modelowych ołowiu żelaza, aluminium i miedzi	59
6.2. Pole temperatur kryształu modelowego jednorodnego	63
6.3. Wpływ rozmieszczenia dodatków stopowych modyfikujących na deformację pola temperatur w kryształach modelowych	64
6.4. Wpływ warunków brzegowych i początkowych (szybkość chłodzenia, temperatura zalewania) na deformację pola temperatur w kryształach modelowych	67
7. WNIOSKI	68
LITERATURA	70

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 214



P. 3361/68

STANISŁAW JURA

MODELOWE BADANIA PROCESÓW MODYFIKACJI METALI

PRACA HABILITACYJNA Nr 72

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 19. III. 1968 r.

GLIWICE 1968

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Ryszard Gryboś

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

PD163/68

Dział Nauki -- Sekcja Wydawnictw Naukowych -- Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakł. 100+175 Ark. wyd. 4 Ark. druk. 4,14 Papier offsetowy kl. III. 70x100. 80 g
Oddano do druku 20. 3. 1968 Podpis. do druku 19. 4. 1968 Druk ukończ. w maju 1968
Zam. 651 16. 3. 1968 K-22 Cena zł 5,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA STOSOWANE W PRACY

$C_p(T)$	- ciepło właściwe
$C_{p_a}(T)$	- ciepło właściwe przypadające na 1 atom
ΔE_k	- ciepło krystalizacji składnika w roztworze
ΔF	- $\frac{1}{12}$ powierzchni kuli w układzie modelowym
F_a	- powierzchnia przestrzeni kulistej zajmowanej przez atom
L_o	- współczynnik wymiany ciepła z otoczeniem
$L(T)$	- współczynnik wymiany ciepła między kulami w układzie modelowym
$L_a(T)$	- współczynnik wymiany ciepła między atomami
M	- masa atomowa
r	- (r_s, r_p, r_a) - promień atomowy
T	- temperatura $^{\circ}K$
T_k	- temperatura krystalizacji
T_o	- temperatura otoczenia
T_p	- temperatura początkowa układu
$T_{x,y,z}$	- temperatura kuli o współrzędnych x, y, z
$T_{t + \Delta t}$	- temperatura kuli po czasie Δt
ΔU	- zmiana energii wewnętrznej
W	- parametr określający intensywność wymiany energii między atomami
v	- objętość właściwa kuli
V	- objętość kuli
x, y, z	- współrzędne układu modelowego
α	- wskaźnik określający rodzaj dodatków modyfikujących

- $\lambda(T)$ - współczynnik przewodnictwa cieplnego
 γ - charakterystyczna częstotliwość drgań atomowych
 Δt - skok czasowy (krok czasowy)
 Qk_a - ciepło krystalizacji przypadające na 1 atom
 $Qk_{x,y,z}$ - ciepło "krystalizacji" kuli x,y,z
 $\Delta Qk_{x,y,z}$ - zmiana ciepła w procesie krystalizacji w czasie
 Q_i - strata energii cieplnej kuli w i -tym kierunku
 $Q_{ik_{x,y,z}}$ - strata ciepła w procesie krystalizacji w i -tym kierunku
 Q_s - ciepło krystalizacji dodatków modyfikujących.

1. W S T Ę P

Proces modyfikacji polega na wprowadzeniu do ciekłego metalu pewnych ilości dodatków stopowych, (modyfikujących) zwanych modyfikatorami, powodującymi zmianę struktury pierwotnej. Zmiana struktury pierwotnej przebiega w procesie krystalizacji na granicy faz ciecz-ciało stałe, dzięki różnemu oddziaływaniu dodatków modyfikujących na powstawanie kryształów. Przez modyfikację metalu należy w zasadzie rozumieć zmianę struktury pierwotnej metali i stopów.

Wprowadzenie dodatków modyfikujących do metalu może powodować szereg innych zmian, jak usunięcie gazów z kąpeli metalowej, lub usunięcie zanieczyszczeń niemetalicznych i szkodliwych domieszek, odtlenienie, zmianę własności mechanicznych i technologicznych. Jednak są to zjawiska, które nie wpływają na przebieg krystalizacji pierwotnej lecz są wynikiem zmodyfikowanej struktury. Wydaje się więc słusznym założenie, że modyfikacje metali należy tylko łączyć ze zmianą krystalizacji pierwotnej metali i stopów.

Problemy modyfikacji metali są znane oczywiście początkowo w wąskim zakresie już od przeszło 40 lat. Ciągłe dążenie do podniesienia jakości metali i stopów oraz coraz większa ilość stosowanych stopów odlewniczych doprowadziło do tego, że problemami modyfikacji metali zajmuje się duża ilość uczonych i praktyków. Na przestrzeni tego okresu czasu powstało bardzo wiele prac, które stanowiły teoretyczne próby ujęcia procesu modyfikacji. Poglądy na temat modyfikacji i zjawisk z tym procesem związanych zmieniały się w miarę nowych odkryć, w miarę stosowania coraz to bardziej dokładnej oraz specjalnej aparatury. Mimo bardzo dużego zainteresowania i szerokiego rozwoju badań w tym zakresie nie powstał dotychczas jednolity pogląd

na przebieg procesów modyfikacji. Wnioski wynikające z badań wielu autorów wzajemnie sobie niejednokrotnie przeczą.

Niejednolitość poglądów w tym zakresie tłumaczyć należy tym, że nie ma możliwości badania przebiegu procesów krystalizacji, ani ich obserwowania w obszarach mikroskopowych. Zjawiska te przebiegają w zasadzie w bardzo małych obszarach i są wynikiem wzajemnego oddziaływania atomów (jonów) w rosnącym kryształ. Najszerzej w literaturze omawiany jest efekt procesów modyfikacji - zmiany struktury pierwotnej metali i stopów i na tej podstawie wnioskuje się o kinetyce procesu modyfikacji. Stąd wynika mnogość różnych poglądów w tym zakresie. Każdy z autorów prac rozważa różne aspekty procesów modyfikacji i stara się przybliżyć do właściwych rozwiązań różnymi drogami opartymi o uzyskane wyniki badań.

W rozważaniach nad problemami modyfikacji należy przyjąć założenie, że działanie dodatków modyfikujących na strukturę pierwotną przebieg według tych samych praw fizycznych we wszystkich stopach modyfikowanych. Natomiast efekt modyfikacji - zmiana struktury pierwotnej metalu - jest zależny od wzajemnego oddziaływania między dodatkiem modyfikującym, a składnikami stopu w procesie krystalizacji. Ustalenie zasad wzajemnego oddziaływania, wzajemnych zależności fizycznych między dodatkami modyfikującymi, a metalem modyfikowanym oraz efektem modyfikacji powinno pozwolić na odpowiedni dobór modyfikatorów dający efekt uzyskania wymaganej struktury stopów.

Właśnie takie rozwiązanie wydaje się autorowi tej pracy za jak najbardziej słuszne. Ustalenie tych zasad popartych wynikami doświadczeń własnych i doświadczeń zaczerpniętych z literatury oraz potwierdzonymi obliczeniami teoretycznymi pozwoli przypuszczać o właściwym określeniu przebiegów procesów modyfikacji. Obliczenia teoretyczne przeprowadzono na układzie (kryształ) modelowym, z uwzględnieniem zjawisk cieplnych mających zasadnicze znaczenie w procesie krystalizacji. Modelowanie zarówno "myślone" jak i matematyczne zawsze było ważnym problemem dla nauk szukających twórczych rozwiązań. W zależności od rozwoju nauk jak i dostępnej aparatury badawczej modelowanie

poparte wynikami doświadczeń stawało się coraz bardziej doskonałe.

Rozwój badań wchodzących w zakres nauk fizycznych byłby w zasadzie niemożliwy bez stosowania modeli fizycznych lub matematycznych. Obecnie w zakresie tworzenia modeli zjawisk fizycznych istnieje wielka możliwość a to ze względu na szybki rozwój coraz to lepszych elektronicznych maszyn cyfrowych. Na maszynach tych z powodzeniem można stosować modelowanie numeryczne procesów fizycznych przy zastosowaniu odpowiedniej metody oraz aparatu matematycznego. Modelowanie numeryczne na maszynach cyfrowych posiada jeszcze jedną bardzo istotną zaletę, a mianowicie; opracowany możliwie jak najszerszy program pozwala na modelowanie procesów fizycznych w całym zakresie zmiennych zjawisk fizycznych, dając możliwość rozpatrywania zjawisk fizycznych w wielu płaszczyznach.

Wykorzystując te zalety modelowania numerycznego procesów fizycznych postanowiono przeprowadzić obliczenia dla zjawisk krystalizacji metali z uwzględnieniem cieplnego oddziaływania dodatków modyfikujących (stopowych).

Znanym jest fakt, że proces krystalizacji przebiega w nieustalonym stanie cieplnym, a oddziaływanie składników stopowych (atomów) w kryształach będzie impulsowe na granicy cieczy i ciała stałego. Takim impulsem cieplnym jest właśnie wydzielające się ciepło krystalizacji. W czasie narastania kryształu atomy oddają nadmiar energii kinetycznej przechodząc w stan energetyczny niższy pozwalający na uporządkowane stałe wzajemne ułożenie, tworząc kryształy ciała stałego. Orientacja ułożenia kryształów, ziarn i dendrytów jest ustalona i dla czystych metali oraz niektórych stopów. Ułożenie głównych osi krystalizacji jest zgodne z kierunkiem odprowadzania ciepła (zjawisko transkrystalizacji).

Zadaniem modyfikacji struktury pierwotnej jest właśnie rozdrobnienie struktury kolumnowej - transkrystalicznej. Dzięki właściwej modyfikacji przez odpowiedni dobór dodatków modyfikujących uzyskuje się drobnoziarnistą strukturę odlewów, a ziarna nie są zorientowane zgodnie z ogólnym kierunkiem przepływu ciepła w procesie krystalizacji.

Zjawiska modyfikacji struktury pierwotnej były dotychczas rozważane tylko jako oddziaływanie pierwiastków modyfikujących na powstawanie zarodków krystalizacji w ciekłych metalach, lub też ograniczających i hamujących wzrost kryształów. Dotychczas nie wiązano tych zjawisk z ruchem ciepła w procesie krystalizacji.

Szczególnie dotyczy to zjawisk przepływu ciepła oraz działania impulsowych źródeł ciepła w czasie krystalizacji metali na granicy ciecz-ciało stałe. Najbardziej istotnym jest właśnie ten stan przejściowy decydujący o strukturze pierwotnej metali i stopów. Poznanie zjawisk występujących w procesie ruchu ciepła w czasie krystalizacji pozwoli na wyjaśnienie wpływu mikrododatków stopowych- modyfikatorów na rozdrabnianie struktury pierwotnej

2. DOTYCHCZASOWE POGLĄDY NA PROCESY KRYSZTALIZACJI I MODYFIKACJI METALI I STOPÓW

Procesy krystalizacji pierwotnej metali w naukach metaloznawczych od początku ich rozwoju zajmowały zawsze naczelne miejsce. Mimo tak dużego zainteresowania tymi problemami do dnia dzisiejszego istnieje jeszcze szereg niewyjaśnionych zjawisk. Tłumaczyć to należy tym, że nawet do obecnej chwili nie ma możliwości bezpośrednich dokładnych metod obserwacji procesów krystalizacji. Zjawiska te wyjaśnia się na podstawie obserwacji struktury metali po zakrzepnięciu w stanie stałym.

Do ważniejszych metod badania procesu krystalizacji pierwotnej metali należą [1]:

- 1) metoda wylewania nieskrzepniętego metalu z formy,
- 2) metoda sondy,
- 3) metoda matematyczna,
- 4) metoda analogowa,
- 5) metoda rozszerzonej analizy termicznej,
- 6) metoda rentgenowska,

- 7) metoda szybkiego studzenia,
- 8) metoda indykatorów,
- 9) metoda bezpośrednich obserwacji substancji modelowych.

Na podstawie wyników badań tymi metodami określa się przebieg procesów krystalizacji w układach makroskopowych. Nie daje one jednak możliwości badań w obszarach mikroskopowych w czasie krystalizacji. Wnioski odnośnie tych zjawisk wysuwa się na podstawie praw fizycznych obowiązujących w procesach krystalizacji.

Pierwotna krystalizacja jest ważnym czynnikiem, ponieważ w tym czasie powstaje określona struktura, która decyduje o wielu właściwościach metali i stopów. Od struktury pierwotnej odlewu, czy wlewka zależą właściwości mechaniczne i plastyczne stopu, a tym samym określają technologię dalszego przerabiania surowców oraz możliwość różnego zastosowania materiałów.

Badania procesów krystalizacji zapoczątkował D. Czernow (1879 r.) [2]. W wyniku obserwacji i badań stwierdził, że kryształy w czasie krzepnięcia stali rosną w postaci dendrytów (rozgałęzionych drzew) oraz że zarodki krystalizacji powstają w ciekłym metalu. Gałęzie dendrytu rozwijając się w czasie krystalizacji ciągle rosną, a przestrzenie między "gałęziami" wypełnione są ciekłym metalem krzepnącym ze względu na istniejącą segregację nieco później.

Po zakrzepnięciu całej objętości uzyskuje się ziarna struktury pierwotnej. Schemat struktury dendrytu Czernowa, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat budowy oraz fragment dendrytu wg Czernowa

W odlewach trudno jest uzyskać dendryty o tak rozwiniętych gałęziach ze względu na dużą złożoność czynników wpływających na krystalizację. Czynnikiem tymi może być różnica temperatur wokół rosnącego kryształu, zmienna koncentracja składników stopowych, ograniczenie miejsca rozrostu kryształu przez tworzenie się nowych dendrytów. Znaczny wpływ na powstawanie struktury dendrytycznej ma szybkość odprowadzania ciepła z dendrytu, jak również konwekcja ciepła w cieczy wynikająca z różnic temperatury w różnych miejscach odlewu lub wlewka.

Wszystkie te czynniki wpływają na wzrost dendrytów i ziarn powodując nie tylko ograniczenie wzrostu i deformacje geometryczne kryształów ale również dzięki konwekcyjnemu ruchowi cieczy powodują zlepianie się zarodków i kryształów dając w efekcie ziarna o różnym nieokreślonym ułożeniu.

Teoria Czernowa o przebiegu krystalizacji pierwotnej w dwóch stadiach: powstawania zarodków krystalizacji i następnym ich wzroście w określonych warunkach krzepnięcia odlewu do dnia dzisiejszego stanowi podstawę teorii krystalizacji metali i stopów.

Dalszy rozwój badań w tym zakresie został dokonany przez Tammana. Według Tammana proces krystalizacji przebiega objętościowo w sposób samorzutny w całej masie przechłodzonego metalu [3, 4, 5, 6]. Od stopnia przechłodzenia zależy początek powstawania zarodków i ich ilość. Natomiast od warunków stygnięcia odlewu - szybkość wzrostu kryształów. Te dwa parametry: ilość zarodków i szybkość krystalizacji wpływają na wzrost i ilość ziarn struktury pierwotnej metali.

Powstawanie zarodków krystalizacji w przechłodzonej cieczy tłumaczy się tym, że w pewnych warunkach (temperatura) energia swobodna kryształów jest niższa niż energia swobodna cieczy

$$F_k < F_c$$

$$F_k = U - T \cdot S$$

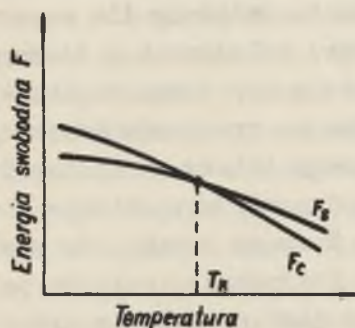
gdzie:

U - energia wewnętrzna układu,

T - temperatura układu w $^{\circ}\text{K}$,

S - entropia układu.

Zależności te w sposób ogólny przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zmiana energii swobodnej metalu w stanie ciekłym i stałym w zależności od temperatury

Z rysunku widać, że istnieje temperatura T_k przy której energia swobodna metalu ciekłego i stałego jest jednakowa. Jest to temperatura krystalizacji metali. Im przechłodzenie metalu będzie większe, tym różnica energii swobodnej między cieczą i kryształami będzie większa a tym samym szybkość powstawania ilości zarodków będzie większa.

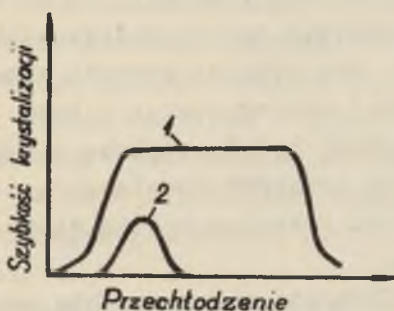
Jednakże nie wszystkie zarodki krystalizacji mogą się rozwijać i tworzyć zaczątki nowych kryształów. Gibbs [7] wykazał na podstawie termo-

dynamicznych wyliczeń, że początkowy wzrost zarodków prowadzi do wzrostu energii swobodnej układu, a dopiero po osiągnięciu pewnej wielkości krytycznej zarodki zaczynają być trwałe, dając początek wzrostu kryształów.

Ogólnie proces krystalizacji może być przedstawiony schematycznie (wg Tammana) jak na rys. 3.

Z rysunku tego widać, że w miarę zwiększenia przechłodzenia liczba zarodków krystalizacji zwiększa się, uzyskuje maksimum, a następnie zmniejsza się. Liniowa szybkość krystalizacji szybko się zwiększa w miarę stopnia przechłodzenia, po czym pozostaje niezmienna. Należy zaznaczyć, że zależność taka została przez Tammana ustalona początkowo dla cieczy organicznych, a później dla roztopionych soli.

Zgodnie z teorią Tammana twierdzi się [2, 3, 4, 5, 6, 8], że krystalizacja zawsze zaczyna się w metalu przechłodzonym i kryształy najbardziej czystego metalu rosną jako odosobnione ziarna. Zrastając się ze sobą tworzą dendryty (ziarna) zawieszane w cieczy. Krzepnięcie warstwowe następuje tylko w warstwach zewnętrznych (przy ściance formy), natomiast w pozostałych warstwach następuje w wyniku przechłodzenia krzepnięcia objętościowe.



Rys. 3. Wykres przebiegu procesu krystalizacji
(1 - szybkość krystalizacji
2 - szybkość tworzenia zarodków)

Stopień przechłodzenia jest coraz to mniejszy dla warstw głębiej położonych i dlatego uzyskuje się różną wielkość ziarna na przekroju krystalizującego odlewu. Z obliczeń termodynamicznych Gibbsa i prac Tammana wynika, że wielkość krytycznego zarodku zależna jest od stopnia przechłodzenia. Im stopień przechłodzenia jest mniejszy tym promień krytyczny trwałego zarodka jest większy, a tym samym mniejsze jest prawdopodobieństwo powstawania zarodków.

Jest szereg prac doświadczalnych [4, 5, 9] z których wynika, że można uzyskać pewien stopień przechłodzenia w czasie krystalizacji metali. Wyniki te były uzyskiwane w warunkach laboratoryjnych przy zachowaniu szczególnych warunków odnośnie tygla i jego porowatości. W warunkach przemysłowych jest to jednak niemożliwe do uzyskania ponieważ porowatość tygla oraz ruch metalu powoduje zmianę stanu skupienia metalu. Trubin [10] stwierdza, że każda ciecz może być doprowadzona do stanu przechłodzenia tylko w tym przypadku, gdy zetknięcie się cieczy z kryształitami tejże substancji jest całkowicie niemożliwe. Krystalizacja rozpoczyna się wtedy, gdy w dowol-

nym miejscu układu zjawia się czynnik powodujący powstawanie zarodków krystalizacji. Obecność dowolnego ciała powodującego krystalizację całkowicie uniemożliwia przechłodzenie. Takie zarodki krystalizacji zjawiają się w masie ciekłego metalu od pierwszej chwili odlewania w postaci skrzepłej warstwy stykającej się z formą. Zarodki istnieją w ciekłym metalu również w postaci wtrąceń niemetalicznych. Uzyskanie pewnego przechłodzenia jest możliwe tylko w warstwie powierzchniowej po czym przechłodzenie znika i rozpoczyna się rozwój dendrytów kolumnowych, a w pewnych warunkach wolniejszego stygnięcia dużych dendrytów równoosiowych. Wytwarzanie się stref krystalizacji zwolennicy teorii Tammana tłumaczą różnicami w stosunkach pomiędzy szybkością krystalizacji i szybkością powstawania ośrodków krystalizacji w różnych częściach odlewcu co jest zależne od różnego stopnia przechłodzenia.

