

**Stanisław JURA**

## **KRZYWA KALORYMETRYCZNA W ANALIZIE TERMICZNEJ I DERIWACYJNEJ PROCESU KRYS- TALIZACJI METALI I STOPÓW**

### **Wstęp**

Rozwijanie teorii procesów krystalizacji jest jednym z najważniejszych kierunków badawczych, mających na celu podniesienie jakości odlewów oraz wyrobów hutniczych. Metoda ATD, w swym ogólnym zarysie, znalazła uznanie w całym świecie i rozwijana jest przez wiele ośrodków. Rozwój teorii następuje w dwóch kierunkach:

- określenie kinetyki procesów krystalizacji i związane z tymi procesami możliwości określenia zawartości niektórych pierwiastków, właściwości stopu i struktury,
- określenie procesów stygnięcia i wymiany ciepła z uwzględnieniem wewnętrznych źródeł (krystalizacji).

W pierwszym wypadku pozostaje otwarty problem precyzji oceny składu chemicznego i właściwości oraz precyzji wykonania próbника (termoelementu).

W drugim wypadku problemem teoretycznym o dużym znaczeniu praktycznym jest określenie krzywej kalorymetrycznej. Rozwiązanie tego problemu pozwoli na efektywną ocenę kinetyki krystalizacji poszczególnych faz oraz na ilościowe oceny efektów cieplnych tych procesów.

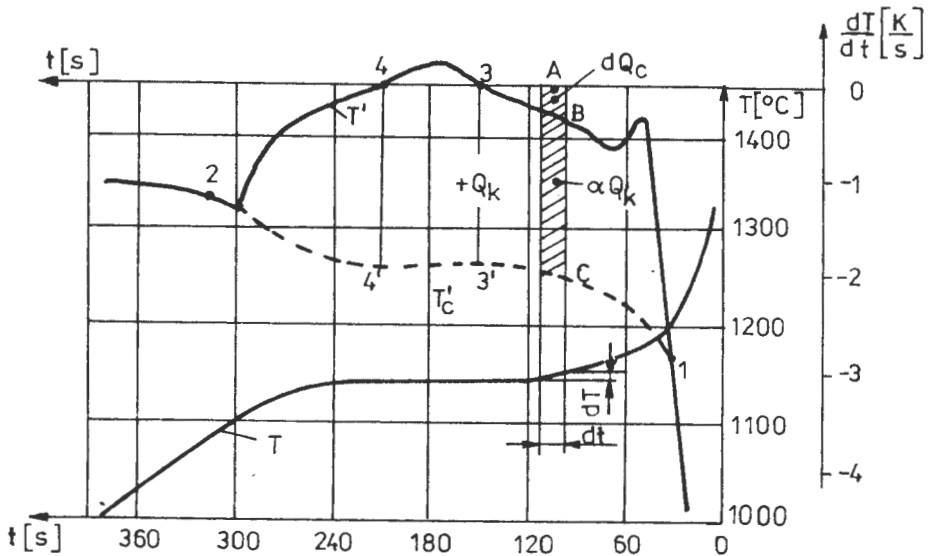
### **1. Krzywa kalorymetryczna**

Rozwój analizy termicznej i deriwacyjnej procesu krystalizacji odkrywa ciągle nowe problemy, a prowadzone doświadczenia i analizy przynoszą wyniki coraz bardziej zgodne z opisem zjawisk rzeczywistych. Jednym z takich ciągłych problemów jest krzywa kalorymetryczna oraz "ujemne ciepło krystalizacji". Krz

wą kalorymetryczną, zwaną również często krzywą zerową, określa linia, a pole, które ogranicza ta krzywa i krzywa krystalizacji  $\frac{dT}{dt}$  jest proporcjonalne do efektów cieplnych krystalizacji. Jeżeli krzywa krystalizacji przecina krzywą kalorymetryczną i schodzi poniżej, świadczy to o tzw. "ujemnym cieple krystalizacji". W tym zakresie istnieją różne opinie i dowody teoretyczne. Szczególnie należy zwrócić uwagę na pracę W. Longi [1-4], R. Skoczylasa [5-7] oraz S. Jury [8, 9]. Warto również przedstawić tutaj pierwszą definicję krzywej zerowej według D. Rabusa [10]: "Krzywa zerowa jest to krzywa, według której stygnie odlew bez przemian fazowych". Oczywiście sformułowanie takie nie odpowiada rzeczywistym zjawiskom, ponieważ proces krystalizacji oddziałuje na krzywą kalorymetryczną, zmienia jej kształt i położenie.

