

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

WALDEMAR WOŁCZYŃSKI

**ROLA GRADIENTU TEMPERATURY
W KRYSTALIZACJI ZORIENTOWANEJ
EUTEKTYK REGULARNYCH,
EUTEKTYK NIEREGULARNYCH
I ROZTWORÓW GRANICZNYCH**

HUTNICTWO

**Z. 45
GLIWICE
1993**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1170

WALDEMAR WOŁCZYŃSKI

**ROLA GRADIENTU TEMPERATURY
W KRYSTALIZACJI ZORIENTOWANEJ
EUTEKTYK REGULARNYCH,
EUTEKTYK NIEREGULARNYCH
I ROZTWORÓW GRANICZNYCH**

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Ryszard Ciach
Prof. zw. dr hab. inż. Ryszard Tadeusiewicz

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr hab. inż. Stanisław Serkowski
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

REDAKCJA

Mgr Roma Łoś

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 150+83 Ark. wyd. 8,5 Ark. druk. 8,25 Papier offset. k1.III 70x100 80g
Oddano do druku 22.10.93 Podpis. do druku 22.10.93 Druk ukończ. w listopadzie 1993
Zam 479/93 Cena zł 30 000,—

Fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

1. WARUNKI POWSTAWANIA STRUKTURY ZORIENTOWANEJ W EUTEKTYKACH REGULARNYCH, NIEREGULARNYCH ORAZ W ROZTWORACH GRANICZNYCH ...	11
2. STABILIZACJA FRONTU PODCZAS KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ STOPÓW	13
3. KRYTERIA OPTYMALIZUJĄCE POWSTAWANIE STRUKTUR ZORIENTOWANYCH	19
4. PRAWO WZROSTU OPISUJĄCE POWSTAWANIE STRUKTUR ZORIENTOWANYCH	22
5. POMIARY DOŚWIADCZALNE UZASADNIAJĄCE WPŁYW GRADIENTU TEMPERATURY NA WIELKOŚĆ PARAMETRÓW STRUKTURY ZORIENTOWANEJ ...	25
6. POMIAR LICZB PECELETA DLA KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ STALI WĘGLOWEJ Z ODNIESIENIEM DO ODLEWANIA CIĄGŁEGO	30
7. ZAŁOŻENIA STOSOWANE W MODELOWANIU KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ	31
8. MODEL POWSTAWANIA REGULARNEJ STRUKTURY PŁYTKOWEJ EUTEKTYK ...	36
8.1. Zastosowanie równań Krupkowskiego do określenia produkcji entropii w jednostce czasu i w jednostce objętości	38
8.2. Zastosowanie równania dyfuzji celem wyznaczenia produkcji entropii w jednostce czasu (globalnej produkcji entropii)	39
8.3. Odchylenie układu od stanu równowagi termodynamicznej ...	41
8.4. Równowaga mechaniczna w potrójnym punkcie frontu	42
8.5. Odchylenie układu od równowagi mechanicznej na froncie ...	44
8.6. Analiza stężeń w sąsiedztwie frontu usytuowanego w warstwie przejściowej	47
8.7. Rola parametrów kapilarnych w określeniu produkcji entropii	49
8.8. Perturbacja pola stężeń w strefie dyfuzyjnej spowodowana krzywizną frontu krystalizacji	51
8.9. Geometria płytek regularnej struktury eutektycznej	54
8.10. Prawo wzrostu regularnych struktur płytkowych	55
8.11. Teoretyczne wyznaczenie wpływu gradientu temperatury na odległość międzypłytkową	56
8.12. Rozwinięcie oddziaływania krzywizny frontu na pełny obszar strefy dyfuzyjnej	58

8.13.	Modyfikacja uśredniania globalnej produkcji entropii ...	59
8.14.	Uzasadnienie dla stosowania kryterium minimalnej produkcji entropii w wersji przyjętej w teorii krystalizacji	60
8.15.	Wyprzedzenie fazy zwilżającej przez fazę wiodącą	61
8.16.	Periodyczność struktury w odniesieniu do kształtu frontu	63
9.	MODEL POWSTAWANIA NIEREGULARNEJ STRUKTURY PŁYTKOWEJ EUTEKTYK	64
9.1.	Uproszczony schemat struktury nieregularnej	65
9.2.	Teoretyczne wyznaczenie wpływu gradientu temperatury na średnią odległość międzypłytkową w strukturze nieregularnej	69
9.3.	Uśrednianie globalnej produkcji entropii dla nieregularnych struktur zorientowanych	71
9.4.	Dynamika niestabilności na froncie fazy nieścianowej ...	73
9.5.	Działanie zjawisk kapilarnych w likwidowaniu niestabilności frontu krystalizacji	80
9.6.	Niesprzęczny (kinetyczny) wzrost fazy ścianowej w eutektyce	83
10.	MODEL POWSTAWANIA WIERZCHOŁKÓW DENDRYTÓW KOLUMNOWYCH PODCZAS KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ ROZTWORÓW GRANICZNYCH ...	87
11.	ZNACZENIE GRADIENTU TEMPERATURY W KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ EUTEKTYK REGULARNYCH, NIEREGULARNYCH I ROZTWORÓW GRANICZNYCH	95
11.1.	Termodynamiczne uzasadnienie opisu procesu formowania się analizowanych struktur zorientowanych	96
11.2.	Przejście układu do innego stanu termodynamicznego ..	100
11.3.	Uzasadnienie uwzględnienia gradientu temperatury w opisie tworzenia się struktur regularnych	105
11.4.	Spójność opisu powstawania struktur nieregularnych z modelem wzrostu struktur regularnych	110
12.	ORYGINALNOŚĆ PROPONOWANYCH ROZWIĄZAŃ W ZESTAWIENIU ZE ZNANYMI TEORIAM I POWSTAWANIA STRUKTUR ZORIENTOWANYCH	112
13.	UOGÓLNIENIA TEORETYCZNE PROPONOWANYCH ROZWIĄZAŃ	117
14.	PODSTAWOWE OZNACZENIA UŻYTE W TEKŚCIE	119
15.	LITERATURA	121
15.1.	Prace własne związane z problematyką rozprawy	121
15.2.	Inne prace związane z problematyką rozprawy	123
	STRESZCZENIE	129

CONTENTS

1. CONDITIONS FOR DIRECTIONAL STRUCTURE FORMATION IN REGULAR EUTECTICS, IRREGULAR EUTECTICS AND SOLID SOLUTIONS	11
2. INTERFACE STABILIZATION DURING ORIENTED GROWTH OF ALLOYS ...	13
3. CRITERIA FOR OPTIMIZATION OF DIRECTIONAL STRUCTURE GROWTH ...	19
4. GROWTH LAW FOR DIRECTIONAL STRUCTURE FORMATION	22
5. MEASUREMENTS PROVING AN EFFECT OF TEMPERATURE GRADIENT ON THE VALUES OF DIRECTIONAL STRUCTURE PARAMETERS	25
6. EVALUATION OF THE PECKET NUMBERS FOR ORIENTED GROWTH OF CARBON STEEL WITH RESPECT TO CONTINUOUS CASTING	30
7. ASSUMPTIONS APPLIED FOR MODELLING OF ORIENTED GROWTH	31
8. MODEL FOR REGULAR EUTECTIC GROWTH OF LAMELLAR STRUCTURE ...	36
8.1. Application of Krupkowski's equations for the determination of entropy production per unit time and unit volume	38
8.2. Application of diffusion equation for the determination of entropy production per unit time	39
8.3. Deviation of system from the thermodynamic equilibrium ...	41
8.4. Mechanical equilibrium at a triple point of interface ...	42
8.5. Deviation of system from the mechanical equilibrium	44
8.6. Analysis of concentration at an interface located in a transition layer	47
8.7. Role of capillarity in the calculation of entropy production	49
8.8. Perturbation of concentration field in diffusion zone due to an interface curvature	51
8.9. Lamellae geometry of eutectic regular structure	54
8.10. Growth law for regular lamellar structure	55
8.11. Theoretical determination of an effect of temperature gradient upon interlamellar spacing	56
8.12. Development of an influence of interface curvature on whole diffusion zone	58
8.13. Modification of averaging of entropy production	59
8.14. Justification for the application of criterion of entropy production minimum in form applied in theory of solidification	60
8.15. Lead distance between leading phase and wetting one ...	61

8.16. Periodic character of the structure with respect to interface shape	63
9. MODEL FOR IRREGULAR LAMELLAR EUTECTIC GROWTH	64
9.1. Simplified scheme of irregular structure	65
9.2. Theoretical determination of an effect of temperature gradient upon average interlamellar spacing of irregular structure	69
9.3. Averaging of entropy production for irregular growth ...	71
9.4. Dynamics of instability at the <i>non-faceted</i> interface ...	73
9.5. Role of capillarity phenomena in the elimination of interface instability	80
9.6. Non-coupled (kinetic) growth of the <i>faceted</i> phase	83
10. MODEL FOR TIP FORMATION OF COLUMNAR DENDRITES DURING DIRECTIONAL GROWTH OF SOLID SOLUTIONS	87
11. SIGNIFICANCE OF TEMPERATURE GRADIENT IN ORIENTED GROWTH OF REGULAR EUTECTICS, IRREGULAR EUTECTICS AND SOLID SOLUTIONS	95
11.1. Thermodynamic justification for the description of growth of analysed directional structures	96
11.2. Transition of system to another thermodynamic state ..	100
11.3. Justification for the application of temperature gradient in description of regular structure formation	105
11.4. Coherency of the description of irregular structure formation with the model for regular growth	110
12. ORIGINALITY OF THE PROPOSED SOLUTIONS IN COMPARISON WITH THEORIES FOR DIRECTIONAL STRUCTURES FORMATION	112
13. THEORETICAL GENERALIZATION OF THE PROPOSED SOLUTIONS	117
14. NOTATIONS	119
15. BIBLIOGRAPHY	121
15.1. Author's papers related to the matter of dissertation	121
15.2. Another papers related to the matter of dissertation ..	123
SUMMARY	130

SOMMAIRE

1. CONDITIONS DE SOLIDIFICATION DIRIGÉE DES EUTECTIQUES RÉGULIÈRES, IRRÉGULIÈRES ET DES DENDRITES COLONNAIRES	11
2. STABILITÉ DE L'INTERFACE LORS D'UNE SOLIDIFICATION DIRIGÉE ...	13
3. CRITÈRES D'OPTIMISATION DE LA CROISSANCE DIRIGÉE	19
4. LOI DE CROISSANCE DES STRUCTURES ORIENTÉES	22
5. ÉVIDENCE EXPÉRIMENTALE DE L'INFLUENCE DU GRADIENT DE TEMPERATURE SUR LES VALEURS DES PARAMÈTRES DE LA STRUCTURE ...	25
6. ÉVALUATION DU NOMBRE DE PECKET POUR LA SOLIDIFICATION DIRIGÉE DES ACIERS AU CARBONE RAPPORTÉE À LA COULÉE CONTINUE ...	30
7. HYPOTHÈSES ADMISES DANS LA MODÉLISATION DU PROCESSUS DE LA SOLIDIFICATION DIRIGÉE	31
8. MODÈLE DE FORMATION DE LA STRUCTURE RÉGULIÈRE	36
8.1. Application des équations de Krupkowski pour la détermination de production d'entropie par unité de temps et de volume	38
8.2. Application de l'équation de diffusion pour la détermination de production d'entropie par unité de temps ...	39
8.3. Déviation du système de l'équilibre thermodynamique ...	41
8.4. Équilibre mécanique au point triple de l'interface	42
8.5. Déviation du système de l'équilibre mécanique	44
8.6. Analyse de la concentration au voisinage de l'interface située dans la zone de transition	47
8.7. Rôle des paramètres de capillarité dans la détermination de production d'entropie	49
8.8. Perturbation du champ de concentration due à la courbure de l'interface	51
8.9. Géométrie de la structure régulière lamellaire	54
8.10. Loi de croissance des eutectiques lamellaires	55
8.11. Détermination théorique de l'effet du gradient de température sur la distance interlamellaire	56
8.12. Évolution de l'influence de la courbure de l'interface sur la zone entière de diffusion	58
8.13. Modification du calcul de la production d'entropie moyenne	59
8.14. Justification de l'application du critère de production d'entropie minimum	60

8.15.	Distance entre la phase mouillante et la phase dévancant	61
8.16.	Périodicité de la structure par rapport à la forme de l'interface	63
9.	MODÈLE DE FORMATION DE LA STRUCTURE IRRÉGULIÈRE EUTECTIQUE ...	64
9.1.	Schéma simplifié de la structure irrégulière	65
9.2.	Détermination théorique de l'effet du gradient de température sur la distance interlamellaire moyenne	69
9.3.	Calcul de la production d'entropie moyenne	71
9.4.	Dynamique d'instabilité à l'interface de la phase non-facettée	73
9.5.	Rôle des phénomènes de la capillarité dans l'élimination de l'instabilité de l'interface	80
9.6.	Croissance non-coopérative (cinétique) de la phase facettée eutectique	83
10.	MODÈLE DE FORMATION DE LA POINTE DE LA DENDRITE COLONNAIRE LORS DE LA SOLIDIFICATION DES SOLUTIONS SOLIDES	87
11.	IMPORTANCE DU GRADIENT DE TEMPERATURE DANS LA SOLIDIFICATION DIRIGÉE DES EUTECTIQUES RÉGULIÈRES, IRRÉGULIÈRES ET DES SOLUTIONS SOLIDES	95
11.1.	Justification thermodynamique de la description de formation des structures analysées	96
11.2.	Transition du système à un autre état thermodynamique	100
11.3.	Justification de l'application du gradient de température dans la description de formation des structures régulières	105
11.4.	Cohérence de la description de formation des structures irrégulières avec le modèle de croissance des structures régulières	110
12.	ORIGINALITÉ DES SOLUTIONS PROPOSÉES PAR COMPARAISON AUX THÉORIES DE FORMATION DES STRUCTURES ORIENTÉES	112
13.	GÉNÉRALISATIONS THÉORIQUES DES SOLUTIONS PROPOSÉES	117
14.	NOMENCLATURE	119
15.	BIBLIOGRAPHIE	121
15.1.	Publications de l'auteur	121
15.2.	Autres publications	123
	RÉSUMÉ	131

PODZIĘKOWANIA

Składam podziękowania Dyrekcji Instytutu Podstaw Metalurgii im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie oraz Dyrekcji Institut de Recherche de la Sidérurgie Française, w Maizières-lès-Metz za stworzenie warunków dla realizacji programu badawczego w zakresie krystalizacji zorientowanej stopów metali.

Szczególne podziękowania kieruję pod adresem Pana Profesora Stefana Wojciechowskiego z Politechniki Warszawskiej w Warszawie, Koordynatora Problemu Międzyresortowego MR.I.21 oraz Pana Profesora Wacława Sakwy z Politechniki Śląskiej w Gliwicach, Koordynatora Centralnego Problemu Badań Podstawowych O2.09, także Pana Profesora Lecha Lewandowskiego z Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie Koordynatora Resortowego Programu Badawczego RR.I.12, oraz Pana Profesora Gérarda Lesoulta z Ecole des Mines w Nancy, Koordynatora Programu IRSID, za konsultacje fragmentów rozprawy habilitacyjnej, oraz za finansowanie badań w koordynowanych przez nich programach.

Słowa podziękowania wyrażam dla Pana Doktora Manuela Bobadilli z Institut de Recherche de la Sidérurgie Française w Maizières-lès-Metz za wprowadzenie w specjalistyczne techniki badawcze oraz dla Pana Profesora Edwarda Frasia i Pana Doktora Edwarda Guzika z Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie za umożliwienie wykorzystania ich rozwiązań konstrukcyjnych urządzenia do krystalizacji zorientowanej.

Panu Doktorowi Jacentemu Klochowi z Instytutu Matematycznego PAN w Krakowie dziękuję za konsultacje w zakresie zastosowań formalizmu matematycznego rozwiązań modelowych.

1. WARUNKI POWSTAWANIA STRUKTURY ZORIENTOWANEJ W EUTEKTYKACH REGULARNYCH, NIEREGULARNYCH ORAZ W ROZTWORACH GRANICZNYCH

Struktura kompozytów *in situ* może być generowana w stopach, które wykazują różne przemiany fazowe. Jednak największą popularność zdobyły stopy eutektyczne, głównie przez liczne zastosowania. Stop, w którym ma powstać struktura kompozytu, poddawany jest krystalizacji zorientowanej w urządzeniu *Bridgmana*, w którym technolog może, w sposób niezależny, sterować wielkością gradientu temperatury na froncie krystalizacji, poprzez zmiany pola temperatury, a także prędkością krystalizacji, którą narzuca ustalając przesuw tygla w komorze roboczej pieca. Wykorzystanie metody krystalizacji zorientowanej okazało się także przydatne do symulowania wzrostu dendrytów kolumnowych, które występują we wlewkach [28-30], [172], [33-36], [197]. Symulacja ta pozwala w dalszej kolejności poddać analizie zjawisko segregacji, decydujące o własnościach użytkowych gotowego produktu. Tego typu analiza uwzględnia dyfuzję prowadzącą do jednorodności składu stopu, [19], [46-47], [60], [177], [182].

Istniejące teorie dotyczące powstawania zarówno zorientowanej struktury eutektycznej, jak też struktury kolumnowej opierają się na założeniu, że kształtowanie się morfologii kompozytu odbywa się w warunkach ustalonych. W przypadku wzrostu eutektyk zorientowanych front krystalizacji jest makroskopowo płaski i stabilny (eutektyki regularne) lub płaski, ale lokalnie niestabilny (eutektyki nieregularne). Natomiast w krystalizacji dendrytów kolumnowych przyjmuje się, że jedynie wierzchołek dendrytu jest elementem byłego płaskiego frontu, a pozostała jego część jest ustabilizowana przy pewnym, utrwalonym poziomie perturbacji, określonym doborem prędkości krystalizacji oraz gradientu temperatury. Z termodynamicznego punktu widzenia oznacza to rotację wokół stanu stacjonarnego, a częstotliwość zadanej rotacji odnosi się do granicy małych perturbacji.

Prędkość krystalizacji zorientowanej v jest podstawowym czynnikiem, który wpływa na wielkości pewnych parametrów morfologicznych definiujących rozmiary ziaren. W analizowanym tu wzroście eutektyk regularnych i nieregularnych decyduje ona o odległości międzypłytkowej λ i $\bar{\lambda}$. Natomiast w przypadku wzrostu roztworów granicznych, prowadzącego do powstawania kolumn, decyduje o wielkości promienia wierzchołka, R , przy czym jest to promień paraboloidy opisanej na dendrycie, z którego taka kolumna powstaje.

Istnieją jednak przesłanki, mówiące o pewnym, jeszcze mało rozpoznanym, wpływie gradientu temperatury G , i to nie tylko na parametry morfologiczne, lecz także na kierunek zachodzenia niektórych zjawisk, jakie mają miejsce w procesie krystalizacji zorientowanej rozważanych stopów.

Rola gradientu w procesie kształtowania się wymienionych struktur jest przedmiotem prezentowanej rozprawy. W tym celu dokonany zostanie dobór właściwych kryteriów optymalizujących przebieg procesu krystalizacji. Opracowane zostaną także termodynamiczne modele powstawania każdego z trzech rodzajów struktur zorientowanych formujących się w obecności dodatniego gradientu temperatury G na froncie krystalizacji: $G = \partial T / \partial x, \partial T / \partial y, \partial T / \partial z = G_x, G_y, G_z$.

Wydaje się, że nie zawsze istnieje bezpośredni wpływ gradientu na morfologię danego stopu. Dlatego proponowane dalej modele mają dać odpowiedź na pytanie, poprzez jakie zjawisko gradient pośrednio decyduje o pewnych parametrach struktury. Postuluje się, że poznaniu roli gradientu temperatury G w przebiegu zjawisk zachodzących podczas krystalizacji zorientowanej sprzyja zastosowanie w ich modelowaniu praw, znanych w teorii termodynamiki procesów nieodwracalnych.

2. STABILIZACJA FRONTU PODCZAS KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ STOPÓW

Ustalony przebieg procesu krystalizacji zorientowanej jest zapewniony wtedy, gdy odpowiednio wysoki gradient temperatury G na froncie krystalizacji nie zmienia się w trakcie trwania tego procesu przy zadanej prędkości przemieszczania frontu. A zatem, front krystalizacji jest płaski w skali makroskopowej i niewrażliwy na wszelkie zakłócenia, jakie mogłyby się w jego sąsiedztwie pojawić. Skutkiem ustalonego przebiegu procesu krystalizacji zorientowanej (eutektyki), i utrwalonej niestabilności (dendryty kolumnowe), są: stała, średnia odległość międzypłytkowa $\langle \lambda \rangle$ i $\langle \bar{\lambda} \rangle$ dla eutektyk oraz stały średni promień $\langle R \rangle$ wierzchołka dendrytu, a stąd stałe średnie rozmiary krystalitów.

Pozostają jednak do sprecyzowania warunki, dla których wartość parametru λ stabilizuje się w czasie wokół wartości średniej. W tym celu należy poddać analizie ewolucję układu poddanego dowolnym perturbacjom w czasie, by poznać, kiedy osiągany jest stan stacjonarny w przypadku wzrostu eutektyk regularnych, rotacja wokół stanu stacjonarnego po ustalonej trajektorii w przypadku wzrostu dendrytów kolumnowych oraz współistnienie rotacji wokół stanu stacjonarnego ze stanem stacjonarnym dla eutektyk nieregularnych.

Analizą układu otwartego, poddanego różnym perturbacjom, zajmowano się od czasu szerszego zastosowania stopów zorientowanych. Przy czym starano się odpowiedzieć na dwa pytania: kiedy zapewniona jest stabilność płaskiego kształtu frontu krystalizacji lub kiedy zapewniona jest stabilność periodyczności parametru λ .

Istnieje wiele prac z zakresu oceny stabilności frontu krystalizacji [58-59], [82-84], [101], które nawiązują do metody oceny perturbacji w ujęciu Mullinsa i Sekerki [160]. Uznaje się zatem, że krystalizacja jest kontrolowana przez procesy transportowe, to jest przez dyfuzję: termiczną i chemiczną oraz przez kapilarność. Zaniedbuje się natomiast kinetykę przebiegu zjawisk, traktując ją jako nieskończenie szybko, [68-70]. Kinetyki nie uwzględnili także w swojej analizie Carlberg i Fredriksson [51], skupiając się nad oceną stabilizacji periodyczności parametru λ .

Takie metody analizy sprowadzają się do oceny kierunku ewolucji układu poddanego dowolnej perturbacji. Zakłada się, że określone są dokładnie parametry stanu stacjonarnego. Strässler i Schneider [181] rozwiązują o wiele bardziej skomplikowane zadanie oceniając ewolucję układu, którego stan stacjonarny opisany jest teorią po-

daną przez Jacksona i Hunta [103]. Zakładają, że działają na ten układ dwa zakłócenia różnej natury. Pierwsze, wywołuje odchylenia parametru λ od wartości średniej, przy czym front nie ulega deformacji, drugie wywołuje pofalowanie frontu bez zmian średniej wartości λ . Zgodnie z ich poglądami, układ dobiera taką wielkość parametru λ , aby powstała struktura, która najszybciej reaguje lub, inaczej mówiąc, jest najszybszą odpowiedzią układu na jakiegokolwiek perturbacje, które się pojawiają w sąsiedztwie frontu.

Istnieją też intuicyjne warunki wyrażające stabilność przemiany eutektycznej. Jednym z nich jest warunek minimalnego przechłodzenia podany przez Tillera [185]. Jest on równoznaczny z warunkiem maksymalnej prędkości wzrostu, podanym przez Zenera [199]. Wydaje się, że warunki te stosować się mogą z większym skutkiem jedynie w przypadku przemian izotermicznych. Nie istnieje zatem dowód na to, że mogą one definiować stan stacjonarny procesu.

W prezentowanej analizie przedstawiony zostanie model wzrostu eutektyk oparty na kryterium minimalnej produkcji entropii, a więc na warunku, który w sposób uzasadniony (Prigogine [166]) opisuje stacjonarny przebieg procesu krystalizacji. Wykorzystany zostanie tym samym warunek stabilności termodynamicznej wynikający z metody oceny ewolucji układu, danej przez Glansdorffa i Prigogina [79].

Dodatkowo podjęta zostanie próba wykazania, że model wzrostu eutektycznego oparty na kryterium minimalnego przechłodzenia jest szczególnym przypadkiem modelu opartego na kryterium minimalnej produkcji entropii, a dokładniej, że prawo wzrostu wyprowadzone na podstawie kryterium minimalnej produkcji entropii zawiera w sobie prawo wzrostu wynikające z zastosowania jednego z dwu intuicyjnych warunków optymalizacji procesu, a w szczególności z warunku minimalnego przechłodzenia (δT). Postawiona zostaje zatem hipoteza, że projektowana redukcja praw wzrostu uzasadnia postulat mówiący, że warunek minimalnego przechłodzenia jest szczególnym przypadkiem kryterium minimalnej produkcji entropii. Tym samym warunki intuicyjne stałyby się uzasadnione teoretycznie, ale ich stosowanie powinno być ograniczone do przypadków, które zostaną przedstawione przy redukcji praw wzrostu.

Wzrost dendrytów kolumnowych można również przedstawić w ujęciu perturbacyjnym. Początek wzrostu dendrytu - to formowanie się jego wierzchołka o geometrii paraboloidy obrotowej. W pewnym momencie front poniżej wierzchołka przestaje powstawać w stanie zbliżonym do ustalonego, a istniejące na nim warunki nie sprzyjają powrotowi

do kształtu płaskiego. Wtedy niestabilność się utrwała, a perturbacja rozwija. Na skutek tego pojawiają się wtórne ramiona dendrytyczne. Zjawisko to powtarza się począwszy od wierzchołka ramion drugorzędowych, aż do pojawienia się ramion trzeciorzędowych. Dendryt jest zatem monokryształem bardzo silnie rozgałęzionym. Gałęzie rozwijają się według pewnych kierunków krystalograficznych i przykładowo dla struktur kubicznych jest to kierunek $\langle 001 \rangle$. Na zjawisko anizotropowego wzrostu dendrytów kolumnowych nakłada się dodatkowo zjawisko maturacji, wynikające z naturalnej dążności układów do osiągnięcia minimum energii poprzez zmniejszenie swej zbyt wyrafinowanej powierzchni. Ten drugi element wzrostu powoduje, że ustala się ostateczna odległość między ramionami dendrytów. W zestawieniu z ramionami wierzchołek dendrytu zajmuje mały procentowo obszar. Mimo to jego rola jest najdonioślejsza w procesie wzrostu.

Pojawiające się pofalowanie gładkiej początkowo powierzchni bocznej wierzchołka, które przechodzi w ramiona dendrytyczne, jest funkcją przechłodzenia wierzchołka, a więc w konsekwencji promienia R , co zaobserwowano na przykładzie dendrytów związków organicznych transparentnych [80-81], [192-194]. Zawsze pojawienie się ramion ma miejsce w odległości od wierzchołka równej kilkakrotnej wartości liczbowej promienia. Obserwacje te pozostają w dobrej zgodności z analizą perturbacyjną [132-135].

Analiza ta dotyczy zachowania się dendrytu w czasie, gdy tworzą się ramiona drugorzędowe, ale bez udziału ramion dalszego rzędu i opisuje to zjawisko przy użyciu pewnego równania różniczkowego.

Wspomniane równanie służy do oceny przemieszczania się gładkiej części powierzchni dendrytu (bez ramion) z jej pozycji dla stanu ustalonego do stanu spertubowanego. Zatem analiza perturbacyjna jest bezpośrednią informacją o zachowaniu się promienia, ponieważ rozważane przemieszczenie jest jego funkcją. Dodatkowo przyjmuje się, że wierzchołek dendrytu jest paraboloidą obrotową.

Wcześniejsze badania prowadzone przez Mullinsa i Sekerkę [160], dotyczące stabilności płaskiego frontu krystalizacji, w obecności dowolnego typu zakłóceń, pojawiających się przed nim dowiodły, że istnieje krytyczna długość fali zakłóceń λ_m , dla której front przestaje być płaski, staje się niestabilny i ulega deformacji.

Opierając się na tej teorii, Langer i Müller-Krumbhaar [132] zaproponowali koncepcję zakłócenia stabilności frontu dendrytycznego. Wynika z niej, że dla pewnej krytycznej wartości parametrów występujących w analizowanym równaniu różniczkowym, dotychczas stacjo-

narnie rosnący wierzchołek wpada w niestabilność i rozdwaja się. Powstaje nowy dendryt o stosunkowo małym promieniu wierzchołka i rozrasta się niespodziewanie w bezpośrednim sąsiedztwie dendrytu pierwotnego. Wzdłuż frontu krystalizacji pojawia się szereg dendrytów wtórnych, które rosną szybko, aż staną się ostrzejsze i rozprzestrzenione na całej powierzchni frontu, jednakże tylko w okolicy wierzchołków pierwotnych. Co więcej, tego typu perturbacja, która spowodowała pojawienie się dendrytów wtórnych, wywołuje z kolei perturbację wtórną sprawiającą, że pierwotny zbiór dendrytów się nieco cofa [44]. Amplituda zakłócenia wtórnego wzrasta, kiedy dendryty te oddalają się od wierzchołków, z których powstały.

Interpretacja zachowania się parametrów w równaniu różniczkowym prowadzi do stwierdzenia, że w szczególnym przypadku ma miejsce koherencja teorii Mullinsa i Sekerki [160] z analizą podaną przez Langer'a i Müller-Krumbhaara [135]. Fizycznie oznacza to, że dendryty utrwalają swoją geometrię, a promień R nie ulega zmianie. Ta spójność obydwu teorii, wyrażona równością niektórych parametrów i związaną z tym trwałością, znajduje potwierdzenie w obserwacjach doświadczalnych przeprowadzonych dla związków organicznych.

W wyniku tych rozważań popartych stosownymi obliczeniami Langer i Müller-Krumbhaar [135] zaproponowali stosowanie kryterium stabilności marginalnej w odniesieniu do analizowanego wzrostu dendrytów. Zapoczątkowało to rozwój nowej teorii wzrostu wierzchołków dendrytycznych. Przyjmuje się, że wzrost wierzchołka, przy zachowaniu stabilności marginalnej, opisany jest geometrycznie takim promieniem kuli wpisanej w paraboloidę obrotową aproksymującą kształt dendrytu, że wzrost ten jest utrwalony w czasie. Huang i Glicksman [95] wykazali doświadczalnie, że analizowany promień niemal dokładnie spełnia warunek:

$$R = \lambda_s \quad (1)$$

przy czym λ_s jest długością krytyczną fali perturbacyjnej płaskiego frontu krystalizacji, który przemieszcza się w tych samych warunkach co wierzchołek dendrytu. Zachowanie się płaskiego frontu, na który nałożona została taka fala perturbacyjna, zostało opisane przez Mullinsa i Sekerkę [160].