Teoria krystalizacji warstwowej krzepnącego metalu czy stopu wyjaśnia, że dendryty narastają od ścianek zimniejszej formy, lub warstw poprzednio zakrzepłych. Zarodki krystalizacji nie powstają w sposób jaki podaje teoria Tammana, a są już gotowe w ciekłym metalu w postaci wtrąceń niemetalicznych. Zarodki te nie wymagają warunku przechłodzenia stopu dla ich działania w procesie krystalizacji. Szybkość krystalizacji można uważać za charakterystykę cieplną metali wynikającą nie tylko z jego właściwości fizycznych, ale również z warunków brzegowych w procesie nieustalonego przepływu ciepła. Opracowane wzory teoretyczne [6, 11, 12] na ilość powstających zarodków oraz szybkość krystalizacji według teorii Tammana mogą mieć raczej zastosowanie do cieczy organicznych lub innych skłonnych do przechłodzenia. Zwolennicy teorii Tammana wiążą parametry krystalizacji z szybkością wzrostu zakrzepłej warstwy w odlewie.

Do chwili obecnej nie ma jeszcze zupełnie jasnych i jednoznacznych poglądów na temat procesów krystalizacji. Bardzo ważną, a zarazem trudną do określenia sprawą jest określenie ilości powstających zarodków, lub zarodków istniejących w postaci wtrąceń niemetalicznych.

2.1. Wpływ czynników fizycznych na proces krystalizacji

Proces krystalizacji metali jest procesem bardzo złożonym zależnym od wielu parametrów fizycznych ciekłego metalu oraz form w których odbywa się krzepnięcie.

Do czynników fizycznych ciekłego metalu wpływających na proces krystalizacji należy zaliczyć: ciepło właściwe, współczynnik przewodnictwa cieplnego, ciepło krystalizacji, temperaturę przegrzania, skład chemiczny, lepkość i ruch metalu w formie. Do czynników zewnętrznych należy zaliczyć grubość formy, temperaturę formy, współczynnik przewodnictwa cieplnego, współczynnik oddawania ciepła z formy do otoczenia, kształt formy i odlewu oraz bardzo istotny czynnik wpływający na proces przekazywania ciepła z odlewu do formy; szczelina gazowa powstająca między formą a odlewem [13].

W zakresie badania samego procesu krzepnięcia, a tym samym szybkości krystalizacji jest szereg opracowań [2, 13, 14, 15, 16, 17], które wyjaśniają wpływ czynników fizycznych na zjawiska cieplne w stygnącym odlewie. Stosując znane rozwiązania matematyczne dotyczące nieustalonego przepływu ciepła można określić w jakich warunkach będzie najbardziej intensywne odprowadzanie ciepła z odlewu do formy.

Intensywność odprowadzenia ciepła zmienia się w czasie ze względu na rosnące opory przepływu ciepła (wzrost temperatury formy, szczelina gazowa, ciągły wzrost odległości frontu krystalizacji od ścianki formy). Równocześnie ze zmianą intensywności odprowadzanie ciepła zmienia się szybkość krystalizacji, a tym samym warunki do powstawania ziarn w stopach. W zależności od różnej szybkości chłodzenia uzyskuje się różną strukturę pierwotną metali. Przy dużej szybkości chłodzenia, a tym samym krystalizacji uzyskuje się tzw. strukturę przechłodzenia, lub "zamrożenia" charakteryzującą się bardzo drobnymi ziarnami o bezkierunkowym zorientowaniu głównych osi krystalizacji. Przy średniej szybkości chłodzenia uzyskuje się ziarna kolumnowe (dendryty zorientowane) o kierunkowym zorientowaniu głównych osi krystalizacji (struktura transkrysta-

liczna). Natomiast przy małej szybkości chłodzenia uzyskuje się strukturę gruboziarnistą o bezkierunkowym ułożeniu ziarn.

Omawiane określenie szybkości krystalizacji dużej, średniej i małej jest względne i może się wahać w bardzo szerokich granicach w zależności od rodzaju stopu i jego składu chemicznego.

Bardzo duży wpływ na procesy krystalizacji posiada ruch metalu w formie w czasie krystalizacji [2, 6, 17, 18]. Ruch ten może być wywołany w różny sposób: przez powolne wlewanie do formy metalu o temperaturze bliskiej temperatury krystalizacji, ruch wirujący formy, ruch drgający formy oraz działanie ultradźwięków na krystalizujący metal. Ciekły metal krzepnący w warunkach powodujących ruch charakteryzuje się drobnoziarnistą strukturą. Strefa kryształów kolumnowych zanika, lub zmniejsza się znacznie. Dodatkowym efektem działania ruchu lub drgań na metal jest znaczne zmniejszenie segregacji lub też jej zlikwidowanie. Problem ten jest szczególnie istotny dla odlewów, które nie podlegają przeróbce plastycznej.

Rodzaj struktury pierwotnej jest również zależny od składu chemicznego stopu. Są stopy które krystalizują w postaci struktury kolumnowej (transkrystalizacji) i zmiana struktury może nastąpić tylko przez zmianę składu chemicznego, lub drogą modyfikacji ciekłych metali.

3. MODYFIKACJA CIEKŁYCH METALI I STOPÓW

Pod pojęciem modyfikacji metali rozumie się proces kierowania pierwotnej krystalizacji przez wprowadzenie do ciekłego metalu dodatków stopowych. Dodatki te zwane modyfikatorami zmieniają strukturę pierwotną metali i stopów, a tym samym właściwości fizyczne, chemiczne i technologiczne.

Modyfikacja stanowi ważny rozdział nauki w zakresie metalurgii, odlewnictwa i metaloznawstwa. Proces ten powoduje nie tylko zmianę struktury pierwotnej, ale również w niektórych przypadkach powoduje odgazowanie stopu oraz usunięcie wtrąceń

niemetalicznych. Modyfikatory wysoko aktywne chemicznie łączą się z tlenem, azotem, siarką usuwając je z kąpeli metalowej, lub tworzą związki chemiczne i międzymetaliczne, które są, zdaniem wielu autorów, zarodkami krystalizacji pierwotnej.

Dotychczasowe próby wyjaśnienia zjawisk modyfikacji struktury pierwotnej metali można podzielić na dwie zasadnicze grupy.

Do pierwszej grupy należą hipotezy stwierdzające, że dodatki wprowadzone do ciekłego metalu tworzą zarodki krystalizacji dzięki czemu otrzymuje się drobnoziarnistą strukturę pierwotną stopu. Tego rodzaju dodatkami mogą być pierwiastki lub związki chemiczne i międzymetaliczne o wysokiej temperaturze topnienia, wyższej od temperatury krystalizacji modyfikowanego stopu.

Do drugiej grupy należą hipotezy tłumaczące rozdrobnienie struktury pierwotnej wprowadzeniem do ciekłego metalu dodatków zmieniających napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz - ciało stałe, lub dodatków ograniczających wzrost kryształów. Ograniczenie wzrostu uzyskuje się dzięki zmiennej koncentracji dodatku wokół rosnącego kryształu lub przez jego absorpcje na powierzchni kryształu.

Obecnie autorzy wielu prac skłaniają się do twierdzeń, że oba czynniki, tworzenie zarodków i ograniczenie wzrostu kryształów, działają równocześnie dając w efekcie znaczne rozdrobnienie struktury pierwotnej stopów.

3.1. Modyfikacja jako kierowane tworzenie zarodków krystalizacji

Pierwsze prace w zakresie dotyczącym procesów modyfikacji datują się z roku 1896 [6]. Badania te zostały wykonane na stopach aluminium (siluminy) modyfikowanych sodem. Jednak wyniki tych badań nie zostały natychmiast wykorzystane w warunkach przemysłowych. Ponownie uwaga na procesy modyfikacji ciekłych metali została zwrócona w latach 1925 również przy otrzymywaniu stopów aluminium. Od tego czasu obserwuje się coraz bar-

dziej intensywny rozwój badań w tym zakresie, aż do chwili obecnej. Badania procesów modyfikacji ze względu na znaczne polepszenie jakości obejmują prawie wszystkie stopy przemysłowe.

Pierwsze wyjaśnienia zjawisk modyfikacji opierano na zjawiskach zarodkowania kryształów przez wprowadzenie odpowiednich dodatków stopowych lub związków międzymetalicznych do ciekłego metalu. Ze względu na krótkotrwałe działanie modyfikujące dodatków (Fe-Si, Ca-Si) [19] obserwowane przy technologii modyfikacji żeliwa, wyjaśnienie oparto na zjawisku wypływania zawieszin z cieczy wykorzystując znane prawo Stokesa. Zawiesiny te spełniają rolę zarodków krystalizacji.

Waszczenko i Grigoriew [20] twierdzą, że wyjaśnienie zjawisk modyfikacji wywołane są efektami cieplnymi reakcji chemicznych między modyfikatorem a metalem modyfikowanym. Twierdzenie swoje opierają na obliczeniach efektu cieplnego rozkładu modyfikatorów (Fe Si₂, Ca-Si, FeMn) w procesie modyfikacji żeliwa.

W latach 1940-1960 nastąpił dalszy bardzo intensywny rozwój badań w zakresie modyfikacji. Według teorii Tammana [2] rozpatruje się proces powstawania zarodków jako samoczynny w wyniku przechłodzenia całej masy krystalizującego metalu. Jednak późniejsze badania wykazały, że w rzeczywistych odlewach o dużej masie metalu trudno jest wykryć przechłodzenie. Cibula [21] stwierdził, że przechłodzenie nie występuje we wszystkich badanych stopach, mimo tych samych warunków odprowadzania ciepła. Jednocześnie w stopach które wykazywały przechłodzenie w procesie krystalizacji otrzymywał strukturę pierwotną gruboziarnistą, natomiast w stopach które nie wykazywały przechłodzenia struktura była drobnoziarnista.

Bajkow i Oknow [23] twierdzą, że w roztopionym metalu istnieje zawsze tzw. "zmaczenie". Każdy stop w stanie ciekłym posiada trwale zarodki które nie muszą powstawać w wyniku przechłodzenia, a powodują jego zlikwidowanie. Wprowadzenie do ciekłego metalu dodatków stopowych modyfikujących powoduje większe "zmaczenie" dając jednocześnie większą ilość zarodków kry-

stabilizacji. Stan taki powoduje rozdrobnienie struktury pierwotnej stopu. Podobne wyniki uzyskał Daniłow i Niemark [12]. Dzięki wprowadzeniu trudno topliwych dodatków do metalu uzyskano znacznie mniejsze przechłodzenie lub przechłodzenie znikło w procesie krystalizacji stopu modyfikowanego. Analogiczne wyniki i efekty rozdrobnienia struktury uzyskiwali inni autorzy prac [24] dotyczących procesu modyfikacji ciekłych metali.

Szerokie badania w zakresie modyfikacji (rozdrobnienia struktury) metali przeprowadził w swoich pracach Rebinder [6, 25]. W wyniku swoich badań podzielili dodatki na modyfikatory dodatnie i modyfikatory ujemne.

Do modyfikatorów dodatnich zaliczył dodatki, które powodują ograniczenie wzrostu zarodków dzięki absorpcji na ich powierzchni. Do tego rodzaju dodatków zaliczył wszystkie dodatki o niskiej temperaturze topnienia, niskiej wytrzymałości oraz małej twardości.

Do grupy modyfikatorów ujemnych zaliczył wszystkie pierwiastki, związki międzymetaliczne i związki chemiczne, które mają wysoką temperaturę topnienia, wysoką wytrzymałość i twardość. Tego rodzaju dodatki modyfikujące tworzą zarodki krystalizacji powodujące rozdrobnienie struktury pierwotnej. Podobny podział stosuje Niechendzi [26] i Girszowicz [27] przy czym nakładają dodatkowy warunek, że parametry sieci krystalicznej dodatku modyfikującego nie mogą się różnić więcej jak o 15% względem parametrów sieci krystalicznej metalu modyfikowanego, co zgodnie z teorią Home-Rothery'ego decyduje o tworzeniu roztworu stałego.

Teorię powstawania samoczynnych zarodków opracował Frenkel [28]. W rozważaniach teoretycznych przyjął zasadę, że stopy metali i roztwory ciekłe są niejednorodne. Stwierdza, że w cieczach istnieje ciągła zmiana koncentracji składników i dzięki temu mogą istnieć małe objętości, które tworzą zarodki krystalizacji. Objętości te o zmiennej koncentracji, aby stać się zarodkami muszą utworzyć układ krystaliczny (sieć) podobny do mającej postać nowej fazy, lub też zmienić stan skupienia. Następuje w ten sposób wyodrębnienie zarodków z zasadniczego roztworu [27].

Girszowicz [27] twierdzi, że zarodki mogą powstać w miejscach o podwyższonym stanie energetycznym, na powierzchni kryształów na krawędziach kryształów oraz na wtrąceniach niemetalicznych. Wprowadzenie do ciekłego metalu różnego rodzaju modyfikatorów powoduje wzrost ilości wtrąceń, które ułatwiają powstawanie zarodków krystalizacji co w efekcie daje drobnoziarnistą strukturę stopu. Został również szeroko opracowany wpływ napięcia powierzchniowego między cieczą a powstającą fazą stałą na szybkość tworzenia zarodków [25].

Dodatki modyfikujące wpływające na obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy ciecz-kryształ (zarodek), a tym samym wpływające na zwiększenie szybkości tworzenia zarodków, powodują powstawanie drobnoziarnistej struktury pierwotnej stopów. Czynnikiem wpływającym silnie na szybkość tworzenia zarodków jest również stopień przechłodzenia metalu lub stopu.

3.2. Wpływ dodatków modyfikujących na zmianę szybkości wzrostu kryształów

Istotny wpływ na przebieg procesów krystalizacji, a w szczególności na wzrost kryształów posiadają zjawiska powierzchniowe (napięcie powierzchniowe i absorbcja) [29]. Zmiany szybkości wzrostu kryształów osiąga się przez wprowadzenie do ciekłego metalu odpowiednich dodatków stopowych modyfikujących. Mechanizm ograniczania wzrostu kryształów również nazywa się procesem modyfikacji podobnie jak proces tworzenia wymuszonych zarodków. W zakresie hipotez modyfikacji o ograniczeniu wzrostu kryształów rozróżnia się modyfikatory dodatnie i ujemne.

Zasadnicze znaczenie dla rozdrobnienia struktury pierwotnej posiadają modyfikatory ujemne, które zmniejszają napięcia powierzchniowe, zmniejszając równocześnie energię tworzenia zarodków ograniczają równocześnie wzrost kryształów. Modyfikatory te absorbują się na powierzchni rosnących zarodków i kryształów. Wpływ ich na przebieg procesów krystalizacji charakteryzuje się znacznym rozdrobnieniem struktury pierwotnej.

Modyfikatory ujemne zwiększają napięcie powierzchniowe, a tym samym wpływają na szybkość wzrostu zarodków i kryształów.

Absorbpcja tego rodzaju dodatków modyfikujących jest odwrotna jak przy modyfikatorach dodatnich. To znaczy, że większa koncentracja składnika mikrostopowego jest wewnątrz zarodków i kryształów, a mniejsza w ich warstwach zewnętrznych. Taki rozkład modyfikatorów powoduje zwiększenie szybkości wzrostu zarodków i kryształów, a tym samym uzyskanie gruboziarnistej struktury pierwotnej.

Wyjaśnienie zjawisk modyfikacji metalami powierzchniowo-aktywnymi opiera się w zasadzie na teorii Tammana. Wpływ dodatków modyfikujących jest znaczny na powstawanie zarodków i ich wzrost. Działanie tych dodatków określa się jako zmniejszenie energii tworzenia zarodków [29, 31, 32, 33, 34]. Zarodkami skutecznymi według tej teorii mogą być tylko te które są w równowadze termodynamicznej z otaczającą cieczą. Równowaga ta zależy od właściwości warstwy przejściowej otaczającej zarodek, od jej grubości, od gradientu koncentracji składników, od różnicy gęstości cieczy i zarodka. Jeżeli promień zarodka jest większy od grubości warstwy przejściowej to wtedy jest on trwały i zdolny do dalszego wzrostu. Wzrost napięcia powierzchniowego ciekłego metalu powoduje zmniejszenie grubości warstwy przejściowej, a tym samym wzrost ilości zarodków zdolnych do dalszego wzrostu. Tego rodzaju dodatki zmniejszają energię potencjalną układu ciecz - zarodek dając w efekcie rozdrobnienie struktury [12, 35].

Dodatki powierzchniowo aktywne wpływają na wzrost kryształów przyspieszając, lub hamując ich rozwój. Krawędzie rosnącego kryształu posiadają różne napięcia powierzchniowe. Jeżeli jedna z krawędzi będzie posiadała większe napięcie powierzchniowe, to będzie wzrastała szybciej od pozostałych. Dodatki powierzchniowo aktywne adsorbują się na tych krawędziach tworząc warstwy ograniczające ich dalszy wzrost [36]. Tego rodzaju dodatki zmniejszają ilość zarodków nie będących jeszcze w równowadze z cieczą, ale również zmniejszają szybkość wzrostu trwałych zarodków i kryształów tworząc na ich powierzchni warstwy oddzielające. Dzięki takiemu działaniu dodatków otrzymuje się

drobnoziarnistą strukturę pierwotną, jednakową na całym przekroju [29, 37, 38].

Obecnie coraz częściej wyrażane są poglądy, że na rozdrobnienie struktury pierwotnej stopów wpływają równocześnie te czynniki, które powodują powstawanie zarodków krystalizacji, i te które powodują ograniczenie wzrostu kryształów [21, 31, 40, 41, 42, 43]. Rozdrobnienie struktury pierwotnej uzyskuje się również dzięki reakcji peretektycznej w czasie krzepnięcia. Wydzielające się kryształy z cieczy tworzą zarodki, a w czasie dalszej krystalizacji ograniczają wzrost kryształów [6, 21, 31, 39, 42, 43].

4. WSKAŹNIK OKREŚLAJACY RODZAJ DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH

Dla zbadania procesów modyfikacji autor przeprowadził badania nad wpływem dodatków modyfikujących na rozdrobnienie struktury pierwotnej ołowiu, cynku, aluminium i antymonu [44, 45]. Doświadczenia przeprowadzono na technicznie czystych metalach wprowadzając do nich dodatki modyfikujące tworzące z metalem modyfikowanym roztwór w stanie ciekłym i stałym. Wybór tylko takich pierwiastków został ustalony na podstawie założenia, że strukturę pierwotną mogą zmieniać tylko takie dodatki, które nie tworzą w czasie krystalizacji osobnych wydzieleni. Dodatki te muszą się znajdować w dowolnych przypadkowych miejscach kryształu. Dodatki które podlegają wykryształizowaniu podczas zmiany fazy ciekłej w stałą w osobne kryształy nie mogą zmieniać struktury rosnących kryształów metalu modyfikowanego.

Badania doświadczalne [45] wykazały, że struktura pierwotna czystych metali jest zawsze kolumnowa, niezależnie od rodzaju sieci krystalicznej. W każdym przypadku badanych czystych metali ziarna struktury pierwotnej były długie, o ułożeniu kierunkowym zgodnym z kierunkiem odprowadzania ciepła z odlewu do formy.