## 2. Krzywa kalorymetryczna procesu krystalizacji

Na wykresie ATD stygnięcia i krystalizacji żeliwa w próbniku standardowym ATD naniesiono krzywą kalorymetryczną  $T'_C$  (rys. 1). Krzywa ta wyznacza efekty cieplne krystalizacji stopu, oczywiście w połączeniu z krzywą krystalizacji. Powierzchnia zawarta między krzywymi  $T'$  i  $T'_C$  opisuje sumaryczne efekty cieplne całego procesu. Tak określona powierzchnia w funkcji czasu pozwala na opis kinetyki procesów krystalizacji nawet poszczególnych faz stopu. W wypadku kiedy krzywa krystalizacji przecina krzywą kalorymetryczną i schodzi poniżej



Rys. 1. Wykres ATD stygnięcia i krystalizacji żeliwa szarego (Z1300)

jej poziomowi obserwuje się efekt endotermiczny. Całkowite ciepło krystalizacji określa zależność

$$Q_k = A \cdot \int_{t_p}^{t_k} (T' - T'_c) dt, \quad (1)$$

natomiast chwilowy efekt cieplny krystalizacji

$$dQ_k = A (T' - T'_c) dt. \quad (2)$$

Przedstawione zależności wskazują, jak wielkie znaczenie posiada krzywa kalorymetryczna  $T'_c$ . Prawdłowe jej wyznaczenie decyduje o prawidłowości ocen efektów cieplnych krystalizacji faz.

Analizując przebieg krzywej kalorymetrycznej, można stwierdzić, że brak efektów cieplnych krystalizacji spełniony jest wtedy, gdy

$$Q_k = 0, \quad (3)$$

a więc również

$$dQ_k = 0,$$

Można wówczas z całą pewnością przyjąć, że

$$T' = T'_c. \quad (4)$$

Również drugie pochodne są sobie równe

$$T'' = T''_c.$$

W takich warunkach obie krzywe w pełni się pokrywają. Wybór takich punktów musi być uwarunkowany całkowitym brakiem efektów krystalizacji. Warunki te spełniają punkty 1 i 2 (rys. 1).

Jeżeli przyjąć metal w próbniku jako całą stygnącą masę, to chwilową równowagę cieplną uzyskuje się, gdy

$$dQ_k = dQ_p. \quad (5)$$

Chwilowe ciepło krystalizacji  $dQ_k$  równoważy stratę ciepła oddawanego  $dQ_p$ . Na krzywej chłodzenia ( $T$ ) następuje przystanek temperaturowy. Pochodna  $T'$  ma wartość zerową. W takim momencie pochodna krzywej kalorymetrycznej ma również wartość zerową. Zależność tę można zapisać:

$$T''_c = 0 \quad (6)$$

wtedy, jeżeli

$$T' = 0.$$

Istnieją więc następujące jednoznaczne warunki dla wyznaczenia charakterystyki krzywej kalorymetrycznej. Warunki te spełniają punkty 3 i 4 (rys. 1).