Równanie definiujące wzrost dendrytu dla amplitudy c dowolnego zakłócenia początkowo płaskiego frontu krystalizacji dane jest następująco:

$$\dot{\epsilon}/\epsilon = v/m_{\alpha}/G_c[-\omega_m^2\Gamma(\omega^*-(1-k)v/D)-G(\omega^*-(1-k)v/D) + m_{\alpha}G_c(\omega^*-v/D)] \quad (2)$$

$$\omega_m = 2\pi/\lambda_m, \quad (2a)$$

$$\omega^* = v/2/D + [(v/2/D)^2 + \omega_m^2]^{0.5} \quad (2b)$$

Z równania (2) wynika, że perturbacje związane z małymi wartościami λ_m zanikają w wyniku stabilizacji energii międzyfazowej. Oznacza to, że człon $\omega_m^2\Gamma$ w równaniu (2) staje się dominujący czyniąc $\dot{\epsilon}$ ujemne. Jeśli λ_m jest zbyt duże, $\dot{\epsilon}$ staje się ponownie ujemne z powodu zbyt wielkich dróg dyfuzji między perturbacjami. Pomiędzy obydwooma stanami granicznymi, dla których $\dot{\epsilon}=0$, znajduje się obszar, gdzie długości fal perturbacyjnych są takie, iż prowadzą do rozwoju niestabilności. Granica stabilności od strony kapilarnej daje poszukiwaną wartość λ_s , występującą w warunku (1). Z (2) wynika, że

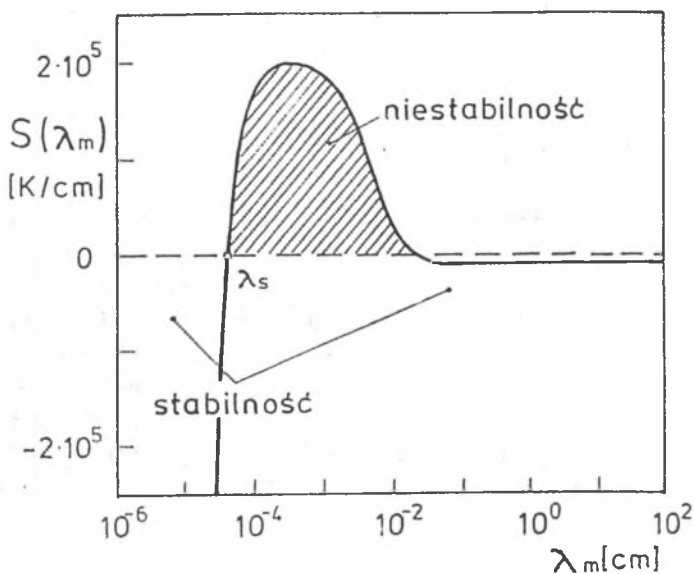
$$\omega_m^2 \Gamma = m_{\alpha} G_c \xi_c - G \quad (3)$$

$$\xi_c = 1 - 2k/((1 + (4\pi D/(\lambda_s v))^2)^{0.5} - 1 + 2k) \quad (3a)$$

Dla małych wartości liczb Pecleta ($L_p \ll 1$), $\xi_c \rightarrow 1$, a wtedy (3) przybiera postać znaną z teorii podanej przez Kurza i Fishera [122]. Dla dużych wartości liczb Pecleta ($L_p \gg 1$), $\xi_c \rightarrow \pi^2/(k L_p^2)$. Równanie to posiada równoważną postać wyrażającą krytyczną długość fali.

$$\lambda_s = 2\pi(\Gamma/(m_{\alpha}G_c \xi_c - G))^{0.5} \quad (4)$$

Dla perturbacji, której parametr λ_s może być zdefiniowany jak w równaniu (4), wierzchołek dendrytu pozostaje morfologicznie stabilny w czasie trwania procesu o zadanych warunkach. Jednak założony a priori płaski front krystalizacji poddany jest zmianom czasowym i zgodnie z poglądami Mullinsa i Sekerki [160] ewoluuje stosownie do perturbacji o charakterze sinusoidalnym o amplitudzie $2\epsilon(t)$ i długości jej fali, λ_m . Kiedy niestabilność się rozwija, morfologia dendrytów podlega modyfikacjom i dąży do osiągnięcia takiego stanu, który odpowiada maksymalnej prędkości ewolucji perturbacji ($\dot{\epsilon}/\epsilon$). Zazwyczaj jednak przyjmuje się, że długość fali jest równa λ_s (4), ponieważ wierzchołek pozostaje stabilny i nie zmienia już swojej morfologii. Zostało to wyrażone poprzez kryterium stabilności marginalnej (1), którego interpretację graficzną przedstawia rys.1.



Rys.1. Spektrum długości fali λ_m , określone dla członu zawartego w nawiasie prostokątnym w (2);
 $\lambda_m = \lambda_s$ oznacza punkt stabilności marginalnej (Al-4Cu, $v = 0.1$ [cm/s], $G = 10^4$ [K/cm]) [127]

Fig.1. Spectrum of wavelngts λ_m , determined for the term contained within the brackets in (2);
 $\lambda_m = \lambda_s$ denotes the point of marginal stability (Al-4Cu, $v = 0.1$ [cm/s], $G = 10^4$ [K/cm]) [127]

3. KRYTERIA OPTIMALIZUJĄCE POWSTAWANIE STRUKTUR ZORIENTOWANYCH

Obserwacje doświadczalne potwierdzają hipotezę, że układ niezależnie od tego, czy dotyczy to eutektyk zorientowanych, czy też dendrytów kolumnowych wybiera tylko jedną wartość parametru struktury w zadanych warunkach przebiegu procesu krystalizacji. W przypadku eutektyk zorientowanych jest to odległość międzypłytkowa λ lub $\bar{\lambda}$ oraz promień R w przypadku dendrytów. Istnieje więc mechanizm selekcji lub też doboru tych parametrów i zawsze starano się ustalić, jakie jest właściwe kryterium optymalizacyjne dla wspomnianych procesów, decydujące o ustaleniu się wymienionych parametrów morfologicznych.

W modelowaniu procesu formowania się eutektyk regularnych stosowano zasadniczo dwa warunki:

a) warunek minimalnego przechłodzenia:

$$d(\delta T)/d\lambda|_v = 0 \quad (5)$$

b) kryterium minimalnej produkcji entropii:

$$d(d_1 S/dt)/d\lambda|_v = 0 \quad (6)$$

Nieco mniejsze znaczenie posiada warunek maksymalnej prędkości wzrostu kryształu:

$$v = \text{maximum} \quad (7)$$

przyjmowany raczej w opisie swobodnego wzrostu dendrytów, rzadziej w przypadku krystalizacji zorientowanej eutektyk. Najczęściej stosowanym warunkiem w opisie wzrostu eutektyk jest minimalne przechłodzenie frontu (5), zaproponowane przez Tillera [185].

Kryterium minimalnej produkcji entropii, mimo iż uzasadnione teoretycznie przez Glansdorffa i Prigogina [79], lansowane następnie przez Kirkaldy [113-115] oraz Lesoulta i Turpina [145], jest nieco trudne w zastosowaniu, stąd też niewielka liczba opracowań w tym zakresie. Modele tego typu wymagają niekiedy przyjęcia znacznych uproszczeń, przez co uzyskiwane prawa wzrostu posiadają zazwyczaj istotne walory poznawcze, ale nie zawsze weryfikują doświadczenia ilościowo. Ważną cechą, uzyskiwanych tą drogą równań jest istotna możliwość analizy zjawisk zachodzących w opisywanym procesie.

W przypadku modelowania procesu formowania się eutektyk nieregularnych stosowane są jednocześnie dwa warunki optymalizacyjne, a to z uwagi na kompleksowość struktury. Posiada ona lokalnie cechy struktury regularnej, podczas gdy w pozostałych obszarach powstaje ona w warunkach niestabilności frontu krystalizacji. Dlatego Fisher i Kurz [71] wprowadzili kryterium trwałości frontu (4), bazujące na krytycznej długości fali perturbacyjnej λ_s , wynikającej z opracowania podanego przez Mullinsa i Sekerkę [160]. Jednocześnie zdefiniowali obszary struktury regularnej stosownie do modelu opracowanego przez Jacksona i Hunta [103], i do warunku selekcji sformułowanego zależnością (5). Model formowania się struktury nieregularnej podany przez Fishera i Kurza [71] wymaga opracowania numerycznego i jest dość trudny w obliczeniach, dlatego Magnin i Kurz [149] zaproponowali jego analityczną modyfikację. Opracowanie zaproponowane przez Fishera i Kurza [71] posłużyło także Frasiowi [75] do podania analitycznego opisu kształtowania się struktury nieregularnej w żeliwie. Inne prace z tej dziedziny, [66], [73], [86], [117-118], [124], [126-127], [147], [150-151], [175], stanowią modyfikacje powyższych modeli.

W modelowaniu wzrostu dendrytów kolumnowych poszukiwania właściwego kryterium selekcji promienia wierzchołka dendrytu obejmują jeszcze większą gamę warunków niż w przypadku eutektyk zorientowanych. Warunek maksymalnej prędkości wzrostu (7) można uznać za kryterium faworyzujące wzrost takich dendrytów, które będą wykazywały największy promień wierzchołka (w danych warunkach wzrostu), a spowalniające wzrost dendrytów o odpowiednio małym promieniu. Ta analiza dotyczy jednak swobodnego wzrostu dendrytów [31-32], [89], [112] i posiada nikłe znaczenie dla wzrostu wymuszonego.

Warunek minimalnego przechłodzenia (5) przeniesiony z teorii wzrostu eutektyk oznacza w praktyce blokowanie wzrostu dendrytów wolniej rosnących. Kryterium minimalnej produkcji entropii (6) wprowadzone do modelowania wzrostu dendrytów kolumnowych przez Jina i Purdy [104-106] umożliwiło przeprowadzenie serii obliczeń związanych ze wzrostem dendrytów, jednak wyniki mają znaczenie jakościowe.

Analiza stabilności frontu dendrytycznego zasugerowana została rozważaniami Kotlera i Tillera [120]. Ale dopiero prace Langer'a i Müller-Krumbhaara [132-135] pozwoliły na precyzyjne ujęcie tego zagadnienia przez zastosowanie w teorii wzrostu dendrytów warunku stabilności marginalnej (1).

Istnieje również kryterium wyboru rozwiązania stabilnego dla mikroskopowego opisu zachowania się frontu krystalizacji. Zostało ono zaproponowane przez Benamara i Pomeau [41], przy czym jego istota sprowadza się do wyboru takiego rozwiązania spośród wielu możliwych, które jest dynamicznie stabilne, a to w efekcie prowadzi do wyboru odpowiedniego promienia R , który tę stabilność gwarantuje [165].

Ponadto można wyróżnić inne kryteria, o znikomym co prawda zastosowaniu, posiadające jednak pewne walory poznawcze. Są to:

- kryterium stabilności globalnej zaproponowane przez Xu [198]; według którego pewien zbiór frontów mieści się w obszarze stabilności i wystarczy dokonać wyboru jednego z nich,
- kryterium sinusoidalnej trwałości zakłóconego, parabolicznego frontu krystalizacji, podane przez Miyatę i Suzuki [157],
- kryterium niwelacji wpływu anizotropii napięć powierzchniowych, a z uwzględnieniem wpływu anizotropii kinetyki na froncie, które zostało sformułowane przez Fredrikssona [76]; jest ono jednakże niezwykle trudne w zastosowaniu z uwagi na nikłą znajomość parametrów anizotropii.

4. PRAWO WZROSTU OPISUJĄCE POWSTAWANIE STRUKTUR ZORIENTOWANYCH

W opisie formowania się struktur zorientowanych nie wystarczy podać zależności wiążące przechłodzenie, czy produkcję entropii z podstawowymi parametrami materiałowymi oraz technologicznymi procesu, gdyż takie sformułowanie równania nie precyzuje, dla jakiej wartości gradientu temperatury i prędkości krystalizacji utworzy się pożądana wartość parametru struktury (λ , $\bar{\lambda}$, lub R). Tego typu równania dają jedynie informację o tym, na ile układ jest odchylny od stanu równowagi termodynamicznej. Potrzebne jest zastosowanie pewnego warunku optymalizacyjnego. Może to być jedno z kryteriów wymienionych w poprzednim rozdziale. W literaturze znane są przykłady zastosowań tego typu warunków optymalizacyjnych. W efekcie uzyskuje się równania typu $\lambda(v)$, $\bar{\lambda}(v)$ lub $R(v)$, wiążące jednoznacznie parametry materiałowe z technologicznymi. Są to kolejne wersje prawa wzrostu struktur zorientowanych, różniące się jednak między sobą zastosowaniem odmiennych założeń i uproszczeń w poszczególnych modelach.

Tabela 1

Wersje prawa wzrostu dla eutektyk regularnych uzyskane na podstawie warunku (5) lub (7), przedstawiające $\lambda = f(v)$

autorzy	postać równania
Zener [199]	$\lambda^2 v = \text{const } z-E$
Tiller [185]	$\lambda^2 v = \text{const } T-R$
Chalmers [56]	$\lambda^2 v = \text{const } C-H$
Jackson-Hunt [103]	$\lambda^2 v = \text{const } J-H$
Hillert [87]	$\lambda^2 v = \text{const } K-H$
Hillert [88]	$\lambda^3 v + h \lambda = \text{const } H-I$
Mellor-Chadwick [155]	$\lambda^3 v = \text{const } M-C$
Lesoult-Turpin [145]	$\lambda^2 v = \text{const } L-V$
Nash [161]	$\lambda^2 v = \text{const } N-H$
Fraś [74]	$\lambda^2 v = \text{const } F-E$
Carpay [53]	$\lambda^2 v = \text{const } A-C$
Quenisset-Naslain [168]	$\lambda^4 v + q \lambda^2 v = \text{const } N-Q$
Baskaran-Wilcox [40]	$\lambda^2 v = \text{const } B-W$
Kurz-Fisher [124]	$\lambda^2 v = \text{const } K-F$
Pandey-Ramachandrarao [163]	$\lambda^2 v = \text{const } P-R$
Magnin-Trivedi [152]	$\lambda^2 v = \text{const } M-T$

Tabela 2

Wersje prawa wzrostu dla eutektyk nieregularnych uzyskane na podstawie warunku (5) lub metodą regresji wykorzystując rezultaty pomiarów parametru $\bar{\lambda}$, przedstawiające $\lambda=f(v)$, gdzie stała $const$ zawiera pionową składową gradientu G_z

autorzy	postać równania
Sato-Sayama [171]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ s-s}$
Toloui-Hellawell [186]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ T-H}$
Schürman-Löblich [173]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ s-L}$
Fisher-Kurz [71]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ U-U}$
Jones-Kurz [108]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ J-K}$
Fraś [75]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ F-R}$
Magnin-Kurz [149]	$\bar{\lambda}^2 v = const \text{ M-K}$
Khan-Ourdjini-Elliott [117]	$\bar{\lambda}^{2.5} v = const \text{ O-E}$
Liu-Zhou-Shang [147]	$\bar{\lambda}^{2.37} v = const \text{ S-H}$

Tabela 3

Wersje prawa wzrostu dla eutektyk regularnych, uzyskane na podstawie warunku (6), przedstawiające zależność $\lambda = f(v)$

autorzy	postać równania
Li-Weart [146]	$\lambda v = const \text{ L-W}$
Kirkaldy [116]	$\lambda^2 v + k \lambda = const \text{ K-J}$
Lesoult-Turpin [145]	$\lambda^3 v + t \lambda = const \text{ L-T}$
Bolze-Puls-Kirkaldy [45]	$\lambda^2 v + b \lambda v + p \lambda = const \text{ B-P}$
Wołczyński [1]	$\lambda^4 v^2 + j \lambda^3 v + g \lambda = const \text{ W-W}$

Modele wzrostu struktur zorientowanych, z których najważniejsze zebrano w tabelach 1-4, zawierają różne uproszczenia. Z tego powodu niektóre z proponowanych wersji prawa wzrostu nie uwzględniają wpływu gradientu na wielkość parametrów λ i R . W przypadku eutektyk regularnych w żadnym z modeli podanych w tabelach 1 i 3 nie wykazano teoretycznie wpływu gradientu. Jedynie niektóre zależności dotyczące morfologii struktur nieregularnych (tabela 2) uwzględniają wpływ składowej pionowej G_z . W opisie wzrostu dendrytów kolumnowych wpływ gradientu zaznacza się tylko w niektórych zależnościach (tabela 4). Tymczasem pomiary dowodzą, że wpływ ten, mimo iż mniej znaczący od tego, jaki wywiera prędkość, jest jednak istotny.

Tabela 4

Wersje prawa wzrostu dendrytów kolumnowych uzyskane na podstawie różnych kryteriów optymalizacyjnych przedstawiające zależność $R = f(v)$, stała $const$ może zawierać gradient G_z

autorzy	postać równania	kryterium
Zener [199]	$R^2 v = const \ z-N$	$v = max \quad (7)$
Sekerka [174]	$R^2 v = const \ s-E$	$\delta T = min \quad (5)$
Trivedi [188]	$R^2 v = const \ \tau-1$	$\delta T = min \quad (5)$
Hunt [97]	$R v = const \ h-N$	$\delta T = min \quad (5)$
Burden-Hunt [50]	$R^2 v = const \ b-h$	$\delta T = min \quad (5)$
Laxmanan [137]	$R^2 v = const \ l-x$	$\delta T = min \quad (5)$
Jin-Purdy [106]	$R v = const \ j-p$	$F = min \quad (6)$
Trivedi [190]	$R^2 v = const \ \tau-1$	$R = \lambda_s \quad (1)$
Kurz-Fisher [122]	$R^2 v = const \ u-f$	$R = \lambda_s \quad (1)$
Laxmanan [139]	$R^2 v = const \ l-a$	$R = \lambda_s \quad (1)$

5. POMIARY DOŚWIADCZALNE UZASADNIAJĄCE WPŁYW GRADIENTU TEMPERATURY NA WIELKOŚĆ PARAMETRÓW STRUKTURY ZORIENTOWANEJ

We wzroście struktur regularnych mogą wystąpić przypadki braku wpływu gradientu na wartość parametru λ . Wydaje się, że eutektyka Pb-Sn jest tego przykładem. Jeśli poddać analizie pomiary dokonane dla innych stopów, to postawienie takiego wniosku staje się niemożliwe. Aby poznać wpływ gradientu temperatury na strukturę eutektyk regularnych, dokonano wielu pomiarów odległości międzypłytkowej, λ , dla trzech możliwie najbardziej zróżnicowanych gradientów temperatury G , jakie można było uzyskać w urządzeniu do krystalizacji zorientowanej pracującym systemem *Bridgmana*. Wyniki pomiarów zestawione są w tabeli 5. Natomiast w tabeli 6 zebrano wyniki pomiarów parametru λ dla eutektyki Pb-Cd znane z literatury. Wyniki te pochodzą z różnych źródeł, a zatem uzyskane były w różnych układach do krystalizacji. Oznacza to, że każdy z tych układów charakteryzuje się sobie tylko właściwym polem temperatury. W efekcie gradienty są inne w poszczególnych układach. Najczęściej brak jest informacji o wielkości gradientu, co dowodzi, że przyjmowano, iż wpływ gradientu nie istnieje. W analizie wielkości odległości λ należy mieć także na uwadze, że pewien nieznaczny wpływ na wyniki na zastosowana metoda pomiarowa, a także nierównoległość płytek w stosunku do osi stopu [24]. Zatem wartości parametru λ zmierzone na przekroju poprzecznym pręta stopu powinny zostać pomnożone przez *cosinus* kąta dezorientacji określonego na przekroju wzdłużnym przy zastosowaniu technik rentgenograficznych.

Tabela 5

Wyniki pomiaru λ dla eutektyki Pb-Cd (struktura regularna), $\lambda = f(v, G)$

G_z [K/cm]	≈ 100	≈ 120	≈ 80
$v \cdot 10^3$ [cm/s]	$\lambda \cdot 10^4$ [cm]		
0.175	2.606	3.233	2.300
0.350	2.054	2.425	1.857
0.700	1.505	1.712	1.343
1.050	1.284	1.455	
1.400	1.052	1.247	
1.750	0.939	1.052	
2.100	0.839	0.949	

Tabela 6

Wyniki pomiaru parametru λ dla eutektyki Pb-Cd (struktura regularna), $\lambda = f(v, G)$

Gz [K/cm]	?	?	120	?
źródło	[54]	[39]	[57]	[159]
$v \cdot 10^3$ [cm/s]	$\lambda \cdot 10^4$ [cm]			
0.044		6.882	6.742	
0.175		3.451	3.381	
0.220	3.200	3.078	3.015	
0.278	2.971	2.753	2.696	
0.350		2.440	2.390	
0.500	2.194	2.042	2.000	
0.700	1.657	1.725	1.690	
1.050		1.409	1.380	1.644
1.400	1.200	1.220	1.195	
2.100		0.996	0.976	
3.750		0.745	0.730	0.778

Tabela 7

Wyniki pomiaru parametru λ dla eutektyki Al-Al₂Cu (struktura regularna), $\lambda = f(v, G)$

Gz [K/cm]	?	185	?	?
źródło	[62]	[109]	[55]	[48]
$v \cdot 10^3$ [cm/s]	$\lambda \cdot 10^4$ [cm]			
0.058	13.806	12.075	10.505	6.550
0.087	11.273	9.859	8.578	
0.260	6.521	5.703	4.962	
0.278	6.306	5.515	4.798	3.500
0.394	5.297	4.633	4.031	3.160
0.556	4.459	3.900	3.393	2.750
0.722	3.913	3.422	2.978	2.650
1.040	3.260	2.852	2.481	
1.333	2.880	2.519	2.191	1.850
2.542	2.085	1.824	1.587	1.510
3.500	1.777	1.544	1.352	1.400

Na podstawie rezultatów zebranych w tabelach 5, 6 i 7 można wnioskować, że skoro dla tych samych wartości prędkości v uzyskano różniące się liczbowo wartości parametru λ , to o tych różnicach decyduje inny czynnik. Postawiona zostaje zatem hipoteza, że tym czynnikiem jest gradient temperatury. Sugerują to zwłaszcza rezultaty pomiarów zestawione w tabelach 5 i 7. Sformułowana hipoteza pozostaje do uzasadnienia teoretycznego. Dlatego postulowany wpływ gradientu na wielkość λ wykazany zostanie w prezentowanym dalej modelu formowania się struktur regularnych. Jak wskazują pomiary strukturalne (tabela 5), wpływ gradientu temperatury G na wartość parametru λ dla eutektyk regularnych jest mniej istotny, niż ma to miejsce w przypadku eutektyk nieregularnych (tabela 8).

Postuluje się zatem dodatkowo, że w przypadku eutektyk regularnych o wielkości parametru λ decyduje jedynie składowa pozioma gradientu temperatury $\partial T/\partial x = G_x$, podczas gdy w przypadku struktur nieregularnych istotną rolę odgrywają dwie składowe gradientu: G_x oraz przede wszystkim składowa pionowa $\partial T/\partial z = G_z$. Wpływ składowej G_z znalazł swoje potwierdzenie doświadczalne, a rezultaty poddane aproksymacji przedstawione są zależnościami wiążącymi parametry $\bar{\lambda}$, v oraz G_z (tabela 8).

Tabela 8
Przykłady empirycznych zależności pomiędzy parametrami $\bar{\lambda}$, v oraz G_z dla eutektyk nieregularnych

autorzy	postać równania	eutektyka
Toloui-Hellawell [186]	$\bar{\lambda}^2 v = K_1 G_z^{-0.67}$	Al-Si
Schürmann-Löblich [173]	$\bar{\lambda}^2 v = K_2 G_z^{-0.70}$	Fe-C
Fisher-Kurz [71]	$\bar{\lambda}^2 v = K_3 G_z^{-0.81}$	Al-Si
Khan-Ourdjini-Elliott [118]	$\bar{\lambda}^{2.5} v = K_4 G_z^{-0.5}$	Al-Si
Jones-Kurz [108]	$\bar{\lambda} v^{0.5} = K_5 G_z^{-m'}$	Fe-C
Hogan-Song [94]	$\bar{\lambda}^{2.19} v = K_6$	Al-Si
Liu-Zhou-Shang [147]	$\bar{\lambda}^{2.37} v = K_7 G_z^{-0.48}$	Al-Si
Elliott-Glenister [67]	$\bar{\lambda}^3 v = K_8$	Al-Si
Adam-Hogan [37]	$\bar{\lambda}^{2.6} v = K_9$	Al-Al ₃ Fe
Magnin-Mason-Trivedi [151]	$\bar{\lambda}^2 v = K_{10}$	Al-Si
Fredriksson-Hillert [77]	$\bar{\lambda}^2 v = K_{11}$	Al-Si

Na podstawie zależności przedstawionych w tabeli 8 można wnioskować, że brak jest spójnych poglądów co do wpływu gradientu G_z na wielkość parametru $\bar{\lambda}$, gdyż wykładniki i stałe różnią się między

sobą. Należy sądzić, że taka zależność może być istotnie różna od określonych eksperymentem, jeśli wyprowadzi się ją teoretycznie z zastosowaniem uzasadnionego termodynamicznie kryterium przebiegu procesu.

Analiza przedstawionych wyników wskazuje, że najpełniejsze dane doświadczalne prezentują Toloui i Hellawell [186]. Jest tu bowiem wyraźnie uwzględniony zarówno wpływ prędkości krystalizacji v , jak też gradientu temperatury G_z na wielkość średniej odległości między płytkowej $\bar{\lambda}$ (tabela 9).

Tabela 9

Wyniki pomiaru parametru $\bar{\lambda}$ dla eutektyki Al-Si (struktura nieregularna), $\bar{\lambda} = f(v, G_z)$ [186]

G_z [K/cm]	7	15	45	80	150
$v \cdot 10^3$ [cm/s]	$\lambda \cdot 10^4$ [cm]				
2	12.5	9.0	7.4	6.1	5.4
10	6.2	4.5	3.4	2.9	2.4
20	5.3	3.8	2.7	2.2	1.8
40	3.6	2.6	2.0	1.5	1.2

Zatem w dalszej części rozprawy proponuje się model powstawania struktury eutektyk nieregularnych, zmodyfikowany w odniesieniu do wymienionych w tabeli 2 [71], [75], [108], [117], [149]. Model ten bazuje na uzasadnionym termodynamicznie kryterium minimalnej produkcji entropii (6), z jednoczesnym zastosowaniem kryterium stabilności marginalnej (4).

W przypadku wzrostu dendrytów kolumnowych, które podobnie jak eutektyki płytkowe także powstają w wyniku procesu krystalizacji zorientowanej, wpływ gradientu G_z na morfologię jest potwierdzony obserwacjami doświadczalnymi. Dowodzą tego wyniki pomiarów uzyskane przez Burdena i Hunta [49], którzy wykazali wpływ gradientu temperatury na przechłodzenie dendrytu, określone dla jego wierzchołka.

W efekcie zmiany przechłodzenia rzutują na wielkość promienia, ale brak jest analizy, która potwierdziłaby ten wpływ ilościowo. Somboonsuk i Trivedi [179] dokonali pomiarów promieni wierzchołków dendrytów kolumnowych, ale dla jednej wyłącznie wartości gradientu temperatury G_z .

Somboonsuk, Mason i Trivedi [178] podjęli próbę oceny wpływu gradientu temperatury na wielkość promienia R oraz na odległość międzydendrytyczną λ_1 , ale uzyskane wyniki są niepełne, więc trudne do analizy. Wnioskują jednak o niezbyt widocznym wpływie gradientu na promień R , zwłaszcza dla większej prędkości $\approx 10^{-4}$ [m/s]. Kiedy prędkość zmniejszono do około 10^{-5} [m/s], wtedy promień R rośnie ze wzrostem gradientu. Uzyskane wyniki dotyczą związków organicznych i mogą stanowić jedynie pewną informację w odniesieniu do zachowania się promienia R w stopach metali. Takiego typu analiza stanie się jeszcze łatwiejsza, jeśli opracowany zostanie prosty, analityczny model formowania się dendrytów kolumnowych.

Miyata, Suzuki i Uno [158] dowodzą, opierając się na wynikach pomiarów, że wpływ gradientu G_z na promień R jest mniej istotny niż prędkości v , jednak zauważalny. Dlatego w dalszej części rozprawy podany zostanie opis wiążący wymiennicze parametry wzrostu dendrytów kolumnowych dla krystalizacji stali węglowej, dla której określono doświadczalnie wartości liczb Pecleta. Zmierzono także promień R krzywizny wierzchołka dendrytu, uzyskanego w ustalonych warunkach przebiegu procesu krystalizacji zorientowanej. Proponowane opracowanie jest analitycznym rozwiązaniem problemu Iwancowa [102] dla niepełnego rozwinięcia w szereg podanej przez niego funkcji.

6. POMIAR LICZB PECELETA DLA KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ STALI WĘGLOWEJ Z ODNIESIENIEM DO ODLEWANIA CIĄGŁEGO

Pomiaru liczb Peceleta L_p dokonano przy wykorzystaniu urządzenia *Bridgmana*, które skonstruowano w IRSID w Maizières-lès-Metz, [43]. Pomiar polega na doświadczalnym określeniu wielkości promienia R , dla zastosowanych prędkości krystalizacji, a następnie na obliczeniu liczby Peceleta z zależności podanej przez Trivediego [190]:

$$L_p = 0.5 \cdot v \cdot R/D \quad (8)$$

Prędkości wzrostu v , jakie stosuje się w urządzeniu *Bridgmana*, podyktowane są z jednej strony koniecznością zapewnienia ustalonego przebiegu procesu, z drugiej natomiast powinny być bliskie tym, jakie występują w trakcie ciągłego odlewania analizowanego stopu. Jest to o tyle istotne, że dendryty kolumnowe występują w strefie transkrystalicznej wlewką i chcąc możliwie najlepiej poznać zjawiska zachodzące w trakcie odlewania, należy symulację laboratoryjną przeprowadzić w warunkach zbliżonych.

Proces krystalizacji przebiegający w urządzeniu *Bridgmana* należy gwałtownie zatrzymać celem zamrożenia frontu krystalizacji. Umożliwia to bowiem dokonanie pomiaru promienia R w stopie.

Najpierw na przekroju wzdłużnym lokalizuje się front krystalizacji, następnie wybrany dendryt przecina się w odległości około 400 [μm] od wierzchołka (poprzecznie). Sukcesywne polerowanie próbki w kierunku wierzchołka pozwala na odwzorowanie graficzne przekroju dendrytu co każde 3-5 [μm]. Uzyskane tą metodą kontury wprowadza się do komputera (*digitalizacja*), a odpowiedni program odtwarza przestrzennie dendryt wraz z podaniem parametrów aproksymacji przy zastosowaniu równania paraboloidy. Dobrana szczegółowa postać równania paraboloidy umożliwia wyznaczenie promienia wierzchołka R ze wzoru na krzywiznę [12]. Jak ocenia Minet [156], jest to najdokładniejsza z metod wyznaczania parametru R .

Dla stali o zawartości 0.32 [%C] uzyskano wynik: $R = 26 \pm 10$ [μm] przy zastosowaniu prędkości krystalizacji, $v = 1.67 \cdot 10^{-5}$ [m/s].

Można oszacować, że dla prędkości zbliżonych do zastosowanej w doświadczeniu, [12], i pomierzonych wartości promieni R , podanych przez Mineta [156], liczby Peceleta L_p spełniają nierówność:

$$L_p \leq 1.0 \quad (9)$$

7. ZAŁOŻENIA STOSOWANE W MODELOWANIU KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ

Wersje prawa wzrostu uzyskane na podstawie warunku minimalnego przechłodzenia (5) są niezbyt skomplikowanymi zależnościami, łatwymi w użyciu, prawie zawsze zawierającymi człon idealny, " $\lambda^2 v$ ". Lesoult [143] poddał szczegółowej analizie zachowanie się członu idealnego i wykazał, że każdy stop o strukturze regularnej prezentuje pewne odchylenie wielkości parametru λ , określonego teoretycznie od wartości λ , uzyskanych doświadczalnie. Stosownie do teorii Jacksona i Hunta [103] wykładnik potęgowy nad λ powinien wynosić dwa, tymczasem pomiary przeprowadzone przez Jonesa [107] wykazały, że wykładnik ten jest zupełnie inny, co zostało potwierdzone dla wielu eutektyk. Ponadto Racek, Lesoult i Turpin [169] stwierdzili, że wykładnik ten należałoby wyrazić w funkcji prędkości v , na co wskazują dokonane przez nich obserwacje. Lesoult [143] wykazał także, że człon $\lambda^2 v$ również jest zależny od prędkości v . Podobnie analizy przeprowadzone niezależnie przez Carpaya [52] i Chadwicka [54] oraz Lesoulta [140] doprowadziły do uzasadnienia, że w pewnych przypadkach istnieje znaczny wpływ czynników kinetycznych na postać zależności zebranych w tabeli 1. W żadnej z tych zależności nie wykazano wpływu gradientu G na parametr λ , który charakteryzuje strukturę zorientowaną.