Z wyników tych badań można wyciągnąć wniosek, że struktura pierwotna (w stanie lanym) jest niezależna od budowy krystalicz-

nej jaką posiadają badane metale. Przebiegi zjawisk krystalizacji i związanych z tym procesów modyfikacji struktury muszą być w każdym przypadku podobne. Kierunkowe ułożenie ziarn struktury pierwotnej czystych metali zgodne z kierunkiem odprowadzania ciepła wskazuje, że zasadniczy wpływ na odpowiednie uformowanie struktury mają zjawiska cieplne w procesie krystalizacji. W tym czasie atomy oddają część swojej energii i układają się na rosnącym kryształce według pewnych określonych praw. Jeżeli metal ciekły jest jednorodny składający się z takich samych atomów to proces krystalizacji nie będzie zaburzony. W takim przypadku kolejne nakładanie się warstw atomów według określonego porządku da strukturę pierwotną kolumnową.

Analizując uzyskane wyniki w tablicy 1 [31, 42, 43, 44, 45, 46] stwierdzić należy, że jedne dodatki zmieniają strukturę pierwotną a drugie na nią nie wpływają. W przypadku badania antymonu nie uzyskano rozdrobnienia struktury. Opierając się na poprzednich założeniach stwierdzić tu można, że zasadniczym czynnikiem rozdrabniającym strukturę pierwotną jest ilość ciepła krystalizacji jaką oddają atomy pierwiastka w czasie krystalizacji. Wszystkie dodatki do antymonu posiadają znacznie niższe ciepło krystalizacji. Tego rodzaju dodatki nie mogą więc zaburzać procesu krystalizacji. Źródła impulsów cieplnych jakimi są atomy dodatków o mniejszej pojemności nie będą zaburzać pola temperatur na granicy ciecz-ciało stałe w obszarze pojedynczego kryształu.

Wyjaśnienia zjawisk(modyfikacji) rozdrobnienia struktury pierwotnej metali i stopów należy więc szukać w procesach oddawania przez atomy energii przy przejściu metalu ze stanu ciekłego w stan stały w procesie nieustalonego ruchu ciepła, oraz ruchu czoła (frontu) krystalizacji.

Kolejne osadzanie się atomów na rosnącym kryształce może być zaburzone przez wprowadzenie do cieczy dodatków modyfikujących (stopowych) o zupełnie innych parametrach fizycznych niż metal modyfikowany. Czynnikiem zaburzającym "laminarny" proces krystalizacji czystych metali i stopów mogą być atomy dodatku modyfikującego. W procesie nieustalonego przepływu ciepła i ru-

Tablica 1

Wpływ dodatków modyfikujących na rozdrobnienie struktury pierwotnej metali i stopów [31, 42, 44, 45, 46]

Objaśnienia:

- N - dodatek modyfikujący nie rozdrabnia struktury pierwotnej.
- R - dodatek modyfikujący słabo rozdrabnia strukturę pierwotną.
- RR - dodatek modyfikujący silnie rozdrabnia strukturę pierwotną.
- RRR - dodatek modyfikujący bardzo silnie rozdrabnia strukturę pierwotną.

Lp.	Metal lub stop modyfikowany	Dodatki modyfikujące	Effekt modyfikacji	Obliczony wskaźnik	Uwagi
1	Ołów	(Pb)	(Bi)	RR	[44, 45]
46	Aluminium	Al	Cyrkon	RRR	1,83
47	Aluminium	Al	Bor	R	1,10
48	Aluminium	Al	Molibden	RR	1,76
49	Aluminium	Al	Magnez	RR	2,62
50	Aluminium	Al	Miedź	RR	1,30
51	Aluminium	Al	Cynk	R	0,98
52	Aluminium	Al	Żelazo	R	1,14
53	Aluminium	Al	Nikiel	N	1,48
54	Aluminium	Al	Cyna	N	1,76
55	Aluminium	Al	Mangan	N	1,00
56	Aluminium	Al	Krzem	N	1,01
57	Aluminium	Al	Chrom	N	2,83
58	Aluminium	Al	Beryl	N	0,727
59	Aluminium	Al	Kobalt	N	0,852
60	Aluminium	Al	Antymon	N	1,25
61	Miedź	Al	Cyna	N	3,85
62	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Tytan	N	0,12
63	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Tytan + Bor (Ti+B)	RR	2,35
64	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Żelazo	RRR	$\alpha_B = 0,91$
65	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Żelazo + Bor	RRR	$\alpha_B = 1,18$
66	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Kobalt	RRR	$\alpha_B = 0,91$
67	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Kobalt + Bor	N	1,20
68	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Cyrkon	RR	$\alpha_B = 0,91$
69	Brąz (Cu-Sn 10%)	Al	Cyrkon + Bor	RRR	2,33
				RR	$\alpha_B = 0,91$

roztwór śladowy
nie tworzy roztw.

roztwór śladowy

[31]

Wpływ dodatków modyfikujących na rozdrobnienie struktury pierwotnej metali 1 stopów [31, 42, 44, 45, 46]

Objaśnienia:

- N - dodatek modyfikujący nie rozdrabnia struktury pierwotnej.
- R - dodatek modyfikujący słabo rozdrabnia strukturę pierwotną.
- RR - dodatek modyfikujący silnie rozdrabnia strukturę pierwotną.
- RRR - dodatek modyfikujący bardzo silnie rozdrabnia strukturę pierwotną.

Lp.	Metali lub stop modyfikowany	Dodatki modyfikujące	Efekt wo- dyfikoaji	Oblizozany wskaznik	Uwagi
1	(Pb)	Bismut	RR	1,83	[44, 45]
2	(Pb)	Kadm	RR	1,42	
3	(Pb)	Lit	N	0,108	
4	(Pb)	Magnez	RR	0,64	
5	(Pb)	Sód	N	0,31	
6	(Pb)	Antymon	RR	2,94	
7	(Pb)	Cyna	RR	1,58	
8	(Pb)	Tellur	RR	2,87	
9	(Pb)	Tal	N	1,05	
10	(Zn)	Aluminium	RR	1,10	
11	(Zn)	Kadm	RR	1,12	
12	(Zn)	Miedź	N	1,01	
13	(Zn)	Lit	N	0,184	
14	(Zn)	Mangan	RR	1,05	
15	(Sb)	Aluminium	N	0,34	
16	(Sb)	Bismut	N	0,70	
17	(Sb)	Cyna	N	0,287	
18	(Sb)	Miedź	N	0,473	
19	(Sb)	Ołów	N	0,314	
20	(Sb)	Tellur	N	1,03	
21	(Al)	Beryl	N	1,08	
22	(Al)	Kadm	R	1,12	
23	(Al)	Kobalt	R	1,25	
24	(Al)	Miedź	N	0,98	
25	(Al)	Lit	N	0,50	
26	(Al)	Magnez	N	1,30	
27	(Al)	Mangan	RR	1,01	
28	(Al)	Ołów	N	1,00	
29	(Al)	Krzem	RR	2,83	
30	(Al)	Wolfram	RR	3,47	
31	(Al)	Cynk	R	1,14	
32	(Al)	Tytan	RR	2,35	[42]
33	(Al)	Cyrkon	R	1,10	
34	(Al)	Wanad	R	0,715	
35	(Al)	Molibden	R	2,62	
36	(Al)	Wolfram	RR	3,47	
37	(Al)	Niob	R	-	brak danych do obliczeń
38	(Al)	Chrom	N	0,725	
39	(Al)	Bor	B	1,76	
40	(Al)	Tytan	RRR	2,35	
41	(Al)	Bor	RRR	1,76	
42	(Al)	Bor	RRR	1,76	
43	(Al)	Bor	RRR	1,76	
44	(Al)	Tytan	RRR	2,35	[46]
45	(Al)	Wolfram	RRR	1,35	
46	(Al)	Cyrkon	RRR	1,10	
47	(Al)	Bor	R	1,76	
48	(Al)	Molibden	RR	2,62	
49	(Al)	Magnez	RR	1,30	
50	(Al)	Miedź	R	0,98	
51	(Al)	Cynk	R	1,14	
52	(Al)	Żelazo	R	1,48	
53	(Al)	Nikiel	N	1,76	
54	(Al)	Cyna	N	1,00	
55	(Al)	Mangan	N	2,83	
56	(Al)	Krzem	N	0,727	
57	(Al)	Chrom	N	0,852	
58	(Al)	Beryl	N	1,25	
59	(Al)	Kobalt	N	3,85	
60	(Al)	Antymon	N	0,12	
61	(Al)	Cyna	N	2,35	
62	(Cu-Sn 10%)	Tytan	RR	$\alpha_B = 0,91$	
63	(Cu-Sn 10%)	Tytan + Bor (Ti+B)	RRR	$\alpha_B = 1,18$	
64	(Cu-Sn 10%)	Żelazo	RRR	$\alpha_B = 0,91$	
65	(Cu-Sn 10%)	Żelazo + Bor	RRR	1,20	
66	(Cu-Sn 10%)	Kobalt	N	$\alpha_B = 0,91$	
67	(Cu-Sn 10%)	Kobalt + Bor	RR	2,33	
68	(Cu-Sn 10%)	Cyrkon	RRR	$\alpha_B = 0,91$	
69	(Cu-Sn 10%)	Cyrkon + Bor	RR	2,33	

chu czoła krystalizacji czynnikami wpływającymi na zaburzenie ustalonego pola temperatur w rosnącym kryształcie są źródła ciepłone (atomy, drobiny) o inne pojemności i o innej szybkości przekazywania energii do otaczających atomów.

Należy przypuszczać, że dodatkami modyfikującymi w stopach mogą być również celowo wprowadzone dodatki w postaci związków międzymetalicznych, lub dodatki stopowe, które tworzą z metalami modyfikowanymi związki międzymetaliczne. Oczywiście w tym przypadku muszą być spełnione poprzednie omawiane warunki: tzn, muszą posiadać wysokie ciepło oddawane w procesie krystalizacji, dłuższy czas oddawania ciepła oraz muszą tworzyć roztwór z metalem modyfikowanym w stanie ciekłym i stałym.

W poprzednich pracach [44, 45] ustalono, że wskaźnik określający rodzaj dodatków modyfikujących ma następującą postać:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\Delta E_k}{\nu}\right) s}{\left(\frac{\Delta E_k}{\nu}\right) p} \cdot W$$

gdzie:

ΔE_k - ciepło krystalizacji i mola składnika modyfikującego (stopowego) lub metalu modyfikowanego [J/mol],

ν - charakterystyczna częstotliwość drgań atomowych obliczona ze wzoru Lindenmana [1/sek]

symbole p i s oznaczają, że dane wielkości dotyczą metalu podstawowego (modyfikowanego) - p, lub dodatku modyfikującego (stopowego) - s,

W - parametr zależny od mas atomowych modyfikatora i metalu modyfikowanego.

Parametr "W" zależy od mas atomowych składnika modyfikującego i metalu modyfikowanego, a jego wielkość określa się ze stosunków sześciątów promieni rozważanych składników. Jeżeli masa atomowa składnika modyfikującego jest większa od masy atomowej metalu modyfikowanego to parametr "W" przybiera wartości

mniejsze od jedności. W takim układzie atomy dodatku modyfikującego (stopowego) będą szybciej oddawać swoją energię w procesie krystalizacji metalu. Jeżeli natomiast masa atomowa dodatku modyfikującego (stopowego) będzie mniejsza od masy atomowej metalu modyfikowanego to proces przekazania energii będzie przebiegał dłużej. Parametr W przybiera wartości większe od jedności.

Warunki te ujęte w formie nierówności przedstawiają się następująco:

Jeżeli $M_s > M_p$

oraz $r_s > r_p$

to $W = \frac{r_p^3}{r_s^3} < 1$

lub $r_s < r_p$

to $W = \frac{r_s^3}{r_p^3} < 1$

Jeżeli $M_s < M_p$

oraz $r_s < r_p$

to $W = \frac{r_p^3}{r_s^3} > 1$

lub $r_s > r_p$

to $W = \frac{r_s^3}{r_p^3} < 1$

Tak obliczony wskaźnik α określający rodzaj dodatków modyfikujących jest w dużej zgodności jakościowej z wynikami doświadczeń przedstawionych w tabelicy 1.

Dodatki modyfikujące o wskaźnikach $\alpha > 1$ będą powodowały zahamowanie wzrostu kryształu przez deformacje frontu krystalizacji w rosnącym kryształcie. Będą więc wpływały na rozdrobnienie struktury pierwotnej czystych metali i stopów.

Dodatki modyfikujące o wskaźnikach $\alpha = 1$ nie powodują rozdrobnienia struktury pierwotnej metali.

Dodatki modyfikujące o wskaźnikach $\alpha < 1$ powodują przyspieszenie wzrostu kryształu sprzyjając utrwaleniu istniejącej struktury metalu.

Najwyższe efekty rozdrobnienia struktury pierwotnej jak to wynika z przedstawionych wyników w tablicy 1 uzyskuje się przez wprowadzenie do metalu lub stopu dodatków modyfikujących złożonych o różnych wskaźnikach $\alpha > 1$ i $\alpha < 1$.

Potwierdzenie tego wniosku uzyskano również przy modyfikacji żeliwa szarego stosując modyfikatory złożone takie jak Fe-Cr 60% + Fe-Si 75% oraz FeS + FeSi 75% [47].

5. BADANIA WŁASNE

5.1. Założenia i cel pracy

Procesy modyfikacji metali są zjawiskiem złożonym, trudnym do badań bezpośrednich ponieważ przebiegają w czasie krystalizacji metali i stopów. Działanie modyfikatorów na procesy rozdrobnienia struktury pierwotnej jest nasilniejsze w procesie powstawania kryształów ciała stałego na granicy ciecz- ciało stałe. Dotychczasowe badania efektów modyfikacji są prowadzone na ciałach stałych, obserwując właściwie końcowy wynik działania wprowadzonych do ciekłego metalu modyfikatorów (dodatków stopowych). Bada się również takie właściwości fizyczne ciekłych metali jak napięcie powierzchniowe, lepkość, możliwość uzyskania stanu przechłodzenia itp. Na podstawie uzyskanych wyników starano się wyjaśnić mechanizm działania modyfikatorów.

Wnioski wynikające z tych badań były różne, niejednoznaczne, a często nawet sprzeczne. Na podstawie dotychczasowych badań

opisanych w literaturze technicznej nie można wyciągnąć wniosków dotyczących zjawisk modyfikacji, które można rozciągnąć na wszystkie metale i stopy. Hipotezy o modyfikacji nie spełniają tego warunku, jak również nie dają możliwości teoretycznego doboru modyfikatorów dla określonego stopu.

Celem prac autora w zakresie modyfikacji [44, 45, 47] było ustalenie zależności między parametrami fizycznymi modyfikatorów i metali modyfikowanych w zależności od efektu rozdrobnienia struktury pierwotnej stopów,

W wyniku przeprowadzonych badań oraz studiów uzyskano pozytywne rozwiązanie założonego celu. W oparciu o uzyskane wyniki doświadczeń postanowiono wyjaśnić mechanizm rozdrobnienia struktury pierwotnej stopów. Wyjaśnienia tych zjawisk postanowiono szukać w procesach krystalizacji. Działanie modyfikatorów jak wynika to z poprzednich prac [44, 45], to przede wszystkim efekt zjawisk cieplnych w nieustalonym procesie stygnięcia metalu od stanu ciekłego do stanu stałego. Obliczenia fizyczne procesu krystalizacji jako zjawisk cieplnych z uwzględnieniem dodatków modyfikujących dotychczas w literaturze nie były rozważane w zastosowaniu do pojedynczych kryształów. Znane metody obliczeń nieustalonego ruchu ciepła mają zastosowanie do ciał makroskopowych przy założeniu ciągłości materii zakładając tylko odpowiednie kierunkowe współczynniki przewodnictwa cieplnego. Zastosowanie tych metod jest niemożliwe do obliczenia pola temperatur w mikroobszarach (pojedynczych kryształów) przy uwzględnieniu różnego rozmieszczenia atomów w kryształach. Do obliczenia tych procesów zastosowano metodę numerycznego modelowania procesów fizycznych. Metoda ta pozwala na rozwiązywanie procesów nieustalonego ruchu ciepła z uwzględnieniem kształtu kryształu, rozmieszczenia atomów w kryształach, zmienności właściwości fizycznych $C_p(T)$, $\lambda(T)$, impulsowych źródeł cieplnych, oraz przemieszczającej się granicy ciec-z ciało stałe.

Na podstawie wyników obliczeń przeanalizowano wpływ modyfikatorów na zmianę pola temperatur w rosnącym kryształach, a tym samym na prawdopodobny mechanizm działania modyfikatorów rozdrabniających strukturę pierwotną metali i stopów.

5.2. Model procesu krystalizacji metali

Uzyskana duża zgodność między wynikami doświadczeń a obliczonym wskaźnikiem α określającym rodzaj dodatków modyfikujących pozwala stwierdzić, że czynnikiem wpływającym na rozdrobnienie struktury pierwotnej są zjawiska cieplne na granicy ciec-ciało stałe. Współczynnik α określony jest przez ilość entalpii jaką oddają składniki stopów w procesie krystalizacji. Natomiast powstałe wielkości fizyczne v i w określają w pewnym przybliżeniu intensywność przekazywania energii między atomami. Współczynnik α określa w sposób względny procesy cieplne zachodzące w czasie krystalizacji. Wysoka zgodność wyników doświadczeń z obliczonym wskaźnikiem α pozwala przypuszczać, że modyfikatory zaburzają proces krystalizacji czystych metali poprzez zaburzenie pola temperatur i frontu krystalizacji w rosnącym kryształ. Pole to może być zaburzone w wyniku wprowadzenia źródeł cieplnych o możliwie dużej pojemności. Im ich pojemność cieplna będzie większa tym zaburzenie pola temperatur, a tym samym zaburzenie procesu krystalizacji będzie większe.

Do rozważań teoretycznych nad zjawiskami modyfikacji przyjęto następujący model krystalizacji czystych metali.

Budowa ciekłego metalu jest podobna do budowy krystalicznej ciała stałego w szczególności metali o strukturze płaskocentrycznej i przestrzennie centrycznej [48]. Proces krystalizacji odbywa się przez kolejne narastanie nowych warstw na rosnącym kryształ. Początkiem narastania są miejsca w których ciekły metal może oddać swoje ciepło przegrzania i krystalizacji. Utworzone warstwy kryształu stanowią bazę dla następnego wzrostu nowych warstw. Atomy mogą się układać na rosnącym kryształ tylko wtedy, jeżeli poprzednie warstwy atomów, lub pojedyncze atomy oddadzą nadmiar swojej energii zajmując "trwałe" miejsce w węzłach sieciowych rosnącego kryształu. Proces ten odbywa się do chwili wyczerpania wszystkich atomów, czyli całej objętości ciekłego metalu. Jeżeli metal składa się z jednorodnych atomów o parametrach fizycznych podobnych to proces krystalizacji jest "laminarny" a struktura pierwotna kolumno-

wa. Główne osie krystalizacji poszczególnych ziarn są wtedy równoległe do kierunków odprowadzania ciepła.

Wzrost kryształu uwarunkowany jest odpowiednim gradientem temperatur. Czynnikiem odprowadzającym ciepło jest forma, w której odbywa się stygnięcie i krzepnięcie ciekłego metalu. Miejscem powstawania kryształów tzn. powstawania pierwszych warstw atomów o energii odpowiadającej stanowi stałemu metalu są powierzchnie które lepiej odprowadzają ciepło z ciekłego metalu. Mogą to być powierzchnie por, szczeliny w formie, czy miejsca które lepiej odprowadzają ciepło dzięki pewnej niejednorodności powierzchni formy. W czasie dalszego wzrostu jedne kryształy rozrastają się zajmując coraz większą objętość drugie w wyniku mniejszego odprowadzania ciepła w pewnym określonym miejscu (rys. 4) mają rozrost ograniczony lub całkowicie zahamowany.