### 3. Bilans cieplny procesu krystalizacji na podstawie metody ATD i postaci funkcji kalorymetrycznej [11]

Wykorzystując wykres ATD przedstawiony na rysunku 1 można dla każdej chwili określić bilans cieplny procesu. W dowolnym momencie czasu  $dt$  przedstawiony wycinek będzie się składał z odcinka AB i odcinka BC. Długość odcinka AB jest proporcjonalna do oddanego ciepła  $dQ_c$  w wyniku zmiany temperatury o  $dT$ , natomiast długość odcinka BC jest proporcjonalna do efektu cieplnego  $dQ_k$  procesów krystalizacji faz. Suma tych dwóch odcinków stanowi wielkość proporcjonalną do ilości ciepła  $dQ_p$  oddawanego przez próbnik do otoczenia. Zapisując te warunki w postaci arytmetycznej otrzymuje się:

$$dQ_c = k \cdot AB \cdot dt, \quad (8)$$

$$dQ_c = k \cdot BC \cdot dt, \quad (9)$$

$$dQ_c = k \cdot AC \cdot dt. \quad (10)$$

Chwilowy bilans cieplny tego procesu przedstawia się następująco:

$$dQ_k + dQ_c = dQ_p. \quad (11)$$

Ponieważ w analizie tej nie interesuje nas funkcja krystalizacji, jej zapis będzie zatem ogólny

$$dQ_k = f_k (m \cdot z) dt, \quad (12)$$

gdzie:  $f_k$  - współczynnik krystalizacji,  
 $m$  - masa ziarna,  
 $z$  - liczba ziarn.

Efekt cieplny chłodzenia ciała określa znana zależność:

$$dQ_c = -m \cdot c_p \cdot dT \quad (13)$$

lub

$$dQ_c = -m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} dt. \quad (13a)$$

Dla uproszczenia zapisu przyjmuje się

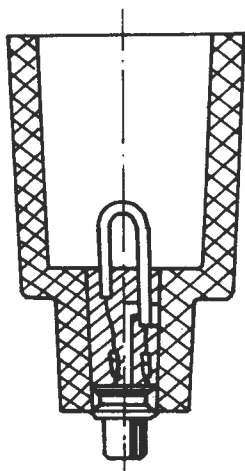
$$m \cdot c_p = C_p, \quad (14)$$

gdzie:  $m$  - masa stygnącego ciała,

$c_p$  - ciepło właściwe,

$dT$  - zmiana temperatury w chwili  $dt$ .

Bardziej złożony opis ma funkcja oddawania ciepła do otoczenia. Próbnik ATD-10 przedstawiony na rysunku 2 ma prostą formę geometryczną, jednak proces chłodzenia jest skomplikowany. Dno próbника oraz boczne ściany osłaniają ciekły metal przy chłodzeniu. Górna powierzchnia oddaje ciepło przez promieniowanie. Jak to już we wcześniejszych pracach stwierdzono, osłona z masy ceramicznej nie może się zmieniać, np. przez osypywanie się. Zmiana izolacji cieplnej próbника wpływa bowiem w sposób istotny na zmiany procesu chłodzenia, a więc na położenie krzywej kalorymetrycznej i krzywej krystalizacji ( $T$ ).



Rys. 2. Próbnik ATD-10 do analizy termicznej i deriwacyjnej procesu krystalizacji

Proces oddawania ciepła składa się z procesu przewodzenia ciepła w próbniku oraz z procesu oddawania ciepła przez ścianki próbника i przez promieniowanie z górnej powierzchni metalu. Ze względu na złożoność tego procesu przyjęto, że współczynnik oddawania ciepła przez ścianki będzie miał postać

$$\alpha = \alpha(T); \quad (15)$$

stąd chwilowe ciepło oddawane przez ścianki próbника opisuje zależność:

$$dQ_p = \alpha \cdot (T - T_0) dt, \quad (16)$$

gdzie:  $\alpha$  - współczynnik oddawania ciepła z próbника,

$T$  - temperatura metalu,

$T_0$  - temperatura otoczenia.