Pomiary przechłodzenia δT dokonane przez Jordana i Hunta [110] oraz przez Jonesa i Kurza [108] (dla regularnych obszarów struktury eutektyk) udowodniły, że proces krystalizacji zorientowanej nie przebiega w minimum przechłodzenia, δT , lecz w pewnym oddaleniu od tego minimum i to tym większym, im bardziej rośnie prędkość v . Do takich samych wniosków doszli Laxmanan [136-138], Kurz i Trivedi [126-127], Fisher i Kurz [71], Magnin, Mason i Trivedi [151] oraz Toloui i Hellawell [186].

Tiller [185] zaproponował, żeby przechłodzenie δT wyrazić sumą pięciu różnych składników, z których każdy odpowiedzialny jest za inne zjawisko w procesie krystalizacji. W modelach opartych na warunku (5) (tabele 1, 2 i 4) pomija się aż trzy człony przechłodzenia uznając je za znikomo małe w zestawieniu z pozostałymi dwoma. Tymczasem zastosowanie warunku (5) wymaga obliczenia odpowiednich pochodnych. Zatem poprawne matematycznie byłoby wykazanie, że pochodne pewnych członów są ewentualnie znikomo małe i dopiero wtedy podjąć decyzję o ich zaniedbaniu. Takie postępowanie mogłoby doprowadzić do sformułowania całkiem innych równań.

W modelach tych wykorzystuje się zapis równowagi mechanicznej frontu w potrójnym jego punkcie zakładając, że obydwie fazy eutektyczne posiadają menisk wypukły. Tymczasem obserwacje rzeczywistego frontu krystalizacji [13], [153] dowodzą, że jedna z faz może przybierać menisk wklęsły. Wynikająca stąd modyfikacja równań opisujących tę równowagę nie pozostaje bez wpływu na wyniki przewidywań teoretycznych [2-11].

Jeśli udałoby się dokonać transformacji przechłodzenia ogólnego δT w gradient temperatury G_z , to można zauważyć, że wykorzystanie warunku (5) - to minimalizacja siły termodynamicznej. Tymczasem termodynamika procesów nieodwracalnych wnosi, że stan stacjonarny charakteryzuje się minimalną produkcją entropii (6). Dopiero produkcja entropii jest funkcją sił termodynamicznych, w tym gradientu temperatury [23-24].

Postulowane rozpatrzenie wpływu gradientu temperatury G_x na odległość λ wymaga uwzględnienia obydwu zjawisk transportowych w opisie procesu krystalizacji, podczas gdy przy zastosowaniu warunku (5) wystarcza rozważenie zjawiska dyfuzji samorzutnej. Wydaje się, że jest to przyczyną opracowań wersji prawa wzrostu zawierających zazwyczaj tylko człon idealny, " $\lambda^2 v$ " (tabele 1, 2) i cechujących się cmówionymi wyżej niedoskonałościami [13-16].

Pomijanie transportu ciepła w procesie krystalizacji i w konsekwencji uwzględnianie tylko wpływu dyfuzji na strukturę regularną stało się niemal zasadą. Nawet w przypadku wersji prawa wzrostu opartych na uzasadnionym kryterium (6), kiedy istnieje możliwość uzyskania zależności typu $\lambda(v, G_x)$, równania są typu $\lambda(v)$ (tabela 3).

Modelowanie formowania się struktury nieregularnej jest o wiele trudniejsze. Przyjęto, że występują w niej obszary, które odpowiadają stacjonarnemu kształtowaniu się morfologii regularnej, które sąsiadują z obszarami, gdzie front krystalizacji jest lokalnie niestabilny. Obszary struktury regularnej charakteryzują się zatem parametrem λ , a obszary, gdzie wystąpiła niestabilność, odległością λ_s . Fisher i Kurz [71] przyjęli, że średnia odległość między płyt-kowa $\bar{\lambda}$, spełnia zależność:

$$\bar{\lambda} = 0.5(\lambda + \lambda_s) \quad (10)$$

Zatem odległość $\bar{\lambda}$ dla dowolnego przekroju poprzecznego stopu przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy skrajnymi λ oraz λ_s . Zarówno Fisher i Kurz [71], jak i Magnin i Kurz [149] wprowadzili założe-

nie, że destabilizacji podlega zarówno front krystalizacji fazy ścianowej, jak i nieścianowej. Tymczasem obserwacje doświadczalne dowodzą, że tylko faza nieścianowa ulegać może lokalnie destabilizacji [38], [67], [85], [91-94], [125], [141-142], [148], [153], [170], [180], [195-196].

Dlatego Kurz i Trivedi [126] skrytykowali założenie mówiące, że λ_s powstaje wtedy, gdy faza ścianowa objawia lekkie zagłębienie, co byłoby równoznaczne z destabilizacją. Takiego zagłębienia nie należy oczekiwać w fazie ścianowej, za to jest ono uzasadnione na froncie fazy nieścianowej. Tym samym podważone zostają założenia podane w modelu opracowanym przez Magnina i Kurza [149] wskazujące, że pojawianie się tzw. *punktów operatywnych* pokrywa się czasowo z momentem pojawienia się charakterystycznej wielkości zagłębienia w fazie ścianowej. Przyjmują jednak, że krzywizna frontu ścianowego równa zeru to początek niestabilności i wyznaczają dla tego momentu wartość λ' , znaną jako *pierwszy punkt operacyjny*. *Drugi punkt operacyjny* określili dla momentu, w którym najniższy punkt zagłębienia zrówna się położeniem na osi rzędnych z położeniem potrójnego punktu frontu krystalizacji. Zaproponowane uzasadnienie, które pozwoliło matematycznie wyznaczyć obydwa *punkty operacyjne*, jest zabiegiem pozwalającym zdefiniować takie punkty matematycznie. Niestety, ich sens fizyczny budzi wątpliwości, wręcz można powiedzieć, że są to kryteria pseudofizyczne. Dlatego Trivedi i Kurz [126] proponują przeprowadzić modyfikację tych założeń, wyrażając krytyczną opinię o przyjęciu *ad hoc* poglądu o istnieniu zagłębienia na froncie fazy ścianowej. W proponowanym modelu formowania się struktur nieregularnych to nieuzasadnione założenie zostanie wyeliminowane, a na miejsce zagłębienia w fazie ścianowej przyjęte zostanie wyprzedzenie fazy nieścianowej przez ścianową, zwłaszcza że istnienie wyprzedzenia potwierdzają obserwacje [153].

W zakresie modelowania procesu krystalizacji dendrytów kolumnowych stosowano różne kryteria optymalizacyjne (rozdział 3, tabela 4). Zastosowanie warunku (5) budzi takie same wątpliwości jak w przypadku opisu powstawania struktur płytkowych regularnych i nieregularnych. Ponadto warunek ten jest istotnie modyfikowany bez podania uzasadnienia mówiącego, że minimum warunku (5) przechodzi w minimum warunku nowego. Burden i Hunt [50] wprowadzają mianowicie następującą pochodną przechłodzenia δT na miejsce warunku (5):

$$d(\delta T)/dR = 0$$

(11)

Jest to poszukiwanie pochodnej przechłodzenia po promieniu wierzchołka paraboloidy opisanej na dendrycie. W przypadku warunku (5) udało się znaleźć pewne uzasadnienie na jego zastosowanie [13], podczas gdy warunek (11) pozostaje nadal w sferze warunków intuicyjnych. Wydaje się ponadto, że przez analogię do warunku (5) należało wprowadzić badanie pochodnej $d(\delta T)/d\lambda_1 = 0$ zamiast (11). Burden i Hunt [50] poddają minimalizacji wyrażenie na δT , w którym występują trzy człony, z których jeden dotyczy przestrzeni międzydendrytycznej, a tylko dwa pozostałe wierzchołka dendrytu. Jest to zapis spójny matematycznie, ale od strony fizycznej budzi wątpliwości, zwłaszcza w świetle zastosowania warunku (11). W efekcie wykorzystanie warunku $\delta T = \text{minimum}$ (tabela 4), prowadzi do uzyskania zależności, w których nie występuje gradient temperatury. Jest to słabością tych rozwiązań, zwłaszcza że doświadczenia wykazują ten wpływ (rozdział 5). Najnowsze modele z tego zakresu bazują na bardziej uzasadnionych kryteriach (6) lub (1) (tabela 4).

Zastosowanie kryterium (6) nie jest łatwe, gdyż problemem jest zapisanie sił i przepływów celem obliczenia produkcji entropii dla samego wierzchołka dendrytu, gdyż tylko jemu można przypisać stan stacjonarny. Pozostała część dendrytu podlega rotacji wokół tego stanu. W tej sytuacji najbardziej logicznym wyjściem wydaje się zastosowanie kryterium stabilności marginalnej odniesionego do rotacji po zadanej trajektorii wokół stanu stacjonarnego przypisanego jedynie samemu wierzchołkowi dendrytu. Tym bardziej że wyznaczenie produkcji entropii wymaga przyjęcia do rozważań punktu makroskopowego, który powinien posiadać skończoną objętość na tyle dużą, by można było w niej zdefiniować wszystkie siły i przepływy wnoszące wkład do produkcji entropii. Tymczasem wierzchołek dendrytu jest zaledwie punktem geometrycznym na paraboloidzie i trudno jest mu przypisać tzw. skończoną objętość wymaganą w termodynamice procesów nieodwracalnych. Co prawda Jin i Purdy [106] zapisali równanie na pole stężeń wokół paraboloidy, ale dotyczy ono wtedy nie tylko wierzchołka dendrytu, ale także jego części poddanej rotacji. Dlatego uzyskany przez nich związek pomiędzy promieniem a prędkością posiada charakter przybliżenia.

Jin i Purdy [104] założyli a priori typ zależności pomiędzy λ_1 oraz v , a następnie uzasadnili tę relację odpowiednimi rozważaniami termodynamicznymi. W efekcie zależność $R(v)$ uzyskali metodą pośrednią, w wyniku analizy równania $\lambda_1(v)$. W tym przypadku także zaniedbany został wpływ gradientu temperatury na promień R .

Pomijając niezbyt uzasadnione użycie warunku (6), należy uznać, że model wyznaczający produkcję entropii nie jest łatwy do opracowania. Jak dowodzi Trivedi [191], są podstawy, by uznać, że proces nie biegnie w minimum produkcji entropii, gdyż współczynniki fenomenologiczne nie są stałe.

To stwierdzenie pokrywa się z proponowanym postulatem mówiącym, że układ jest na pewnej trajektorii wokół stanu stacjonarnego, a zatem uzasadnionym warunkiem optymalizacyjnym jest kryterium (1).

Najbardziej wszechstronnym modelem, dotyczącym formowania się dendrytów kolumnowych opartym na kryterium (1), jest opracowanie podane przez Trivediego [187-191]. Jego wadą jest nadmiernie rozbudowany formalizm matematyczny, co wymaga zastosowania obliczeń numerycznych, dlatego w niniejszej pracy proponuje się model analityczny, uzasadniony pomiarami liczby Pecleta (9).

Przy stosowaniu kryterium (1) należy jednak mieć świadomość, że Langer i Müller-Krumbhaar [132-135] wyprowadzili swoją teorię dla wzrostu materiałów idealnie izotropowych, dla bardzo małego przemieszczenia stabilnej powierzchni, dla braku przepływu ciepła w fazie stałej oraz dla jak najmniejszych liczb Pecleta. Ten ostatni warunek jest jednak najczęściej spełniony w procesie powstawania dendrytów kolumnowych [43], [126], [154]. Podane niedoskonałości usuwa w pewnym stopniu teoria rozwiązywalności [130-131].

Uzasadnienia, jakich dostarcza ta teoria, pozwalają na bezpośrednią adaptację kryterium stabilności marginalnej (1) dla wzrostu dendrytów kolumnowych z natury anizotropowych.

Tak więc modele wszystkich trzech typów struktury zorientowanej (regularnej, nieregularnej i dendrytycznej) wymagają uwzględnienia wpływu gradientu temperatury w opisie formowania się tych struktur przy zastosowaniu właściwie dobranych kryteriów optymalizacyjnych. Proponowane są następujące warunki optymalizacyjne:

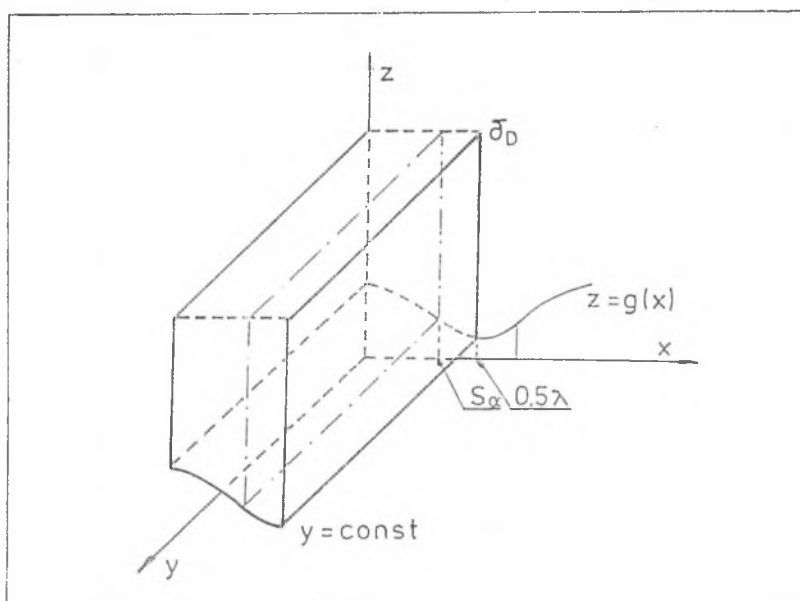
- a - kryterium minimalnej produkcji entropii, w modelu powstawania regularnej struktury eutektycznej,
- b - kryteria minimalnej produkcji entropii oraz stabilności marginalnej, w modelu powstawania nieregularnej struktury eutektycznej,
- c - kryterium stabilności marginalnej, w modelu powstawania struktury kolumnowej, podczas krystalizacji roztworów granicznych.

8. MODEL POWSTAWANIA REGULARNEJ STRUKTURY PŁYTKOWEJ EUTEKTYK

Podstawowym wymogiem modelu jest określenie produkcji entropii P dla procesu krystalizacji zorientowanej eutektyk regularnych.

$$P = \int_V \sigma \, dV \quad (12)$$

przy czym objętość V , po której następuje całkowanie jednostkowej produkcji entropii σ , jest zdefiniowana na rys.2. Jest ona dobrana w taki sposób, że opiera się na frontach krystalizacji obydwu płytek eutektycznych opisanych funkcją $z = g(x)$.



Rys.2. Objętość V wyodrębniona stosownie do powstającej regularnej struktury płytkowej (punkt makroskopowy); $z = g(x)$ opisuje geometrię frontu i może być przyjęte jak w [61]

Fig.2. Volume V distinguished within the regular eutectic structure (macroscopic point); $z = g(x)$ denotes geometry of interface and may be defined as in [61]

Jak wynika z zależności (12), obliczenie całki wymaga precyzyjnego opisanie objętości V . Stosownie do wymogów termodynamiki procesów nieodwracalnych obejmować ona powinna obszar równowagi termodynamicznej zlokalizowany w jej wnętrzu. Przyjmuje się, że równowaga

termodynamiczna panuje na froncie krystalizacji, natomiast odchylenie układu od równowagi jest opisane pewną zmianą parametrów δ .

Ponieważ założone zostało nieznaczące odchylenie układu od stanu równowagi, to przyjmuje się dalej, że obowiązuje liniowy zakres termodynamiki procesów nieodwracalnych i że spełnione są relacje *Onsagera*. Proces krystalizacji zorientowanej przebiega w taki sposób, że można uznać, iż na granicach danego układu istnieją warunki brzegowe niezależne od czasu. Zatem wzrost eutektyki odpowiada stanowi stacjonarnemu, który charakteryzuje kryterium (6).

Produkcja entropii w jednostce czasu i w jednostce objętości σ (występuje w (12)) jest funkcją sił i przepływów:

$$\sigma = \sum_I J_i X_i \geq 0 \quad (13)$$

Dla wymienionych wyżej założeń produkcja entropii może jedynie maleć tak, że w stanie stacjonarnym osiąga minimum (6). Zatem w trakcie osiągnięcia stanu stacjonarnego, kiedy układ ewoluje w jego kierunku, spełniona jest nierówność:

$$\delta_X P = \int_V dV \sum_I J_i \delta X_i \leq 0 \quad (14)$$

Wtedy (14) pozostaje spełnione dla nieliniowego przebiegu procesu, podczas gdy (6) jest szczególnym przypadkiem procesu liniowego. W sytuacji uwzględnienia zjawisk mechanicznych (konwekcja w procesie krystalizacji) warunek (14) musiałby zostać rozwinięty celem zastosowania lokalnego potencjału termodynamicznego [96]. Warunek taki redukuje się jednak ponownie do (14), jeżeli występują siły dyssypatywne, a proces jest nieodwracalny. Ten ostatni warunek redukuje się następnie do wspomnianego już $P = \text{minimum}$, jeśli układ wkracza w zakres liniowości przepływów. Przyjmuje się dalej, że w rozważanym procesie wkład do produkcji entropii wnoszą jedynie dwa zjawiska. Pierwszym ze zjawisk jest termodyfuzja, na skutek której następuje transport masy, a związana z nim produkcja entropii oznaczona zostaje P_L . Drugie, to przepływ ciepła w fazie ciekłej i w fazie stałej, a związana z nim produkcja entropii oznaczona jest P_T . Zgodnie z poglądami Lesoulta i Turpina [145], oprócz transportu masy tylko przepływ ciepła w fazie ciekłej decyduje o wielkości λ .

8.1. ZASTOSOWANIE RÓWNAŃ KRUPKOWSKIEGO DO OKREŚLENIA PRODUKCJI ENTROPII W JEDNOSTCE CZASU I W JEDNOSTCE OBJĘTOŚCI

Jeśli przyjąć, że w układzie, jakim jest ciekły roztwór eutektyczny, obowiązują równania Krupkowskiego [121], dotyczące własności termodynamicznych roztworów dwuskładnikowych, $\ln \gamma_1 = f(T) f(N)$, to wygodnie jest zapisać jednostkową produkcję entropii związaną z dyfuzją σ_D jako funkcję potencjału chemicznego $\bar{\mu}_1$ [14].

$$\sigma_D = D N_1 / [(1 - N_1) R_g T^2 \epsilon] |\text{grad.} \bar{\mu}_1|^2 \quad (15)$$

$$\epsilon = 1 + \partial \ln \gamma_1 / \partial \ln N_1 \quad (16)$$

$$\text{grad.} \bar{\mu}_1 = R_g T / N_1 \epsilon \text{ grad.} N_1 \quad (17)$$

$$f(T) = \alpha' T^{-1} + \beta' + \eta' T^{-2} \quad (18)$$

$$f_A(N_A) = N^{m'} \quad (19)$$

$$f_B(N) = N^{m'} - m' / (m' - 1) N^{m' - 1} + 1 / (m' - 1) \quad (20)$$

$$f_B(N) = (1 - N)^{m'} \quad (21)$$

$$f_A(N_A) = (1 - N)^{m'} - m' / (m' - 1) (1 - N)^{m' - 1} + 1 / (m' - 1) \quad (22)$$

Stosownie do przyjętych założeń $\ln \gamma_A$ może być opisany równaniami (18) oraz (19) lub (22), natomiast $\ln \gamma_B$ równaniami (18) oraz (20) lub (21) (A, B - składniki roztworu). W proponowanym modelu równania (18), (19-22) wykorzystane zostaną do wyznaczenia szczegółowej wielkości gradientu potencjału chemicznego ($\text{grad.} \bar{\mu}_1$).

Ich zastosowanie wynika z przyjęcia równowagi termodynamicznej na froncie krystalizacji dla wszystkich trzech faz eutektyki:

$$\bar{\mu}_1^S(T, N^S, p^S) = \bar{\mu}_1^L(T, N^L, p^L) \quad (23)$$

gdzie $i = A, B, S = \alpha, \beta$.

Istnieje możliwość zastąpienia (18-22) innym przybliżeniem [72].

8.2. ZASTOSOWANIE RÓWNANIA DYFUZJI CELEM WYZNACZENIA PRODUKCJI ENTROPII W JEDNOSTCE CZASU (GLOBALNEJ PRODUKCJI ENTROPII)

Celem rozwiązania (12) użyta zostaje następująca definicja:

$$\sigma_D = D R_g \varepsilon / [N_1(1-N_1)] |\text{grad}.N_1|^2 \quad (24)$$

którą uzyskuje się po pewnych przekształceniach wyrażenia (15).

Jak można zauważyć, na podstawie (24), w pierwszym przybliżeniu uwzględniona zostaje jedynie produkcja entropii związana z transportem masy. Przepływ ciepła i wynikający stąd gradient temperatury uwzględniony zostanie w dalszych rozważaniach jako czynnik decydujący o kształcie mikrokrzywizny frontu krystalizacji.

Podstawiając (24) do (12), uzyskuje się globalną produkcję entropii P , związaną z przepływami dyfuzyjnymi:

$$P_D = R_g \varepsilon / [N_1(1-N_1)] \int_0^{0.5\lambda} \int_{g(x)}^{\delta_D} D |\text{grad}.N_1|^2 dz dx \quad (25)$$

Całka (25) jest zapisana w granicach wynikających z przyjęcia objętości V (rys.2), przy założeniu że w kierunku y nie obserwuje się zmian stężenia N . Ponadto przyjmuje się, że wyrażenie przed całką jest const (w dalszych rozważaniach $N_1=N$).

Objętość V została zdefiniowana tak, by jej obydwie części odpowiadały szerokością wymiarom płytek. W kierunku pionowym objętość V jest na tyle duża, by pokryć całą strefę dyfuzyjną δ_D i objąć cały obszar fazy ciekłej, gdzie obserwuje się oddziaływanie krzywizny frontu krystalizacji na pole stężeń.

Prowadzone całkowanie produkcji entropii (25), w granicach danych objętością V , na celu transformację produkcji entropii z układu współrzędnych termodynamicznych (dwie siły termodynamiczne, (X_r, X_c)) do układu współrzędnych krystalizacyjnych $(\lambda, v)|_G$. Ten zabieg ma doprowadzić do uzyskania równania, z którego dla zadanych prędkości krystalizacji v , a przy ustalonym gradiencie temperatury G , można będzie przewidzieć parametr struktury λ . Taka postać równania, w której zamiast sił i przepływów występują parametry technologiczne, jest użyteczna w przypadku sterowania procesem krystalizacji.

Należy zauważyć, że dla każdej nowej wartości v , a zarazem λ , produkcja entropii P będzie miała nową wartość liczbową. Aby zatem nie określać jej dla każdej ze stosowanych wartości v , lecz podać

analizie ogólnej, Kirkaldy [113] i Lesoult i Turpin [145] stosują zabieg uśredniania, dzieląc P_D przez poprzeczny wymiar objętości. Takie postępowanie, co prawda uzasadnione teoretycznie, jest jednak niepożądane z praktycznego punktu widzenia. Wprowadza bowiem parametr λ przed znak całki, a następnie parametr ten pozostaje w uzyskanym z warunku (6) prawie wzroście, zmieniając zupełnie jego postać. Obecność wprowadzonego w ten sposób parametru λ nie posiada uzasadnienia fizycznego, jest natomiast skutkiem operacji matematycznej. Dlatego w proponowanym modelu uśrednianie przeniesione zostaje poza zabieg całkowania.

Całka (25) może być pozbawiona wyrażenia stałego (przed nią), które jest nieistotne w świetle zastosowania warunku (6). Pozostałą część wyrażenia definiuje się dalej jako P_D .

Jeśli teraz zapisać równanie dyfuzji, znane w modelowaniu pola stężeń, dla wzrostu płytek struktury regularnej [103], [176],

$$\nabla^2 N + v/D \partial N/\partial z = 0 \quad (26)$$

to w tej postaci może być zastosowane w (25).

Wcześniej jednak należy rozwinąć wyrażenie podcałkowe

$$P_D = \int_0^{0.5\lambda} \int_{g(x)}^{\delta D} D [(\partial N/\partial x)^2 + (\partial N/\partial z)^2] dz dx \quad (27)$$

przy czym jeśli uwzględnić obydwie przedziały całkowania dostosowane do zakresów, jakie występują na schemacie podanym na rys.2, to wówczas (27) zapisze się:

$$P_D = \int_0^S \int_{g(x)}^{\delta D} D [(\partial N/\partial x)^2 + (\partial N/\partial z)^2] dz dx$$

$$+ \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \int_{g(x)}^{\delta D} D [(\partial N/\partial x)^2 + (\partial N/\partial z)^2] dz dx \quad (28)$$

8.3. ODCHYLENIE UKŁADU OD STANU RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ

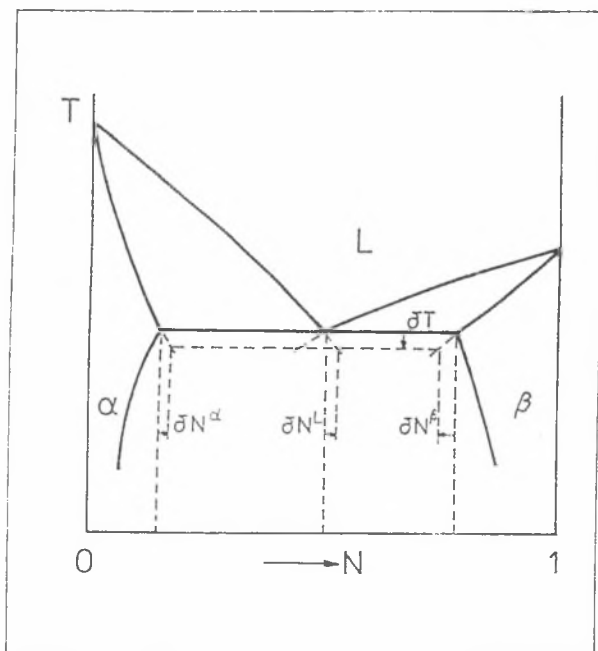
Podstawowym parametrem definiującym odchylenie układu od stanu równowagi termodynamicznej jest przyrost potencjału chemicznego. W proponowanym rozwiązaniu zostaje przyjęte dla prostoty rozważań, że wszystkie przyrosty potencjału są sobie równe.

$$\delta\bar{\mu}_1^S = \delta\bar{\mu}_1^L \quad (29)$$

W dalszej kolejności zakłada się izobaryczność procesu krystalizacji, co upoważnia do zapisania reguły Gibbsa-Helmholtza dla założonego odchylenia od równowagi termodynamicznej (rys.3),

$$\bar{v}_1^S \delta p^S - \bar{s}_1^S \delta T + \partial\bar{\mu}_1^S / \partial N^S \delta N^S = \bar{v}_1^L \delta p^L - \bar{s}_1^L \delta T + \partial\bar{\mu}_1^L / \partial N^L \delta N^L \quad (30)$$

gdzie $(S = \alpha, \beta)$, $(i = A, B)$.



Rys.3. Definicje niektórych parametrów charakteryzujących odchylenie układu od stanu równowagi termodynamicznej

Fig.3. Definitions of some parameters characteristic for deviation of the system from thermodynamic equilibrium

8.4. RÓWNOWAGA MECHANICZNA W POTRÓJNYM PUNKCIE FRONTU

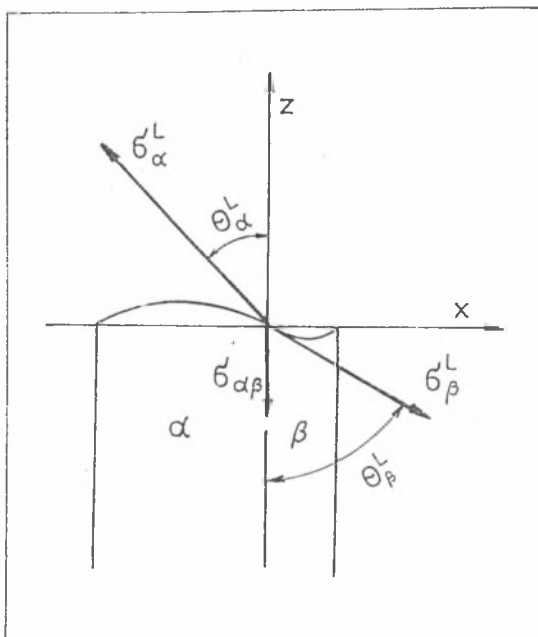
Obserwacje doświadczalne dowodzą [23], [153], że front krystalizacji w skali mikroskopowej cechuje się: wypukłością fazy wiodącej i wklęsłością fazy zwilżającej. Tego typu obserwacje, podane także przez Daviesa [64], wykazały, że zwykle faza wiodąca wyprzedza fazę zwilżającą o pewien dystans, który zależy od prędkości krystalizacji. Należy przyjąć, że istnieją przypadki procesu, kiedy front obydwu faz jest wypukły [99], (rys.4b).

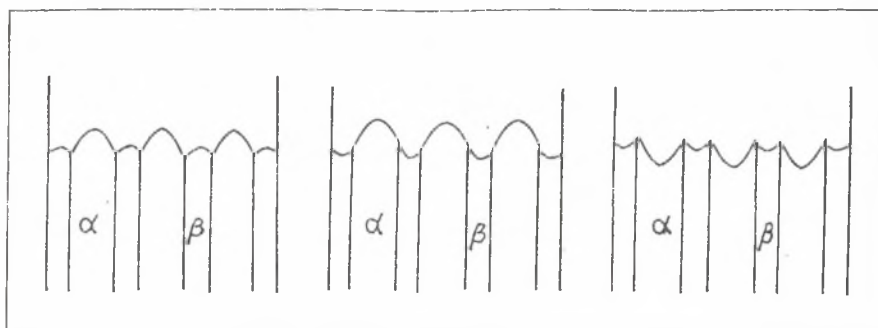
Ponieważ w potrójnym punkcie frontu istnieją pewne kąty styku, to dla takiego węzła zapisane może być równanie, wyrażające równowagę mechaniczną:

$$\sigma_{\alpha}^L \sin \theta_{\alpha}^L - \sigma_{\beta}^L \sin \theta_{\beta}^L = \sigma_{\alpha\beta}^L \quad (31)$$

$$\sigma_{\alpha}^L \cos \theta_{\alpha}^L = \sigma_{\beta}^L \cos \theta_{\beta}^L \quad (32)$$

Równowaga mechaniczna może być zapisana dla każdego z mikrokształtów, które zdefiniowane są na rys.4b, a następnie uwzględniona w proponowanym modelu powstawania struktury regularnej.