Rys. 4. Struktura kolumnowa ołowiu. Pow. 4 x

w pewnej ilości impulsów cieplnych otrzymamy strukturę pierwotną metalu (stopu) o dowolnie przypadkowym ułożeniu głównych osi krystalizacji poszczególnych ziarn.

Wprowadzone modyfikatory do czystych metali o wskaźnikach $\alpha > 1$ powodują zaburzenie pola temperatur. W miejscu gdzie zatrzymuje się atom tego rodzaju dodatku nastąpi zahamowanie wzrostu kryształu. Kryształ w innych miejscach będzie rósł bez zmian dzięki czemu spowoduje zdeformowanie ustalonego frontu krystalizacji. Ze względu na inne parametry fizyczne wpływające na proces nieustalonego ruchu ciepła nastąpi zmiana pola temperatur rosnącego kryształu, a tym samym zmiana kierunków strumieni cieplnych co spowoduje zmianę kierunków wzrostu kryształu. Przy odpowiednio dużej deformacji przez nagromadzenie się

Taki model krystalizacji został przyjęty jako podstawa do obliczeń teoretycznych pola temperatur procesu krystalizacji wyodrębnionego kryształu. Jest to próba nowego odmiennego od dotychczasowych poglądów wyjaśnienia zjawisk modyfikacji (rozdrobnienia) struktury pierwotnej metali i stopów.

5.3. Metoda obliczenia pola temperatur rosnącego kryształu

Określenie pola temperatur rosnącego kryształu w czasie krzepnięcia metali drogą bezpośrednich pomiarów jest niemożliwe ze względu na jego małe wymiary jak również ze względu na małe różnice temperatur w obszarze badanego kryształu.

Dla określenia pola temperatur posłużono się metodami teoretycznymi, które pozwalają na uwzględnienie możliwie wszystkich czynników wpływających na przewodzenie ciepła z uwzględnieniem kształtu kryształu, układu atomów w kryształach, a przede wszystkim uwzględnienie wydzielania ciepła krystalizacji.

Dla określenia pola temperatur w kryształach postanowiono zastosować numeryczne metody modelowania procesów fizycznych krystalizacji i stygnięcia. Współczesna technika szybkoobrotowych maszyn elektronowych pozwala rozszerzyć zakres zastosowania metod numerycznych, które przedtem ze względu na konieczność przeprowadzenia dużej ilości działań arytmetycznych miały ograniczoną przydatność. Innym istotnym czynnikiem decydującym o wyborze tej metody jest możliwość szerokiej analizy wpływu czynników fizycznych na badany proces stygnięcia. Czynniki fizyczne można zmieniać nie tylko dla różnych wariantów modelowania, ale również mogą być czynniki zmienne zależne od temperatury co może mieć wpływ na obraz przebiegu zjawisk fizycznych.

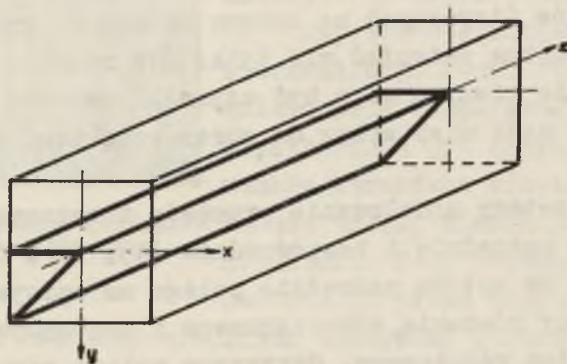
Numeryczne metody modelowania procesów fizycznych dzieli się na: metody pośrednie i bezpośrednie [49, 50]. Ogólnie można powiedzieć, że metoda pośrednia polega na opisywaniu zjawisk przy pomocy równania różniczkowego z następnym zastąpieniem go równaniem różnicowym. Otrzymane układy równań algebraicznych powstają zatem przez zastąpienie pochodnych w równaniu

różniczkowym przybliżającymi je wyrażeniami różnicowymi. Metoda ta pozwala określić na podstawie stanów istniejących późniejszy stan procesu. Otrzymane dla każdego węzła siatki równania algebraiczne wiąże się wartości funkcji wyznaczonej w danym węźle z wartościami w węzłach sąsiednich, lub na brzegu.

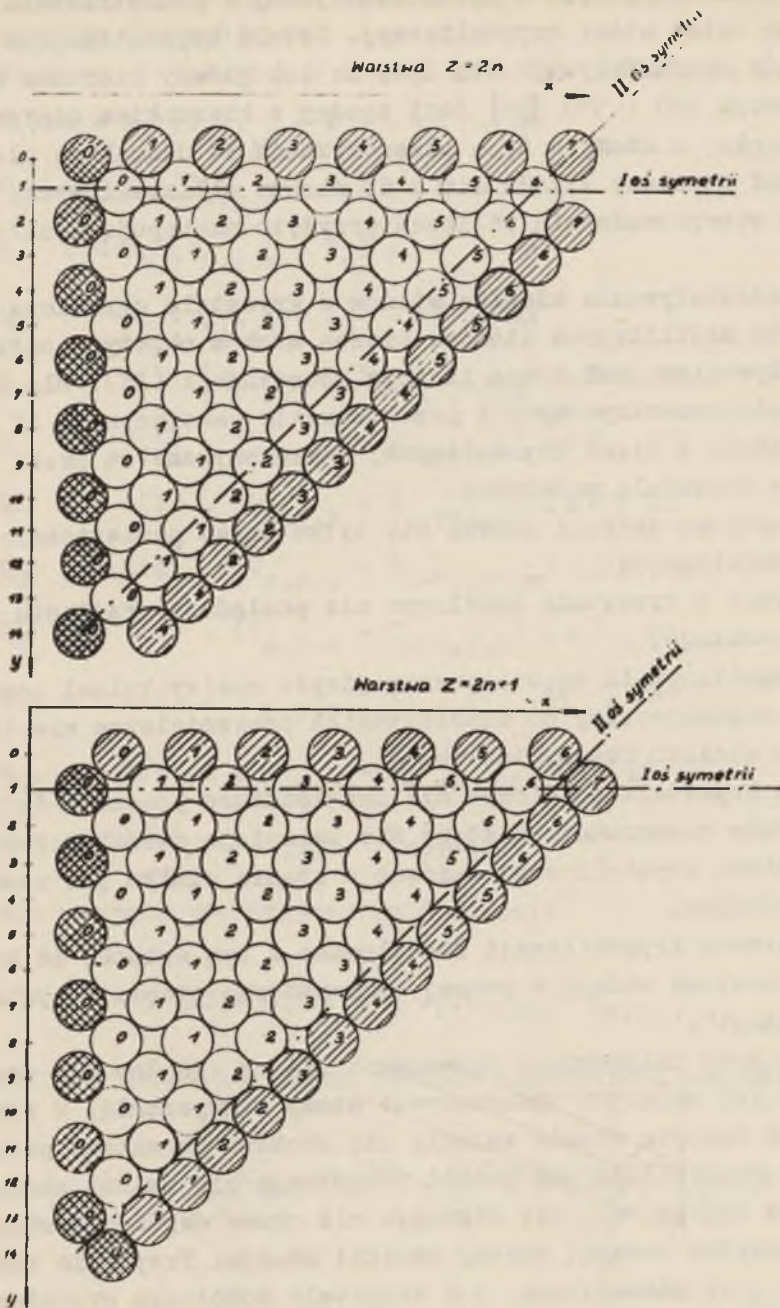
W metodzie bezpośredniej stan chwilowy służy do określenia nowego stanu naśladując czasowy przebieg procesu fizycznego. Zespół danych wartości chwilowych lub określonych wcześniej wyznacza stan nowy. Stan nowy wyznaczony jest przez związki fizyczne i geometryczne charakteryzujące modelowany proces fizyczny.

Bezpośrednią metodę modelowania numerycznego nieustalonego przepływu ciepła zwaną również metodą bilansów elementarnych podał Waniczew [50]. Metoda ta pozwala uwzględnić zmienność parametrów fizycznych w procesie stygnięcia. Obecnie została rozszerzona na dowolne układy przestrzenne z uwzględnieniem odpowiednich warunków brzegowych [51, 52, 53].

Dla obliczenia pola temperatur rosnącego kryształu z uwzględnieniem wpływu dodatków modyfikujących przyjęto kryształ modelowy w kształcie graniastosłupa (rys. 5). Układ atomów w poszczególnych warstwach przedstawiono na rys. 6.



Rys. 5. Kryształ modelowy z zaznaczonym wycinkiem obliczeniowym



Rys. 6. Układy "atomów" (kul) w wycinku obliczeniowym kryształ-u modelowego

Do obliczeń przyjęto płaskocentryczny i przestrzennie centryczny układ sieci krystalicznej. Metale krystalizujące w tym układzie charakteryzują się tym, że ich główny kierunek krystalizacji 100 i 110 [54] jest zgodny z kierunkiem odprowadzania ciepła, a atomy w tych płaszczyznach są jednakowo ułożone. Kryształ modelowy składa się z 15 warstw obliczeniowych.

Dla przeprowadzenia obliczeń przyjęto następujące założenia:

- 1) oddziaływanie cieplne atomów w kryształach ogranicza się do najbliższych atomów. Liczba atomów objętych oddziaływaniem jest równa liczbie koordynacji (LK). Dla sieci płaskocentrycznych i przestrzennie centrycznej $LK = 12$,
- 2) atomy w sieci krystalicznej odwzorowywane są przez kule w kryształach modelowych,
- 3) wymiana energii odbywa się tylko przez powierzchnię kul modelowych,
- 4) kule w kryształach modelowych nie posiadają gradientu temperatury,
- 5) współczynnik przekazywania ciepła między kulami jest proporcjonalny do współczynnika przewodnictwa cieplnego w ciałach rzeczywistych,
- 6) w kryształach modelowych nie uwzględniono procesów dyfuzji. Kule odwzorowujące atomy nie zmieniają swoich położenia w sieci krystalicznej zarówno w stanie stałym jak również ciekłym,
- 7) proces krystalizacji zmodelowano w ten sposób, że kule modelowe oddają w pewnej temperaturze ciepło "krystalizacji".

Przy tych założeniach opracowano bilans cieplny dla poszczególnych kul mających odwzorowywać atomy w kryształach. W rzeczywistości energia atomów zmienia się skokowo (kwantowe przekazywanie energii) jednak jeżeli rozpatruje się zmiany energii w pewnym czasie znacznie większym niż okres drgań własnych to można przyjąć średnią zmianę energii atomów. Przyjęcie takiego warunku jest uzasadnione, a w kryształach modelowych określenie energii kul na podstawie bilansu cieplnego za dopuszczalne.

Bilans cieplny dla "atomów" (kul) z warstwy pierwszej przedstawia się następująco:

Warstwa $Z = 0$, $y = 2n + 1$, ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

$$Q_1 = -L_0 (T_{x,y,0} - T_0) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_2 = -L_0 (T_{x,y,0} - T_0) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_3 = -L_0 (T_{x,y,0} - T_0) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_4 = -L_0 (T_{x,y,0} - T_0) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_5 = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x+1,y-1,0}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_6 = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x,y-1,0}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_7 = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x,y+1,0}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_8 = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x+1,y+1,0}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_9 = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x+1,y,1}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_{10} = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x,y,1}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_{11} = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x,y-1,1}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

$$Q_{12} = -L(T) \cdot (T_{x,y,0} - T_{x,y+1,1}) \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau$$

Zmiana energii wewnętrznej kuli wynosi:

$$\Delta U = C_p(T) \cdot \frac{1}{V} \cdot V \cdot (T_{\tau+\Delta\tau} - T_{x,y,0})$$

Równanie bilansu cieplnego posiada następującą postać:

$$\sum_{i=1}^{12} Q_i = C_p(T) \cdot \frac{1}{V} \cdot V \cdot (T_{\tau+\Delta\tau} - T_{x,y,0})$$

gdzie:

- L_0 - współczynnik przekazywania ciepła z kryształu do otoczenia $\left[\frac{W}{cm^2 \cdot deg} \right]$,
- $L(T)$ - współczynnik przekazywania ciepła między (atomami) kulami modelowymi zależny od temperatury $\left[\frac{W}{cm^2, deg} \right]$,
- $T_{x,y,z}$ - temperatura kul modelowych (atomów) $[^{\circ}K]$,
- T_0 - temperatura otoczenia $[^{\circ}K]$,
- ΔF - element powierzchni kuli przez który następuje przekazywanie ciepła ($\Delta F = \frac{1}{12} F_{kuli}$) $[cm^2]$,
- Δt - krok czasowy w którym następuje obliczenie zmiany temperatury [sek],
- $C_p(T)$ - ciepło właściwe (energia właściwa) kul jako funkcja temperatury $\left[\frac{J}{kule \cdot deg} \right]$,
- v - objętość właściwa $\left[\frac{cm^3}{kule} \right]$,
- V - objętość kuli modelowej $[cm^3]$,
- $T_{t+\Delta t}$ - temperatura kuli po czasie Δt $[^{\circ}K]$,
- Q_i - zmiana ciepła (energii) kuli w procesie stygnięcia [J].

5.3.1. Algorytm do obliczenia pola temperatur w kryształach modelowym (wg rys. 5 i 6)

Po podstawieniu równań przepływu ciepła przez kulę i przekształceniu równania otrzymuje się wyrażenie na temperaturę rozpatrywanych kul po czasie Δt (warstwa $z = 0, y = 2n + 1$ dla $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)

$$T_{t+\Delta t} = A_0 T_{x,y,0} + 4A_1 T_0 + A_2 (T_{x+1,y-1,0} + T_{x,y-1,0} + T_{x,y+1,0} + \\ + T_{x+1,y+1,0} + T_{x+1,y,1} + T_{x,y,1} + T_{x,y-1,1} + T_{x,y+1,1})$$

gdzie:

$$A_1 = \frac{v \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau \cdot L_0}{C_p(T) \cdot V}$$

$$A_2 = \frac{v \cdot \Delta F \cdot \Delta \tau \cdot L(T)}{C_p(T) \cdot V}$$

$$A_0 = 1 - 4A_1 - 8A_2$$

Maksymalny krok czasowy wyznacza się z zależności:

$$A_0(T) = 0$$

$$1 - 4A_1 - 8A_2 = 0$$

stąd

$$\Delta \tau_{\max} = \frac{C_p(T) \cdot V}{[L_0 + 2L(T)] \cdot 4 \cdot \Delta F \cdot v} \text{ sek.}$$

Podobne zależności bilansu cieplnego rozważanych kul wyznacza się dla pozostałych kul w kryształach modelowych. Poniżej podano już ostateczne wzory dla określenia temperatury w poszczególnych kulach.

Określenie temperatury kul w płaszczyźnie $z = 0$, o współrzędnych $y = 2n$, $x = n$ gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$

$$T_{\tau + \Delta \tau} = A_0 T_{x,y,0} + 4A_1 T_0 + A_2 (T_{x,y-1,0} + T_{x-1,y+1,0} + T_{x-1,y-1,0} + T_{x,y-1,0} + T_{x-1,y,1} + T_{x,y-1,1} + T_{x,y+1,1} + T_{x,y,1}) \text{ [}^\circ\text{K]}$$

$$\Delta \tau_{\max} = \frac{C_p(T) \cdot V}{[L_0 + 2L(T)] \cdot 4 \cdot \Delta F \cdot v} \text{ [sek]}$$

Określenie temperatury kul w warstwie $z = 2n + 1$ o współrzędnych $y = 2n + 1$, $x = n$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

$$T_{t+\Delta t} = A_3 T_{x,y,z} + A_2 (T_{x,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x-1,y,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x-1,y+1,z} + T_{x-1,y-1,z} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x-1,y,z+1} + T_{x,y+1,z+1}) \text{ [}^\circ\text{K]}$$

gdzie:

$$A_3 = 1 - 12 A_2$$

$$\Delta t_{\max} = \frac{C_p(T) \cdot V}{12 \cdot v \cdot \Delta F \cdot L(T)} \text{ [sek]}$$

Określenie temperatury kul w warstwie $z = 2n + 1$ o współrzędnych $y = 2n$, $x = n$, $n = 1, 2, 3, \dots$

$$T_{t+\Delta t} = A_3 T_{x,y,z} + A_2 (T_{x+1,y,z-1} + T_{x,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + T_{x+1,y-1,z} + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x+1,y+1,z} + T_{x+1,y+1,z} + T_{x+1,y,z+1} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y+1,z+1}) \text{ [}^\circ\text{K]}$$

Określenie temperatury kul w warstwie $z = 2n$ o współrzędnych $y = 2b + 1$, $x = n$, $n = 0$ dla $y = 1, 2, 3, \dots$

$$T_{t+\Delta t} = A_3 T_{x,y,z} + A_2 (T_{x+1,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y,z-1} +$$

$$\begin{aligned}
& + T_{x,y+1,z-1} + T_{x+1,y-1,z} + T_{x+1,y+1,z} + T_{x,y-1,z} + \\
& + T_{x,y+1,z} + T_{x+1,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y,z+1} + \\
& + T_{x,y+1,z+1}) \text{ [}^\circ\text{K]}
\end{aligned}$$

Określenie temperatury kul w warstwie $z = 2n$ o współrzędnych $y = 2n$, $x = n$ ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$)

$$\begin{aligned}
T_{t+\Delta t} = A_3 T_{x,y,z} + A_2 (T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + \\
+ T_{x-1,y,z-1} + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x-1,y-1,z} + \\
+ T_{x-1,y+1,z} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y+1,z+1} + \\
+ T_{x-1,y,z+1}) \text{ [}^\circ\text{K]}
\end{aligned}$$

Równania te pozwalają na obliczenie temperatury poszczególnych elementów kryształu modelowego w czasie stygnięcia bez przemian fazowych. W czasie przemian fazowych przy stałej temperaturze obowiązują inne zależności. W procesie obliczeń każda kula (atom) została potraktowana jako zbiornik energii cieplnej proporcjonalnej do ilości ciepła krystalizacji. Zapas tego ciepła musi być oddany w procesie krystalizacji. Po oddaniu tej ilości ciepła ciało ciekłe przechodzi w stan stały. Co odpowiada zjawiskom fizycznym zachodzącym w ciałach rzeczywistych.

Problem ten można zapisać w ujęciu matematycznym w następujący sposób:

$$\sum_{i=1}^{12} Q_{ik_{x,y,z}} = -\Delta Q_{k_{x,y,z}}$$

Jest to równanie bilansu cieplnego jednego elementu - kuli w czasie Δt .

Proces oddania ciepła krystalizacji trwa do czasu wyczerpania całego zapasu zgodnie z równaniem

$$\sum_{i=1}^n \Delta Q_{k_{x,y,z}} = - Q_{k_{x,y,z}}$$

gdzie:

$\sum_{i=1}^{12} Q_{ik_{x,y,z}}$ - zmiana ciepła kuli modelowej w procesie krzepnięcia kryształu w czasie Δt [J],

$\Delta Q_{k_{x,y,z}}$ - strata ciepła krystalizacji przez kulę modelową w procesie krzepnięcia kryształu w czasie Δt [J],

$Q_{k_{x,y,z}}$ - całkowite ciepło oddawane przez kulę w procesie krzepnięcia kryształu [J].

Równania wynikające z bilansu cieplnego, a określające ilość ciepła $\Delta Q_{k_{xyz}}$ oddawanego w czasie Δt przez poszczególne kule (atomy) przedstawia się następująco:

Dla kul w warstwie $z = 0$ o współrzędnych $y = 2n + 1$, $x = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \Delta Q_{k_{x,y,z=0}} = & E_0 T_{x,y,z=0} + 4E_1 T_0 + E_2 (T_{x+1,y-1,0} + T_{x,y-1,0} + \\ & + T_{x,y+1,0} + T_{x+1,y+1,0} + T_{x+1,y-1,1} + T_{x,y,1} + T_{x,y-1,1} + \\ & + T_{x,y+1,1}) \end{aligned}$$

gdzie:

$$E_0 = -4 \cdot \Delta F \cdot \Delta t [L_0 + 2 L(T)]$$

$$E_1 = L_0 \cdot \Delta F \cdot \Delta t$$

$$E_2 = L(T) \cdot \Delta F \cdot \Delta t$$

(oznaczenia jak poprzednio).