Zgodnie z własnymi opracowaniami [9] po wstawieniu zależności (12), (13) i (16) do równania bilansu (11) i po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha(T) \cdot (T - T_0) + A_c \cdot f_k (m \cdot z). \quad (17)$$

Zależność ta przedstawia krzywą krystalizacji rysowaną przez aparaturę Crystal-digraf. Jak widać, krzywa ta jest sumą dwóch procesów fizycznych stygnięcia (oddawania ciepła przez próbnik) oraz egzotermicznych efektów procesu krystalizacji. Przedstawiona zależność jest ważna w wypadku gdy w punkcie pomiarowym gradient temperatury

$$\frac{dT}{dx} = 0. \quad (18)$$

Przyjmując, że funkcja krystalizacji, zwana czasem funkcją źródła ciepła, opisywana jest ogólną zależnością

$$F_k = A_c f_k (m \cdot z), \quad (19)$$

wyrażenie

$$T'_c = \alpha(T) \cdot (T - T_0) = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c \quad (20)$$

opisuje krzywą kalorymetryczną, zwaną również krzywą zerową (Rabus), lub krzywą gradientową, gdy  $\frac{dT}{dx} \neq 0$  (Longa). Analizując te zależności, krzywą krystalizacji można zapisać w następującej postaci:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_c + F_k \quad (21)$$

lub w postaci uproszczonej

$$T' = T'_c + F_k. \quad (22)$$

Wyznaczenie współczynnika  $\alpha(T)$  uzyskuje się dla warunku:

$$dQ_k = 0, \quad (23)$$

co spełnia zależność  $T' = T'_c$ .

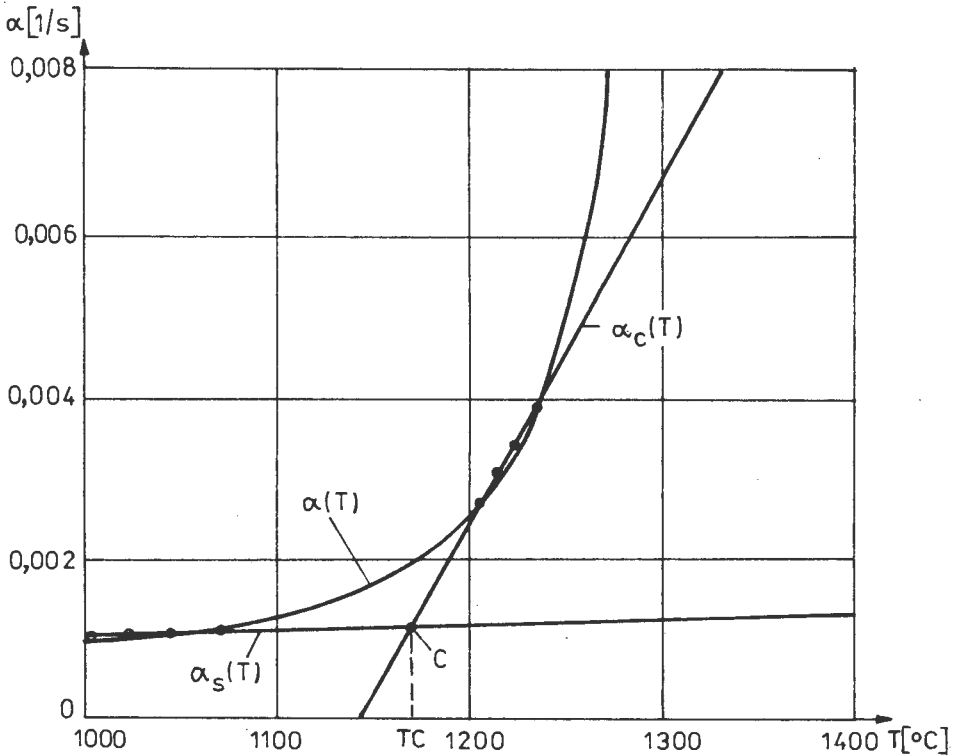
Wartości współczynnika kalorymetrycznego  $\alpha(T)$  dla poszczególnych punktów wyznacza się z równania (20)

$$\alpha(T) = \frac{T'_{cn}}{T_n - T_0} = \frac{T'_n}{T_n - T_0}, \quad (24)$$

gdzie:  $n$  - parametry dla określonego punktu pomiarowego,

$T_0$  - temperatura otoczenia.