Rys.4. Schemat mikrokształtu frontu eutektyki regularnej;
 a) równowaga mechaniczna dla potrójnego punktu frontu krystalizacji o kształcie wklęsło-wypukłym,
 b) kształty frontu krystalizacji zaproponowane przez Tillera [185]

Fig.4. Scheme of the interface microshape for regular eutectic;
 a) mechanical equilibrium for the triple point of concave - convex interface,
 b) interface shapes due to Tiller's concept [185]

Dla płytki fazy α zachodzi:

$$\int_0^S \sigma_{\alpha}^L / \bar{r}_{\alpha} dx = + \sigma_{\alpha}^L \sin \theta_{\alpha}^L \quad (33)$$

natomiast dla płytki fazy β

$$\int_{S_{\alpha}}^{0.5\lambda} \sigma_{\beta}^L / \bar{r}_{\beta} dx = - \sigma_{\beta}^L \sin \theta_{\beta}^L \quad (34)$$

Ostatecznie dla obydwu płytek fazy S ($S = \alpha, \beta$)

$$p^S - p^L = \sigma_s^L / \bar{r}_s \quad (35)$$

8.5. ODCHYLENIE UKŁADU OD RÓWNOWAGI MECHANICZNEJ NA FRONCIE

Przyjmując, że faza ciekła utrzymywana jest pod stałym ciśnieniem, odchylenie od równowagi notuje się po stronie fazy stałej S.

$$\delta p^L = 0 \quad (36)$$

$$\delta p^S = \delta \sigma_s^L / \bar{r}_s \quad (37)$$

Zastosowanie (36) i (37) w (30) prowadzi do wyniku dla płytki α :

$$\bar{V}_B^\alpha \delta \sigma_\alpha^L / \bar{r}_\alpha - \bar{S}_B^\alpha \delta T + \partial \bar{\mu}_B^\alpha / \partial N^\alpha \delta N^\alpha = - \bar{S}_B^L \delta T + \partial \bar{\mu}_B^L / \partial N^L \quad (38)$$

Analogiczne równanie zapisze się dla składnika A po przyjęciu założenia, że w rozpatrywanym obszarze i dla rozważanego odchylenia δ stosuje się równanie *Gibbsa-Duhema* zapisane następująco:

$$(1-N^j) \delta \bar{\mu}_A^j + N^j \delta \bar{\mu}_B^j = 0 \quad (39)$$

gdzie $j = (S, L)$, $S = (\alpha, \beta)$. Zatem,

$$\begin{aligned} \bar{V}_A^\alpha \delta \sigma_\alpha^L / \bar{r}_\alpha - \bar{S}_A^\alpha \delta T - N_E^\alpha / (1-N_E^\alpha) \partial \bar{\mu}_B^\alpha / \partial N^\alpha \delta N^\alpha = \\ - \bar{S}_A^L \delta T - N_E^L / (1-N_E^L) \partial \bar{\mu}_B^L / \partial N^L \delta N^L \end{aligned} \quad (40)$$

Jeśli teraz wprowadzić definicję nachylenia linii *likwidus*, po stronie roztworu α (rys.5) (w założeniu dodatnie)

$$m_\alpha = | - \delta T / \delta N^L | > 0 \quad (41)$$

lub inaczej

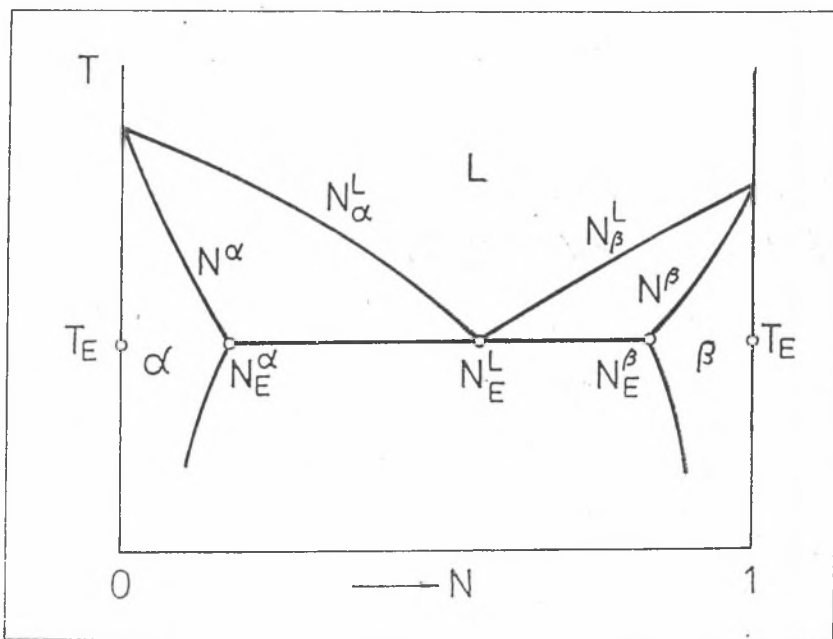
$$m_\alpha = | - k_\alpha \delta T / \delta N^\alpha | > 0 \quad (42)$$

oraz analogicznie

$$m_\beta = k_\beta \delta T / \delta N^\beta > 0 \quad (43)$$

to można powiązać parametry termodynamiczne procesu z parametrami kapilarnymi definiującymi równowagę mechaniczną na froncie, podaną

na rys 4a. Niektóre z parametrów charakteryzujących równowagę termodynamiczną zdefiniowane są na rys.5.



Rys.5. Definicje parametrów równowagowych eutektyki

Fig.5. Definitions of some parameters characteristic for thermodynamic equilibrium of the system

W konsekwencji, dla płytki fazy α , dla regularnej struktury płytkowej zachodzi

a) dla składnika B,

$$\bar{S}_B^\alpha + k_\alpha/m_\alpha \partial \bar{\mu}_B^\alpha / \partial N^\alpha = \bar{S}_B^L + 1/m_\alpha \partial \bar{\mu}_B^L / \partial N^L \quad (44)$$

b) dla składnika A,

$$\bar{S}_A^\alpha - N_E^\alpha / (1 - N_E^\alpha) k_\alpha/m_\alpha \partial \bar{\mu}_B^\alpha / \partial N^\alpha = \bar{S}_A^L - N_E^L / (1 - N_E^L) / m_\alpha \partial \bar{\mu}_B^L / \partial N^L \quad (45)$$

Zależności (44-45) tworzą układ równań liniowych o dwu niewiadomymi $\partial \bar{\mu}_B^\alpha / \partial N^\alpha$ oraz $\partial \bar{\mu}_B^L / \partial N^L$, natomiast równania (38) i (40) zawierają cztery niewiadome δN^α , δN^L , δT , $\delta(\sigma_\alpha^L / \bar{r}_\alpha)$. Te ostatnie można zredukować do dwu, wyrażając jedno z nich za pomocą pozostałych,

użytych jako parametrów. Ponadto wprowadzając zależności podane przez Lesoulta [143]:

$$\delta T = - m_{\alpha} \delta N^L + v^{\alpha} / \Delta S^{\alpha} \sigma_{\alpha}^L / \bar{r}_{\alpha} \quad (46)$$

gdzie

$$v^{\alpha} = (1 - N_E^{\alpha}) \bar{v}_A^{\alpha} + N_E^{\alpha} \bar{v}_B^{\alpha} \quad (47)$$

$$\Delta S^{\alpha} = (1 - N_E^{\alpha}) (\bar{S}_A^{\alpha} - \bar{S}_A^L) + N_E^L (\bar{S}_B^{\alpha} - \bar{S}_B^L) \quad (48)$$

uzyskuje się

$$\delta N^{\alpha} = k_{\alpha} \delta N^L + K_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L / \bar{r}_{\alpha} \quad (49)$$

gdzie

$$K_{\alpha} = k_{\alpha} / m_{\alpha} (v^{\alpha L} / \Delta S^{\alpha L} - v^{\alpha} / \Delta S^{\alpha}) \quad (50)$$

$$v^{\alpha L} = (1 - N_E^L) \bar{v}_A^{\alpha} + N_E^L \bar{v}_B^{\alpha} \quad (51)$$

$$\Delta S^{\alpha L} = (1 - N_E^L) (\bar{S}_A^{\alpha} - \bar{S}_A^L) + N_E^L (\bar{S}_B^{\alpha} - \bar{S}_B^L) \quad (52)$$

Analogiczne zależności zostają przyjęte dla frontu krystalizacji płytki fazy β , w tym:

$$\delta N^{\beta} = k_{\beta} \delta N^L + K_{\beta} \sigma_{\beta}^L / \bar{r}_{\beta} \quad (53)$$

gdzie

$$K_{\beta} = k_{\beta} / m_{\beta} (v^{\beta L} / \Delta S^{\beta L} - v^{\beta} / \Delta S^{\beta}) \quad (54)$$

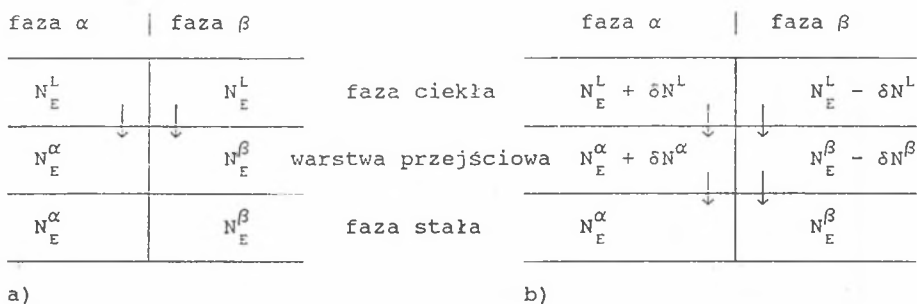
$$v^{\beta L} = (1 - N_E^L) \bar{v}_A^{\beta} + N_E^L \bar{v}_B^{\beta} \quad (55)$$

$$\Delta S^{\beta L} = (1 - N_E^L) (\bar{S}_A^{\beta} - \bar{S}_A^L) + N_E^L (\bar{S}_B^{\beta} - \bar{S}_B^L) \quad (56)$$

\bar{S}_i^j ($j=L, S$; $S=\alpha, \beta$; $i=A, B$) może być wyrażone zależnościami sformułowanymi przez Krupkowskiego [121] lub innymi [78].

8.6. ANALIZA STĘŻEŃ W SĄSIEDZTWIE FRONTU USYTUOWANEGO W WARSTWIE PRZEJŚCIOWEJ

Zarówno z analizy pola stężeń sprecyzowanego przez Jacksona i Hunta [103] dla fazy ciekłej przed frontem krystalizacji, jak też z obserwacji doświadczalnych, [110] wynika, że przed frontem płytki fazy α stężenie składnika stopowego B jest wyższe od równowagowego N_E^L . Przed frontem płytki fazy β jest ono niższe, podczas gdy w punkcie potrójnym jest równe N_E^L . W uproszczeniu zatem można przyjąć, że średnio na całej długości frontu jest ono takie jak w punkcie potrójnym. Spełnienie tego warunku jest łatwe do wytłumaczenia przy uwzględnieniu w rozważaniach warstwy przejściowej (rys.6), w której ulokowany został front krystalizacji. Precyzyjna definicja frontu i jego położenie w tej warstwie podane zostały w ujęciu termodynamicznym [22]. Pokazany schemat (rys.6b) obrazuje jedynie przejście od stanu odchylenia od stężeń równowagowych do stanu równowagowego, który osiągnąć jest w fazie stałej.



Rys.6. Segregacja składnika stopowego B;

a) dla stanu równowagi,

b) dla stałego odchylenia δ od równowagi termodynamicznej

Fig.6. Segregation of B-constituent;

a) for the equilibrium state,

b) for a given deviation δ from thermodynamic equilibrium

Odchylenie od stanu równowagi δN^L po stronie fazy ciekłej jest kompensowane odpowiednimi odchyleniami w warstwie przejściowej.

Jeśli przyjąć, że zachodzi $\delta N^\alpha = \delta N^\beta$, to średni skład warstwy przejściowej jest taki jak dla równowagi i wynosi $0.5(N_E^\alpha + N_E^\beta)$.

Ze schematów podanych na rys.3, rys.5 i rys.6 wynika, że w bezpośrednim sąsiedztwie frontu, uwzględniając warstwę przejściową, analizowane odchylenie od równowagi charakteryzuje zestaw równań:

$$N^L = N_E^L \pm \delta N^L \quad (57)$$

$$N^\alpha = N_E^\alpha + \delta N^\alpha \quad (58)$$

$$N^\beta = N_E^\beta - \delta N^\beta \quad (59)$$

Warunki narzucone stanem stacjonarnym dyktują zasadę zachowania masy w globalnym bilansie materii:

$$\int_0^S \alpha (N^L - N_E^L) dx \cong - \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} (N^L - N_E^L) dx \quad (60)$$

Zastosowanie (26), (57-60) w (28) prowadzi do wyniku;

$$\begin{aligned} P_D = & v(N_E^L - N_E^\alpha) \int_0^S \alpha \delta N^L dx + v(N_E^\beta - N_E^L) \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \delta N^L dx \\ & + v \int_0^S \alpha (\delta N^L)^2 dx + v \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} (\delta N^L)^2 dx \\ & - v \int_0^S \alpha \delta N^L \delta N^\alpha dx - v \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \delta N^L \delta N^\beta dx \end{aligned} \quad (61)$$

przy czym uwzględniono warunki brzegowe wyznaczone przez Jacksona i Hunta [103] dla określonego przez nich pola stężeń:

$$\delta N / \delta z |_{z=0} = -v N_0^\alpha / D \quad \text{dla płytki fazy } \alpha \quad (62)$$

$$\delta N / \delta z |_{z=0} = v N_0^\beta / D \quad \text{dla płytki fazy } \beta \quad (63)$$

Tym samym rozwiązana została całka po zmiennej z .

8.7. ROLA PARAMETRÓW KAPILARNYCH W OKREŚLENIU PRODUKCJI ENTROPII

Niewiadome δN^α oraz δN^β , które występują w (61), są zdefiniowane poprzez parametry kapilarne frontu krystalizacji równaniami (49), (53). Ich zastosowanie w (61) prowadzi do wyniku:

$$\begin{aligned}
 P_D = & v (N_E^L - N_E^\alpha) \int_0^S \delta N^L dx + v (N_E^\beta - N_E^L) \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \delta N^L dx \\
 & + v (1-k_\alpha) \int_0^S (\delta N^L)^2 dx + v (1-k_\beta) \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} (\delta N^L)^2 dx \\
 & - v \int_0^S \sigma_\alpha^L K_\alpha \frac{1}{\bar{r}_\alpha} \delta N^L dx - v \int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \sigma_\beta^L K_\beta \frac{1}{\bar{r}_\beta} \delta N^L dx \quad (64)
 \end{aligned}$$

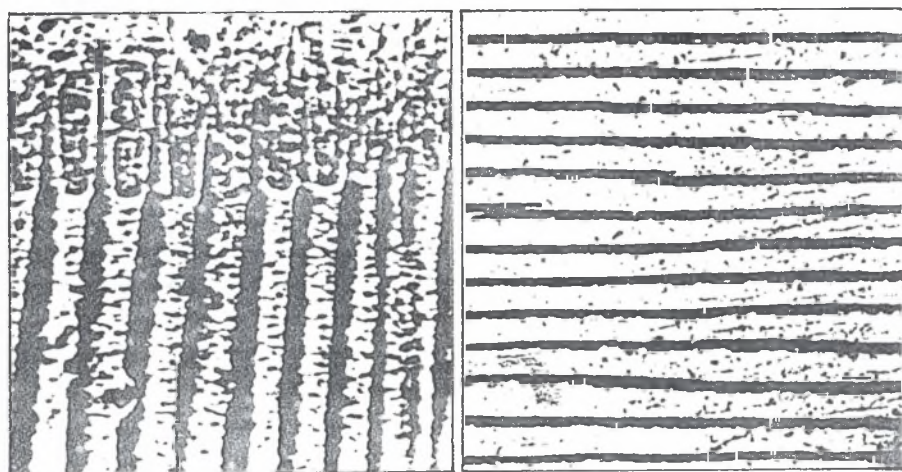
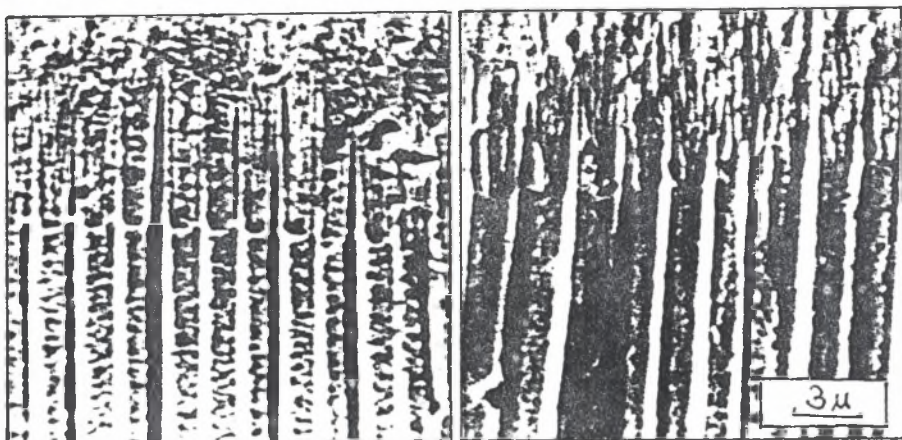
Wyrażenie to przedstawia globalną produkcję entropii P_D związaną z dyfuzją dla krystalizacji zorientowanej eutektyk regularnych, przy czym

- uwzględnia się istnienie rzeczywistego kształtu frontu krystalizacji, wprowadzając do równania (64) krzywiznę $1/\bar{r}_s$, gdzie ($S = \alpha, \beta$), którą przybliżyła się krzywiznę rzeczywistą pokazaną na rys.7,
- jednocześnie stosuje się rozwiązanie równania dyfuzji określające pola stężeń dla idealnie płaskiego frontu krystalizacji (bez wypukłości lub wklęsłości).

Jest to sprzeczność, którą proponuje się wyeliminować przez zastosowanie współczynnika (g_s), opisującego oddziaływanie krzywizny frontu rzeczywistego na idealne pole stężeń w strefie dyfuzyjnej wyznaczone zgodnie z koncepcją podaną przez Jacksona i Hunta [103].

Proponowane rozwiązanie prowadzące do wyeliminowania wspomnianej sprzeczności dodatkowo pozwala na wyrażenie wpływu takich parametrów, jak kąty styku θ_s^L i krzywizna frontu $1/\bar{r}_s$ ($S = \alpha, \beta$) na produkcję entropii P_D . Opisana zatem zostanie perturbacja, jakiej doznaje idealne pole stężeń, przez krzywiznę rzeczywistego frontu krystalizacji.

Przyjmuje się w proponowanym modelu, że front krystalizacji jest wklęsło-wypukły, jak na rys.7, gdzie faza kadmowa wnika wypukłością frontu w fazę ciekłą, a ołowiowa zwilża kadmową prezentując menisk wklęsły.



Rys.7. Rzeczywisty front krystalizacji stopu Pb-Cd i jego struktura na przekroju poprzecznym, [21-23], [26-27];
 płytkę fazy (Cd), ciemniejszą cechuje menisk wypukły;
 płytkę fazy (Pb), jaśniejszą cechuje menisk wklęsły

Fig.7. Observed interface shape of the Pb-Cd eutectic and structure revealed on the cross-section, [21-23], [26-27];
 lamellae of the (Cd)-phase are dark and their interfaces are convex;
 lamellae of the (Pb)-phase are light and their interfaces are concave

8.8. PERTURBACJA POLA STĘŻEŃ W STREFIE DYFUZYJNEJ SPOWODOWANA KRZYWIZNĄ FRONTU KRYSZALIZACJI

Proponowana definicja współczynnika oddziaływania krzywizny g_s dana jest równaniem (65), które uwzględnia czynnik $\delta N^L(x)$, związany z rzeczywistym polem stężeń, na który wpływa czynnik $\delta N^0(x)$, odnoszący się do pola idealnego oraz czynnik $1/r_s(x)$, przybliżający krzywiznę rzeczywistą.

$$\delta N^L(x) dx = \delta N^0(x) dx + g_s(x) 1/r_s(x) dx \quad (65)$$

Definicja (65), w proponowanym ujęciu, obowiązuje dla płaszczyzny frontu krystalizacji, a w zastosowanym uproszczeniu dla $z = 0$. Jackson i Hunt [103] przyjmują, że front posiada stałą krzywiznę, średnią dla każdej z płytek eutektyki.

$$1/\bar{r}_\alpha = (v_\alpha + v_\beta)/v_\alpha \quad 2/\lambda \sin \theta_\alpha^L \quad (66)$$

$$1/\bar{r}_\beta = (v_\alpha + v_\beta)/v_\beta \quad 2/\lambda \sin \theta_\beta^L \quad (67)$$

Przyjęcie takiego założenia pociąga za sobą inne konsekwencje, w tym także uśrednienie współczynnika oddziaływania $g_s(x)$, ($S=\alpha, \beta$), zdefiniowanego przez (66-67), nazywanego odtąd g_s , takim że

$$g_s = \bar{r}_s (\delta N^L - \delta N^0) \quad (68)$$

Niewiadoma δN^0 może być następnie określona przez zastosowanie następujących równań wynikających z definicji pola stężeń w ujęciu Jacksona i Hunta [103]

$$\int_0^S \delta N^0 dx = 0.5 \lambda^2 v/D N_0 R^* \quad (69a)$$

$$\int_{S_\alpha}^{0.5\lambda} \delta N^0 dx = -0.5 \lambda^2 v/D N_0 R^* \quad (69b)$$

$$\int_0^{0.5\lambda} (\delta N^0)^2 dx = 0.5 \lambda^3 v^2/D^2 (N_0)^2 R_0^* \quad (70)$$

gdzie

$$R^* = \sum_n (\Pi n)^{-3} \sin^2 (\Pi n / (1+\xi)) \quad (71)$$

$$R_0^* = \sum_n (\Pi n)^{-4} \sin^2 (\Pi n / (1+\xi)) \quad (72)$$

Po zastosowaniu (68) uzyskuje się:

$$\begin{aligned} P_0 = & v (N_E^L - N_E^\alpha) \left[\int_0^{S_\alpha} \delta N^0 dx + \int_0^{S_\alpha} 2(V_\alpha + V_\beta) / V_\alpha g_\alpha / \lambda \sin \theta_\alpha^L dx \right] \\ & + v (N_E^\beta - N_E^L) \left[\int_0^{0.5\lambda} \delta N^0 dx + \int_0^{0.5\lambda} 2(V_\alpha + V_\beta) / V_\beta g_\beta / \lambda \sin \theta_\beta^L dx \right] \\ & + v (1 - k_\alpha) \left[\int_0^{S_\alpha} (\delta N^0)^2 dx + \int_0^{S_\alpha} 4(V_\alpha + V_\beta) / V_\alpha \delta N^0 g_\alpha / \lambda \sin \theta_\alpha^L dx \right. \\ & \left. + \int_0^{S_\alpha} 4(V_\alpha + V_\beta)^2 / V_\alpha^2 (g_\alpha)^2 / \lambda^2 \sin^2 \theta_\alpha^L dx \right] \\ & + v (1 - k_\beta) \left[\int_0^{0.5\lambda} (\delta N^0)^2 dx + \int_0^{0.5\lambda} 4(V_\alpha + V_\beta) / V_\beta \delta N^0 g_\beta / \lambda \sin \theta_\beta^L dx \right. \\ & \left. + \int_0^{0.5\lambda} 4(V_\alpha + V_\beta)^2 / V_\beta^2 (g_\beta)^2 / \lambda^2 \sin^2 \theta_\beta^L dx \right] \\ & - v \sigma_\alpha^L K_\alpha \left[\int_0^{S_\alpha} 2(V_\alpha + V_\beta) / V_\alpha \delta N^0 / \lambda \sin \theta_\alpha^L dx \right. \\ & \left. + \int_0^{S_\alpha} 4(V_\alpha + V_\beta)^2 / V_\alpha^2 g_\alpha / \lambda^2 \sin^2 \theta_\alpha^L dx \right] \\ & - v \sigma_\beta^L K_\beta \left[\int_0^{0.5\lambda} 2(V_\alpha + V_\beta) / V_\beta \delta N^0 / \lambda \sin \theta_\beta^L dx \right. \\ & \left. + \int_0^{0.5\lambda} 4(V_\alpha + V_\beta)^2 / V_\beta^2 g_\beta / \lambda^2 \sin^2 \theta_\beta^L dx \right] \quad (73) \end{aligned}$$

Zastosowanie równań pomocniczych (69) i (70), a następnie operacji całkowania po zmiennej x , prowadzi do wyniku:

$$\begin{aligned}
P_D = & v(N_E^L - N_E^\alpha) [0.5 \lambda^2 v/D N_0 R^* \\
& + 2 (V_\alpha + V_\beta)/V_\alpha g_\alpha/\lambda \sin \theta_\alpha^L (S_\alpha)] \\
& + v(N_E^\beta - N_E^L) [-0.5 \lambda^2 v/D N_0 R^* \\
& + 2 (V_\alpha + V_\beta)/V_\beta g_\beta/\lambda \sin \theta_\beta^L (S_\beta)] \\
& + v(1-k_\alpha) [2 (V_\alpha + V_\beta)/V_\alpha \lambda v/D N_0 R^* g_\alpha \sin \theta_\alpha^L \\
& + 4 ((V_\alpha + V_\beta)/V_\alpha)^2 (g_\alpha/\lambda)^2 \sin^2 \theta_\alpha^L (S_\alpha)] \\
& + v(1-k_\beta) [-2 (V_\alpha + V_\beta)/V_\beta \lambda v/D N_0 R^* g_\beta \sin \theta_\beta^L \\
& + 4 ((V_\alpha + V_\beta)/V_\beta)^2 (g_\beta/\lambda)^2 \sin^2 \theta_\beta^L (S_\beta)] \\
& - v \sigma_\alpha^L K_\alpha [(V_\alpha + V_\beta)/V_\alpha \lambda v/D N_0 R^* \sin \theta_\alpha^L \\
& + 4 ((V_\alpha + V_\beta)/V_\alpha)^2 g_\alpha/\lambda^2 \sin^2 \theta_\alpha^L (S_\alpha)] \\
& + v \sigma_\beta^L K_\beta [(V_\alpha + V_\beta)/V_\beta \lambda v/D N_0 R^* \sin \theta_\beta^L \\
& - 4 ((V_\alpha + V_\beta)/V_\beta)^2 g_\beta/\lambda^2 \sin^2 \theta_\beta^L (S_\beta)] \\
& + v(1-k) (0.5 \lambda^3 (v/D)^2 (N_0)^2 R_0^*)
\end{aligned} \tag{74}$$

Tym samym rozwiązana została całka po zmiennej x .

8.9. GEOMETRIA PŁYTEK REGULARNEJ STRUKTURY EUTEKTYCZNEJ

Tworzące się płytki faz α oraz β posiadają swoje szerokości S_s ($S=\alpha, \beta$) wprost proporcjonalne do udziałów objętościowych tych faz.

$$S_\alpha = 0.5 \lambda V_\alpha / (V_\alpha + V_\beta) \quad (75)$$

$$S_\beta = 0.5 \lambda V_\beta / (V_\alpha + V_\beta) \quad (76)$$

Wprowadzenie powyższych zależności do równania (74) powoduje jego przekształcenie do następującej postaci:

$$\begin{aligned} P_D = & 0.5 R^* / D N_0 (2N_E^L - N_E^\alpha - N_E^\beta) v^2 \lambda^2 \\ & + [(N_E^L - N_E^\alpha) g_\alpha \sin \theta_\alpha^L + (N_E^\beta - N_E^L) g_\beta \sin \theta_\beta^L] v \\ & + 0.5 R_0^* (N_0)^2 / D^2 (1-k) v^3 \lambda^3 \\ & + 2(V_\alpha + V_\beta) [(1-k_\alpha) (g_\alpha)^2 / V_\alpha \sin^2 \theta_\alpha^L + (1-k_\beta) (g_\beta)^2 / V_\beta \sin^2 \theta_\beta^L] v / \lambda \\ & + 2(V_\alpha + V_\beta) [-\sigma_\alpha^L K_\alpha g_\alpha / V_\alpha \sin^2 \theta_\alpha^L - \sigma_\beta^L K_\beta g_\beta / V_\beta \sin^2 \theta_\beta^L] v / \lambda \\ & + 2(V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 / D [(1-k_\alpha) g_\alpha / V_\alpha \sin \theta_\alpha^L - (1-k_\beta) g_\beta / V_\beta \sin \theta_\beta^L] v^2 \lambda \\ & + (V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 / D [-\sigma_\alpha^L K_\alpha / V_\alpha \sin \theta_\alpha^L + \sigma_\beta^L K_\beta / V_\beta \sin \theta_\beta^L] v^2 \lambda \quad (77) \end{aligned}$$

Równanie (77) przedstawia globalną produkcję entropii, związaną z dyfuzją w procesie zorientowanego wzrostu eutektyk płytkowych.

Skoro określona już została produkcja entropii, P_D pozostaje do wykorzystania warunek (6), zmodyfikowany do postaci: $P_D = \text{minimum}$ stosownie do prezentowanego modelu.

Zastosowanie równania (70) wymagało wprowadzenia uproszczenia, które występuje w ostatnim członie (74), $(1-k)$. Jednak z uwagi na spójność proponowanego rozwiązania wprowadza się przybliżenie, polegające na zastąpieniu wyrażenia $(1-k)$ przez $0.5(2 - k_\alpha - k_\beta)$.

8.10. PRAWO WZROSTU REGULARNYCH STRUKTUR PŁYTKOWYCH

Celem uproszczenia zapisu równania (77) wprowadza się współczynniki W_n , ($n = 1, \dots, 7$):

$$W_1 = (N_E^L - 0.5 N_E^\alpha - 0.5 N_E^\beta) R^* / D N_0^2 \quad (78a)$$

$$W_2 = (N_E^L - N_E^\alpha) g_\alpha \sin \theta_\alpha^L + (N_E^\beta - N_E^L) g_\beta \sin \theta_\beta^L \quad (78b)$$

$$W_3 = 0.25 R_0^* (N_0)^2 / D^2 (2 - k_\alpha - k_\beta) \quad (78c)$$

$$W_4 = 2(V_\alpha + V_\beta) [(1-k_\alpha) (g_\alpha)^2 / V_\alpha \sin^2 \theta_\alpha^L + (1-k_\beta) (g_\beta)^2 / V_\beta \sin^2 \theta_\beta^L] \quad (78d)$$

$$W_5 = 2(V_\alpha + V_\beta) [-\sigma_\alpha^L K_\alpha g_\alpha / V_\alpha \sin^2 \theta_\alpha^L - \sigma_\beta^L K_\beta g_\beta / V_\beta \sin^2 \theta_\beta^L] \quad (78e)$$

$$W_6 = 2(V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 / D [(1-k_\alpha) g_\alpha / V_\alpha \sin \theta_\alpha^L - (1-k_\beta) g_\beta / V_\beta \sin \theta_\beta^L] \quad (78f)$$

$$W_7 = (V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 / D [-\sigma_\alpha^L K_\alpha / V_\alpha \sin \theta_\alpha^L + \sigma_\beta^L K_\beta / V_\beta \sin \theta_\beta^L] \quad (78g)$$

Po zastosowaniu w (77) definicji współczynników W_n ($n = 1, \dots, 7$) uzyskuje się równanie wyrażające produkcję entropii związaną z dyfuzją w procesie krystalizacji eutektyk regularnych o strukturze płytkowej. Równanie to uwzględnia jedynie transport masy, nie uwzględniając transportu ciepła, a tym samym gradientu temperatury G . Transport ciepła, jako zjawisko drugorzędowe (wnosi mniejszy wkład do produkcji entropii) uwzględniony zostanie w drugim przybliżeniu.

$$P_D = W_1 \lambda^2 v^2 + W_2 v + W_3 \lambda^3 v^3 + (W_4 + W_5) \lambda^{-1} v + (W_6 + W_7) \lambda v^2 \quad (79)$$

Wtedy, po przyrównaniu pochodnej

$$\delta P_D / \delta \lambda |_v = 2W_1 \lambda^3 v + 3W_3 \lambda^4 v^2 - (W_4 + W_5) + (W_6 + W_7) \lambda^2 v \quad (80)$$

do zera, uzyskuje się równanie:

$$3W_3 (\lambda^2 v)^2 + 2W_1 \lambda^3 v + (W_6 + W_7) \lambda^2 v = W_4 + W_5 \quad (81)$$

Jest to nowa wersja prawa wzrostu eutektyk regularnych.