Dla kul w warstwie $z = 0$ o współrzędnych $y = 2n$, $x = n$
 ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\Delta Q_k_{x,y,z=0} = E_0 T_{x,y,0} + 4E_1 T_0 + E_2 (T_{x,y-1,0} + T_{x-1,y+1,0} + \\
 + T_{x-1,y-1,0} + T_{x,y+1,0} + T_{x-1,y,1} + T_{x,y-1,1} + \\
 + T_{x,y+1,1} + T_{x,y,1})$$

Dla kul w warstwie $z = 2n + 1$ o współrzędnych $y = 2n + 1$
 $x = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\Delta Q_k_{x,y,z} = E_2 (T_{x,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x-1,y,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + \\
 + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x-1,y+1,z} + T_{x-1,y-1,z} + \\
 + T_{x,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x-1,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} - \\
 - 12 T_{x,y,z})$$

Dla kul w warstwie $z = 2n + 1$ o współrzędnych $y = 2n$,
 $x = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\Delta Q_k_{x,y,z} = E_2 (T_{x+1,y,z-1} + T_{x,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + \\
 + T_{x+1,y-1,z} + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x+1,y+1,z} + \\
 + T_{x+1,y,z+1} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y+1,z+1} - \\
 - 12 T_{x,y,z})$$

Dla kul w warstwie $z = 2n$ o współrzędnych $y = 2n + 1$,
 $x = n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \Delta Q_{k_{x,y,z}} = E_2 & (T_{x+1,y,z-1} + T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + \\ & + T_{x+1,y-1,z} + T_{x+1,y+1,z} + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + \\ & + T_{x+1,y,z+1} + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y+1,z+1} - \\ & - 12 T_{x,y,z}) \end{aligned}$$

Dla kul w warstwie $z = 2n$, o współrzędnych $y = 2n$, $x = n$
($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \Delta Q_{k_{x,y,z}} = E_2 & (T_{x,y-1,z-1} + T_{x,y,z-1} + T_{x,y+1,z-1} + T_{x-1,y,z-1} + \\ & + T_{x,y-1,z} + T_{x,y+1,z} + T_{x-1,y-1,z} + T_{x-1,y+1,z} + \\ & + T_{x,y-1,z+1} + T_{x,y,z+1} + T_{x,y+1,z+1} + T_{x-1,y,z+1} - \\ & - 12 T_{x,y,z}) \end{aligned}$$

W dalszym ciągu rozważań przyjęto założenia, że w krzepnącym metalu kryształy rosnące równolegle nie wymieniają między sobą ciepła. Przyjmując takie założenie można brzegi zewnętrzne kryształu zaizolować cieplnie.

Warunki matematyczne zaizolowania bocznych ścian prostopadłościanu dla licznego fragmentu przedstawiają się następująco:

dla warstwy $z = 2n$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

- 1) $T_{x=0, y=2n, z=2n} = T_{x=0, y=2n+1, z=2n}$
- 2) $T_{x=0, y=2n, z=2n} = T_{x=0, y=2n-1, z=2n}$ (dla $y \neq 0$)
- 3) $T_{x=0, y=13, z=2n} = T_{x=0, y=14, z=2n} = T_{x=1, y=14, z=2n}$

dla warstwy $z = 2n + 1$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

- 1) $T_{x=0, y=2n, z=2n+1} = T_{x=0, y=2n, z=2n+1}$
- 2) $T_{x=0, y=2n+1, z=2n+1} = T_{x=0, y=2n, z=2n+1}$
- 3) $T_{x=0, y=14, z=2n+1} = T_{x=1, y=13, z=2n+1}$

Ze względu na wprowadzenie do obliczeń tylko wycinka wynikają następujące warunki symetrii układu.

Dla warstwy $z = 2n$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) względem I osi symetrii

- 1) $T_{x, y=0, z=2n} = T_{x, y=2, z=2n}$

Dla warstwy $z = 2n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) względem II osi symetrii

- 1) $T_{6, 3, z=2n} = T_{5, 1, z=2n}$
- 2) $T_{6, 4, z=2n} = T_{5, 2, z=2n}$
- 3) $T_{5, 5, z=2n} = T_{4, 3, z=2n}$
- 4) $T_{5, 6, z=2n} = T_{4, 4, z=2n}$
- 5) $T_{4, 7, z=2n} = T_{3, 5, z=2n}$
- 6) $T_{4, 8, z=2n} = T_{3, 6, z=2n}$

- 7) $T_{3, 9, z = 2n} = T_{2, 7, z = 2n}$
- 8) $T_{3, 10, z = 2n} = T_{2, 8, z = 2n}$
- 9) $T_{2, 11, z = 2n} = T_{1, 9, z = 2n}$
- 10) $T_{2, 12, z = 2n} = T_{1, 10, z = 2n}$
- 11) $T_{7, 0, z = 2n} = T_{7, 2, z = 2n} = T_{6, 2, z = 2n}$

Dla warstwy $z = 2n + 1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) względem I osi symetrii

- 1) $T_{x, y=0, z=2n+1} = T_{x, y=1, z=2n+1}$

Dla warstwy $z = 2n+1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) względem II osi symetrii:

- 1) $T_{6, 2, z = 2n+1} = T_{6, 1, z = 2n+1}$
- 2) $T_{6, 3, z = 2n+1} = T_{5, 2, z = 2n+1}$
- 3) $T_{5, 4, z = 2n+1} = T_{5, 3, z = 2n+1}$
- 4) $T_{5, 5, z = 2n+1} = T_{4, 4, z = 2n+1}$
- 5) $T_{4, 6, z = 2n+1} = T_{4, 5, z = 2n+1}$
- 6) $T_{4, 7, z = 2n+1} = T_{3, 6, z = 2n+1}$
- 7) $T_{3, 8, z = 2n+1} = T_{3, 7, z = 2n+1}$
- 8) $T_{3, 9, z = 2n+1} = T_{2, 8, z = 2n+1}$
- 9) $T_{2, 10, z = 2n+1} = T_{2, 9, z = 2n+1}$
- 10) $T_{2, 11, z = 2n+1} = T_{1, 10, z = 2n+1}$
- 11) $T_{1, 12, z = 2n+1} = T_{1, 11, z = 2n+1}$
- 12) $T_{6, 0, z = 2n+1} = T_{7, 1, z = 2n+1} = T_{6, 1, z = 2n+1}$

Kryształ modelowy odwzorowuje wycinek kryształu rzeczywistego w całej masie odlewu. Ciepło do kryształu jest również doprowadzane ze środka odlewu. Kryształ w rzeczywistym krzepnącym i stygnącym odlewie nie tylko oddaje swoje ciepło ale również stanowi przewodnik ciepła. Ciepło przepływa od warstw środkowych do zewnętrznych. Proces ten postanowiono zmodelować w ten sposób, że warstwa $z = 16$ kryształu modelowego doprowadza ciepło do warstwy $z = 15$. Przyjęto założenie, że temperatura warstwy $z = 16$ wynosi:

$$T_{x,y,z=16} = m \cdot T_{x,y,z=14} - (m - 1) \cdot T_{x,y,z=12}$$

gdzie:

$m = 1,9$ - współczynnik szacunkowy przyjęty ze względu na nieliniowy rozkład temperatur wzdłuż osi Z .

Proces modelowania numerycznego przeprowadzono dla kul (atomów) we wszystkich płaszczyznach z .

Program na maszynę cyfrową opracowano w ten sposób, że istnieje możliwość dowolnego umieszczenia dodatku modyfikującego w kryształ modelowym.

5.4. Wielkości fizyczne do obliczeń procesu krystalizacji i stygnięcia

Dane fizyczne zaczerpnięto z literatury [55, 56, 57]. Dla obliczeń według opracowanego algorytmu potrzebne są zależności funkcyjne współczynników przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego względem temperatury. Na podstawie danych doświadczalnych [56] określono funkcje współczynnika przewodnictwa cieplnego w zależności od temperatury.

Dane dla ołowiu, żelaza, aluminium i miedzi zestawiono w tablicy nr 2.

W pracy rozpatruje się problem określenia pola temperatur w pojedynczym kryształ między poszczególnymi atomami. W związku z tym wielkości fizyczne potrzebne do obliczeń należy sprowadzić do wartości odpowiadających poszczególnym atomom.

Wielkości fizyczne do obliczeń procesu krystalizacji 1. styglogoia [55, 56, 57]

Lp.	Nazwa wielkości fizycznej	Dane dla ołowiu	Dane dla żelaza	Dane dla aluminium	Dane dla miedzi
1	Temperatura krystalizacji T_k w [°K]	600	1812	933	1356
2	Ciepło właściwe $C_p(T)$ w $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{deg}}\right]$ w zakresie temperatur: [°K]	4,1868 x x (5,63+2,33·10 ⁻³ ·T) 298 - 600°K 4,1868 · 6,8 600 - 623°K	4,1868 x x (7,55+1,14·10 ⁻³ ·T) <hr/> 1173 - 1674°K 4,1868 · 9,85 1674 - 1812°K 4,1868 · 8,15 1812 - 1873°K	4,1868 x x (4,94+2,96·10 ⁻³ ·T) 373 - 933°K 4,1868 · 7,0 933 - 973°K	4,1868 x x (5,44+1,55·10 ⁻³ ·T) 673 - 1356°K 4,1868 · 7,5 1356 - 1673°K
3	Współczynnik przewodniczości ciepłego $\lambda(T)$ w $\left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{deg}}\right]$ w zakresie temperatur: [°K]	1,163 x x (30,2 - 1,46·10 ⁻² ·T) 298 - 600°K	1,163 x x (47,0 - 1,79·10 ⁻² ·T) 1173 - 1812°K	1,163 x x (180,0+4,46·10 ⁻² ·T) 373 - 933°K	1,163 x x (337-5,87·10 ⁻² ·T) 673 - 1356°K
4	Ciepło krystalizacji Q_k w $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	4815	14805	10467	12979
5	Objętość molarowa V w $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]$	18,28	7,1	10,0	7,12

Stąd:

$$C_{p_a}(T) = \frac{C_p(T)}{N} \left[\frac{J}{1 \text{ atom} \cdot \text{deg}} \right]$$

gdzie:

$N = 6,02486 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ - liczba Avogadreja

$F_a = 4 \pi r_a^2 [\text{\AA}^2]$ - gdzie: r_a - promień atomowy

$$Q_{ka} = \frac{Q_k}{N} \left[\frac{J}{1 \text{ atom}} \right]$$

Współczynnik przekazywania ciepła między poszczególnymi atomami przyjęto, że jest równy współczynnikowi przewodzenia ciepła przez 1 warstwę atomów $S[\text{\AA}]$ w kryształ, a odwrotnie proporcjonalny do wyidealizowanej powierzchni biorącej udział w wymianie ciepła na danym kierunku między poszczególnymi warstwami.

Ponieważ w kryształ modelowym przyjęto kierunek krystalizacji [100] dla Pb, Al, Cu i [110] dla Fe, to w wymianie między sąsiednimi warstwami bierze udział $\frac{4}{12}$ wyidealizowanej powierzchni atomu (jako kuli).

Stąd współczynnik wymiany ciepła między poszczególnymi atomami przedstawia się następująco:

$$L_a(T) = \frac{1}{3,6 \cdot 10^{10}} \cdot S \cdot \lambda(T) \cdot \frac{1}{\frac{4}{12} F_a} \left[\frac{J}{\text{\AA}^2 \text{ } ^\circ\text{K} \cdot \text{sek}} \right]$$

Wielkości fizyczne średnie w odniesieniu do atomu podano w tabelicy nr 3.

5.5. Podobieństwo cieplne kryształu rzeczywistego do kryształu modelowego

Ze względów obliczeniowych na maszynie matematycznej (ZAM-2) zaistniała konieczność zastąpienia układu rzeczywistego układem

Wielkości fizyczne do obliczenia pola temperatur w kryształach
odniesieniu do jednego atomu (średnie wartości).

Lp.	Wielkości fizyczne	Ołów (Pb)	Żelazo (Fe)	Aluminium (Al)	Miedź (Cu)
1	Promień atomowy $\langle \bar{r} \rangle$ dla IX w 12	1,75	1,27	1,43	1,28
2	Odległość warstw atomowych w kryształach dla kierunku $[100]$, dla Fe $[110]$, (a) w $\langle \bar{r} \rangle$	2,469	2,072	2,025	1,804
3	Powierzchnia przesłonięcia kuli atomu w jednostce przesa atom Fe $[92]$	38,465	20,258	25,648	20,428
4	Ciepło właściwe C_p (T) [atom, deg.] w zakresie temperatur:	$\frac{4,1868(5,63 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot T)}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 298 - 600°K	$\frac{4,1868 \cdot 9,95}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 1674 - 1812°K	$\frac{4,1868 \cdot 7,0}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 933 - 973°K	$\frac{4,1868 \cdot 7,5}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 1376 - 1673°K
5	Obliczony średni współczynnik przekazywania ciepła między atomami I_a (T) w [$\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \cdot \text{deg.}}$] w zakresie temperatur:	$6,22 \cdot 10^{-12} \cdot T$ $\pm (30,2 - 1,46 \cdot 10^{-2} \cdot T)$ 298 - 600°K	$\frac{4,1868 \cdot 8,15}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 1812 - 1873°K	$\frac{4,1868 \cdot 7,0}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 933 - 973°K	$\frac{4,1868 \cdot 7,5}{6,0248 \cdot 10^{23}}$ 1376 - 1673°K
6	Ciepło krystalizacji przekazywane na 1 atom Q_{kr} w [atom]	$\frac{4815}{6,0248 \cdot 10^{23}}$	$\frac{14805}{6,0248 \cdot 10^{23}}$	$\frac{10467}{6,0248 \cdot 10^{23}}$	$\frac{12279}{6,0248 \cdot 10^{23}}$

modelowym podobnym cieplnie. Równania matematyczne według którego przebiega proces obliczeń przedstawiają się następująco:

Dla kryształu rzeczywistego:

$$\sum_{i=1}^{12} Q_i = \Delta U$$

$$L_a(T) \cdot (T_2 - T_1) F_a \cdot \Delta\tau = C_{p_a}(T) \cdot \frac{V_a}{v_a} (T_{\tau + \Delta\tau} - T_1)$$

ponieważ: $L_a(T) = R (m + n \cdot T)$

$$C_{p_a}(T) = B (a + b \cdot T)$$

stąd po rozwinięciu równania wymiany ciepłej otrzymujemy:

$$\begin{aligned} m \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \Delta F_a \cdot \Delta\tau + n \cdot T \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \Delta F_a \cdot \Delta\tau = \\ = a \cdot B \cdot \frac{V_a}{v_a} (T_{\tau + \Delta\tau} - T_1) + b \cdot T \cdot B \cdot \frac{V_a}{v_a} (T_{\tau + \Delta\tau} - T_1) \end{aligned}$$

Analogicznie dla układu modelowego otrzymujemy:

$$\begin{aligned} m' \cdot R' (T_2 - T_1)' \cdot \Delta F' \cdot \Delta\tau + n' \cdot T' \cdot R' (T_2 - T_1)' \cdot \Delta F' \cdot \Delta\tau = \\ = a' \cdot B' \cdot \frac{V'}{v'} (T_{\tau + \Delta\tau} - T_1)' + b' \cdot T' \cdot B' \cdot \frac{V'}{v'} (T_{\tau + \Delta\tau} - T_1)' \end{aligned}$$

Na podstawie podobieństwa zjawisk mamy:

$$\frac{m'}{m} = C_m; \quad \frac{R'}{R} = C_R; \quad \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{T'}{T} = C_T; \quad \frac{\Delta F'}{\Delta F_a} = C_F; \quad \frac{\Delta \tau'}{\Delta \tau} = C_\tau; \quad \frac{n'}{n} = C_n;$$

$$\frac{a'}{a} = C_a; \quad \frac{B'}{B} = C_B; \quad \frac{V'}{V_a} = C_V; \quad \frac{v'}{v_a} = C_v; \quad \frac{b'}{b} = C_b;$$

Zastępując zmienne układu modelowego przez zmienne układu dla kryształu rzeczywistego otrzymujemy:

$$C_m \cdot C_R \cdot C_R \cdot C_F \cdot C_\tau \cdot m \cdot R(T_2 - T_1) \cdot \Delta F_a \cdot \Delta t + C_m \cdot C_T^2 \cdot C_R \cdot C_F \cdot C_\tau \times \\ \times n \cdot T \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \Delta F_a \cdot \Delta t = C_a \cdot C_B \cdot \frac{C_V}{C_V} \cdot C_T \cdot a \cdot B \cdot \frac{V_a}{V_a} (T_{\tau + \Delta t} - T_i) + \\ + C_b \cdot C_T^2 \cdot C_B \cdot \frac{C_V}{C_V} \cdot b \cdot T \cdot B \cdot \frac{V_a}{V_a} (T_{\tau + \Delta t} - T_1)$$

Z warunku tożsamości równań podobieństwa wynikają następujące zależności:

$$C_m \cdot C_R \cdot C_T \cdot C_F \cdot C_\tau = C_n \cdot C_T^2 \cdot C_R \cdot C_F \cdot C_\tau = C_a \cdot C_B \cdot \frac{C_V}{C_V} \cdot C_T = C_b \cdot C_T^2 \cdot C_B \cdot \frac{C_V}{C_V}$$

Ponieważ wielkości stałych można przyjmować dowolne pod warunkiem spełnienia tożsamości równań to dla uproszczenia obliczeń przyjęto następujące stałe:

$$C_m = \frac{m'}{m} = 1; \quad C_n = \frac{n'}{n} = 1; \quad C_T = \frac{T'}{T} = 1; \quad C_a = \frac{a'}{a} = 1; \quad C_b = \frac{b'}{b} = 1$$

Powstałe warunki równości zespołu stałych przyjmują dla rozpatrywanego szczegółowego przypadku następującą postać:

$$C_R \cdot C_F \cdot C_\tau = C_B \cdot \frac{C_V}{C_V}$$

stąd:

$$\frac{C_R \cdot C_F \cdot C_\tau \cdot C_V}{C_B \cdot C_V} = 1$$

Z analogicznych rozważań podobieństwa cieplnego można wyznaczyć stałe dla procesu krystalizacji na podstawie równania:

$$\sum_{i=1}^{12} Q_i = - \Delta Q_k$$

$$\sum_{i=1}^{12} - L(T) (T_1 - T_2) \cdot \Delta F_a \cdot \Delta t = - \Delta Q_{ka}$$

Po uwzględnieniu poprzednio założonych warunków stałych otrzymujemy podobieństwo cieplne po spełnieniu następującej tożsamości:

$$\frac{C_R C_F C_T}{C_Q} = 1$$

gdzie:

$$C_Q = \frac{Q'_k}{Q_{ka}} = \frac{\Delta Q'_k}{\Delta Q_{ka}}$$

Jeżeli spełnione są warunki podobieństwa to układ modelowy będzie podobny do rzeczywistego kryształu. Wielkości stałych podobieństwa zestawiono w tabelicy nr 4.

Na podstawie przeprowadzonej analizy podobieństwa cieplnego oraz warunków technicznych maszyny liczącej zestawiono dane wyjściowe do obliczeń pola temperatur kryształu modelowego w tabelicy nr 5.