Przykładowy wykres  $\alpha(T)$  dla żeliwa Zl300 i ZlCrNi przedstawiono na rysunku 3. Wynika z niego, że w stanie stałym współczynnik  $\alpha$  jest prawie stały, natomiast



Rys. 3. Zależność współczynnika kalorymetrycznego  $\alpha$  od temperatury dla żelaza Z1300

dla stanu ciekłego zmiana ta jest bardzo istotna. Należy wówczas założyć, że szczególny wpływ na wielkość  $\alpha(T)$  ma ruch ciekłego metalu.

Do rozważenia pozostaje problem współczynnika  $\alpha$  między temperaturami początku i końca krzepnięcia. Współczynniki wymiany w próbniku można określić następującymi zależnościami:

- dla stanu stałego

$$\alpha_s(T) = A_s + B_s T, \tag{25}$$

- dla stanu ciekłego

$$\alpha_c(T) = A_c + B_c T. \tag{26}$$

Funkcja określająca współczynnik  $\alpha(T)$  dla całego zakresu temperatur ma postać:

$$\alpha(T) = 0,001 ((-T + C) + \sqrt{(-T + C)^2 + 4ab}) 2a + d, \quad (27)$$

gdzie: T - temperatura,

a - współczynnik kierunkowy hiperboli,

b - parametr krzywizny hiperboli,

C - odcięta punktu przecięcia asymptot ( $T_{as}$ ),

d - asymptota pozioma.

#### 4. Wyznaczenie krzywej kalorymetrycznej

W celu wyznaczenia współczynnika kalorymetrycznego  $\alpha(T)$  posłużono się wykresami ATD dla żeliwa Z1300 i Z1CrNi przedstawionymi na rysunkach 1 i 4. Współczynniki  $\alpha(T)$ , obliczone zgodnie ze wzorem (24), przedstawiono w tabeli 1.

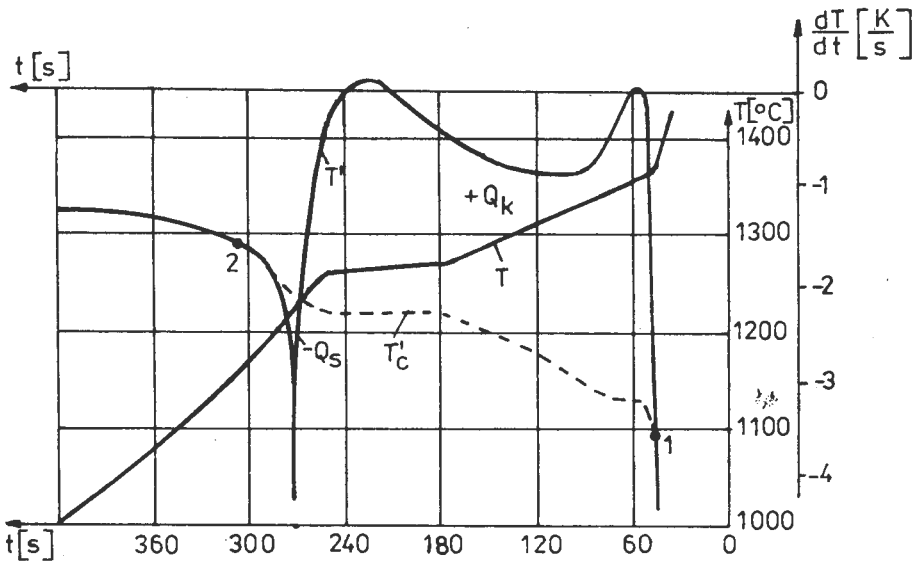
Stosując metodę statystyki matematycznej wyznaczono parametry dla funkcji (25), (26) i (27), których wartości przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Współczynniki kalorymetryczne  $\alpha(T)$  dla żeliwa Z1300 i Z1CrNi