8.11. TEORETYCZNE WYZNACZENIE WPLYWU GRADIENTU TEMPERATURY NA ODLEGŁOŚĆ MIĘDZYPLYTKOWĄ

Jak podano wyżej, prawo wzrostu (81) wyprowadzone zostało przy założeniu, że o szerokości płytek w pierwszym przybliżeniu decyduje wyłącznie transport masy (przepływy dyfuzyjne). Pewien nieco mniejszy (drugorzędowy) wpływ na ten parametr posiada transport ciepła, co wykazały pomiary odległości międzyplytkowej λ (tabele 5, 6, 7). Aby ten wpływ uwzględnić, sugeruje się rozwinięcie definicji współczynników oddziaływania g_s ($S = \alpha, \beta$), podanej równaniem (68). Wówczas oddziaływanie zostanie rozciągnięte na całą strefę dyfuzyjną $\delta\sigma$. Tak więc kolejnym zamierzeniem jest przekształcenie relacji $f(\lambda, v) = 0$, danej równaniem (81), w $f(\lambda, v, G) = 0$. W tym celu zaadaptowana zostaje zależność:

$$\delta f(x) \cong \frac{\partial f}{\partial x} \delta x + \frac{\partial f}{\partial z} \delta z \quad (82)$$

Pozwala ona na wyznaczenie wartości parametru δN^L . Przy $\delta z = 0$,

$$\delta N^L = \left. \frac{\partial N^L}{\partial T} \right|_{T_E, N_E^L} \frac{\partial T}{\partial x} \delta x \quad (83)$$

Wynikająca stąd modyfikacja zależności (68) przy uwzględnieniu, że dla płytki fazy α , $\delta x = S_\alpha$, a dla płytki fazy β , $\delta x = S_\beta$, prowadzi do następującej definicji współczynnika oddziaływania:

a) dla frontu krystalizacji płytki fazy α ,

$$g_\alpha = 0.5 \lambda \frac{v_\alpha}{(v_\alpha + v_\beta)} / \sin \theta_\alpha^L \left(\left. \frac{dN^L}{dT} \right|_{T_E, N_E^L}^\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right|^\alpha S_\alpha - \delta N^{0\alpha} \quad (84a)$$

b) dla frontu krystalizacji płytki fazy β ,

$$g_\beta = 0.5 \lambda \frac{v_\beta}{(v_\alpha + v_\beta)} / \sin \theta_\beta^L \left(\left. \frac{dN^L}{dT} \right|_{T_E, N_E^L}^\beta \frac{\partial T}{\partial x} \right|^\beta S_\beta - \delta N^{0\beta} \quad (84b)$$

gdzie $\left. \frac{dN^L}{dT} \right|_{T_E, N_E^L}^\alpha$ oraz $\left. \frac{dN^L}{dT} \right|_{T_E, N_E^L}^\beta$

definiują nachylenia linii likwidus w punkcie eutektycznym, nazywane dalej m_α , m_β , i są odąd równoważne równaniom (42) i (43).

Z definicji (64) wynika, że w miarę zwiększania się wartości promienia \bar{r}_s krzywizna zmierza do zera. Wtedy δN^L , określone dla rzeczywistego frontu krystalizacji, zbliża się swoją wartością do δN^0 , odnoszącego się do rozwiązania równania dyfuzji dla frontu idealnie płaskiego jak w modelu Jacksona i Hunta [103]. Wtedy też rzeczywisty kształt frontu krystalizacji (wklęsło-wypukły, rys.4), powinien być przybliżony frontem płaskim.

Podane definicje współczynników oddziaływania (84) posiadają następujące cechy:

- dotyczą oddziaływania w płaszczyźnie frontu krystalizacji,
- opisane są dla uproszczenia średnią krzywizną danej płytki,
- nachylenia m_s ($S = \alpha, \beta$) określone są dla temperatury T_E , która nie jest temperaturą rzeczywistą frontu krystalizacji, oraz dla stężenia N_E^L , które nie jest równe stężeniu fazy ciekłej przed frontem krystalizacji.

Definicje (84) uwzględniają składowe gradientu temperatury G , $\partial T / \partial x |^S$, ($S = \alpha, \beta$), na froncie krystalizacji, co w oczywisty sposób dowodzi, że spełniony został wymóg uzyskania relacji $f(\lambda, v, G) = 0$, a właściwie $f(\lambda, v, \partial T / \partial x) = 0$. Ponadto rozwinięta w ten sposób definicja współczynników oddziaływania powoduje, że produkcja entropii staje się funkcją obydwu zjawisk transportowych (transportu masy i transportu ciepła). Wynika stąd, że składowe gradientu temperatury występujące w zależnościach (84) powinny być określone liczbowo. Możliwość obliczenia gradientu G istnieje, jeśli dane jest pole temperatury w stopie, a zatem jeśli istnieje model wymiany ciepła dla układu do krystalizacji [65].

Pole temperatury dla urządzenia *Bridgmana* do krystalizacji zorientowanej może być wyznaczone z modelu wymiany ciepła, opracowanego przez Domańskiego, Fiszdona i Styczka [65]. Model ten jednak nie pozwala na określenie gradientów temperatury G_x przed każdą z płytek. Dlatego w uproszczeniu należy stosować średni gradient G_x , określony dla całej powierzchni frontu.

8.12. ROZWINIĘCIE ODDZIAŁYWANIA KRZYWIZNY FRONTU NA PEŁNY OBSZAR STREFY DYFUZYJNEJ

Oddziaływanie krzywizny frontu krystalizacji nie ogranicza się do płaszczyzny frontu krystalizacji lub w uproszczeniu do $z = 0$, jak podano w (84), lecz rozciąga się na całą strefę dyfuzyjną δ_D . Wymaga to modyfikacji (84):

a) dla oddziaływania przed frontem płytki fazy α ,

$$g_\alpha = 0.5 \lambda V_\alpha / \delta_D / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\alpha^L \sum_1 (m_\alpha G_x^\alpha S_\alpha - \delta N_1^{0\alpha}) \delta z_1 \quad (85a)$$

b) dla oddziaływania przed frontem płytki fazy β ,

$$g_\beta = 0.5 \lambda V_\beta / \delta_D / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\beta^L \sum_1 (m_\beta G_x^\beta S_\beta - \delta N_1^{0\beta}) \delta z_1 \quad (85b)$$

przy czym

$$\delta_D = \sum_1 \delta z_1 \quad (86)$$

Strefa dyfuzyjna δ_D jest zdefiniowana na rys.2 i może być podzielona na dowolne przedziały δz_1 , wymagane w (86).

8.13. MODYFIKACJA UŚREDNIANIA GLOBALNEJ PRODUKCJI ENTROPII

W procesie krystalizacji zorientowanej eutektyk ulega zmianie odległość międzypłytkowa λ , jeśli zmieniają się warunki przebiegu procesu (v, G_x) . Tym samym zmienia się obszar całkowania produkcji entropii (rys.2). W związku z tym stosuje się zabieg uśredniania [1], [113], [145].

$$\bar{P}_D = 2 P_D / \lambda \quad (87)$$

Operacja (87) wprowadza do obliczeń parametr λ w sposób nieuzasadniony fizycznie. Rzuca to, jak już wspomniano, na postać prawa wzrostu, zmieniając zdecydowanie jego formułę.

Aby uniknąć takich niepożądanych skutków, operacja uśredniania zostaje zastąpiona w proponowanym modelu uśrednianiem niektórych parametrów w równaniach (85), a więc poza (81).

W efekcie uśredniania zmienia się definicja (85) na następującą:

$$g_\alpha = 0.5 \bar{\lambda} V_\alpha / \bar{\delta}_D / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\alpha^L \sum_I (m_\alpha \bar{G}_X^\alpha \bar{S}_\alpha - \delta \bar{N}_I^{0\alpha}) \delta z_I \quad (88a)$$

dla oddziaływania przed płytką fazy α , oraz

$$g_\beta = 0.5 \bar{\lambda} V_\beta / \bar{\delta}_D / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\beta^L \sum_I (m_\beta \bar{G}_X^\beta \bar{S}_\beta - \delta \bar{N}_I^{0\beta}) \delta z_I \quad (88b)$$

dla oddziaływania przed płytką fazy β .

Tak więc skutkiem rozwinięcia definicji współczynników g_s , do postaci określającej oddziaływanie krzywizny na strefę dyfuzyjną jest wprowadzenie do proponowanego prawa wzrostu (81), pośrednio, gradientu temperatury G_x , a tym samym - zjawiska transportu ciepła. Proponowana analiza pozostawia swobodę doboru metody uśredniania omawianych wielkości. Proponuje się jednak, by każdy z parametrów $(\bar{\lambda}, \bar{\delta}_D, \bar{G}_X^S, \bar{S}_S, \delta \bar{N}_I^{0S})$, $(S=\alpha, \beta)$ określony został dla średniej prędkości krystalizacji \bar{v} , wyznaczonej z zakresu prędkości rzeczywistych, stosowanych w procesie zorientowanego wzrostu eutektyk.

8.14. UZASADNIENIE DLA STOSOWANIA KRYTERIUM MINIMALNEJ PRODUKCJI ENTROPII W WERSJI PRZYJĘTEJ W TEORII KRYSZALIZACJI

Teoria termodynamiki procesów nieodwracalnych wnosi, że minimum produkcji entropii definiujące stan stacjonarny jest określone warunkiem

$$\delta P / \delta X_c |_{X_T} = 0 \quad (89)$$

Tymczasem w przypadku wszystkich wersji prawa wzrostu (tabela 3) stosowano kryterium (6) bez podania dowodu, że minimum w układzie współrzędnych termodynamicznych (X_c, X_T) przechodzi w minimum dla układu współrzędnych krystalizacyjnych (λ, v) . Dopiero wykazanie, że takie przejście jest możliwe, upoważnia do stosowania warunku (6) w sposób uzasadniony.

Proponuje się zatem następujące uzasadnienie transformacji (89) do (6). Niech

$$X_c = c(\lambda, v), \text{ oraz } X_T = t(\lambda, v) \quad (90)$$

Spełnienie warunku (6) wymaga w tej sytuacji zbadania, czy zeruje się następująca pochodna

$$\delta P / \delta \lambda = (\delta P / \delta X_c) |_{X_T} (\delta X_c / \delta \lambda) |_{X_T} + (\delta P / \delta X_T) |_{X_c} (\delta X_T / \delta \lambda) |_{X_c} \quad (91)$$

Pierwszy człon pochodnej jest równy zeru, jeśli zastosować (89). Do przeprowadzenia transformacji ważne jest zatem, czy zeruje się drugi z członów pochodnej (91). Ponieważ brak jest informacji, czy $\delta P / \delta X_T |_{X_c}$ jest równe zeru, pozostaje do wykazania, że

$$\delta X_T / \delta \lambda |_{X_c} = 0 \quad (92)$$

Oznacza to fizycznie, że siła termodynamiczna $X_T = G$, nie reaguje na jakąkolwiek zmianę parametru struktury λ . Można przyjąć, że tak jest w rzeczywistości podczas krystalizacji, bowiem jednym z wymogów stacjonarnego przebiegu procesu jest stałość gradientu temperatury G (nie zmienia się w czasie procesu). Wtedy zachodzi (92), a w konsekwencji zeruje się pochodna (91). Daje to podstawę do stosowania kryterium (6), znanego w teorii krystalizacji zamiast (89), postulowanego w termodynamice procesów nieodwracalnych.

8.15. WYPRZEDZENIE FAZY ZWILŻAJĄCEJ PRZEZ FAZĘ WIODĄCĄ

W teorii krystalizacji eutektyk regularnych z zasady przyjmuje się, że wyprzedzenie fazowe nie istnieje. Tymczasem Davies [64] wykazał doświadczalnie, że w krystalizacji eutektyk regularnych to wyprzedzenie nie jest do zaniedbania. Rozwinięcie koncepcji podanej przez Davies'a [64] prowadzi do następujących sformułowań:

- wyprzedzenie ogólne d , pomiędzy fazami, dzieli się na wysunięcie d_α fazy wiodącej i opóźnienie d_β fazy zwilżającej [22],
- przechłodzenie ogólne δT_α fazy wiodącej jest zawsze różne od przechłodzenia ogólnego δT_β fazy zwilżającej [20],
- wysunięcie d_α różni się liczbowo od opóźnienia d_β [25],
- pozostałe parametry materiałowe są różne dla obydwu faz, w tym, co istotne, parametry kapilarne (σ_s^L , θ_s^L , ($S=\alpha, \beta$)).

Jeśli wprowadzić do rozważań front o stałej krzywiznie (66-67), to dla tak uproszczonej geometrii można podać, że [25]:

$$d_\alpha = 0.5 \lambda / (V_\alpha + V_\beta) \{ -V_\alpha + \delta T_\alpha / \delta T_\beta m_\beta / m_\alpha V_\beta [1 + 1/\sin \theta_\beta^L (1 - \cos \arcsin ((\sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L - \sigma_{\alpha\beta}) / \sigma_\beta^L))] \} \quad (93)$$

$$d_\beta = 0.5 \lambda / (V_\alpha + V_\beta) \{ -V_\beta + \delta T_\beta / \delta T_\alpha m_\alpha / m_\beta V_\alpha [1 + 1/\sin \theta_\alpha^L (1 - \cos \arcsin ((\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L) / \sigma_\alpha^L))] \} \quad (94)$$

Natomiast obliczenia geometrii frontu krystalizacji przybliżonego łukiem okręgu dają następujący wynik [25]:

a) dla płytki fazy α ,

$$z_\alpha = [(d_\alpha / (1 - \cos \arcsin ((\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L) / \sigma_\alpha^L)))^2 - x^2]^{0.5} - 0.5 \lambda V_\alpha / (V_\alpha + V_\beta) \sin \theta_\alpha^L \cos \arcsin ((\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L) / \sigma_\alpha^L) \quad (95)$$

b) dla płytki fazy β ,

$$z_\beta = [(d_\beta / (1 - \cos \arcsin ((\sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L - \sigma_{\alpha\beta}) / \sigma_\beta^L)))^2 - x^2]^{0.5} + 0.5 \lambda V_\beta / (V_\alpha + V_\beta) \sin \theta_\beta^L (2 - \cos \arcsin ((\sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L - \sigma_{\alpha\beta}) / \sigma_\beta^L)) \quad (96)$$

przy czym d_α jest zdefiniowane przez (93), a d_β przez (94).

Proponowany opis kształtu frontu nie jest zwykłym przybliżeniem matematycznym, lecz próbą podania fizycznego modelu kształtowania się jego geometrii, głównie pod wpływem współdziałania parametrów kapilarnych i innych parametrów materiałowych, zróżnicowanych dla obydwu faz eutektyki. Jego zastosowanie ogranicza się do opisu wzrostu eutektyk regularnych, dla których spełnione jest kryterium heterogenicznego zarodkowania, podane przez Crosleya, Douglasa i Mondolfo [63]. Model ten pozwala na szczegółową analizę teorii idealnie sprzężonego wzrostu zaproponowanej przez Hunta i Jacksona [100] i wykazanie jej ograniczeń. Według tej teorii przechłodzenia obydwu faz powinny być identyczne, by wzrost był sprzężony [99]. Wprowadzenie takiego warunku do proponowanego tu modelu wskazuje, że równość obu przechłodzeń pociąga za sobą przyjęcie dodatkowych ograniczeń, takich jak: brak wyprzedzenia, a w konsekwencji równość pewnych parametrów, w tym kątów styku, udziałów objętościowych faz, a także nachyleń obydwu linii likwidus w punkcie eutektycznym. Te warunki nigdy nie są spełnione w trakcie trwania procesu. Dowodzi to, że teoria idealnie sprzężonego wzrostu [100] może być tylko szczególnym przypadkiem proponowanego opisu [25-26].

8.16. PERIODYCZNOŚĆ STRUKTURY W ODNIESIENIU DO KSZTAŁTU FRONTU

Obserwacje doświadczalne dowodzą, że strukturę płytkową cechuje doskonała periodyczność. Zjawisko to może być zanotowane matematycznie, przy jednoczesnym uwzględnieniu zaproponowanego opisu kształtu frontu krystalizacji.

$$z_{\alpha} = f_{\alpha}(\bar{x}) \quad \text{dla} \quad \bar{x} \in [-S_{\alpha}, S_{\alpha}] \quad (97a)$$

$$z_{\beta} = f_{\beta}(\bar{x}) \quad \text{dla} \quad \bar{x} \in [S_{\alpha}, 0.5\lambda + S_{\beta}] \quad (97b)$$

przy z_{α} i z_{β} zdefiniowanym przez (95) i (96).

Wtedy dla płytek fazy wiodącej (tu oznaczonej jako α) funkcja z_{α} istnieje w:

$$[U, V] := \bigcup_{n \in \mathbb{N}} ([-S_{\alpha}, S_{\alpha}] \otimes n \lambda) \quad (98a)$$

podczas gdy dla płytek fazy zwłżającej (tu oznaczonej jako β) funkcja z_{β} istnieje w:

$$[V, W] := \bigcup_{n \in \mathbb{N}} ([S_{\alpha}, 0.5 \lambda + S_{\beta}] \otimes n \lambda) \quad (98b)$$

$$\text{dla } x \in [U, V] \quad z_{\alpha}(x) := z_{\alpha}(\bar{x}) \quad (99a)$$

$$\text{dla } x \in [V, W] \quad z_{\beta}(x) := z_{\beta}(\bar{x}) \quad (99b)$$

gdzie n oznacza ilość periodów o długości λ na przekroju próbki.

Ostatecznie,

$$z = f(x) = \begin{cases} z_{\alpha} = f_{\alpha}(x) & x \in [U, V] \\ z_{\beta} = f_{\beta}(x) & x \in [V, W] \end{cases} \quad (100)$$

gdzie $z_{\alpha} = f_{\alpha}(x)$ jest dane przez (95), a $z_{\beta} = f_{\beta}(x)$ przez (96).

9. MODEL POWSTAWANIA NIEREGULARNEJ STRUKTURY PŁYTKOWEJ EUTEKTYK

Liczba opracowań dotyczących wzrostu struktur regularnych jest znaczna (tabele 1, 3). Natomiast w przypadku modelowania wzrostu struktur nieregularnych napotyka się na istotne przeszkody natury teoretycznej. Przyczyn trudności w precyzyjnym opisie powstawania struktur nieregularnych upatruje się w tym, że jednocześnie rosną faza ścianowa i osnowa nieścianowa. Przejawia się to istnieniem szerokiego spektrum lokalnych odległości międzypłytkowych. Ponadto front krystalizacji eutektyk nieregularnych jest zdecydowanie nieizotermiczny w zestawieniu z frontem eutektyk regularnych, co dodatkowo komplikuje opis procesu. Trzecią, istotną różnicę stanowi konieczność uwzględnienia czynników o charakterze kinetycznym w definiowaniu kształtowania się frontu fazy ścianowej [71], [144].

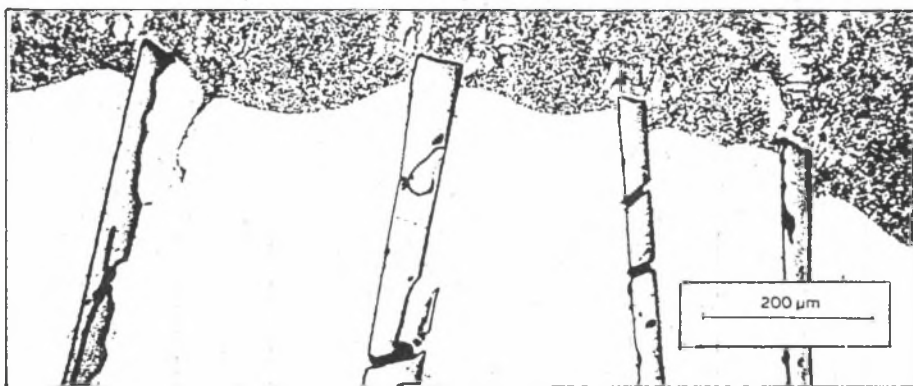
Dodatkowym powodem komplikacji opisu procesu jest fakt istnienia obszarów, gdzie front jest lokalnie stabilny, a struktura regularna, w innych front jest niestabilny i powstają rozgałęzienia. Tym samym istnieją obszary pośrednie, gdzie niestabilność frontu się rozwija lub zanika. To ostatnie zjawisko decyduje o istnieniu tak szerokiego spektrum odległości $\bar{\lambda}$. Układ lokalnie znajduje się w stanie stacjonarnym, wokół którego rotuje pozostała jego część.

Układ porusza się zatem po pewnej trajektorii rotacji, jaka ustala się wokół stanu stacjonarnego. Ponieważ stan stacjonarny nieustannie zmienia swoje położenie, to poszczególne obszary oscylują od stanu stacjonarnego do stanu stabilności marginalnej, który przypisany zostaje obszarom poddanych rotacji. To założenie zostaje przyjęte jako podstawowe dla opisu zjawisk w prezentowanym modelu. Nawiązuje to do przyjęcia tzw.: *punktów operatywnych* lansowanych przez Magnina i Kurza [149]. Należy jednak podkreślić, że w modelu [149] przyjęte punkty nie posiadają uzasadnienia fizycznego. Są to jedynie punkty charakterystyczne dla geometrii frontu fazy ścianowej, które istnieją pod warunkiem, że front fazy ścianowej ulega destabilizacji. Tymczasem obserwacje doświadczalne dowodzą, że destabilizacji ulega tylko front płytki fazy nieścianowej [153]. Także rozważania teoretyczne [126], [151] prowadzą do wniosku, że koncepcja *punktów operatywnych* w tym ujęciu jest zawodna.

W proponowanym modelu eliminuje się te niedoskonałości poprzez przyjęcie dwu kryteriów optymalizacyjnych (6) i (4), pierwsze dla lokalnie istniejącego stanu stacjonarnego, drugie dla stanu stabilności marginalnej w obszarach lokalnie poddanych rotacji.

9.1. UPROSZCZONY SCHEMAT STRUKTURY NIEREGULARNEJ

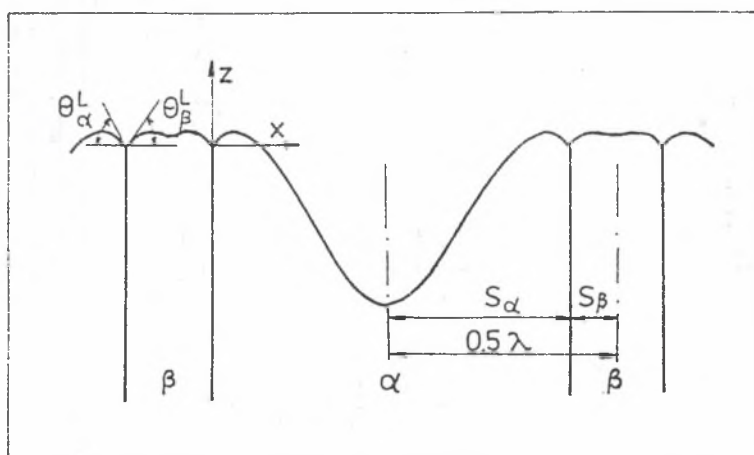
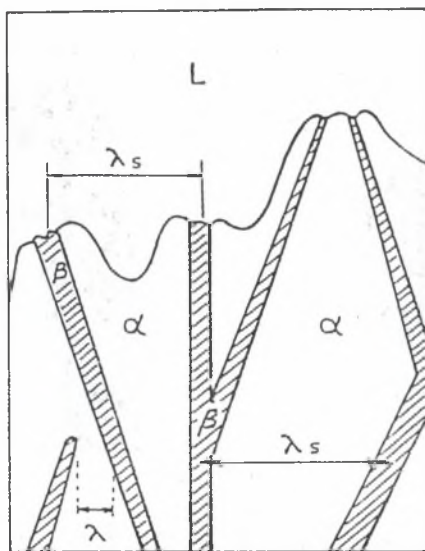
Obserwacje doświadczalne struktury nieregularnej, w tym także zamrożonego frontu krystalizacji są liczne [38], [66-67], [73], [85-86], [92-94], [117], [124], [126], [147-151], [153], [186], [195-196]. Stanowią one wystarczający materiał dowodowy w sensie potrzeb prezentowanego modelu. Należy jednak wyróżnić morfologię eutektyki Al-Si, pokazaną przez Majora i Ruttera [153], którzy wykazali brak destabilizacji fazy ściennej (rys.8).

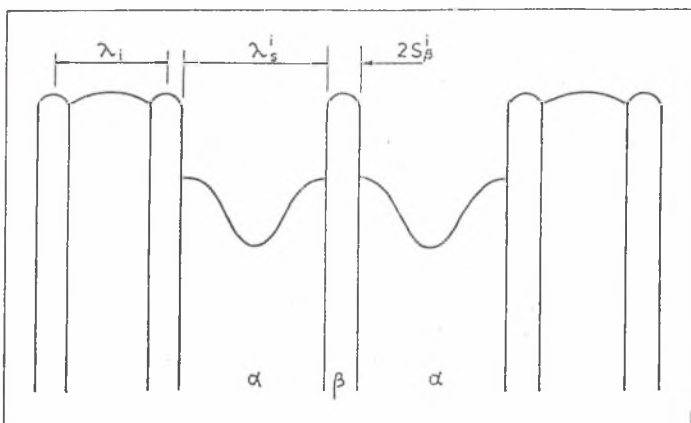


Rys.8. Front krystalizacji eutektyki Al-Si i rozwój niestabilności fazy nieściennej (Al) [153]

Fig.8. Interface of the Al-Si eutectic and development of instability of the non-faceted phase (Al) [153]

Struktury nieregularne reprezentują znaczną gamę konfiguracji płytek fazy ścianowej w osnowie, tak więc w modelach podaje się zazwyczaj schemat takiej morfologii (rys.9a), [71], [108], [127], [150]. Z uwagi na obliczenia modelowe taka reprezentacja struktury podlega dalszemu uproszczeniu (rys.9b), [149]. W prezentowanym opisie reprezentacja ta poddana została istotnej modyfikacji. Dostosowana ona została do przyjętych założeń, a przede wszystkim do obserwacji doświadczalnych [67], [153], [170] (rys.9c).





Rys.9. Schemat struktury nieregularnej;

- a) uwzględniający lokalne różnice prędkości i struktury [71],
- b) uproszczony [149],
- c) proponowany, uwzględniający kinetykę fazy ścianowej, brak destabilizacji jej frontu, istnienie płytki pośredniczącej, obszar stacjonarny oraz obszar stabilny marginalnie

Fig.9. Scheme of irregular structure;

- a) showing influence of the growth rate on structure [71],
- b) simplified [149],
- c) proposed, showing kinetics of the faceted phase, lack of instability at its interface, existence of the intermediary lamella, steady-state region and marginal stability region

Stosownie do schematu prezentowanego na rys.9c część struktury znajdująca się w stanie stacjonarnym cechuje się równoległym usytuowaniem płytek i wypukło-wypukłym frontem krystalizacji i jest zdefiniowana parametrem λ_1 . Część struktury znajdująca się w stanie stabilności marginalnej (podlegająca rotacji), gdzie front fazy zwilżającej (nieścianowej) jest zdestabilizowany, współistnieje ze strukturą stacjonarną, rozdzielona jedynie pośrednią płytką fazy wiodącej (ścianowej). Ta część struktury (rotacyjna) jest zdefiniowana parametrem λ_2 .

Płytki fazy ścianowej, sąsiadujące z płytkami zdestabilizowanymi są w stanie oscylacji pośrednim pomiędzy stanem stacjonarnym a stanem stabilności marginalnej. Środkowa z nich ulega obustronnemu pogrubianiu, dwie pozostałe jednostronnym pogrubianiom ścian sąsiadujących z fazami zdestabilizowanymi. Podany schemat powstawania struktury nieregularnej pozwala zdefiniować parametry S_s^1 .

$$S_{\alpha}^1 = (2 \lambda_1 V_{\alpha} - \lambda_s^1 V_{\beta}) / (4 V_{\alpha} + 2 V_{\beta}) \quad (101)$$

$$S_{\beta}^1 = (\lambda_s^1 V_{\beta} + \lambda_1 V_{\alpha}) / (4 V_{\alpha} + 2 V_{\beta}) \quad (102)$$

Powoduje to modyfikację definicji (10):

$$\bar{\lambda} = 0.5 \lambda_1 + S_{\beta}^1 + 0.5 \lambda_s^1 \quad (103)$$

Zależność (103) jest nową wersją prawa wzrostu, po raz pierwszy określonego na podstawie kryterium (6).

Jeśli przyjąć, że część struktury, która odpowiada stanowi stacjonarnemu, rośnie z prędkością v , to ta, która poddana jest rotacji, powstaje z prędkością v_s , natomiast płytką fazy ścianowej z v_k .

Te lokalne różnice prędkości prowadzą do nieznacznego wzrostu lub zmniejszenia szerokości poszczególnych płytek, co zostało zaznaczone na schemacie struktury pokazanym na rys.9a.

W proponowanym modelu te subtelne różnice prędkości, jak i rozmiarów płytek podlegają zaniedbaniu. Pozostaje jednak do uwzględnienia wzajemne oddziaływanie obszarów niestabilnych ze stabilnymi, co uwzględniają definicje (101) i (102). Nie można także zaniedbać wpływu gradientu G_z , zgodnie z pomiarami zawartymi w tabeli 8.