5.6. Obliczenia pola temperatur kryształu modelowego dla różnych przypadków

Jak już poprzednio zwrócono uwagę - modelowanie numeryczne procesów fizycznych pozwala na przeanalizowanie zjawisk we wszystkich możliwych wariantach. Dla przeprowadzenia różnych przeliczeń zmianiano współczynniki fizyczne tak, aby uzyskać obliczenie pola temperatur dla różnych kryształów, a więc dla ołowiu, żelaza, aluminium i miedzi. Taki tok obliczeń ma na celu wykazanie różnic przebiegu pola temperatur w procesie kry-

Tablica 4

Stałe podobieństwa dla układu modelowego

Stałe podobieństwa	Kryształ modelowy			
	ołowiu (Pb)	żelaza (Fe)	aluminium (Al)	miedzi (Cu)
C_R - podobieństwo przewodnictwa	$2,33 \cdot 10^{-16}$	$1,47 \cdot 10^{-16}$	$1,89 \cdot 10^{-16}$	$1,70 \cdot 10^{-13}$
C_F - podobieństwo powierzchni	$8,7 \cdot 10^{-15}$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$8,7 \cdot 10^{15}$
C_V - podobieństwo objętości	$8,2 \cdot 10^{23}$	$8,3 \cdot 10^{23}$	$7,26 \cdot 10^{23}$	$8,1 \cdot 10^{23}$
C_V - podobieństwo objętości właściwej	$8,2 \cdot 10^{23}$	$8,3 \cdot 10^{23}$	$7,26 \cdot 10^{23}$	$8,1 \cdot 10^{23}$
C_B - podobieństwo ciepła właściwego	$6,0248 \cdot 10^{23}$	$6,0248 \cdot 10^{23}$	$6,0243 \cdot 10^{23}$	$6,0248 \cdot 10^{23}$
C_Q - podobieństwo krystalizacji ciepła	$6,0248 \cdot 10^{23}$	$6,0248 \cdot 10^{23}$	$6,0248 \cdot 10^{23}$	$6,0248 \cdot 10^{23}$
C_T - podobieństwo czasowe	$2,28 \cdot 10^{23}$	$4,1 \cdot 10^{23}$	$3,67 \cdot 10^{13}$	$4,05 \cdot 10^{23}$

Dane do obliczeń pola temperatur krystalu modelowego

Lp.	Wielkość fizyczna	Odśw (Pb)	Selazo (Pb)	Alumotolum (Al)	Miedź (Cu)
1	T_0 w [°K] (temperatura otoczenia)	298	973	973	973
2	T_p w [°K] (temperatura powierzchni)	623	1823	973	1373
3	T_k w [°K] (temperatura krystalizacji)	600	1812	935	1256
4	$C_p(T)$ w $\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{deg}} \right]$ ciepło właściwe kuli w zakresie temperatur:	$4,1868 \times$ $\times (5,63+2,33 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ $238 - 623^\circ\text{K}$ $4,1868 \cdot 6,0$ $600 - 623^\circ\text{K}$	$4,1868 \times$ $\times (7,35+1,14 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ $\frac{1173 - 1678^\circ\text{K}}{1074 - 1678^\circ\text{K}}$ $4,1868 \cdot 9,65$ $1674 - 1678^\circ\text{K}$ $4,1868 \cdot 6,15$ $1812 - 1823^\circ\text{K}$	$4,1868 \times$ $\times (4,94+2,96 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ $973 - 935^\circ\text{K}$ $4,1868 \cdot 7,0$ $935 - 973^\circ\text{K}$	$4,1868 \times$ $\times (5,41+1,55 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ $973 - 1356^\circ\text{K}$ $4,1868 \cdot 7,5$ $1356 - 1373^\circ\text{K}$
5	ΔT w $[\text{cm}^2]$ $\frac{1}{r^2}$ pow. kuli	2,79	1,49	1,96	1,49
6	Δt w [sek] czasowy	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$
7	V w $[\text{cm}^3]$ objętość kuli	16,28	7,10	10,0	7,10
8	v w $[\text{cm}^3/\text{min}]$ objętość wstępnego kuli	10,28	7,10	10,0	7,10
9	$L(T)$ w $\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{deg}} \right]$ współczynnik przekazywania ciepła do kuli w zakresie temperatur:	$1,45 \cdot 10^{-11} \times$ $\times (30,2-1,46 \cdot 10^{-2} \cdot T)$ $298 - 623^\circ\text{K}$ $1,45 \cdot 10^{-11} \cdot 15,2$ $600 - 623^\circ\text{K}$	$1,45 \cdot 10^{-11} \times$ $\times (47,0-1,73 \cdot 10^{-2} \cdot T)$ $973 - 1812^\circ\text{K}$ $1,45 \cdot 10^{-11} \cdot 20,0$ $1812 - 1823^\circ\text{K}$	$1,45 \cdot 10^{-11} \times$ $\times (180,0+4,46 \cdot 10^{-2} \cdot T)$ $973 - 935^\circ\text{K}$ $1,45 \cdot 10^{-11} \times$ $\times (1,5+1,25 \cdot 10^{-1} \cdot T)$ $935 - 973^\circ\text{K}$	$1,45 \cdot 10^{-11} \times$ $\times (337-5,47 \cdot 10^{-2} \cdot T)$ $973 - 1356^\circ\text{K}$ $1,45 \cdot 10^{-10} \cdot 250,0$ $1356 - 1373^\circ\text{K}$
10	Q_p w [J] ciepło "krystalizacji" kuli	44,15	14805	10467	12979
11	L_0 w $\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \cdot \text{deg}} \right]$ współczynnik przekazywania ciepła do otoczenia	$1,77 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$	$1,77 \cdot 10^{-9}$
12	ΔT w [deg] zakres temperatur przy porównaniu obliczeń do inne dane $C_p(T) \text{ i } \lambda(T)$	$\pm 0,5$	± 2	± 1	± 2

stalizacji dla różnych metali. Dla powyższych przypadków atom modyfikatora umieszczono każdorazowo w miejscu o współrzędnych $x = 6$, $y = 1$, $z = 4$ (wg rys. 9) a wielkość ciepła jaką atom modyfikatora oddaje w procesie krystalizacji metali była dwa razy większa od analogicznego parametru metalu modyfikowanego gdzie:

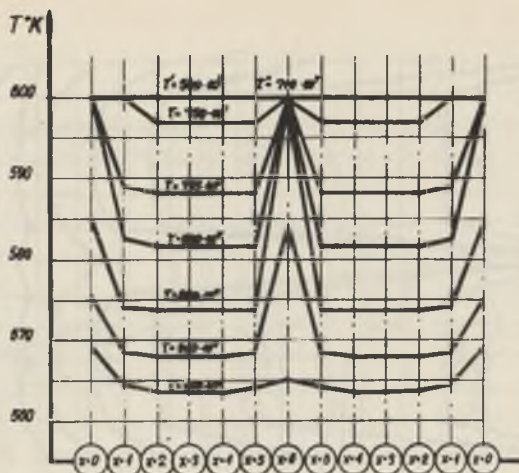
$$Q_s = 2 Q_k \left[\frac{J}{1 \text{ kulę}} \right]$$

Warunki brzegowe procesu stygnięcia kryształu modelowego były jednakowe za wyjątkiem temperatury otoczenia T_0 oraz temperatury początkowej układu, która była odpowiednia dla każdego przypadku (dla każdego metalu). Wyniki przeprowadzonych obliczeń rozkładu temperatury wzdłuż osi I w warstwie $z = 4$ przedstawiono na rysunkach nr 7, 8, 9, 10.

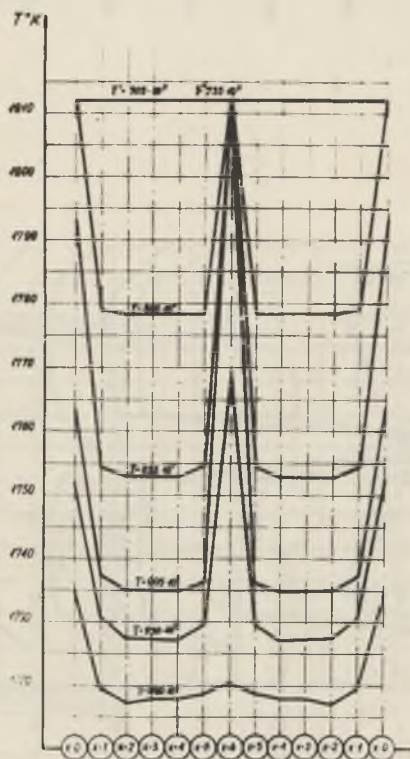
Drugi cykl obliczeń przeprowadzono dla kryształu bez wprowadzania dodatku modyfikującego gdzie $Q_s = Q_k$. Przeliczenie to ma dać możliwość zorientowania się jak kształtuje się pole temperaturowe kryształu jednorodnego (czysty metal). Ze względu na stwierdzony analogiczny rozkład pola temperaturowego w poprzednich przypadkach obliczenia przeprowadzono tylko dla miedzi. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 11.

Trzeci cykl obliczeń obejmuje obliczenia pola temperatur w kryształach modelowym miedzi z uwzględnieniem różnych dodatków modyfikujących. Dodatki modyfikujące o różnych ilościach ciepła krystalizacji $Q_s = 2Q_k$; $Q_s = 0,5Q_k$ umieszczono w różnych miejscach wzdłuż osi I. Celem tego przeliczenia było określenie charakteru deformacji pola temperaturowego w zależności od jakości i położenia dodatków modyfikujących. Obliczenia te przeprowadzono tylko dla kryształu miedzi. Wybór ten został podyktowany najkrótszym czasem modelowania procesu krystalizacji na maszynach matematycznych.

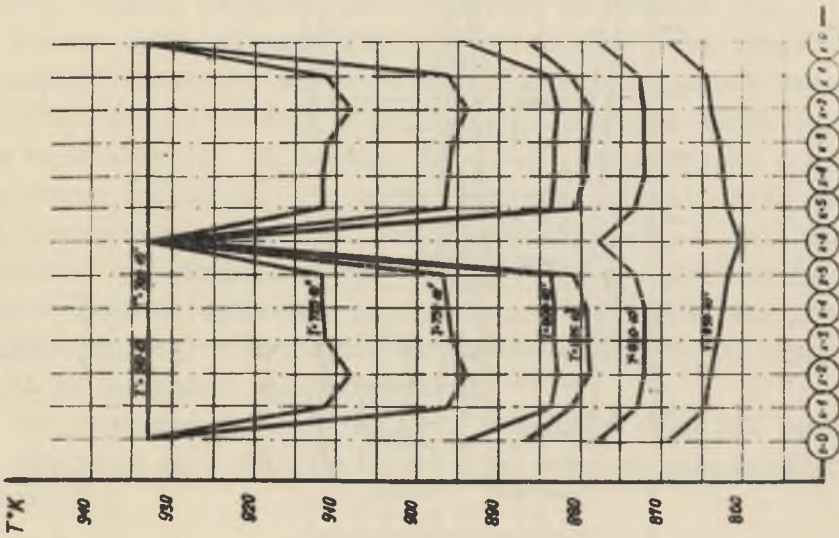
Przeprowadzono szereg różnych wariantów obliczeń zmieniając położenie atomów modyfikujących, jak również ciepło krystalizacji Q_s .



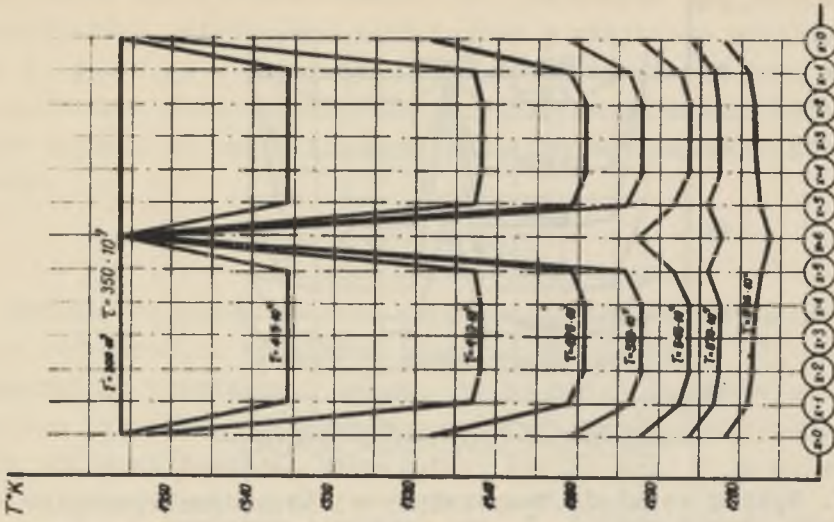
Rys. 7. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształcie modelowym ołowiu wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$.



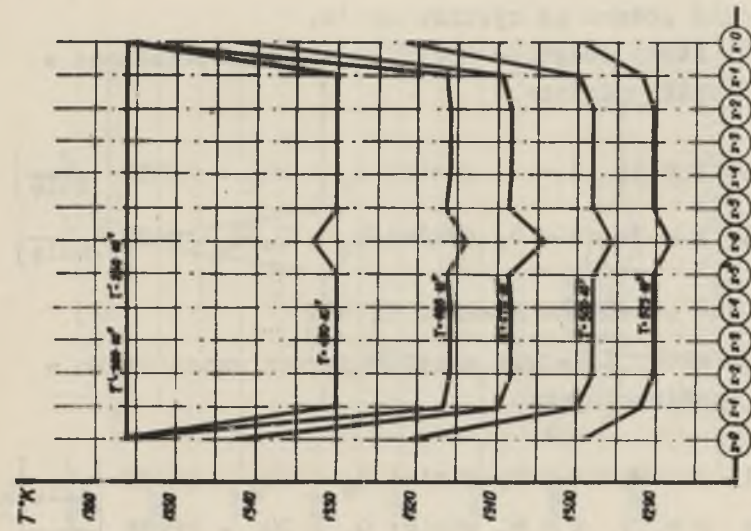
Rys. 8. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształcie modelowym żelaza wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$



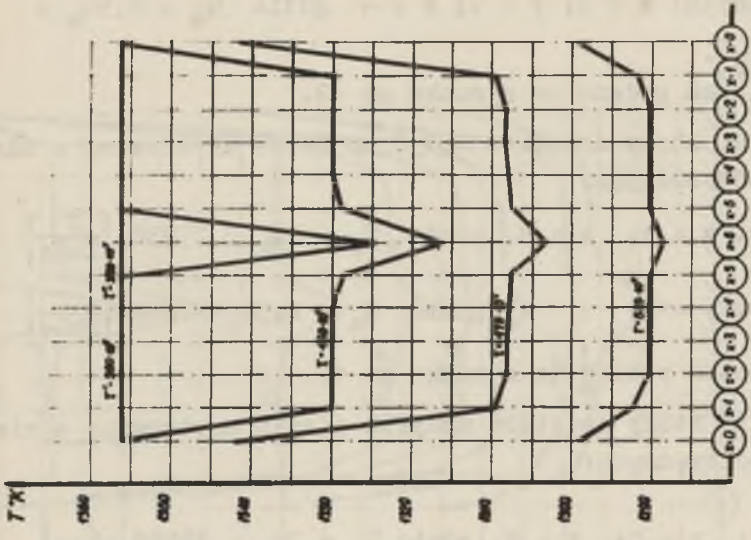
Rys. 9. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształce modelowym aluminium wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$



Rys. 10. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształce modelowym miedzi wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$



Rys. 11. Wykres rozkładu temperatury w stygającym kryształ modelowym między wzduż I osi symetrii warstwy z = a (Kryształ bez dodatków modyfikujących)



Rys. 12. Wykres rozkładu temperatury w stygającym kryształ modelowym między wzduż I osi symetrii w warstwie z=4. (Kryształ z dodatkiem modyfikującym gdzie $Q_B = 0,5 Q_K$)

Wariant 1. Atom dodatku modyfikującego usytuowano w miejscu o współrzędnych: $x = 6$; $y = 1$; $z = 4$ gdzie $Q_S = 0,5Q_K = 6489 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$.
Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 12.

Wariant 2. Atomy dodatków modyfikujących usytuowano w miejscach o współrzędnych:

$$a) x = 6, y = 1; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

$$b) x = 0; y = 1; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 0,5Q_K = 6489 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 13.

Wariant 3. Atomy dodatków modyfikujących usytuowano w miejscach o współrzędnych:

$$a) x = 0; y = 1; z = 4, \text{ gdzie } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

$$b) x = 1; y = 2; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

$$c) x = 6; y = 1; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S + 0,5Q_K = 6489 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 14.

Wariant 4. Atomy dodatków modyfikujących umieszczono w miejscach o współrzędnych:

$$a) x = 3; y = 1; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

$$b) x = 6; y = 1; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 0,5Q_K = 6489 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

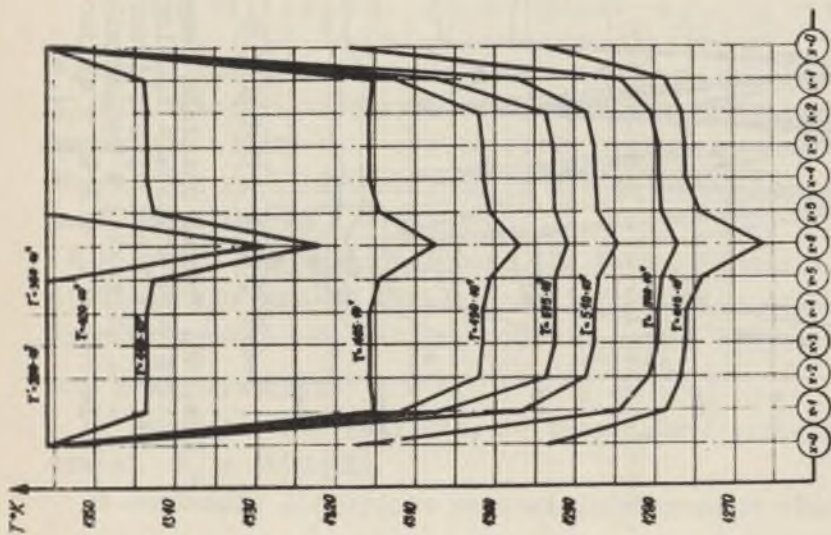
Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 15.

Wariant 5. Atomy dodatków modyfikujących umieszczono w miejscach o współrzędnych:

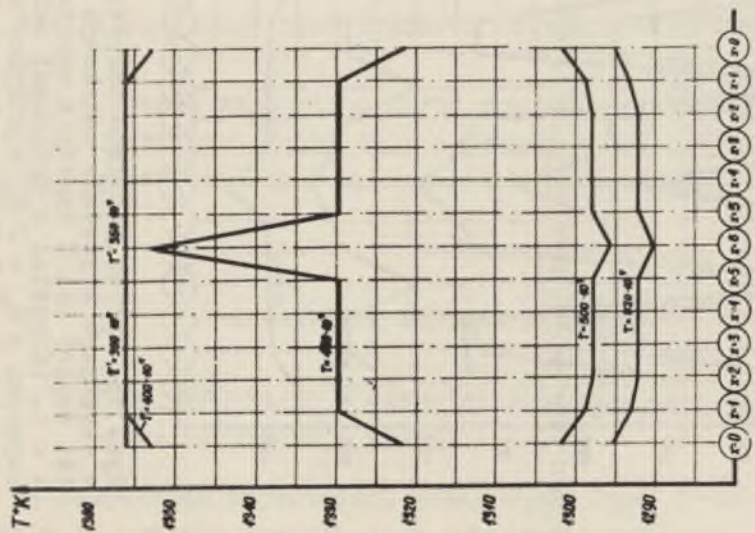
$$a) x = 6; y = 0; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

$$b) x = 4; y = 0; z = 4, \text{ gdzie: } Q_S = 2Q_K = 25958 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$$

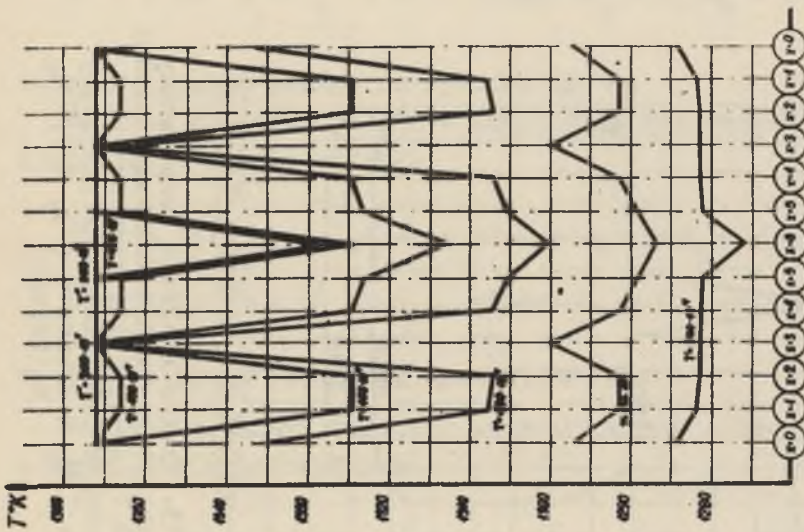
Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 16.