Z1300		Z1CrNi	
$T_w$ °C	$\alpha(T)$	$T_w$ °C	$\alpha(T)$
Stan stały		Stan stały	
1009	0,001022	1000	0,00123
1013	0,001032	1025	0,00130
1023	0,001042	1050	0,00132
1033	0,001052	1100	0,00135
1045	0,001051	1125	0,00136
1053	0,001060	1150	0,00142
1073	0,001069	1175	0,00148
1083	0,001087	1200	0,00162
Stan ciekły		Stan ciekły	
1200	0,002638	1360	0,00376
1213	0,003030	1370	0,00538
1223	0,003339	1390	0,00763
1233	0,003891	1400	0,01010
1250	0,004245	1410	0,01090

Zbiorcze rezultaty obliczeń statystycznych przedstawiono na rysunkach 3 i 5. Linie proste dotyczą współczynnika kalorymetrycznego dla żeliwa w stanie



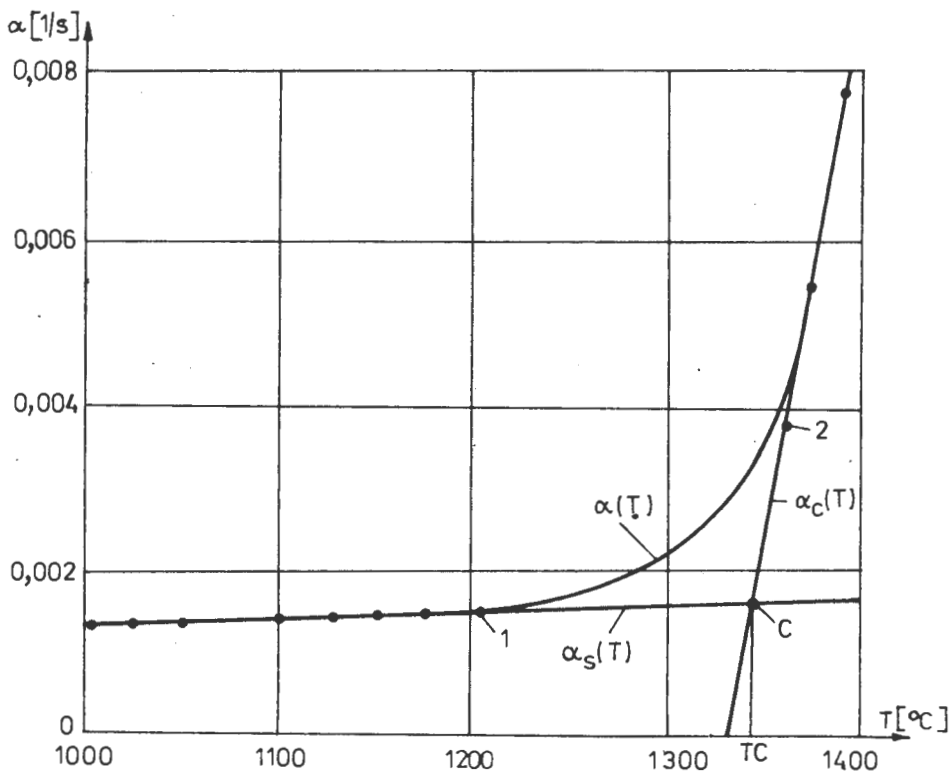


Rys. 4. Zakres ATD stygnięcia i krystalizacji żeliwa chromowo-niklowego (ZnCrNi)

Tabela 2. Parametry współczynników kalorymetrycznych  $\alpha(T)$  dla żeliwa Z1300 i Z1CrNi

Z1300		Z1CrNi	
współczynnik	wartość	współczynnik	wartość
$A_S$	0,0001745	$A_S$	0,0004188
$B_S$	.8,4315E-7	$B_S$	8,8745E-7
$A_C$	-0,04882	$A_C$	-0,1907
$B_C$	0,00004275	$B_C$	0,0001435
a	0,70439	a	4,92227
b	233,31	b	73,96
c	1292,43	c	1367,15
d	0,0001317	d	0,001076

stałym  $\alpha_S(T)$  i w stanie ciekłym  $\alpha_C(T)$ . Między zaznaczonymi punktami 1 i 2 nie można określić współczynnika kalorymetrycznego, ponieważ w odpowiadającym im zakresie temperatur przebiega proces krystalizacji żeliwa. Jest to zakres sumowania się dwóch efektów cieplnych: krystalizacji i stygnięcia. Przechodząc od temperatur niskich do temperatury  $T_C$ , wyznaczonej przez punkt C powstający



Rys. 5. Zależność współczynnika kalorymetrycznego  $\alpha$  od temperatury dla żeliwa ZrCrNi

z przecięcia linii  $\alpha_s(T)$  oraz  $\alpha_c(T)$ , można przyjąć współczynnik charakterystyczny dla ciała stałego. Powyżej temperatury TC należałoby stosować do obliczeń współczynnik  $\alpha_c(T)$ .