W świetle tych spostrzeżeń parametr λ_1 może być wyznaczony na podstawie równania (81), z jednoczesną modyfikacją definicji (84). Modyfikacja ta powinna doprowadzić do uwzględnienia gradientu G_z , na co wskazują wyniki pomiarów (tabela 8). Parametr λ_s^1 zdefiniowany jest równaniem (4), określającym długość fali perturbacyjnej, przy czym dla przypadku struktur nieregularnych, gdzie $\xi_c \rightarrow 1$, a także dla przyjętego schematu struktury (rys.9c), definicja (4) zostaje zmodyfikowana do postaci:

$$\lambda_s^1 = 2 \pi (\Gamma_{\alpha} / (|m_{\alpha}| G_c - G_z))^{0.5} \quad (104)$$

gdzie G_c może być opisane równaniem podanym w [152]

$$G_c = -v/D (1 - k_{\alpha}) N_E^L \quad (104a)$$

W efekcie λ_1 , λ_s^1 , a także S_{β}^1 są zależne zarówno od prędkości v , jak też od gradientu temperatury G_z (λ_1 , S_{β}^1 zależą także od G_x).

$$\Gamma_{\alpha} = \sigma_{\alpha}^L / \Delta S^{\alpha} \quad (105)$$

9.2. TEORETYCZNE WYZNACZENIE WPLYWU GRADIENTU TEMPERATURY NA ŚREDNIĄ ODLEGŁOŚĆ MIĘDZYPLYTKOWĄ W STRUKTURZE NIEREGULARNEJ

Oddziaływanie krzywizny frontu krystalizacji na pole stężeń w strefie dyfuzyjnej jest o wiele bardziej skomplikowane w przypadku struktur nieregularnych. Wynika to chociażby z analizy geometrii frontu krystalizacji (rys.9c). W tym przypadku $\delta z \neq 0$ w (82). To założenie modyfikuje zależność (85) dla obszaru struktury powstającej w warunkach stacjonarnych. W grę wchodzi także boczny front fazy ścianowej poddany działaniu przechłodzenia kinetycznego δT_k . Przechłodzenie to współdziała na długości d_k ze składową gradientu temperatury G_z . Zatem definicja oddziaływania krzywizny frontu na pole stężeń w strefie dyfuzyjnej δv uwzględnia obydwie składowe gradientu temperatury: G_x , która formuje krzywiznę frontu krystalizacji a także G_z , która, jak już wspomniano, działa na bocznej, kinetycznej części frontu ścianowego. Przedstawia się równaniami:

a) dla perturbacji przed frontem płytki fazy nieścianowej α ,

$$g_\alpha^i = 0.5 \lambda_1 V_\alpha / \delta v / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\alpha^L S_u^\alpha \quad (106)$$

$$S_u^\alpha = \sum_n ((m_\alpha G_x^\alpha S_\alpha^i - \delta N_n^{c\alpha}) + (m_\alpha G_z d_\alpha - \delta N_n^{o\alpha})) \delta z_n \quad (106a)$$

b) dla perturbacji przed frontem płytki fazy ścianowej β ,

$$g_\beta^i = 0.5 \lambda_1 V_\alpha / \delta v / (V_\alpha + V_\beta) / \sin \theta_\alpha^L S_u^\beta \quad (107)$$

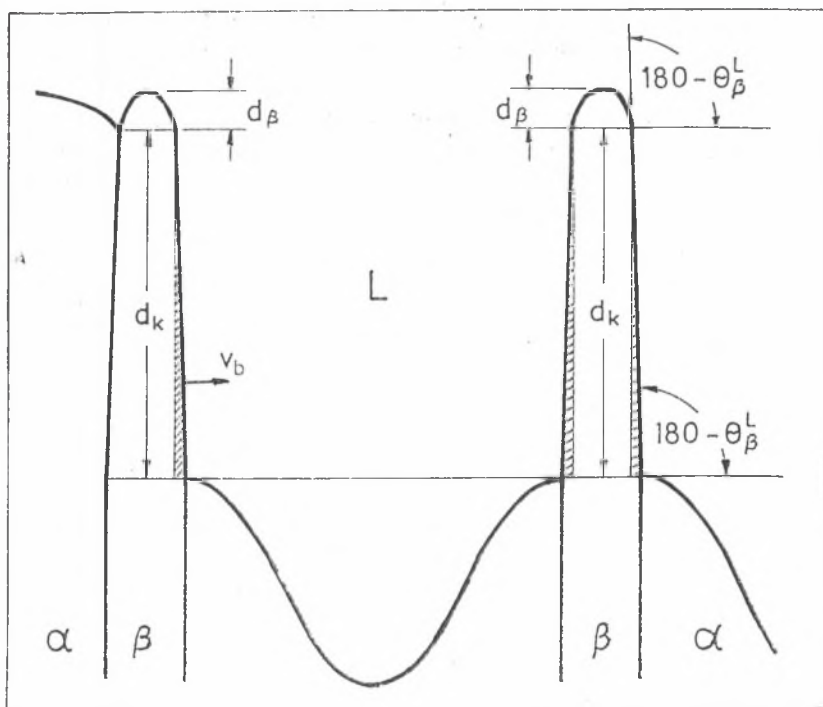
$$S_u^\beta = \sum_n ((m_\beta G_x^\beta S_\beta^i - \delta N_n^{o\beta}) + (m_\beta G_z (d_\beta + d_k) - \delta N_n^{o\beta})) \delta z_n \quad (107a)$$

przy czym

$$\delta v = \sum_n \delta z_n \quad (108)$$

Parametry d_α , d_β są dane przez (93) i (94), podczas gdy d_k oznacza tę część wyprzedzenia fazy nieścianowej przez fazę ścianową, która jest związana z działaniem czynników kinetycznych (rys.10).

Proponowane definicje oddziaływania krzywizny frontu krystalizacji na pole stężeń w strefie dyfuzyjnej dotyczą tej części frontu, która podlega warunkom stacjonarności. Nie precyzuje się analogicznych definicji dla frontu zdestabilizowanego.



Rys.10. Definicja wyprzedzenia fazy nieścianowej przez ścianową (dystans $d_k + d_β$)

Fig.10. Definition of the lead distance between phases: non-faceted and faceted ($d_k + d_β$ distance)

Prędkość v_b pokazana na rys.10 określa przemieszczanie bocznego frontu fazy ścianowej w okresie swego istnienia, czyli wtedy, kiedy faza nieścianowa podlega destabilizacji. Boczny front krystalizacji fazy ścianowej (jego zakreskowana część na rys.10) podlega zatem działaniu czynników kinetycznych tylko w okresie oscylacji sąsiadującej z nim płytki fazy nieścianowej.

9.3. UŚREDNIANIE GLOBALNEJ PRODUKCJI ENTROPII DLA NIEREGULARNYCH STRUKTUR ZORIENTOWANYCH

W modelowaniu wzrostu struktur nieregularnych również proponuje się zastąpienie operacji uśredniania produkcji entropii (87) przez uśrednianie niektórych parametrów w definicjach (106) i (107).

a) dla oddziaływania przed frontem płytki fazy nieścianowej α :

$$g_{\alpha}^i = (0.5 \bar{\lambda} v_{\alpha} / \bar{\delta} v / (v_{\alpha} + v_{\beta}) / \sin \theta_{\alpha}^L) S_{\alpha}^i \quad (109)$$

$$S_{\alpha}^i = \sum_{\bar{n}} ((m_{\alpha} \bar{G}_{\alpha}^i \bar{S}_{\alpha}^i - \delta \bar{N}_{\alpha}^{o\alpha}) + (m_{\alpha} G_z \bar{d}_{\alpha} - \delta \bar{N}_{\alpha}^{o\alpha})) \delta z_{\bar{n}} \quad (109a)$$

b) dla oddziaływania przed frontem płytki fazy ścianowej β :

$$g_{\beta}^i = (0.5 \bar{\lambda} v_{\beta} / \bar{\delta} v / (v_{\alpha} + v_{\beta}) / \sin \theta_{\beta}^L) S_{\beta}^i \quad (110)$$

$$S_{\beta}^i = \sum_{\bar{n}} ((m_{\beta} \bar{G}_{\beta}^i \bar{S}_{\beta}^i - \delta \bar{N}_{\beta}^{o\beta}) + (m_{\beta} G_z (\bar{d}_{\beta} + \bar{d}_k) - \delta \bar{N}_{\beta}^{o\beta})) \delta z_{\bar{n}} \quad (110a)$$

Wyprzedzenie d_i , fazy nieścianowej (zwilżającej), przez fazę ścianową (wiodącą), gdzie, $d_i = d_{\beta} + d_k$ (rys.10), proponuje się wyznaczyć z równania opisującego uproszczoną geometrię frontu. Z uwagi na uśrednianie przyjęto, że $d_{\beta} = \bar{d}_{\beta}$. Tak więc \bar{d}_{β} jest określone dla średniej prędkości krystalizacji \bar{v} . Stąd \bar{d}_{β} wyrażone jest przez \bar{S}_{β} , które ulokowane jest w takim miejscu na froncie, gdzie kąt nachylenia funkcji jest równy kątowi zwilżania θ_{β}^L (styku). Dla tak dobranej funkcji jedynie d_k może reagować na zmianę S_{β}^i wywołaną ewentualną zmianą prędkości krystalizacji v . Ponieważ dla celów uśredniania przyjmuje się $v = \bar{v}$, to tym samym $S_{\beta}^i = \bar{S}_{\beta}^i$, a $S_{\alpha}^i = \bar{S}_{\alpha}^i$ jak w (109) i w (110). Proponowana funkcja zapisana dla omówionej sytuacji ma następującą postać:

$$I(x) = d_i - \bar{d}_{\beta} / \omega (x / \bar{S}_{\beta})^2 [(\tau - 2) (|x| / \bar{S}_{\beta})^{\omega} + (\omega + 2 - \tau)] \quad (111)$$

gdzie $\omega > 0$, a $I(-x) = I(x)$.

$$\omega = 2 \bar{d}_{\beta} (2 - \tau) / (\rho (\bar{S}_{\beta})^2 - 2 \bar{d}_{\beta}) \quad (112)$$

$$\rho = - d^2 I / dx^2 \quad (113a)$$

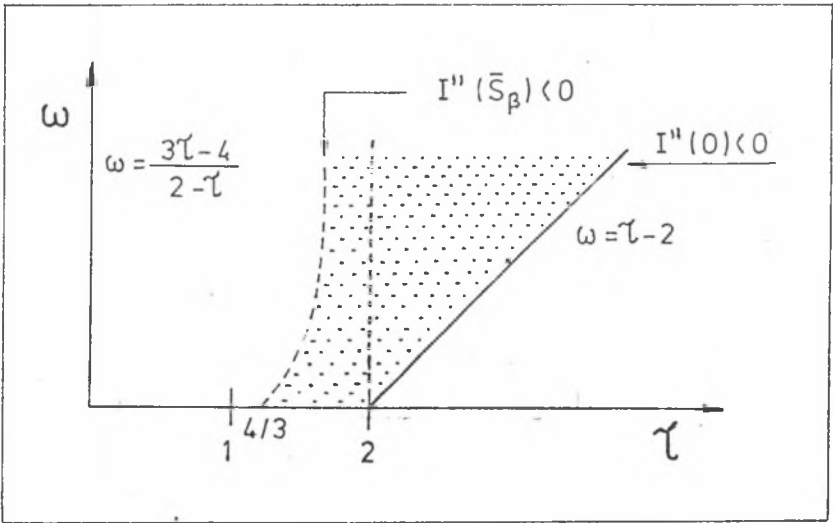
ρ może być wyznaczone z zależności (95) (przy zamianie indeksów β na α i α' na β).

$$\tau := \bar{s}_\beta / \bar{d}_\beta \operatorname{tg} \theta_\beta^L \quad (113b)$$

Ostatecznie, ponieważ $I(S_\beta^1) = 0$

$$d_i = \bar{d}_\beta / \omega (S_\beta^1 / \bar{s}_\beta)^2 [(\tau - 2) (S_\beta^1 / \bar{s}_\beta)^\omega + (\omega + 2 - \tau)] \quad (114)$$

W świetle potrzeb równania (110a), $(\bar{d}_k + \bar{d}_\beta) = d_i$, przy $S_\beta^1 = \bar{s}_\beta^1$. Średnia wartość $\delta_D = \bar{\delta}_D$, również powinna być określona w funkcji v . Dobór parametrów ω oraz τ , mimo że są one zdefiniowane, podlega dodatkowym ograniczeniom, co wyjaśnia szkic na rys.11.



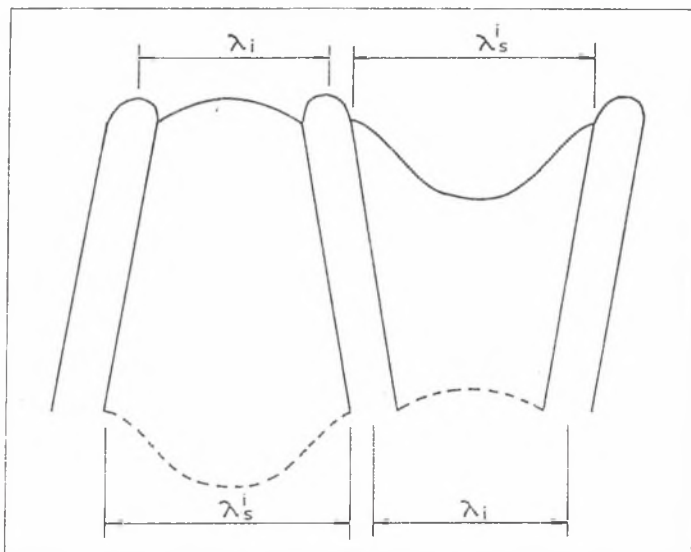
Rys.11. Ograniczenia w wyznaczaniu parametrów ω oraz τ (113) przy określaniu równania (111)

Fig.11. Limitations for determination of the ω and τ (113) parameters required in (111)

Zgodnie ze schematem pokazanym na rys.11, ω i τ mogą być wyznaczone w taki sposób, by mieściły się wewnątrz zakropkowanego pola. $I''(\bar{s}_\beta)$ oznacza drugą pochodną funkcji $I(x)$ określoną dla $x = \bar{s}_\beta$, natomiast $I''(0)$ oznacza drugą pochodną funkcji $I(x)$ określoną dla $x = 0$.

9.4. DYNAMIKA NIESTABILNOŚCI NA FRONCIE FAZY NIEŚCIANOWEJ

Obserwacje doświadczalne dowodzą, że szerokość fazy nieścianowej oscyluje [111] od szerokości minimalnej (w proponowanym modelu $2S_{\alpha}^i$) do szerokości maksymalnej (w proponowanym modelu λ_s^i). Ze (104) oraz (105) wynika, że przy ustalonym gradiencie temperatury G_z oscylacje (rys.12) są funkcją prędkości v .



Rys.12. Uproszczony schemat oscylacji struktury fazy nieścianowej (linia przerywana obrazuje poprzednie skrajne położenie frontu realizującego zygzak niestabilności),

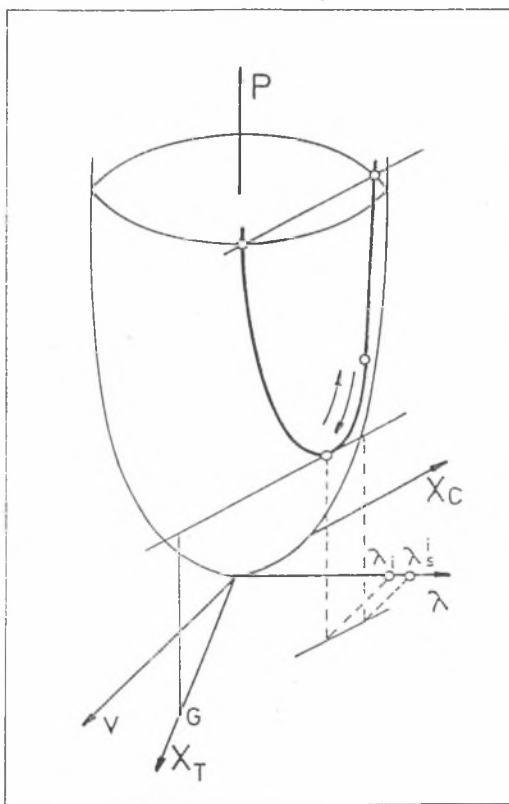
$$\lambda_i \leq \lambda \leq \lambda_s^i$$

Fig.12. Simplified scheme for the oscillation of non-faceted phase (the dotted line shows previous extreme position of the interface translocated due to zig-zag concept),

$$\lambda_i \leq \lambda \leq \lambda_s^i$$

Układ oscyluje pomiędzy stanem stacjonarnym a marginalnym, do którego kieruje go perturbacja na froncie fazy nieścianowej (rys.13). Ponieważ szerokość płytki fazy nieścianowej β dostosowuje się do mechanizmu zygzaka, to w każdym momencie trwania procesu coraz inna część struktury znajduje się w stanie stacjonarnym, inna rotuje wokół niego. Pozostała jej część znajduje się zatem w stanie pośrednim (rys.14), oscylując bądź w kierunku stanu stacjonarnego, bądź marginalnego zmierzając do trajektorii rotacji.

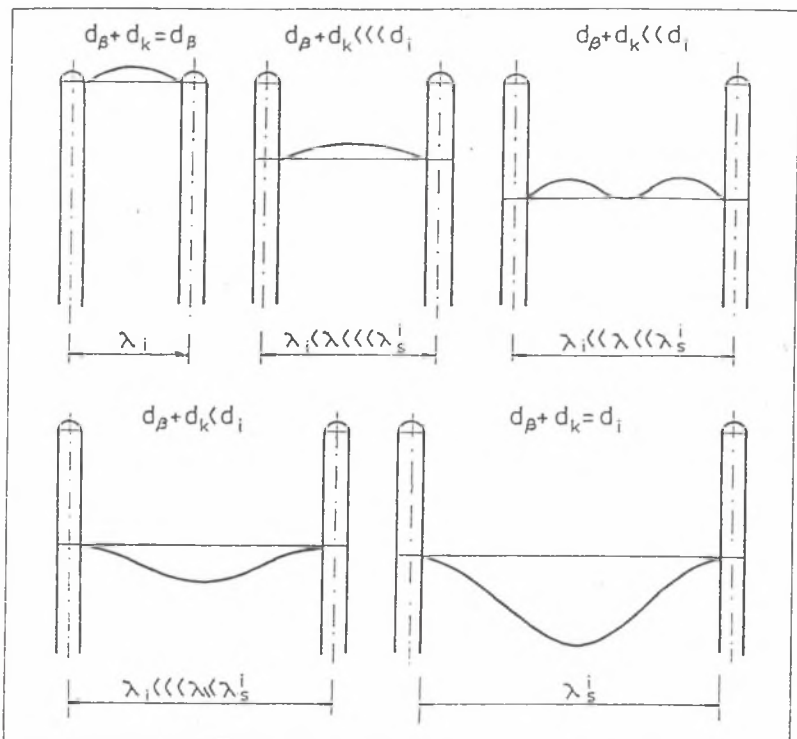
Jak wynika ze schematu podanego na rys.12, front fazy nieścianowej podlegając niestabilności, zmienia lokalnie prędkość przemieszczenia dostosowując się do oscylacji struktury.



Rys.13. Oscylacja po łuku paraboli powstałej w wyniku przecięcia paraboloidy produkcji entropii dla zadanego gradientu G ; w płaszczyźnie gradientu wyznaczone są obydwa parametry struktury: λ_i oraz λ_s

Fig.13. Oscillation on the arc of a parabola created at an intersection of paraboloid of entropy production by the plane for a given temperature gradient G ; both λ_i and λ_s are determined by the gradient plane

Analizując transformację produkcji entropii z układu współrzędnych termodynamicznych do układu współrzędnych krystalizacyjnych (rys.13), można również wykazać, że ta część układu, która doznaje oscylacji, zmienia prędkość krystalizacji v_s oraz jej znak zależnie od tego, w kierunku którego ze stanów układ aktualnie zmierza.



Rys.14. Etapy destabilizacji frontu fazy nieścianowej (destabilizacja określona może być lokalną prędkością krystalizacji v_s) (fali perturbacyjnej) w myśl równania:
 $v_s = v + \alpha_1 \phi$ [42]
 (jednocześnie spełniony jest warunek $\xi = v_\beta / v_\alpha = \text{const}$)

Fig.14. Stages of instability for the non-faceted interface (instability may be determined by a local solidification rate v_s) (perturbation wave) due to an equation:
 $v_s = v + \alpha_1 \phi$ [42]
 (simultaneously a condition $\xi = v_\beta / v_\alpha = \text{const}$ is satisfied)

Fizyczna interpretacja działania mechanizmu zygzaka poparta być może opisem matematycznym. Prostym sposobem opisu oscylacji, która zachodzi przy tworzeniu się struktury nieregularnej, jest zastosowanie równania (114).

Gdy zanika niestabilność, na froncie fazy nieścianowej jej płytka się zwęża, ale jednocześnie przyspiesza swój wzrost (rys.13). W granicznym położeniu front płytki fazy nieścianowej osiągnie stan stacjonarny, co geometrycznie wyraża się zrównaniem położenia jej frontu z położeniem frontu fazy dotychczas znajdującej się w stanie

stacjonarnym (rys.9c). Wówczas wyprzedzenie d_k staje się równe zero, a przy tym lokalnie:

$$\lambda_s^i = 2 S_\alpha^i + 2 S_\alpha \quad (115)$$

Zastosowanie warunku (115) w (102) powoduje, że S_α^i staje się równe S_α , (75), natomiast S_β^i staje się równe S_β , zdefiniowanemu w (76). Wtedy w (114) S_β^i staje się równe \bar{S}_β , a w efekcie d_i równe \bar{d}_β . Uogólniając powyższe stwierdzenie, można powiedzieć, że struktura nieregularna lokalnie zamienia się w regularną, zanika część wyprzedzenia oznaczona symbolem d_k , dzięki czemu wyprzedzenie ogólne d_i staje się równe wyprzedzeniu \bar{d}_β , obserwowanemu w strukturze regularnej. Można przyjąć, że warunek (115) jest kryterium działania mechanizmu zygzaka. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to zanik perturbacji na froncie krystalizacji i osiągnięcie przez układ stanu stacjonarnego w danym obszarze struktury (lokalnie). Również analiza kinetyki przyłączania atomów do powierzchni frontu krystalizacji prowadzi do wniosku, że zanik wyprzedzenia ($d_k = 0$) oznacza lokalnie likwidację przechłodzenia kinetycznego δT_k . W tym celu wystarczy przeanalizować wzór Hilliga i Turnbulla [90]

$$\delta T_k = w/D R_g T_E / \Delta S v_b \quad (116)$$

przy czym v_b zdefiniowane jest na rys.10 jako prędkość narastania warstw w na bocznym froncie fazy ścianowej. Kiedy zatem zachodzi warunek (115), wtedy $d_k = 0$, i narastanie warstw staje się niemożliwe, wówczas $v_b = 0$ w (116). Zatem $\delta T_k = 0$, czyli lokalnie zanika przechłodzenie kinetyczne, co zachodzi w przypadku wzrostu struktury regularnej, podczas gdy działanie przechłodzenia kinetycznego jest znaczące, w przypadku wzrostu struktury nieregularnej, w jej partiach, dla których przebiega oscylacja w układzie, gdy $d_k \neq 0$.

Równanie (114) posiada charakter uniwersalny. Z jednej strony wskazuje ono, że wyprzedzenie d_k jest wrażliwe na wszelkie zmiany prędkości krystalizacji v oraz gradientu temperatury G_z . Dzieje się tak za sprawą parametru S_β^i , który na mocy definicji (102) jest zależny od długości fali perturbacyjnej λ_s , a ta w kolejności jest funkcją prędkości krystalizacji v , oraz gradientu temperatury G_z (104), (105). Jeśli zatem prędkość maleje, to parametr struktury S_β^i rośnie i w efekcie powiększa się wyprzedzenie, co potwierdzają obserwacje doświadczalne [119]. Jest to *globalne* znaczenie (114).

Z drugiej strony, na skutek działania mechanizmu *zygzaka niestabilności*, parametr S_{β}^1 maleje do wartości \bar{S}_{β} i wraca ponownie do wartości pierwotnej S_{β}^1 , przez co wyprzedzenie d_k oscyluje od swojej wartości maksymalnej, czyli d_k , dla zadanych v , oraz G_z , do wartości równej zeru. Jest to lokalny charakter równania (114).

Działanie oscylacji w myśl kryterium (115) ma taki charakter, że kiedy zanika boczny front fazy ścianowej, czyli gdy $d_k = 0$, to wtedy zanika także działanie składowej gradientu G_z . Skutkiem tego współczynniki g_s^1 stają się równe g_s , a S_{β}^1 osiąga wartość równą S_{β} .

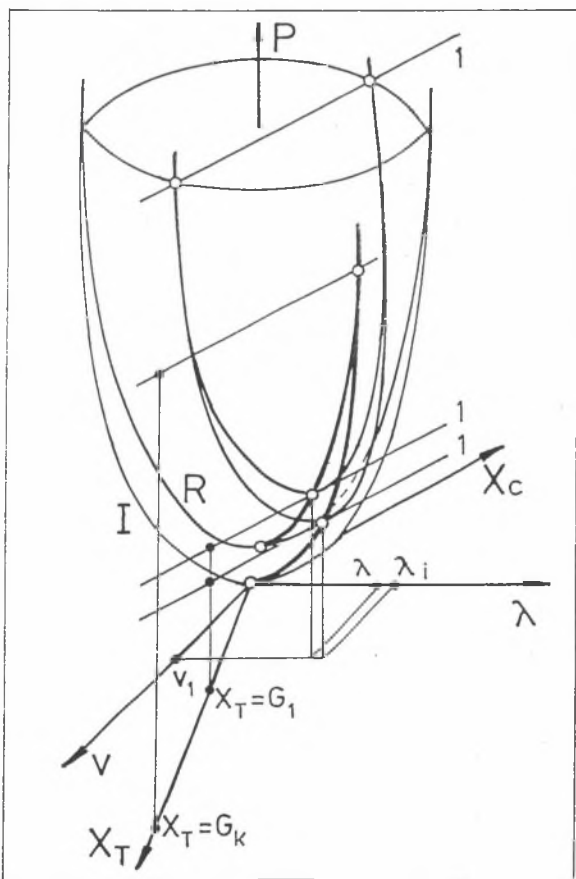
Termodynamicznie oznacza to, że proces *przechodzi* z paraboloidy wyznaczonej dla procesu powstawania struktury nieregularnej na paraboloidę wyznaczoną dla procesu powstawania struktury regularnej (dla tej samej płaszczyzny tnącej, wyznaczonej zadaniem gradientem temperatury $G(G_x, G_z)$). Można postawić hipotezę, że powstające wtedy przejścia ($S_{\beta}^1(G_z) \rightarrow S_{\beta}(G_z)$) będą coraz mniejsze w miarę wzrostu gradientu temperatury (rys.15). W efekcie powstaną coraz większe obszary struktury regularnej wewnątrz nieregularnej. Jest to zarazem równoznaczne z brakiem oddziaływania niestabilnego frontu fazy nieścianowej na front stabilny (poprzez płytki pośredniczące).

Postuluje się zatem istnienie gradientu krytycznego, dla którego wartość przejścia stanie się równa zeru, ($S_{\beta}^1(G_k) - S_{\beta}(G_k) = 0$). Oznacza to kompletną zamianę struktury nieregularnej w regularną (przy zadanych v). Natomiast z termodynamicznego punktu widzenia oznacza translację paraboloidy I na R ($I \rightarrow R$). Jeśli takie przejścia mają miejsce, wskazuje to początek odejścia od stanu stabilności marginalnej do stanu stacjonarnego. Wtedy strukturę zorientowaną eutektyki charakteryzować będzie istnienie takich obszarów, gdzie płytki obydwu faz są równoległe (rys.15a). Na rys.15a pokazane są płytki eutektyki Al-Si, ujawnione po krystalizacji zorientowanej z tak dobraną prędkością v (małą), że w efekcie struktura nieregularna doznała transformacji w strukturę regularną. Obniżenie prędkości krystalizacji v do odpowiednio małych wartości jest równoznaczne z podwyższeniem gradientu temperatury dla osiągnięcia tego samego efektu strukturalnego. Wynika z tego, że istotne jest zapewnienie odpowiednio wysokiego stosunku G/v , co można realizować na dwa sposoby - bądź przez obniżenie prędkości, bądź też przez podwyższenie gradientu temperatury. Właśnie ten drugi sposób dokonania przemiany struktury jest przedmiotem prezentowanej analizy.

Godny odnotowania jest fakt, że struktura regularna powstała w wyniku transformacji posiada front wklęsło-wypukły, to jest taki,

jaki został przyjęty w modelu formowania się struktury regularnej (rozdział 8.4). Widoczne jest też wyraźnie wyprzedzenie fazy zwilżającej (Al) przez fazę wiodącą (Si). Nie podano jednak wielkości wyprzedzenia fazowego. Można postawić hipotezę, że w miarę wzrostu prędkości krystalizacji v nie tylko maleć będzie wyprzedzenie, co jest zjawiskiem znanym, lecz także zmieniać się będzie równowaga mechaniczna w potrójnym punkcie frontu w ten sposób, że kąt styku fazy zwilżającej przejdzie w dodatni. Oznacza to, że musi istnieć taka prędkość, dla której kąt ten jest równy zero. Nie jest to zatem parametr materiałowy, lecz parametr swobodny układu [22].

Efektom zmian wielkości kąta styku fazy zwilżającej (nieścianowej), w tym także jego znaku jest zmiana kierunku wektora napięcia powierzchniowego między tą fazą a roztworem, z którego powstaje.





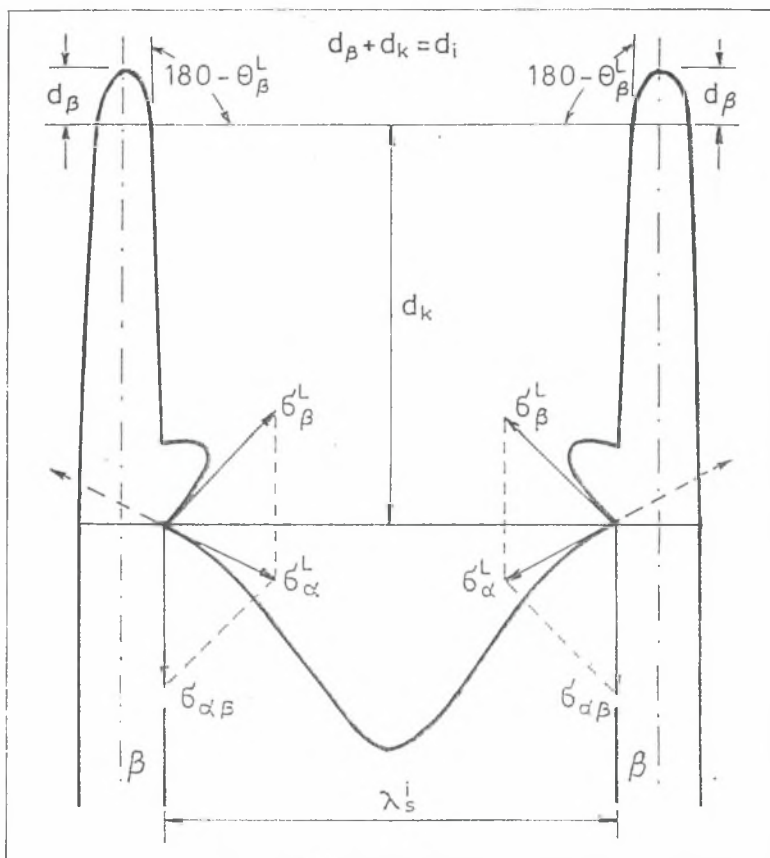
- Rys.15. Lokalny zanik oscylacji w strukturze nieregularnej,
 a) trajektorie lokalnych minimów paraboloidy I - dla wzrostu nieregularnego oraz R - dla wzrostu regularnego, pomiędzy którymi możliwe są przejścia I → R,
 b) struktura nieregularna [196],
 c) struktura regularna i front powstałe w wyniku transformacji struktury nieregularnej [153]

- Fig.15. Local decay of oscillation within the irregular structure,
 a) trajectories of local minima on the I - paraboloid - for irregular growth and on the R - for regular growth, between which the transitions I → R are possible,
 b) irregular structure [196],
 c) regular structure and interface as a result of irregular structure transformation [153]

9.5. DZIAŁANIE ZJAWISK KAPILARNYCH W LIKWIDOWANIU NIESTABILNOŚCI FRONTU KRYSZALIZACJI

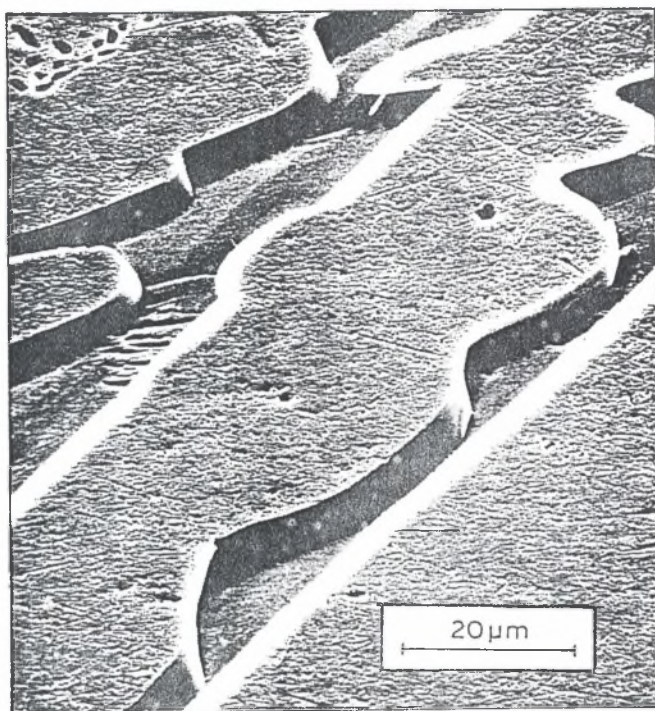
Zgodnie ze schematem rozwoju i zaniku niestabilności na froncie fazy nieścianowej (rys.14), wyróżnić można jej dwa stany graniczne: pierwszy, gdy układ jest lokalnie w stanie stacjonarnym ($\lambda_s^1 = 2S_\alpha^1$) oraz drugi, gdy λ_s^1 osiąga swoją krytyczną wartość dla zadanego v oraz G_z . Zanim jednak front fazy nieścianowej osiągnie trajektorię rotacji, czyli zanim front płytki fazy nieścianowej osiągnie rozmiary równe długości fali perturbacyjnej λ_s , to nieustannie jest spełniona równowaga mechaniczna frontu krystalizacji, wyrażająca się równaniami (31) i (32). Jest to ułatwione dzięki temu, że faza ścianowa morfologicznie jest gładką ścianą, która przyłącza atomy bez istnienia dyslokacji na jej powierzchni. Dzięki temu może ona być przedstawiona trapezem o kącie θ_β^L , w zakresie istnienia d_k , a powyżej, gdzie występuje parametr d_β , parabolą, również opartą na kącie θ_β^L [26] lub łukiem okręgu [103], [25]. Na rys.16 przedstawiony jest stan graniczny, gdy parametr λ_s^1 osiąga swą wartość krytyczną (dla trajektorii rotacji), i zaczyna się zmniejszać, a układ zawraca w kierunku stanu stacjonarnego. Istnieje zatem odpowiedni mechanizm, który powoduje oscylację (powrót do minimum na paraboli produkcji entropii (rys.13)). Wyjaśnia to analiza subtelnego działania zjawisk kapilarnych.