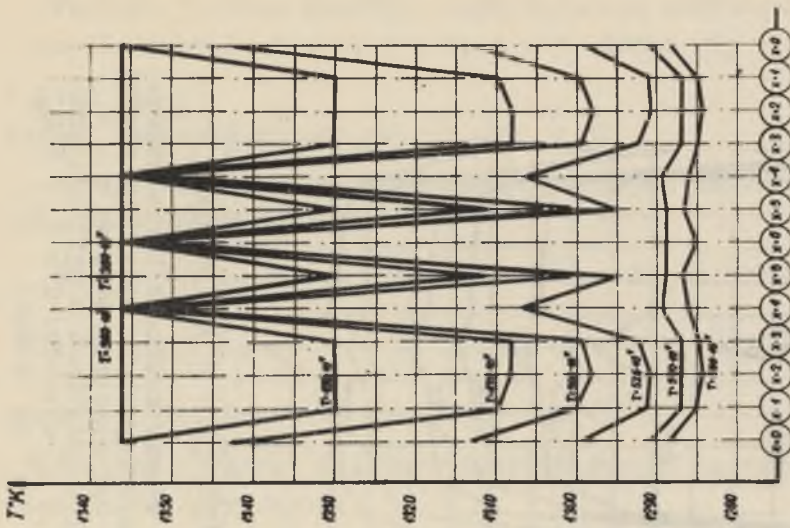
Rys. 14. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształcie modelowym miedzi wzdłuż i osi symetrii warstwy $z = 4$. (Kryształ z dodatkami modyfikującymi o $Q_S = 0,5 Q_k$ w środku i o $Q_S = 2 Q_k$ na brzegu)



Rys. 13. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształcie modelowym miedzi wzdłuż i osi symetrii warstwy $z = 4$. (Kryształ z dodatkami modyfikującymi o $Q_S = 2 Q_k$ w środku i o $Q_S = 0,5 Q_k$ na brzegu)



Rys. 15. Wykres rozkładu temperatury w stężącym kryształ modelowym miejscu wzdłuż osi I symetrii warstwy $z = 4$. (Kryształ z dodatkami modyfikującymi o $Q_S = 2 Q_K$ w miejscu $x = 3$ i o $Q_S = 0,5 Q_K$ w miejscu $x = 6$)



Rys. 16. Wykres rozkładu temperatury w stężącym kryształ modelowym miejscu wzdłuż osi I symetrii warstwy $z = 4$. (Kryształ z dodatkami modyfikującymi o $Q_S = 2 Q_K$ w miejscu $x = 6$ i o $Q_S = 4$)

Wariant 6. Atom dodatku modyfikującego usytuowano w miejsce o współrzędnych:

$$a) x = 0; \quad y = 1; \quad z = 4 \quad \text{gdzie: } Q_s = 2Q_k = 25958 \left[\frac{\text{J}}{\text{kulę}} \right]$$

Wyniki obliczeń podano na rysunku nr 17.

Dla rozważań całokształtu zjawisk cieplnych zachodzących w kryształ modelowym w czasie stygnięcia przeprowadzono obliczenia dla kryształu modelowego miedzi przy zmiennych warunkach początkowych i brzegowych.

W każdym przypadku założono, że "atom" (kula) dodatku modyfikującego posiada wyższe ciepło "krystalizacji" niż metalu modyfikowanego. $Q_s = 2Q_k = 25958 \left[\frac{\text{J}}{\text{kulę}} \right]$ i znajduje się w miejscu o współrzędnych $x = 6; y = 1; z = 4$.

W wariancie 1 przyjęto, że temperatura początkowa układu wynosi $T_p = 1673 \text{ [}^\circ\text{K]}$.

W wariancie 2 przyjęto warunki intensywnego oddawania ciepła z kryształu do otoczenia $L_0 = 1,77 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{deg}} \right]$.

W wariancie 3 przyjęto warunki wolniejszego przekazywania ciepła do otoczenia $L_0 = 1,77 \cdot 10^{-10} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{deg}} \right]$.

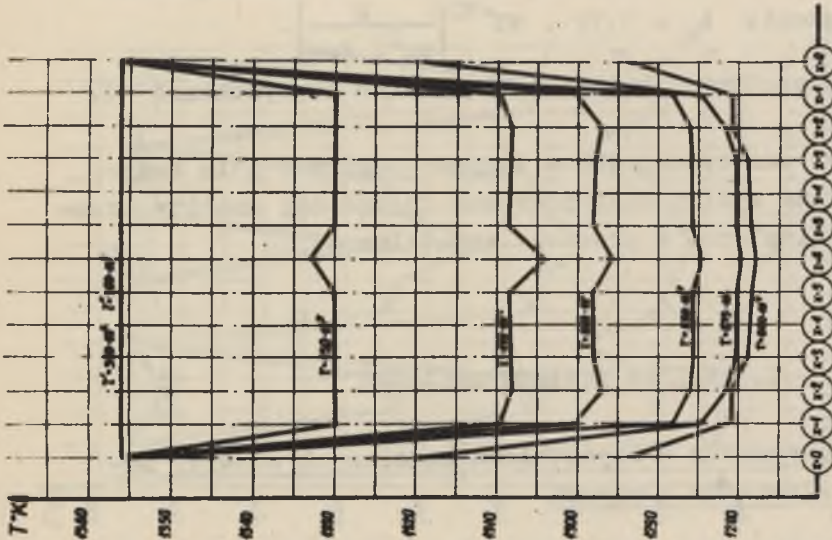
Wyniki poszczególnych obliczeń zestawiono na rysunkach 18, 19 i 20.

W ten sposób zestawiono różne warunki obliczeń pola temperatur, a uzyskane wyniki dają podstawę do ogólnej analizy przebiegu zjawisk cieplnych w procesie krystalizacji.

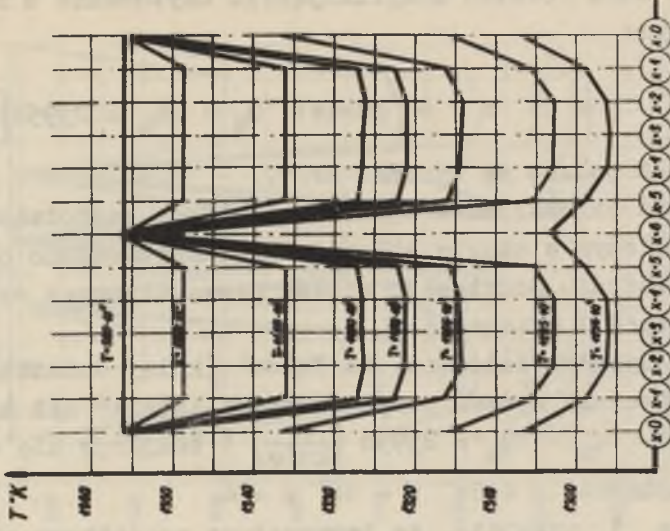
6. ANALIZA WYNIKÓW OBLICZEŃ

6.1. Pole temperatur w kryształach modelowych ołowiu, żelaza, aluminium i miedzi

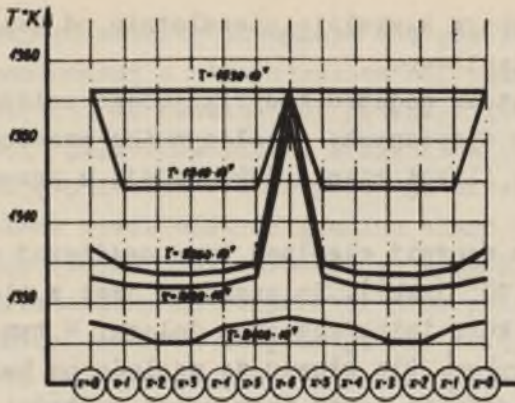
We wszystkich kryształach modelowych (rys. 7-10) widać wyraźnie że dodatki modyfikujące powodują powstawanie pola tem-



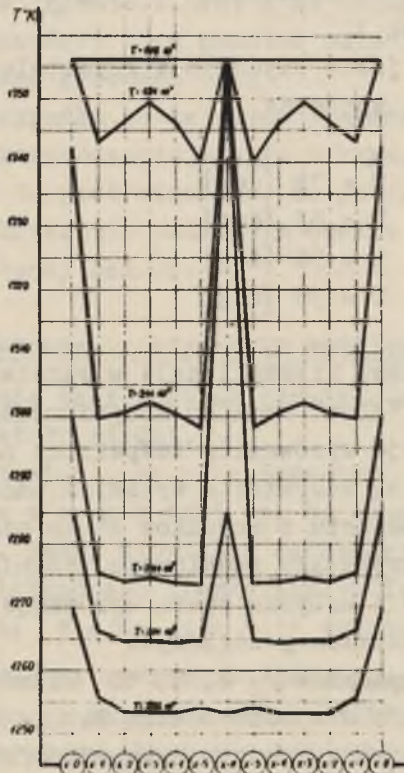
Rys. 17. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształ modelowym miedzi wzdłuż osi I symetrii warstwy $z = 4$. (Kryształy z dodatkami modyfikującymi o $Q_5 = 2 Q_K$ umieszczonymi na brzegu)



Rys. 18. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształ modelowym miedzi wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$. (Temperatura początkowa kryształu wynosi $T_p = 1673^{\circ}K$)



Rys. 19. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształce modelowym miedzi wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$. (Chłodzenie z małą intensywnością $L_0 = 1,45 \cdot 10^{-10} \left[\frac{W}{cm^2 \cdot deg} \right]$).



Rys. 20. Wykres rozkładu temperatury w stygnącym kryształce modelowym miedzi wzdłuż I osi symetrii warstwy $z = 4$. (Intensywne chłodzenie - $L_0 = 1,45 \cdot 10^{-7} \left[\frac{W}{cm^2 \cdot deg} \right]$).

peraturowego o podobnym kształcie niezależnie od współczynnika przewodnictwa cieplnego.

Czas działania atomu dodatku modyfikującego zależy jest od dwóch parametrów fizycznych: współczynnika przewodnictwa cieplnego $\lambda(T)$ oraz ilości ciepła jaką oddają w procesie krystalizacji metali.

Proces oddawania energii cieplnej trwa najdłużej w kryształach żelaza ($\tau = 525 \cdot 10^7$ [sek]). Związane to jest z ilością ciepła oddawaną przez kulę imitującą atom żelaza. W tym przypadku $Q_s = 2Q_k = 29810 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$. Dla ołowiu ze względu na bardzo niskie przewodnictwo cieplne nawet przy małej wartości ciepła "krystalizacji" $Q_s = 9640 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$ oraz czas oddawania ciepła wynosi $\tau = 450 \cdot 10^7$ [sek].

W następnej kolejności są aluminium $\tau = 315 \cdot 10^7$ sek, oraz miedź $\tau = 270 \cdot 10^7$ sek).

Różnice temperatur jakie uzyskano w kryształach modelowych w procesie krystalizacji wynoszą:

dla żelaza	$T = 78$ [deg]
dla miedzi	$T = 63$ [deg]
dla aluminium	$T = 50$ [deg]
dla ołowiu	$T = 30$ [deg]

Po zakończeniu procesu krystalizacji w warstwie $z = 4$ (po oddaniu energii przez "atom" dodatku modyfikującego w procesie krystalizacji) następuje wyrównanie temperatur na przekroju.

Różnice temperatur są oczywiście wynikiem oddawania różnej ilości ciepła przy przejściu z warunków stanu ciekłego do warunków stanu stałego kryształu modelowego. Różnica temperatur na przekroju kryształu z upływem czasu wyrównuje się a następnie znowu wzrasta ze znakiem przeciwnym.

Z przedstawionych rysunków 7, 8, 9, 10 widać, że w okresie krystalizacji układu niejednorodnego istnieje zaburzenie pola temperatur spowodowanego w tym przypadku faktem przedłużonego czasu oddawania ciepła przez atomy dodatków modyfikujących. W miejscu zatrzymania się takiego atomu na rosnącym kry-

ształe i w jego okolicy utrzymuje się podwyższony stan energetyczny równoznaczny z utrzymywaniem się podwyższonej temperatury. Ze względu na nieustalony przepływ ciepła następuje istotna deformacja pola temperatur. Z rysunków tych wynika, że podobną deformację pola temperatur powoduje brzeg kryształu.

W warunkach rzeczywistych granica ziarn posiada szereg defektów. Ruch ciepła jest utrudniony, a pole temperatur zdeformowane. Deformacja pola temperatur jest podobna do tej jaką powoduje "atom" dodatku modyfikującego o $Q_s = 2Q_k$. Przyjmując podobieństwo pola temperatur kryształu modelowego z rzeczywistym można przyjąć stwierdzenie, że wprowadzony dodatek modyfikujący powoduje deformacje pola temperatur analogiczną jak granica kryształu (ziarna). Tego rodzaju dodatki powodują więc powstanie nowych granic ziarn, a ze względu na zmianę kierunku gradientu temperatury mogą powstać nowe kryształy (ziarna) o innych kierunkach głównych osi.

W każdym przypadku rozważanych wyników obserwuje się zjawisko szybszego przewodzenia ciepła w kryształ wzdłuż jego osi. Z rysunków 9 i 10 jest widoczne, że po okresie wyrównywania temperatury w kryształ modelowym obniża się szybciej temperatura wzdłuż głównej osi OZ.

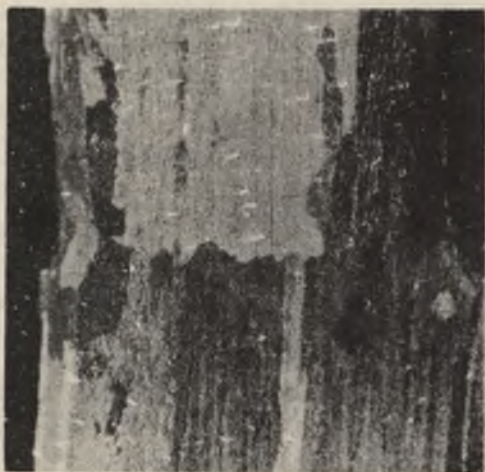
6.2. Pole temperatur kryształu modelowego jednorodnego

Dla określenia tych zjawisk przyjęto obliczenie pola temperatur dla kryształu miedzi.

Z rysunku 11 widać, że pole temperatur nie jest wzdłuż osi OZ zdeformowane w sposób taki jak to obserwowano na poprzednich rysunkach. Pewna niewielka deformacja powstała w wyniku nieznacznie zwiększonego ciepła krystalizacji kuli o współrzędnych $x = 6$; $y = 0$; $z = 4$ o wartość $Q_k = 209 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$.

Charakter deformacji zachowuje się w procesie dalszego stygnięcia kryształu po zakończeniu krystalizacji w warstwie $z = 4$. Wynika stąd, że atomy ułożone wokół osi głównej równoległej do kierunku oddawania ciepła szybciej oddają swoją energię. Powoduje to powstawanie gradientu temperatury w kierunku prostopa-

dłym do głównego kierunku odprowadzania ciepła. Takie pole temperatur jest zgodne z obserwowanym przebiegiem krystalizacji



Rys. 21. Próbką aluminium z widoczną granicą frontów krystalizacji. Kierunek odpływu ciepła jest zgodny z kierunkiem ułożenia ziarn. Pow.3 x

metali. Znany jest fakt, że kryształy nie rosną w sposób równoległy od ogólnego frontu krystalizacji, a rosną szybciej wierzchołkami. Rozkład pola temperatur w badanym modelu potwierdza w sposób jednoznaczny zjawiska obserwowane w kryształach rzeczywistych. Przeprowadzone doświadczenie krzepnięcia aluminium z jednokierunkowym odpływem ciepła wykazało, że granica frontów krystalizacji nie jest linią prostą. Dzięki nierównomiernemu wzrostowi ziarn granica pomiędzy nimi jest łamana. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono na rysunku 21.

6.3. Wpływ rozmieszczenia dodatków stopowych modyfikujących na deformację pola temperatur w kryształach modelowych

Dla pełnego rozpoznania jak wpływają różne dodatki stopowe rozmieszczone w dowolnych miejscach kryształu modelowego przeprowadzono szereg dalszych przeliczeń.

Na rysunku 12 przedstawiono wyniki obliczeń dla kryształu modelowego miedzi. "Atom" dodatku modyfikującego umieszczono w miejscu o współrzędnych: $x = 6$; $y = 0$; $z = 4$. Ilość ciepła jaką ten atom oddaje w procesie krystalizacji miedzi jest dwukrotnie mniejsza od ilości ciepła jaką oddają "atomy" miedzi ($Q_s = 0,50_k$). "Atom" dodatku szybciej oddaje ciepło i proces krystalizacji szybciej kończy się w jego otoczeniu. Brzegi

kryształu w dłuższym czasie oddają ciepło. Rozkład temperatur wyraźnie wskazuje, że wierzchołek kryształu będzie wzrastał szybciej. Tego rodzaju dodatki stopowe w metalach powodują szybszy wzrost kryształów, ze wszystkimi dalszymi związkami. Zwiększając wielkości ziarn i stabilizują strukturę stopu ponieważ szybciej następuje przejście kryształu przez granicę przemian fazowych.

Na rysunku 13 przedstawiono wyniki obliczeń pola temperatur w kryształce modelowym miedzi w którym jeden atom dodatku modyfikującego o $Q_B = 2Q_K$ umieszczono w miejscu o współrzędnych $x = 6, y = 3; z = 4$, a drugi "atom" o $Q_B = 0,5Q_K$ umieszczono w miejscu o współrzędnych $x = 0; y = 0; z = 4$. Jak widać z rysunku 13 środek kryształu posiada wyższą temperaturę niż jego brzegi. Takie rozmieszczenie dodatków powoduje szybszy wzrost kryształu na brzegach. Należy przypuszczać, że również taki kryształ w warunkach rzeczywistych będzie się rozrastał w kierunkach prostopadłych do głównej osi ruchu ciepła. "Atom" z dodatku stopowego znajdujący się w osi kryształu zatrzymuje wzrost kryształu. Obserwujemy w tym przypadku ochłodzenie kryształu na brzegu a utrzymywanie się podwyższonych temperatur w środku kryształu. Uzyskano więc rozkład temperatur odwrotny od rozkładu pokazanego na rysunku 11. Nasuwa się wniosek, że w omawianym przypadku punkt środkowy kryształu w tych warunkach może być początkiem powstawania nowej granicy, a tym samym w sprzyjających warunkach otoczenia może powstawać nowy kryształ lub ziarno.

Następne obliczenia przeprowadzono umieszczając różne dodatki stopowe w różnych miejscach kryształu.

Na rysunku 14 przedstawiono wyniki obliczeń pola temperatur kryształu modelowego miedzi z dodatkami umieszczonymi w różnych miejscach. Z podanego rysunku jest wyraźnie widoczne, że brzegi kryształu modelowego przechodzą granicę krzepnięcia znacznie wolniej niż środek kryształu. Taki układ dodatków modyfikujących powoduje przyspieszenie wzrostu kryształu wzdłuż osi głównej OZ, a równocześnie zmniejsza szybkości wzrostu kryształu na jego brzegach.