Nie istnieje taka skokowa zmiana właściwości cieplnych żeliwa w zakresie temperatur krzepnięcia. Na wielkość współczynnika kalorymetrycznego w stanie ciekłym wpływa głównie konwekcja. Zjawisko to powoduje, że w objętości ciekłego metalu bardzo silnie wyrównuje się temperatura. Współczynnik wyrównania temperatury metalu w stanie ciekłym ma dużą wartość. Ogólnie można przyjąć, że wykrystalizowanie około 20% metalu powoduje skuteczne zahamowanie konwekcji. Temperaturę zaniku konwekcji można wyznaczyć w przybliżeniu z wykresu ATD. Takie rozwiązanie wymagałoby kilku kolejnych przybliżeń. Unikając takiego sposobu postępowania, przyjęto funkcję  $\alpha(T)$  ciągłą w całym zakresie temperatur wyrażoną wzorem (27).

Stosując tę funkcję wyznaczono krzywe kalorymetryczne  $T'_C$  naniesione na wykresach ATD i przedstawione na rysunkach 1 i 4. Pole zawarte między krzywymi  $T'$  i  $T'_C$  jest sumą efektów cieplnych procesu krystalizacji żeliwa. Ze względu na to, że wykres ATD jest rejestrowany w układzie temperatura-czas oraz szybkość stygnięcia-czas można dokładnie obserwować kinetykę procesów krystalizacji.

### Podsumowanie

Jednopunktowa analiza termiczna i deriwacyjna dla centralnego położenia punktu pomiarowego  $\frac{dT}{dx} = 0$  pozwala na obserwacje procesu krystalizacji żeliwa (i innych stopów). Wychodząc z chwilowego bilansu cieplnego procesu (11) uzyskano zależność (17), która opisuje pochodną procesu stygnięcia i krystalizacji. Funkcja ta jest podstawą wyznaczenia współczynnika kalorymetrycznego  $\alpha(T)$ . Zastosowanie wzoru (27) pozwala na wyznaczenie krzywej kalorymetrycznej  $T'_C$ , co jest podstawą wyznaczenia efektów cieplnych w czasie procesu krystalizacji.

### Literatura

1. Longa W., Archiwum Hutnictwa, 1983, 23, 3, 281-304.
2. Longa W., Metalurgia i Odlewnictwo, 1984, 10, 3, 315-325.
3. Longa W., Prace w obszarze analizy różniczkowej krzywych stygnięcia odlewów, Konferencja Sprawozdawcza KH-PAN 1984-1987, Kozubnik 1987, 1, 163-172.
4. Longa W., Krzepnięcie odlewów, Katowice 1985.
5. Skoczył R., XI Sympozjum Naukowe ITMD-AGH, Kraków 1985, 47-56.
6. Skoczył R., Konferencja FOCOMP 86, Kraków 1986, 60-73.
7. Skoczył R., Analiza różniczkowa krzywych stygnięcia odlewów w świetle wyników modelowania numerycznego, Konferencja Sprawozdawcza KH-PAN 1984-87, Kozubnik 1987, 173-176.
8. Jura S., Giesserei-Forschung, 1983, 35, 1, 25-30.
9. Jura S., Nowoczesne metody oceny jakości stopów, Gliwice 1985.
10. Rabus D., Polten S., Giesserei-Rundschau, 1972, 19, 12, 1-7.
11. Jura S., Krzepnięcie Metali i Stopów, 1984, 8, 51-70.