Otóż, dla zachowania równowagi mechanicznej, w potrójnym punkcie frontu krystalizacji, faza ścianowa doznaje takiego, specyficznego pogrubienia, by ten warunek był stale spełniony (rys.16). Tym samym charakterystyczny kąt pomiędzy frontem fazy ścianowej i nieścianowej jest zawsze zachowany niezależnie od rozwoju perturbacji. Taka reakcja zjawisk kapilarnych (niezmienne zachowanie równowagi mechanicznej (31), (32)) na graniczny stan rozwoju niestabilności (λ_s^1) powoduje likwidację perturbacji, a w efekcie powrót układu do stanu stacjonarnego. Skutkiem stabilizującego działania zjawisk kapilarnych jest jednak bifurkacja na bocznym froncie fazy ścianowej, co fizycznie objawia się jej rozgałęzieniem. W świetle poglądów znanych w teorii termodynamiki procesów nieodwracalnych punkt na paraboli określający stabilność marginalną (rys.13) jest punktem bifurkacyjnym [167], natomiast punkt określający minimum tej paraboli jest atraktorem. Zatem, kiedy układ osiągnie stabilność marginalną, działanie zjawisk kapilarnych kieruje układ w stronę atraktora.



Rys.16. Schemat zjawiska bifurkacji na froncie fazy ścianowej (Si)
 Fig.16. Scheme of bifurcation phenomenon at an interface of faceted phase (Si)

Dalsze działanie przechłodzenia kinetycznego δT_k bocznego frontu ścianowego zaczyna zanikać. Morfologicznie pogrubianie płytki ścianowej staje się niemożliwe, front fazy nieścianowej przyspiesza swój wzrost. Płytki fazy nieścianowej (Al) powraca do swojej szerokości przewidzianej działaniem parametrów krystalizacyjnych (v, G). Oznacza to, że zdestabilizowany dotąd front fazy nieścianowej będzie zmierzał do osiągnięcia rozmiarów przewidzianych wzrostem w warunkach stacjonarnych. Odgałęzienie fazy ścianowej sprzyja tej tendencji. Należy zauważyć, że zjawisko bifurkacji zostało zaobserwowane doświadczalnie [153] (rys.17).



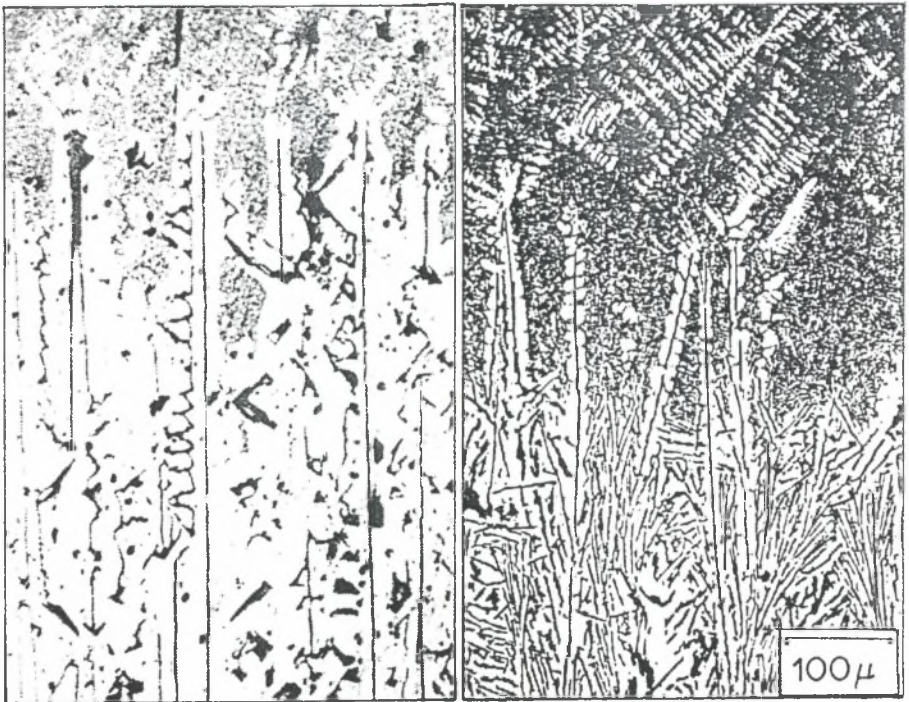
Rys.17. Początek rozwidlenia fazy (Si) (ścianowej), eutektyka Al-Si [153]
 Fig.17. Beginning of the (Si)-phase (faceted) bifurcation within the Al-Si - eutectic [153]

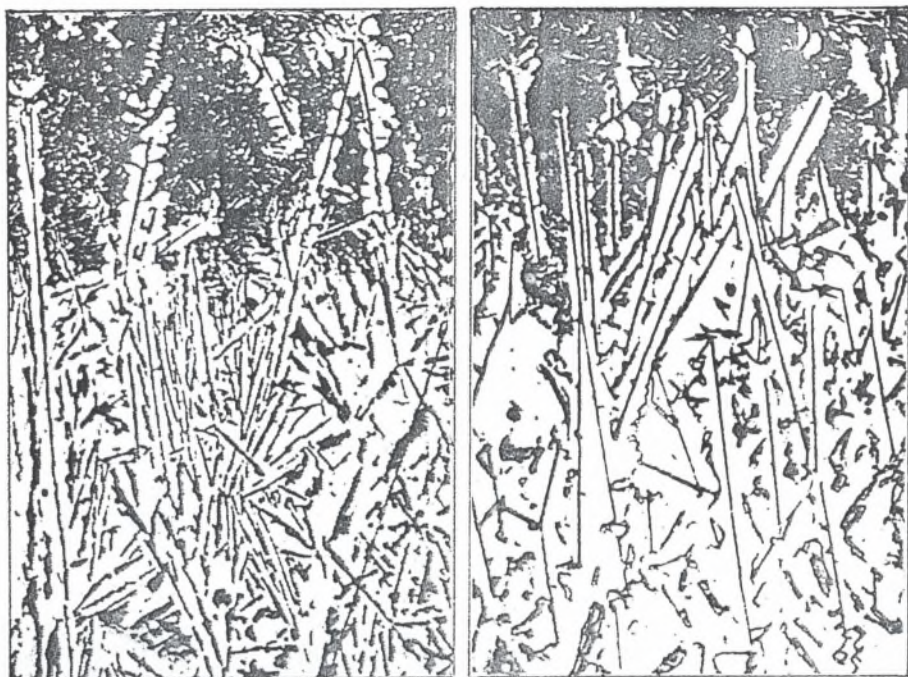
Bifurkacja, likwidując niestabilność podaną na rys.17, powoduje inną pomiędzy pniem a powstałym odgałęzieniem płytki fazy ścianowej. Znacznie wolniej, ale także w kierunku destabilizacji działać będzie rozchylenie dwu płytek fazy ścianowej (ich części trapezowych), które aktualnie są w stanie stacjonarnym (rys.9c, 10).

Dowodzi to, że raz powstały obszar struktury regularnej nie może być utrzymywany na całej długości pręta stopu. Obszary niestabilne powstają bądź to między pniem a odgałęzieniami, bądź też na skutek samej ścianowości (pochyłości ścian bocznych pod kątem θ_{β}^L). Stąd też obserwuje się w strukturze, nie tylko całe spektrum wielkości λ (od λ_1 do λ_2^L), ale także różnorodność konfiguracji płytek fazy ścianowej w osnowie fazy nieścianowej. Dodatkowo, morfologia eutektyk nieregularnych jest komplikowana niesprężonym wzrostem płytek fazy ścianowej.

9.6. NIESPRĘŻONY (KINETYCZNY) WZROST FAZY ŚCIANOWEJ W EUTEKTYCE

Obserwacje doświadczalne sugerują, że zjawisko niesprężonego wzrostu fazy ścianowej, kiedy to znaczącą rolę odgrywają czynniki kinetyczne, jest wyjątkowo często spotykane w strukturze eutektyk nieregularnych (rys.18). Przejawia się to nadzwyczajnym, incydentalnym wnikaniem fazy ścianowej w obszar fazy ciekłej. Wzrost taki jest samodzielny, a zatem niesprężony. Zjawisko to było przedmiotem bardziej szczegółowej analizy przeprowadzonej przez Rutha i Turpina [170] na przykładzie eutektyki Fe-C. Według spostrzeżeń tych autorów pewną rolę w zjawisku niesprężonego wzrostu odgrywają czynniki krystalograficzne i związane z tym przyłączanie atomów ewentualnych zanieczyszczeń. Przyłączanie atomów obcych powodować może w konsekwencji zmianę wielkości parametrów kapilarnych, które odgrywają tak znaczącą rolę w likwidowaniu niestabilności. Problem dotyczy zmiany wielkości napięć powierzchniowych, które decydują o zachowaniu równowagi mechanicznej w potrójnym punkcie frontu krystalizacji (rys.4a).





Rys.18. Niesprzężony (kinetyczny) wzrost płytki (Si) [67], [196]
 Fig.18. Non-coupled (kinetic) growth of the (Si) - lamella [67], [196]

W przypadku wzrostu niesprzężonego faza nieścianowa (pojedyncze płytki) znacznie wyprzedza pozostałą część frontu krystalizacji. Ten niesprzężony wzrost przejawia się brakiem równowagi mechanicznej na przejściu d_k/d_β po obydwu stronach płytki (rys.9c).

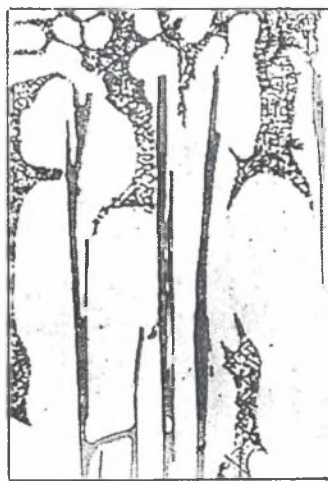
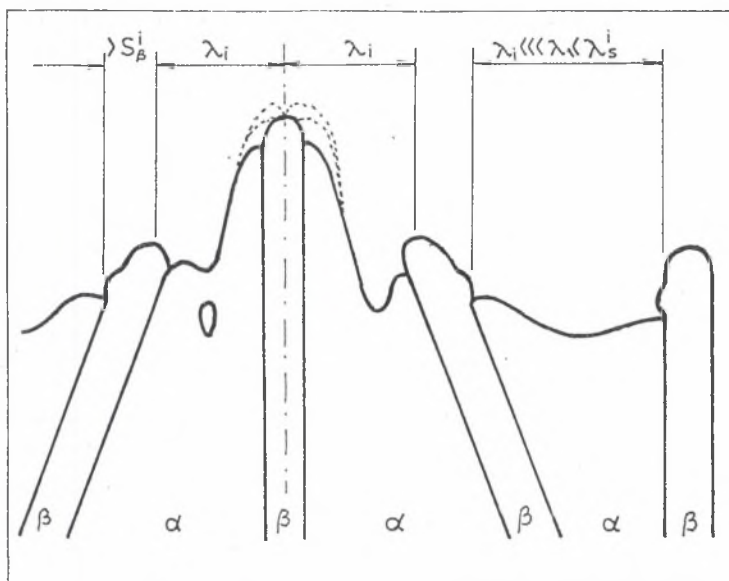
Można to przeanalizować, opierając się na równaniu (114), z którego wyznacza się parametr d_β . Parametr ten szybko rośnie, kiedy incydentalnie zwiększa się parametr ω zdefiniowany w (112). Wzrost ω jest natomiast możliwy, kiedy rośnie wyprzedzenie d_β . Definicja d_β , opracowana dla parabolicznego kształtu frontu płytki fazy wiodącej (tu: ścianowej) [26] (parametry matematyczne zastąpione są w równaniu parametrami fizycznymi), przedstawia się następującym równaniem:

$$d_\beta = 0.5 \lambda / (V_\alpha + V_\beta) [\delta T_\beta / \delta T_\alpha \cdot m_\alpha / m_\beta \cdot V_\alpha \cdot (1 + 0.5(\sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L - \sigma_{\alpha\beta}) / (\sigma_\beta^L \cos \theta_\beta^L)) - v_\beta] \quad (117)$$

Adaptacja tego równania na. Potrzeby wzrostu pojedynczej płytki fazy ścianowej w strukturze nieregularnej prowadzi do wniosku, że parametr d_{β} rzeczywiście doznaje incydentalnego zwiększenia, gdyż parametr λ w (117) zwiększa się do $(\lambda^1 + 2S_{\beta}^1)$ w sąsiedztwie tej płytki (rys.9c), oraz dodatkowo przechłodzenie δT_{β} doznaje przyrostu przez pojawienie się δT_k . Ponadto należy przyjąć, że energia $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ na poziomie d_k/d_{β} (rys.10), gdyż brak tu granicy międzyfazowej α/β . Sprzyja to również incydentalnemu wzrostowi d_{β} . Tak więc równanie (117), opisujące wyprzedzenie fazy zwilżającej przez wiodącą, dostarcza informacji o istnieniu aż trzech czynników powodujących przyspieszenie wzrostu niesprzężonej płytki fazy ścianowej. W rzeczywistości takich czynników może być więcej. Ponadto przez brak sprzężenia wyłączone może być także działanie niektórych czynników hamujących wzrost fazy β [20-22].

Niesprzężony wzrost fazy ścianowej, wspomagany działaniem czynników kinetycznych (δT_k), zanika stopniowo wraz z likwidacją niestabilności dwu sąsiadujących płytek fazy nieścianowej. W efekcie lokalnie powstanie front stabilizujący się o specyficznej geometrii (rys.19).

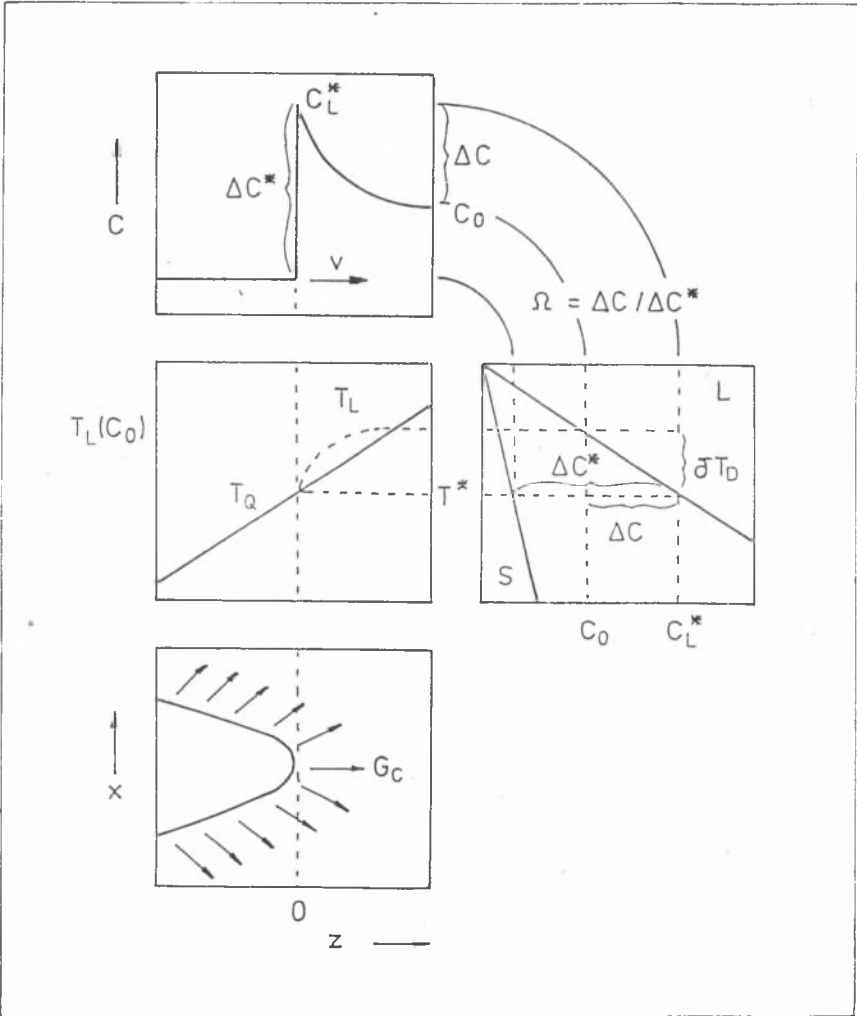
Skutkiem zaniku niestabilności środkowa płytka struktury pokazanej na schemacie (rys.19) przestaje rosnąć. Zatrzymanie wzrostu może być spowodowane zjawiskiem wnikania frontu płytki w zakres coraz to wyższych temperatur, przez co ustala się równowaga między narastaniem a nadtapianiem. Płytka ta czeka na pozostałe obrastając sukcesywnie fazą zwilżającą (zjawisko obrastania zaznaczone jest na schemacie linią przerywaną). Najbliższe jej dwie płytki fazy wiodącej (ścianowej) nie zbliżają się do środkowej utrzymując stałą odległość, równą wartości granicznej λ_1 (rys.19). Znaczącą rolę w tym zjawisku odgrywają parametry kapilarne, kształtujące równowagę mechaniczną w potrójnym punkcie frontu krystalizacji. Kierują one lokalnie układ w kierunku stanu stacjonarnego. Są to więc siły posiadające istotne znaczenie we wzroście nieregularnym, podobnie jak w regularnym, z tą jednak różnicą, że, jak już podano, we wzroście regularnym współdziałają z gradientem G_x w kształtowaniu krzywizny, natomiast we wzroście nieregularnym z obydwoma G_x oraz G_z . Ta druga składowa gradientu wspomaga działanie zjawisk kapilarnych w obszarach wzrostu niesprzężonego wszędzie tam, gdzie występuje boczny front fazy ścianowej (część trapezowa, gdzie nie występują lokalne zmiany wielkości napięcia powierzchniowego, jak to ma miejsce na froncie zakrzywionym).



Rys.19. Geometria stabilizującego się frontu po zaniku niesprzężonego wzrostu płytki fazy ścianowej oraz przykłady struktury rzeczywistej obrazujące to zjawisko [67], [147] x 800
 Fig.19. Geometry of interface achieving stability due to decay of non-coupled growth of faceted phase lamella and examples of structure illustrating the phenomenon [67], [147] x 800

10. MODEL POWSTAWANIA WIERZCHOŁKÓW DENDRYTÓW KOLUMNOWYCH PODCZAS KRYSTALIZACJI ZORIENTOWANEJ ROZTWORÓW GRANICZNYCH

Papapetrou [164] po raz pierwszy zaobserwował, że wierzchołek dendrytu przypomina paraboloidę. Potem Iwancow [102] podał opis zjawiska dyfuzji z uwzględnieniem przesylenia Ω (rys.20).



Rys.20. Definicje parametru Ω i pola temperatury na froncie [123]
 Fig.20. Definitions of the Ω -parameter and temperature field at an interface [123]

zjawisko dyfuzji przed frontem paraboloidalnym dane jest równaniem

$$\Omega = I(L_p) \quad (118)$$

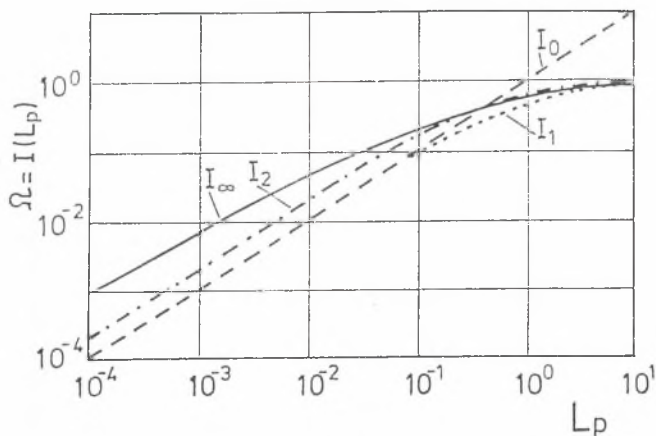
$$I(L_p) = L_p \exp(L_p) \operatorname{Ei}(L_p) \quad (119)$$

$$\operatorname{Ei}(L_p) = \int_{L_p}^{\infty} (\exp(-z)/z) dz = -\operatorname{Ei}(-L_p) \quad (120)$$

Odrzucanie składnika stopowego przed frontem powoduje przyrost stężenia ($k < 1$). Front krystalizacji jest więc lokalnym źródłem masy [183]. Dla dyssypacji składnika nagromadzonego przed frontem formuje się zatem gradient stężenia G_c (rys.20).

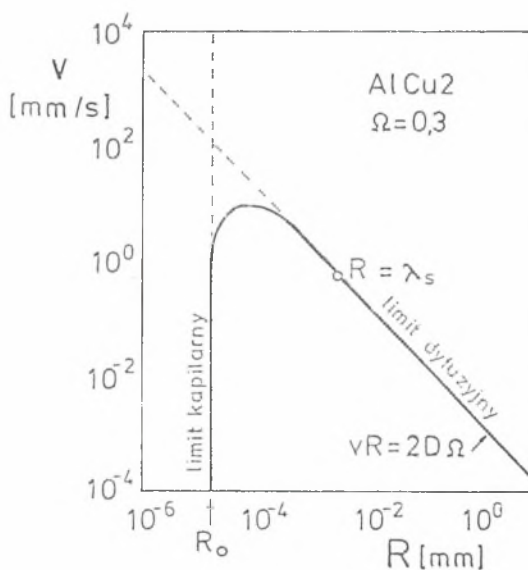
Pełne rozwiązanie problemu dyfuzji wokół wierzchołka dendrytu wymaga użycia równania (118) [188-191]. Jednak dla liczb Pecleta mniejszych od jedności rozwiązanie Iwancowa [102] upraszcza się, zastępując $I(L_p)$ przez L_p [122]. Rozwiązanie to posiada jednak ograniczenie. Stosuje się tylko do procesów, w których liczba Pecleta nie przekracza jedności, bowiem $\Omega < 1$ zawsze (rys.20). W proponowanym modelu (przy ważności (9)) użyte zostanie $I_2(L_p)$, co jest wystarczającym przybliżeniem, gdyż $I_2(L_p) = I_{\infty}(L_p)$ (rys.21).

$$\Omega = I_2(L_p) \quad (121)$$



Rys.21. Przebieg różnych przybliżeń funkcji $I(L_p)$ [123]
 Fig.21. Various approximations for the $I(L_p)$ function [123]

Jednak samo zapisanie warunku (118) nie daje pełnej odpowiedzi, jaką wartość promienia R wybierze układ dla danych warunków (v, G). Jest to jedynie informacja, wskazująca, jak daleko układ odchyłony jest od stanu równowagi termodynamicznej. Ograniczeniami dla niego są dwa *limity*: kapilarny i dyfuzyjny. Limit kapilarny wskazuje, że R nie może być mniejsze od promienia zarodka krytycznego R_0 , a limit dyfuzyjny określony jest przesyleniem Ω (rys.22).



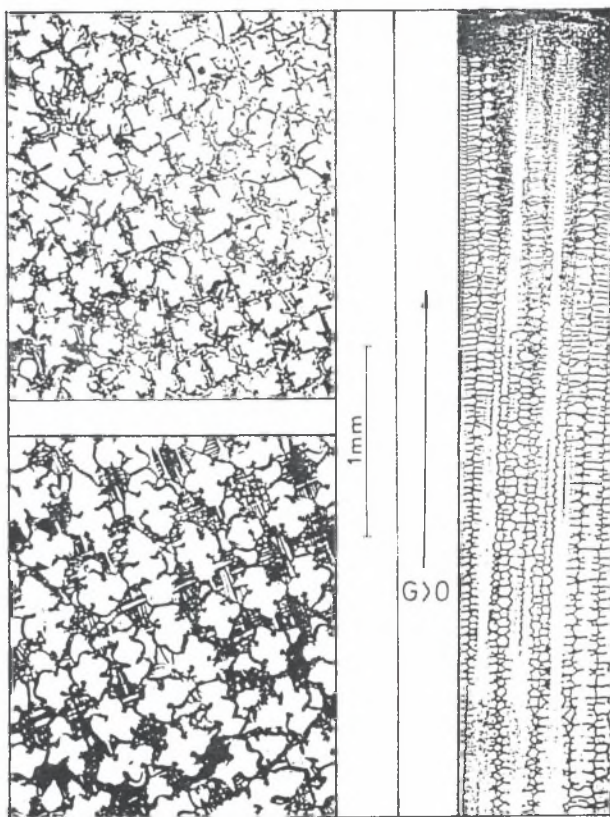
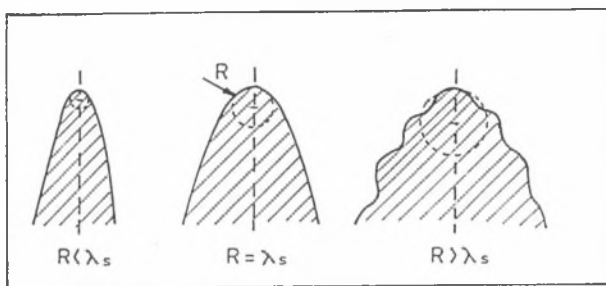
Rys.22. Nieoptymalizowana prędkość wzrostu wierzchołka dendrytu kolumnowego w funkcji promienia R [122]

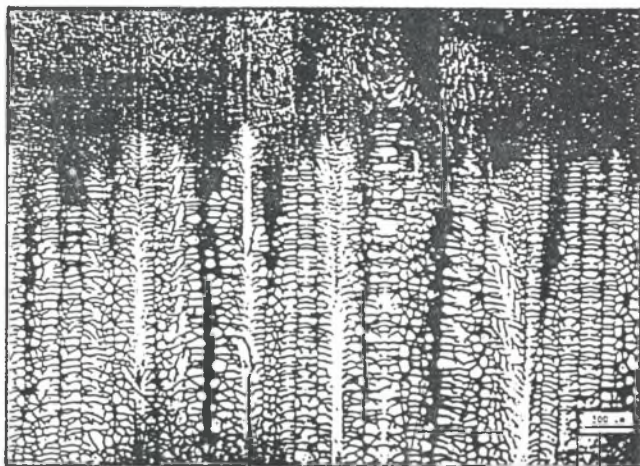
Fig. 22. Unoptimised growth rate of the tip of columnar dendrite in function of tip radius R [122]

Dla tak sformułowanego problemu zachodzi potrzeba wprowadzenia kryterium wzrostu. Jak już wspomniano wcześniej, dla dendrytów kolumnowych uzasadnione jest zastosowanie kryterium stabilności marginalnej (1), które może być zinterpretowane prostym schematem, jak na rys.23a. Schemat ten wskazuje, że tylko jedna wartość R zapewnia stabilność wzrostu wierzchołka (rys.23b, c). Przyjmuje się nadto, że wierzchołek jest jedynym punktem frontu krystalizacji, gdzie istnieje stan stacjonarny. Natomiast wielkość perturbacji na froncie określa parametr λ_s , dany równaniem (4), przy czym ξ_c , jak już podano, może się zmieniać od zera do jedności (rys.24).