Zachowanie tych samych warunków układu atomów w kryształach modelowych z tą różnicą, że środkowy "atom" dodatku posiada ciepło krystalizacji $Q_S = Q_K = 12979 \left[\frac{J}{\text{kulę}} \right]$ wskazuje, że wzrost kryształu jest wolniejszy a spadki temperatur na brzegach i w jego środku są mniejsze. Wyniki tych obliczeń przedstawiono na rysunku 17.

Rozpatrując rysunki 14-17 można dojść do wniosku, że w przypadku stopu trójskładnikowego uzyska się dużą możliwość powstawania nowych granic kryształów i ziarn oraz ziarn o różnym ułożeniu głównych osi. Różnice temperatur są większe na przekroju kryształu niż to obserwowano poprzednio. W przypadku takich stopów w procesie ich krystalizacji nastąpi znaczne zaburzenie pola temperatur.

Zaburzenia te w kryształach możliwe są do uzyskania dwoma sposobami: ilością wprowadzanego dodatku stopowego, lub jego jakością, to znaczy ilością ciepła jaką oddają jego atomy na granicy cieczy ciała stałego.

Na podstawie wykresów rozkładu temperatury w kryształach modelowych można przypuszczać, że istnieje tylko pewna optymalna ilość dodatków które najbardziej deformują pole w rosnącym kryształach. Zwiększenie ilości atomów dodatku modyfikującego można powodować uśrednienie pola temperatur w kryształach a tym samym zmniejszać efekt modyfikacji. Tego rodzaju zjawiska są dosyć powszechnie znane w praktyce odlewniczej i metalurgicznej. Dla każdego stopu istnieje optymalna ilość dodatków modyfikujących. Nadmierne zwiększenie dodatków nie daje dalszego rozdrobnienia struktury pierwotnej. Obserwuje się natomiast wtedy zjawisko wzrostu wielkości kryształów i ziarn.

Dla uzyskania maksymalnych efektów rozdrobnienia struktury stopów należy stosować dodatki modyfikujące złożone o parametrach $Q_S > Q_K$ i $Q_S < Q_K$, czyli o wskaźnikach $\alpha \gg 1$ i $\alpha \ll 1$.

6.4. Wpływ warunków brzegowych i początkowych (szybkość chłodzenia, temperatura zalewania) na deformację pola temperatur w krysztale modelowym

Ostatnia grupa przeliczeń pola temperatur krysztalu modelowego dotyczy zmiennych warunków początkowych i brzegowych. Na rysunku 18 przedstawiono wyniki obliczeń dla krysztalu modelowego o temperaturze początkowej $T_p = 1673^{\circ}\text{K}$. Pozostałe warunki brzegowe są takie same jak w obliczeniach poprzednich. Z wykresu widać, że proces oddawania ciepła w czasie krystalizacji trwa znacznie dłużej niż w przypadku przedstawionym na rysunku 10. Charakterystyczną cechą tego procesu jest to, że maksymalne różnice temperatur na przekroju krysztalu modelowego wynoszą $\Delta T_{\text{max}} = 45^{\circ}\text{K}$ i są mniejsze niż w krysztale modelowym chłodzonym w tych samych warunkach z temperatury początkowej $T_p = 1373^{\circ}\text{K}$, gdzie $\Delta T_{\text{max}} = 65^{\circ}\text{K}$. Rozpatrując te zjawiska można dojść do wniosku, że zalewanie metalu wysokoprzegrzanego do form powoduje zmniejszenie intensywności działania dodatków modyfikujących. W wyniku przegrzania metalu (wysoka temperatura zalewania) uzyska się odlewy o gruboziarnistej strukturze pierwotnej. Zjawisko to znajduje potwierdzenie w praktyce odlewniczej.

Na rysunku 19 przedstawiono wyniki obliczeń dla krysztalu modelowego miedzi przy bardzo wolnym chłodzeniu. Jak widać z rysunku 19 różnice temperatur na przekroju krysztalu są najmniejsze i wynoszą $\Delta T_{\text{max}} = 25^{\circ}\text{K}$, a czas procesu krystalizacji najdłuższy. Można więc stwierdzić, że wpływ dodatków modyfikujących w tym przypadku będzie mniejszy niż przy szybkim chłodzeniu. Ziarna pierwotne stopu odlewane w takich warunkach będą duże. Znane są powszechnie fakty że odlewy zarówno grubościennie jak również wykonane w formach o niskim współczynniku przewodzenia ciepła posiadają strukturę gruboziarnistą. Dla uzyskania w takich przypadkach struktury drobnoziarnistej należy stosować dodatki modyfikujące intensywniej działające o wyższych wielkościach Q_s i $\alpha \gg 1$, dające możliwość uzyskania na granicy ciec-ciało stałe wyższych różnic temperatur, większej deformacji pola temperatur na przekroju krysztalu.

Na rysunku 20 przedstawiono wyniki obliczeń pola temperatur w kryształach modelowym miedzi w przypadku dużej intensywności odprowadzania ciepła. Według obliczeń uzyskano najwyższe różnice temperatury wynoszące $\Delta T_{\max} = 82^{\circ}\text{K}$ w procesie krystalizacji oraz najwyższe różnice temperatur w stanie stałym. Wynika stąd, wniosek, że przy szybkim chłodzeniu i krzepnięciu metalu dzięki dużym różnicom temperatur uzyskuje się struktury drobnoziarniste. W warunkach szybkiego chłodzenia można stosować modyfikatory o niskich wskaźnikach modyfikujących, a mimo to można uzyskać struktury drobnoziarniste. W czasie powstawania kryształów zamrożonych we wlewkach, lub odlewach otrzymywanych z form metalowych działanie dodatków modyfikujących lub stopowych jest bardziej intensywne. Dodatki modyfikujące o wskaźnikach α nieznacznie większych od jedności mogą silnie deformować pole temperatur w rosnącym kryształach. Wzrost intensywności chłodzenia ciekłego metalu powoduje zwiększenie intensywności działania dodatków modyfikujących. Stosując metody odlewania, które pozwalają zwiększyć szybkość chłodzenia i równocześnie szybkość krystalizacji uzyskuje się odlewy o drobnoziarnistej strukturze pierwotnej, a tym samym o wysokich właściwościach mechanicznych.

7. WNIOSKI

Wysoka zgodność założeń i obliczeń (stopień zgodności wynosi 89%) z wynikami doświadczeń wskazuje na istnienie silnego związku między parametrami fizycznymi (ΔE_k , v , r_a , M) metali modyfikowanych i modyfikatorami, a ich wzajemnym wpływem na rozdrobnienie struktury pierwotnej metalu. Wprowadzenie dodatków modyfikujących powoduje zaburzenie w przebiegu krystalizacji. Przeprowadzone obliczenia pola temperatur kryształu modelowego wykazują, że zaburzenia takie mogą być spowodowane przez źródła ciepłne o wyższym impulsie cieplnym (wskaźnik $\alpha > 1$) niż posiadają to atomy metalu modyfikowanego. Tego rodzaju dodatki

powodują deformacje pola temperatur w rosnącym kryształ, a tym samym deformacje frontu krystalizacji. Deformacja ta jak to pokazano na rysunkach 7, 8, 9, 10, jest podobna do tej, jaką powoduje granice kryształu. Przy odpowiednim nagromadzeniu się, dzięki fluktuacji tego rodzaju dodatków, deformacja pola temperatur może być taka duża, że zaistnieją warunki na powstawanie nowego układu atomów, co spowoduje powstawanie nowego kryształu o innej orientacji.

Dodatki o mniejszym impulsie cieplnym (wskaźnik $\alpha < 1$) powodują odwrotną deformację pola temperatur. Przyspieszają wzrost kryształu, co nie stwarza warunków do powstawania nowych granic ziarn (rys. 12).

Wprowadzenie dodatków o wskaźnikach $\alpha > 1$ w większych ilościach powoduje większą deformację pola temperatur w rosnącym kryształ (rys. 16) co daje większe prawdopodobieństwo powstawania nowych granic ziarn i nowych ziarn o różnym zorientowaniu osi głównych.

Najlepsze efekty rozdrobnienia struktury pierwotnej uzyskuje się przez równoczesne wprowadzenie dodatków modyfikujących o wskaźnikach $\alpha > 1$ i $\alpha < 1$ (rys. 13, 14, 15). Przeprowadzone obliczenia pola temperatur kryształu modelowego z tego rodzaju dodatkami wykazują, że uzyskuje się w takich przypadkach znacznie większą deformację pola temperatur. Front krystalizacji będzie zaburzony w znacznie silniejszy sposób niż to miało miejsce w poprzednio omawianych przypadkach. Dzięki znacznie zróżnicowanej deformacji pola temperatur istnieje duże zaburzenie wzrostu kryształu, co daje w efekcie możliwość powstawania nowych granic ziarn i nowych ziarn o różnej orientacji.

Znanym jest szeroko wpływ szybkości stygnięcia i krzepnięcia na powstawanie struktury pierwotnej odlewów. Zmniejszenie intensywności chłodzenia w procesie krystalizacji powoduje zwiększenie ziarn struktury pierwotnej metali i stopów. Natomiast zwiększenie szybkości krzepnięcia powoduje rozdrobnienie struktury pierwotnej.

Zależności te znalazły pełne potwierdzenie w toku obliczeń pola temperatur kryształu modelowego. Podwyższenie temperatury

początkowej układu (do 1673°K , co w warunkach rzeczywistych odpowiada zalewaniu form metalem o wysokim stopniu przegrzania) powoduje zmniejszenie różnic temperatur na przekroju kryształu (rys. 18).

Pole temperatur w kryształach jest mniej zdeformowane co równocześnie daje mniejsze prawdopodobieństwo powstawania zaburzeń frontu krystalizacji, a tym samym powstawanie nowych granic ziarn.

Zmniejszenie szybkości krystalizacji przez zmniejszenie szybkości chłodzenia również zmniejsza silnie efekt deformacji pola temperatur w kryształach wywołany przez wprowadzone dodatki modyfikujące (rys. 19).

Dzięki dużej intensywności chłodzenia, a równocześnie dużej szybkości krystalizacji efekt deformacji pola temperatur w kryształach spowodowany przez dodatki modyfikujące znacznie się zwiększa (rys. 20). Można stwierdzić, że dodatki modyfikujące w takich warunkach działają intensywniej, a tym samym bardziej skutecznie rozdrabniają strukturę pierwotną stopów.

Konfrontacja wyników doświadczeń z przeprowadzonymi obliczeniami pola temperatur kryształu modelowego w sposób bardzo prawdopodobny potwierdza założoną kinetykę rozdrabniania struktury pierwotnej stopów.

L I T E R A T U R A

- [1] Sakwa W.: Wybrane zagadnienia z odlewnictwa metali nieżelaznych. STOP - Katedra Odlewnictwa Pol. Sl. Nr 1. Gliwice 1967.
- [2] Chvorinov N.I.: Kristalizacija i nieodnorodnost stali. Maszgiz, Moskwa 1958.
- [3] Tamman: Ztsch. f. Anorg. Chem. Nr 181, 1931, s. 408.
- [4] Turnbull D., Cech R.: Journal of Applied Physics, v. 21, 1950, s. 804, s. 768.
- [5] Turnbull D., Cech R.: Journal of Metals, v. 3, 1951, s. 242.

- [6] Malcew M.W.: Modificiowanie struktury metali i spawow, Izd. Metalurgia, Moskwa 1964.
- [7] Gibbs W.J.: Termodynamiczeskije raboty. Izd. AN SSSR 1952.
- [8] Guljaiew B.B.: Zatwierdiewanije i nieodnorodnost stali. Metalurgizdoł. Moskwa 1950.
- [9] Turnbull D.: Journal of Applied Physics, v. 20, 1949, s. 817.
- [10] Trubin K., Ojks G.: Metalurgia stali. PWN, Warszawa 1956.
- [11] Volmer M.: Ztsch. f. Elektrochem. v. 35, 1949, s. 585.
- [12] Daniłow W.I.: Strojienie i kristalizacija židkosti. Izd. AN SSSR, Moskwa 1956.
- [13] Gawroński J.: Rola powłoki i szczeliny gazowej w wymianie ciepła między odlewem a formą metalową. Praca doktorska, Biblioteka Pol. Sl. Gliwice 1964.
- [14] Wiejnik A.N.: Tepłowyje osnovy teorii litja. Maszgiz, Moskwa 1953.
- [15] Wiejnik A.N.: Tiejrija zatwierdiewanija otliwki. Maszgiz, Moskwa 1960.
- [16] Bałandin G.F.: Tiejria zatwierdiewanija otliwok. Technologija litiejnogo proizwodstwa. Trudy MWTW, Maszgiz, Moskwa 1955.
- [17] Ryzikow A.M.: Teoreticzeskije osnovy litiejnogo proizwodstwa. GNTMI, Moskwa-Świerdłowski, 1961.
- [18] Murza Mucha P.: Przegląd Odlewnictwa. Nr 12, 1960, s. 345-353.
- [19] Kalata Cz.: Żeliwo wysokojakościowe. WGH, Kraków 1954.
- [20] Waszczenko A.A., Grigorijew I.S.: Modificirowanyj czugun. Maszgiz, Kijew 1950.
- [21] Cibula A.: Journal of Institute Metals. v. 76, Nr 4, 1949, s. 321.
- [22] Oknow M.G.: Metallografija czuguna. GNTI, Moskwa 1938.
- [23] Bogaczew I.W.: Osnovy modifirowanija czuguna. Maszgiz, Moskwa 1948.
- [24] Malcew M.W., Kubiczek L.: Litiejnoje Proizwodstwo. Nr 5, 1959, s. 28.

- [25] Goldstejn J.E.: Mikrolegirowanie stali i czuguna. Maszgiz, Moskwa 1959.
- [26] Niechendzi J.A.: Stalnoje litje. Metalurgizdat, Moskwa 1948.
- [27] Girszowicz N.G.: Czugunnoje litje. Metalurgizdat, Moskwa 1949.
- [28] Frenkel J.: Wstęp do teorii metali. PWN, Warszawa 1954.
- [29] Sieminczenko I.J.: Powierchnostnyje jawlenija w metalach i spławach. GITTL, Moskwa 1957.
- [30] WULF J.B.: Izbranyje raboty po kristalofizikie i kristalografii GTI, Moskwa, 1952.
- [31] Cibula A.: Journal of Institute Metals. v. 82, Nr 2, 1954.
- [32] Smith C.S.: Institute of Metals Division, 1948. Trans. AIMME, v. 175, 1948, s. 15.
- [33] Dumas M.A.: Revue de Metalurgie. Nr 1, 1944, s. 273.
- [34] Northcott L.: Journal Institute Metals, v. 65, 1939, s. 173.
- [35] Kreszczanowski N.S., Zaletajewa R.P.: Litiejnoje Proizwodstwo. Nr 3, 1953.
- [36] Wiedniewa, N.E., Stawnowa E.N.: Trudy Instituta Kristalografii. AN SSSR, nr 7, 1952.
- [37] Kreszczanowski N.S., Proswirin W.J.: Litiejnoje Proizwodstwo. Nr 5, 1954.
- [38] Kreszczanowski N.S., Kwaszmina J.S.: Litiejnoje Proizwodstwo. Nr 8, 1951.
- [39] Northcott A., Member F.: Journal Institute Metals. v. 62, 1938.
- [40] Fehling J., Scheill E.: Ztschr. f. Metallkunde. v. 54, Nr 9, 1962.
- [41] Paund G.M.: Židkije metally i ich zatwierdiewanie. Metalurgizdat, Moskwa 1962.
- [42] Myriam D., Eberol B.A.: Journal Institute Metals, v. 76, Nr 4, 1951, s. 259.
- [43] Crossley F.A., Mondolfo J.F.: Journal Institute Metals. v. 3, Nr 12, 1951.

- [44] Jura S.: Określenie zależności między parametrami fizycznymi modyfikatorów i metali modyfikowanych, a ich wpływem na rozdrobnienie struktury pierwotnej ołowiu, cynku, antymonu i aluminium. Praca doktorska. Biblioteka Pol. Śl. Gliwice 1962.
- [45] Jura S.: Zeszyty Naukowe Pol. Cz. Odlewnictwo, Nr 7, 1965.
- [46] Pierre V., Bernstein H.: Iron Age. v. 163, Nr 3, 1949, s. 66.
- [47] Jura S.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śl. Mechanika, Nr 6 Gliwice 1960.
- [48] Lumsden J.: Thermodynamics of Alloys. Instytut Metals. Tłumaczenie w jęz. ros. Moskwa 1959.
- [49] Radok J.: Rozprawy inżynierskie, v. 9, Nr 1, 1961, s. 3.
- [50] Waniczew J.A.: Izwiestia. AN SSSR, Nr 12, 1946.
- [51] Demidowicz P., Maron A., Szuwałowa E.: Metody numeryczne. PWN, Warszawa 1965.
- [52] Fritz J.: Comm Pure Appl. Math. v. 5, 1952, s. 155-211.
- [53] Rozewicz J.: Pola temperatur w korpusach turbin ciepłych przy nieustalonym przewodzeniu ciepła. Praca doktorska, Biblioteka Pol. Śl., Gliwice 1962.
- [54] Barret M., Charles S.: Structure of Metals Crystallographic Methods, Principles, and Data. London 1953.
- [55] Krupkowski A.: Zasady termodynamiki stosowane w metalurgii. PWN, Warszawa, 1958.
- [56] Bricke E.W., Kapistinskij A.F.: Termiczieskije konstanty nieorganiczieskich wieszczestw. Izd. AN SSSR, Moskwa 1949.
- [57] Kubaszewski O., Evans E.: Metallurgical Thermochemistry. London 1951.

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
serii M:

- Mechanika z. 1, 1954 r., s. 90, zł 8,45
- Mechanika z. 2, 1955 r., s. 92, zł 13,50
- Mechanika z. 3, 1956 r., s. 88, zł 13,—
- Mechanika z. 4, 1957 r., s. 122, zł 27,—
- Mechanika z. 5, 1958 r., s. 169, zł 33,—
- Mechanika z. 6, 1960 r., s. 167, zł 43,35
- Mechanika z. 7, 1960 r., s. 48, zł 14,—
- Mechanika z. 8, 1961 r., s. 77, zł 15,30
- Mechanika z. 9, 1961 r., s. 86, zł 20,60
- Mechanika z. 10, 1962 r., s. 100, zł 7,45
- Mechanika z. 11, 1962 r., s. 152, zł 11,75
- Mechanika z. 12, 1962 r., s. 39, zł 2,90
- Mechanika z. 13, 1962 r., s. 83, zł 6,25
- Mechanika z. 14, 1962 r., s. 50, zł 3,75
- Mechanika z. 15, 1962 r., s. 83, zł 7,65
- Mechanika z. 16, 1962 r., s. 129, zł 10,95
- Mechanika z. 17, 1963 r., s. 116, zł 6,90
- Mechanika z. 18, 1963 r., s. 72, zł 5,50
- Mechanika z. 19, 1963 r., s. 79, zł 4,50
- Mechanika z. 20, 1963 r., s. 78, zł 4,50
- Mechanika z. 21, 1964 r., s. 64, zł 5,25
- Mechanika z. 22, 1965 r., s. 104, zł 7,20
- Mechanika z. 23, 1965 r., s. 98, zł 5,70
- Mechanika z. 24, 1965 r., s. 125, zł 9,—
- Mechanika z. 25, 1966 r., s. 111, zł 6,—
- Mechanika z. 26, 1966 r., s. 119, zł 10,—
- Mechanika z. 27, 1967 r., s. 108, zł 6,—
- Mechanika z. 28, 1967 r., s. 75, zł 6,—
- Mechanika z. 29, 1967 r., s. 112, zł 7,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3361 / 68