Dla warunków, w jakich powstają dendryty kolumnowe stali węglowej [156], parametr ten jest bliski jedności. To założenie powoduje nieznaczną modyfikację zależności (4)

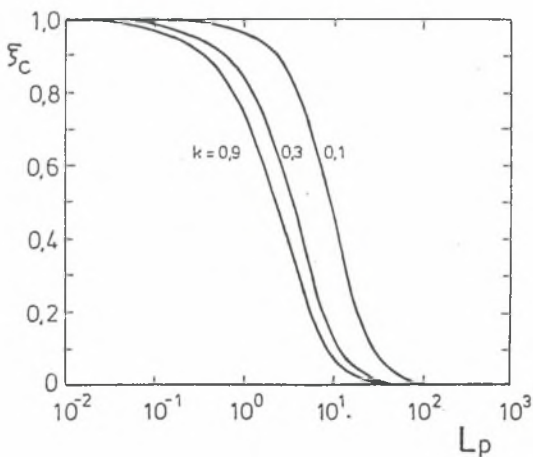
$$\lambda_s = 2 \pi (\Gamma / (m_\alpha G_c - G_z))^{0.5} \quad (122)$$





Rys.23. Morfologiczne uzasadnienie wyboru promienia wierzchołka R ,
 a) przybliżenie geometryczne,
 oraz struktury rzeczywiste,
 b) stal; przekroje: poprzeczny oraz wzdłużny [43] $\times 400$
 c) w stopie Al-4.5Cu [129]

Fig.23. Morphological justification for the choice of tip radius R ,
 a) geometrical approximation,
 and observed structures,
 b) steel; cross-sections: transversal and longitudinal [43]
 $\times 400$
 c) within the Al-4.5Cu alloy [129]



Rys.24. Parametr ξ_c w funkcji liczby Pecleta L_p [123]
 Fig.24. The ξ_c -parameter in a function of Peclet number L_p [123]

Definicja (121) stosownie do schematu na rys.20 zostaje rozwinięta do postaci

$$\Omega = \Delta C / \Delta C^* = (C_L^* - C_0) / (C_L^* - C_S^*) = I_2(L_p) \quad (123)$$

$$I_2(L_p) = 2 L_p / (2 L_p + 1) \quad (124)$$

Dalsze przekształcenia prowadzą do określenia stężenia na wierzchołku dendrytycznym przy wykorzystaniu (123)

$$(C_L^* - C_0) / ((1-k) C_L^*) = I_2(L_p) \quad (125)$$

i ostatecznie

$$C_L^* = C_0 / [1 - (1-k) I_2(L_p)] \quad (126)$$

Zależność (126) może być wykorzystana do określenia przechłodzenia stężeniowego wierzchołka

$$\delta T_D = (C_0 - C_L^*) m_\alpha = m_\alpha C_0 [1 - 1 / [1 - (1-k) I_2(L_p)]] \quad (127)$$

co przy

$$\delta T_c = 2\Gamma/R \quad (128)$$

i zaniedbaniu przechłodzenia kinetycznego δT_k pozwala na sformułowanie definicji ogólnego stopnia przechłodzenia δT w ujęciu perturbacyjnym

$$\delta T = m_\alpha C_0 [1 - 1 / [1 - (1-k) I_2(L_p)]] + 2\Gamma/R \quad (129)$$

Przyjmując, że gradient stężenia na wierzchołku dendrytu wyraża się równaniem [199]

$$G_c = -v/D (1-k) C_L^* \quad (130)$$

to po podstawieniu (126) uzyskuje się wyrażenie charakteryzujące wielkość gradientu stężenia w funkcji liczby Pecleta

$$G_c = -v/D (1-k) C_0 / [1 - (1-k) I_2(L_p)] \quad (131)$$

Wracając do wyznaczenia wielkości promienia R w funkcji liczby L_p , wystarczy zastosować (131) w (122), gdzie Γ jest zdefiniowane

$$\Gamma = \sigma_\alpha / \Delta S^\alpha \quad (131a)$$

wtedy

$$\lambda_s = 2 \pi \{ \sigma_\alpha / [\Delta S^\alpha (m_\alpha v/D (k-1) C_0 / (1-(1-k) I_2(L_p)) - G_z)] \}^{0.5} \quad (132)$$

Stosownie do kryterium (1) równanie (122) przekształci się do

$$R^2 [m_\alpha G_c - G_z] = 4 \pi^2 \sigma_\alpha / \Delta S^\alpha \quad (133)$$

a po wykorzystaniu zależności (131)

$$R^2 \{ m_\alpha v/D (k-1) C_0 / [1-(1-k) I_2(L_p)] - G_z \} = 4 \pi^2 \sigma_\alpha / \Delta S^\alpha \quad (134)$$

Z definicji (124) i (8) wynika, że

$$I_2(L_p) = 2 L_p / (2 L_p + 1) = R v / (R v + D) \quad (135)$$

a wtedy

$$R^2 \{ m_\alpha v/D (k-1) C_0 / [1-(1-k) R v / (R v + D)] - G_z \} = 4 \pi^2 \sigma_\alpha / \Delta S^\alpha \quad (136)$$

Dalsze przekształcenia równania (136) prowadzą do uporządkowania oraz określenia, że jest to równanie trzeciego stopnia

$$\begin{aligned} R^3 [\Delta S^\alpha v (m_\alpha (k-1) C_0 v - G_z D k)] + R^2 [\Delta S^\alpha D (m_\alpha v (k-1) C_0 - G_z D)] \\ - R [4 \pi^2 \sigma_\alpha D k v] - 4 \pi^2 \sigma_\alpha D^2 = 0 \end{aligned} \quad (137)$$

Dla prostoty zapisu warto wprowadzić współczynniki V_n ($n=1, \dots, 6$), które zdefiniowane są poprzez parametry materiałowe stopu

$$V_1 = \Delta S^\alpha m_\alpha (k-1) C_0 \quad (138)$$

$$V_2 = \Delta S^\alpha D k \quad (139)$$

$$V_3 = \Delta S^\alpha D m_\alpha (k-1) C_0 \quad (140)$$

$$V_4 = \Delta S^\alpha D^2 \quad (141)$$

$$V_5 = 4 \pi^2 \sigma_\alpha D k \quad (142)$$

$$V_6 = 4 \pi^2 \sigma_\alpha D^2 \quad (143)$$

Wtedy (137) zapisze się następująco:

$$V_1 R^3 v^2 - V_2 R^3 v G_z + V_3 R^2 v - V_4 R^2 G_z - V_5 R v = V_6 \quad (144)$$

Jest to nowa wersja prawa wzrostu wiążącego takie parametry, jak promień wierzchołka dendrytu R z jego prędkością wzrostu v oraz gradientem temperatury G_z na froncie krystalizacji. Wyznaczona dla krystalizacji dendrytów stali węglowej może obowiązywać w przypadku każdego stopu, dla którego liczby Pecleta Le_p przyjmują podobne wartości liczbowe, a parametr ξ_c zbliża się do jedności (rys.24).

11. ZNACZENIE GRADIENTU TEMPERATURY W KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ EUTEKTYK REGULARNYCH, NIEREGULARNYCH I ROZTWORÓW GRANICZNYCH

Obserwacje struktury zorientowanej wykazały, że parametry morfologiczne, takie jak odległość międzypłytkowa λ dla eutektyk regularnych, średnia odległość międzypłytkowa $\bar{\lambda}$ dla eutektyk nieregularnych i promień wierzchołka R dla dendrytów kolumnowych zależą od prędkości wzrostu v oraz w mniejszym stopniu od gradientu temperatury $G = (G_x, G_y, G_z)$ na froncie. Wyniki pomiarów strukturalnych są zestawione odpowiednio w tabelach 5-9, a także cytowane w pracach [49], [156], [158], [178-179], [184], [192].

Istniejące wersje prawa wzrostu, dotyczące formowania się płytek struktury regularnej (tabele 1,3), nie uwzględniają jednak wpływu gradientu na odległość λ . Wersje prawa wzrostu dotyczące struktury nieregularnej, mimo prób uwzględnienia składowej gradientu G_z , nie dają wystarczającego uogólnienia teoretycznego. Żadna z nich bowiem nie została wyprowadzona z użyciem uzasadnionego termodynamicznie kryterium minimalnej produkcji entropii (tabela 2).

W przypadku wersji prawa wzrostu, opracowanych dla dendrytów kolumnowych (tabela 4), nie w każdym z proponowanych równań zdołano uwzględnić gradient G_z . Pewne uogólnienie problemu stanowi model podany przez Trivediego [190]. Ponieważ jest skomplikowany i wymaga obliczeń numerycznych, zaproponowano prostszy model analityczny, który jest jednak wystarczająco dokładny, by móc poddać analizie zarówno wpływ gradientu G , jak i prędkości v na promień R .

W każdym z proponowanych modeli uwzględniono właściwe kryterium optymalizacyjne dla stosowania każdego z nich, podając uzasadnienie wynikające z analizy stabilności frontu krystalizacji.

Wyjątkowo, w przypadku opisu formowania się struktury eutektyk nieregularnych, uwzględniono dwa kryteria z uwagi na występowanie dwójakiego rodzaju obszarów: pierwszego, gdzie morfologia powstaje w warunkach stacjonarnych; drugiego, gdzie front jest niestabilny. Układ oscyluje zmieniając cyklicznie stany: oddala się od stacjonarnego w kierunku stabilności marginalnej, a następnie wraca do stacjonarnego na skutek bifurkacji.

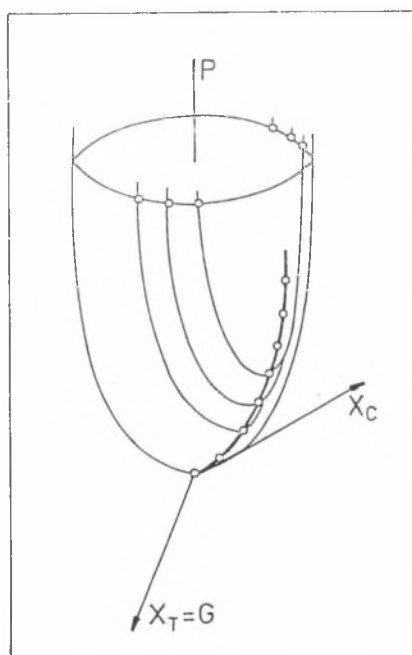
Tak więc w przypadku modelowania wzrostu struktury regularnej zastosowano kryterium minimalnej produkcji entropii nieregularnej kryterium minimalnej produkcji entropii oraz kryterium stabilności marginalnej, natomiast w opisie powstawania dendrytów kolumnowych kryterium stabilności marginalnej.

11.1. TERMODYNAMICZNE UZASADNIENIE OPISU PROCESU FORMOWANIA SIĘ ANALIZOWANYCH STRUKTUR ZORIENTOWANYCH

Każdy z opracowanych tu procesów krystalizacji zorientowanej, prowadzący do powstawania odpowiedniego typu struktury, można poddać analizie na gruncie termodynamiki procesów nieodwracalnych:

a) proces formowania się struktury regularnej

Proces ten przebiega w warunkach stacjonarnych, front nie podlega perturbacjom prowadzącym do jego destabilizacji. Jedynie oddalenie układu od równowagi termodynamicznej staje się coraz to większe, gdy wzrasta pierwotna siła termodynamiczna, jaką jest gradient temperatury. Każdy z przebiegów procesu dla dowolnego gradientu temperatury można przedstawić na trajektorii wyznaczonej na paraboloidzie produkcji entropii. Taka trajektoria powstaje w wyniku przecięć paraboloidy płaszczyznami, dla zadanych gradientów temperatury i łączy minima uzyskanych tym sposobem parabol (rys.25).



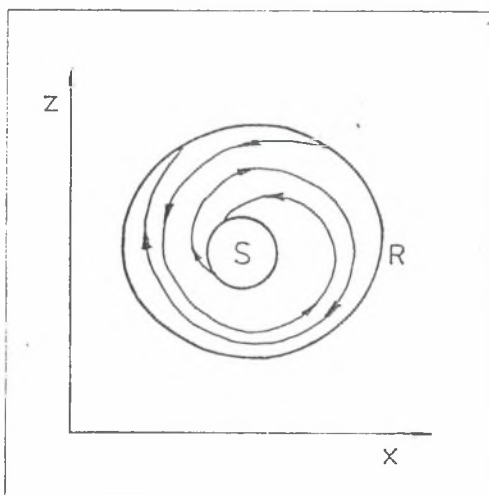
Rys.25. Trajektoria lokalnych minimów, wyznaczonych dla wybranych gradientów, przy których kształtuje się struktura regularna
Fig.25. Trajectory of local minima determined for the distinguished temperature gradients, at which regular structure is formed

b) proces formowania się struktury nieregularnej

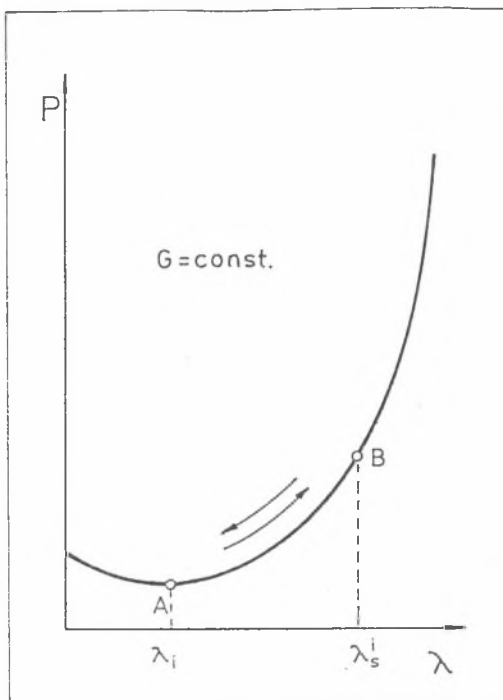
Proces przebiega w ten sposób, że układ oscyluje pomiędzy stanami stacjonarnym a marginalnym określonymi dla danego gradientu temperatury, spełniającego, jak poprzednio, rolę pierwotnej siły termodynamicznej (rys.26). Minimum lokalne na paraboloidzie produkcji entropii staje się więc atraktorem, podczas gdy punkt, do którego układ oscyluje punktem bifurkacyjnym (rys.27). Atraktorowi zatem przypisuje się spełnienie relacji [167]

$$\delta_x P \leq 0 \quad (145)$$

Należy sądzić, że dla punktu bifurkacyjnego również istnieje uzasadnienie matematyczne, lecz taka analiza nie jest przedmiotem tego opracowania. Podano jednak uzasadnienie fizyczne dla bifurkacji analizując zachowanie się słabych sił kapilarnych (rozdział 9.5). Z uwagi na oscylację układu dla tej jego części, która zbliża się do atraktora, struktura powstaje stosując się do warunku minimalnej produkcji entropii, natomiast dla tej części układu, która osiąga stan graniczny, określony punktem bifurkacyjnym struktura powstaje stosując się do kryterium stabilności marginalnej.



Rys.26. Schemat oscylacji układu między stanem stacjonarnym S oraz stanem rotacji R dla zadanych warunków: $v=const$, $G=const$
Fig. 26. Scheme of system oscillation between stationary state S and rotary state R for a given condition: $v=const$, $G=const$



Rys.27. Oscylacja układu między atraktorem A a punktem bifurkacyjnym B dla zadanego gradientu temperatury G (atraktor dotyczy powstawania struktury o parametrze λ_i , natomiast punkt bifurkacyjny struktury o parametrze λ_s)

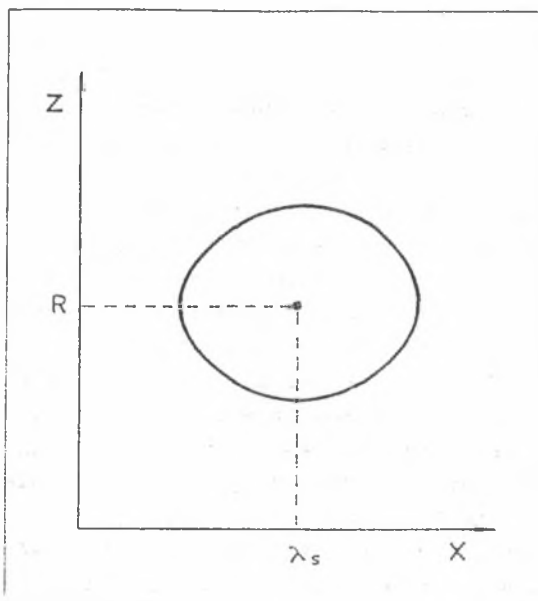
Fig.27. System oscillation between the A-attractor point and the B-bifurcation point for a given temperature gradient G (attractor point is connected with structure formation of the λ_i -parameter and bifurcation point of the λ_s -parameter)

Znaczna część układu oscyluje pomiędzy obydwoima stanami granicznymi (rys.14). Przyjęto jednak, że średnia odległość międzypłytkowa $\bar{\lambda}$ dla eutektyki nieregularnej spełnia definicję (103).

c) proces powstawania struktury kolumnowej, realizujący się przez wzrost dendrytów zorientowanych

Proces ten przebiega w ten sposób, że cały układ doznaje rotacji po trajektorii określonej dla zadanego gradientu temperatury. Brak jest zatem oscylacji, a wierzchołek dendrytu jest uznany za jedyny punkt, który spełnia warunki stacjonarności (λ_m, R na rys.28). Wierzchołek jest najdalej wysuniętym punktem frontu krystalizacji, i stanowi jedyny element hipotetycznego płaskiego frontu, który uległ perturbacji w sensie Mullinsa i Sekerki [160].

W podanym opisie zastosowano kryterium stabilności marginalnej, które pozwala na zdefiniowanie promienia R w funkcji gradientu G .



Rys.28. Hipotetyczna trajektoria rotacji dla stabilności marginalnej układu przy zadanych $v = \text{const}$, $G = \text{const}$

Fig.28. Hypothetical trajectory of rotation for marginal stability of system for a given $v = \text{const}$ and $G = \text{const}$

11.2. PRZEJŚCIE UKŁADU DO INNEGO STANU TERMODYNAMICZNEGO

Układ znajdujący się na pewnej trajektorii rotacyjnej może doznać przejścia do stanu stacjonarnego. Dalsze przejście układu do stanu równowagi termodynamicznej jest także możliwe, ale nieistotne z poznawczego punktu widzenia w prezentowanej analizie.

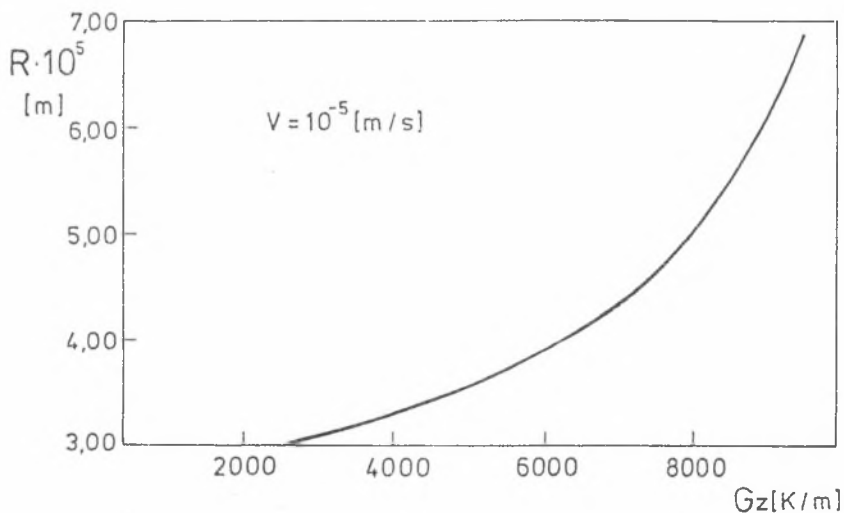
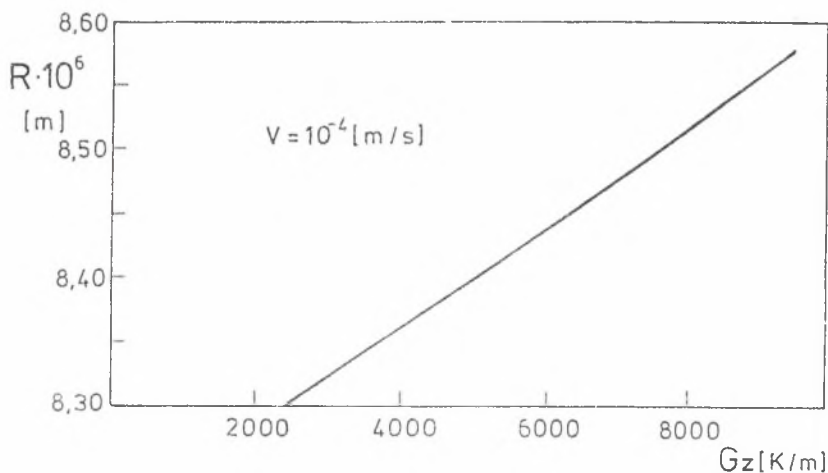
W przypadku wzrostu dendrytów kolumnowych takie przejście można zanalizować opierając się na zależności (144). Przy zadanym gradientie temperatury G_z trzeba tak dobrać prędkość v , aby promień R zaczął zmierzać do nieskończoności. Oznacza to, że krzywizna frontu staje się bliska zeru, a zatem front coraz bardziej płaski. Front płaski zapewnia stacjonarność przebiegu procesu krystalizacji, ale także przekształcenie się wzrostu dendrytów kolumnowych we wzrost pojedynczego kryształu (monokryształu). Wtedy stan stacjonarny utrwała się na całej powierzchni frontu krystalizacji, a nie tylko dla wierzchołka jak na rys 27. Analogicznie można też przeanalizować działanie gradientu na stabilizację frontu dla zadanej prędkości krystalizacji. Wspólnie działanie obydwu czynników przedstawiają wyniki obliczeń przeprowadzone przy zastosowaniu (144) dla parametrów materiałowych dotyczących stali węglowej (tabela 10).

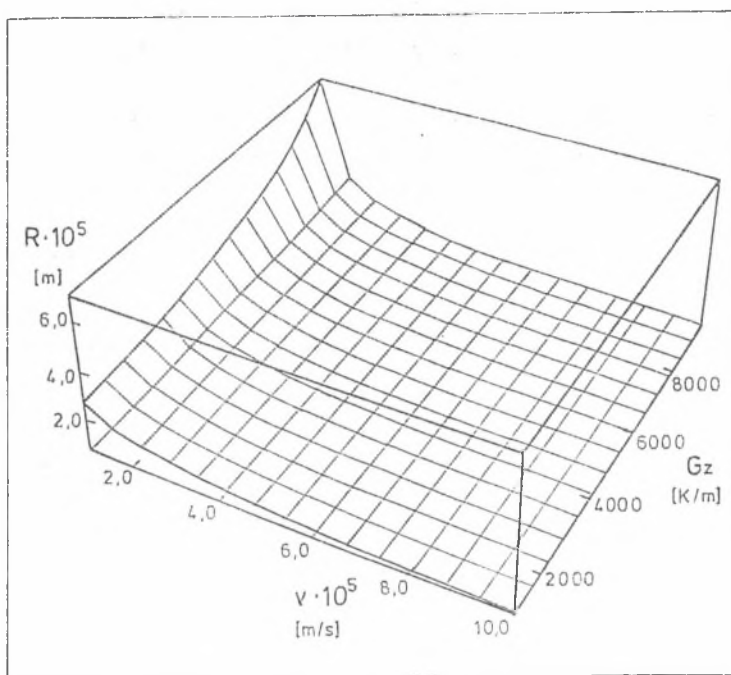
Tabela 10
Promień wierzchołka dendrytów kolumnowych stali węglowej

v [m/s]	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$
G_z [K/cm]	$R \cdot 10^4$ [cm]			
10			27.5	41.2
20			29.0	46.8
30	2.52	8.32	30.8	55.4
40		8.36	32.9	71.2
50		8.40	35.6	121.0
60			39.0	591.0
100			81.82	5030.0

Jeśli zestawić uzyskane rezultaty (tabela 10) z pomiarami podanymi przez Somboorsuka, Masona i Trivediego [178], to stwierdzić można jakościową zgodność zachowania się promienia R . W obu przypadkach dla większej prędkości 10^{-4} [m/s] promień R nieznacznie reaguje na wzrost gradientu temperatury, ale przy prędkości 10^{-5} [m/s] promień zmienia się intensywnie ze wzrostem G_z . Ponadto uzyskano doskonałą

zgodność ilościowa pomiędzy obliczeniami (tabela 10) a pomiarami R dla stali [12]. Dla pomiarów przeprowadzonych metodą opisaną w rozdziale 6, $R=26\pm 10 \cdot 10^{-4}$ [cm], przy $v=1.67 \cdot 10^{-5}$ [m/s], podczas gdy R wyznaczone z równania (144), dla tej samej prędkości i gradientu $G = 30$ [K/cm], wynosi $22.3 \cdot 10^{-4}$ [cm]. Znane są także inne przykłady dobrej zgodności wyników pomiaru R [184] z rezultatami obliczeń nawiązującymi do kryterium (1) [98]. Istnieją ponadto różne techniki obróbki matematycznej wyników pomiaru [162]. Ogólny pogląd na zmiany promienia R w funkcji v oraz G_z podaje rys.29.





Rys.29. Rozwiązanie równania (144) dla przypadku wzrostu dendrytów kolumnowych stali węglowej;

a) dla $v = 10^{-4}$ [m/s],

b) dla $v = 10^{-5}$ [m/s],

c) $R = f(v, G_z)$

Fig.29. Solution to the equation (144) for columnar dendrites growth of carbon steel;

a) for $v = 10^{-4}$ [m/s],

b) for $v = 10^{-5}$ [m/s],

c) $R = f(v, G_z)$

Jak wynika z analizy wpływu gradientu G_z na stabilizację frontu krystalizacji, manifestuje się ona wzrostem promienia R , gdy G_z rośnie, a prędkość v maleje (tabela 10), jak przewidywano analizując przejście układu ze stanu rotacji do stanu stacjonarnego.

Przejście jest również możliwe do przedstawienia dla przypadku układów oscylujących od stanu stabilności marginalnej do stanu stacjonarnego (przykład struktur nieregularnych). W prezentowanej analizie istotny jest wpływ gradientu temperatury. Występuje on w definicjach (109), (110) i dotyczy części struktury powstającej w warunkach stacjonarnych oraz w definicjach (104), (105) i dotyczy części struktury powstającej w układzie poddanym rotacji. Zatem

a) dla części stacjonarnej

W przypadku przejścia wystarczy wyeliminować gradient G_z w (109) i w (110), aby definicje te stały się równoważne definicjom (88). Oznacza to, że $g_s^1 \rightarrow g_s$ i prawo wzrostu (81) bez jakiegokolwiek modyfikacji zacznie obowiązywać w rozważanym układzie po przejściu. Wynika stąd, że w definicji (103) λ_1 staje się równoważne λ . Natomiast w strukturze nastąpi zanik wyprzedzenia ($d_k = 0$) (rys.10). Ta część płytki fazy ścianowej, która stanowiła o oddziaływaniu części rotującej na stacjonarną, znajdzie się tym samym w stanie stacjonarnym i przestanie pełnić rolę pośredniczącą.

b) dla części rotacyjnej

Aby parametr d_k osiągnął wartość równą zero, musi także nastąpić przejście części układu znajdującego się w stanie marginalnym do stanu stacjonarnego. Wtedy (115) przyjmie postać graniczną

$$\lambda_s^1 = 2S_\alpha \quad (146)$$

co modyfikuje schemat podany na rys.9c. Wymaga to doboru odpowiedniego gradientu temperatury G_z w (104) dla zadanej prędkości v . Spełnienie warunku (146) (dla przejścia) wywołuje istotne zmiany strukturalne: $S_\alpha^1 \rightarrow S_\alpha$, (161) + (75), a także $S_\beta^1 \rightarrow S_\alpha$, (102) + (76). W efekcie w definicji (103) parametr $\bar{\lambda}$ staje się równoważny odległości λ , wynikającej z (81). Cała struktura nieregularna zostaje zamieniona w strukturę regularną jako wynik przejścia układu ze stanu stabilności marginalnej do stanu stacjonarnego. Staje się to możliwe, jak wspomniano, przez podwyższenie gradientu temperatury i wyeliminowanie jego oddziaływania na bocznym froncie fazy ścianowej (rys.10). Eliminacja ta opisana może być następującym równaniem, uzyskanym w wyniku modyfikacji (116), polegającej na wprowadzeniu iloczynu $G_z d_k$.

$$\delta T_k = w/D R_g T_E / \Delta S v_b = G_z d_k \quad (147)$$

Ponieważ efektem przejścia do stanu stacjonarnego jest zanik d_k , to gradient G_z nie posiada już możliwości oddziaływania na tym dystansie i w efekcie zanika przechłodzenie δT_k . I rzeczywiście, w stanie stacjonarnym δT_k nie występuje, ponieważ brak jest bocznego frontu krystalizacji, a oddziaływanie δT_k na czołową część frontu praktycznie zawsze się zaniedbuje. Mniejsza staje się też wtedy rola gradientu G_z , gdyż, jak wykazano w modelu powstawania struktur

regularnych, tylko składowa G_x wpływa pośrednio na wielkość parametru λ przez swoje oddziaływanie na krzywiznę frontu (88).

Przejście układu ze stanu marginalnego do stanu stacjonarnego (rys.26) wywołane odpowiednim podwyższeniem gradientu temperatury (przy ewentualnym zmniejszeniu v , a wzroście G_z/v) powoduje przemianę struktury nieregularnej w regularną, $\bar{\lambda} \rightarrow \lambda$.

Zmiana gradientu G spowoduje przesunięcie przebiegu procesu do nowego lokalnego minimum na paraboloidzie produkcji entropii. Tak więc układ oddali się od stanu równowagi termodynamicznej, która jest zlokalizowana w minimum głównym paraboloidy (rys.25).

Najważniejszym jednak efektem przejścia są zmiany strukturalne, czyli przejście wzrostu dendrytów kolumnowych we wzrost monokryształu, przy osiągnięciu pełnej stabilizacji frontu krystalizacji, a w przypadku eutektyk zamiana struktury nieregularnej w regularną, kiedy front osiągnie stabilność po podwyższeniu gradientu G_z .

Przeprowadzona interpretacja równania (103) wskazuje, że prawo to jest w zgodzie z obserwacjami doświadczalnymi (tabela 9). Otóż dla wzrostu gradientu G_z obserwuje się doświadczalnie zmniejszanie się parametru $\bar{\lambda}$. Tak jest istotnie, gdyż wzrost gradientu powoduje zmierzanie λ_{α}^i do wartości $2S_{\alpha}^i$ (w granicy obowiązuje (146)), co w efekcie powoduje, że $\bar{\lambda}$ zmniejsza się zmierzając do λ_1 (w granicy do λ). Podkreśla to powszechnie znaną tendencję, zaobserwowaną dla zorientowanych struktur eutektycznych, mówiącą, że odległość międzypłytkowa $\bar{\lambda}$ dla eutektyk nieregularnych jest zawsze większa od odległości λ dla eutektyk regularnych. Zazwyczaj wyjaśnia się to zjawisko tym, że dla eutektyk nieregularnych przechłodzenie jest większe niż dla eutektyk regularnych. Proponowany model wyjaśnia, że spełnienie warunku $\bar{\lambda} > \lambda$ wynika z perturbacji frontu. Wystarczy bowiem podwyższyć gradient (przy $v=const$), by front stał się stabilny, a parametr $\bar{\lambda}$ bliski parametrowi λ . Tak więc rola gradientu nabiera istotnego znaczenia w procesie krystalizacji zorientowanej eutektyk nieregularnych. Wpływ prędkości krystalizacji na strukturę jest znany, więc nie stanowi przedmiotu prezentowanej analizy.

11.3. UZASADNIENIE UWZGLĘDNIENIA GRADIENTU TEMPERATURY W OPISIE TWORZENIA SIĘ STRUKTUR REGULARNYCH

Konieczność wprowadzenia gradientu temperatury do opisu procesu powstawania struktur zorientowanych wydaje się być niepodważalna. Uzasadniają to, przede wszystkim, wyniki pomiarów doświadczalnych, co już zostało podkreślone. O ile jednak w przypadku dendrytów kolumnowych uwzględniono składową pionową G_z , to dla powstawania eutektyk nieregularnych dwie składowe G_x oraz G_z , natomiast w opisie wzrostu eutektyk regularnych składową poziomą G_x .

Należy podkreślić, że zastosowanie kryterium minimalnej produkcji entropii, a także kryterium stabilności marginalnej umożliwiła wprowadzenie wielkości gradientu temperatury do opisu procesu. Nie daje takiej możliwości zastosowanie warunku minimalnego przechłodzenia. Inaczej mówiąc, opis oparty na warunku $\delta T = \text{minimum}$ dotyczy w domyśle przebiegu procesu krystalizacji dla jednej tylko wartości gradientu G .

A zatem model oparty na kryterium minimalnej produkcji entropii powinien dać się zredukować do opisu bazującego na warunku minimalnego przechłodzenia. Taka redukcja zostaje podjęta w odniesieniu do modelu zaproponowanego w rozdz.8. W tym celu należy wyeliminować z opisu pewne człony związane z gradientem $G_x = \delta T / \delta x$ z prawa wzrostu (81). Zatem redukcja spowoduje zaniedbanie zjawiska oddziaływania pomiędzy krzywizną frontu a polem stężeń w strefie dyfuzyjnej. Wówczas

$$g_s = 0, \quad \text{oraz} \quad \delta N^L = \delta N^0 \quad (148)$$

Warunek (148) spowoduje pewną modyfikację (81), która powinna być zestawiona z wersją prawa wzrostu zaproponowaną przez Jacksona i Hunta [103], jako że (81) w pewnym stopniu w uzasadniony sposób nawiązuje do rozwiązania podanego przez tych autorów. Ich wersja prawa wzrostu zacytowana w tabeli 1 przedstawia się równaniem:

$$\lambda^2 v = \text{const}_{j,-H} \quad (149)$$

Tymczasem (81), zapisane dalej jako (150), dane jest następującym wielomianem:

$$3 W_3 (\lambda^2 v)^2 + (W_6 + W_7) \lambda^2 v + 2 W_1 \lambda^3 v = W_4 + W_5 \quad (150)$$

Już z tego wstępnego zestawienia wynika, że (150) może być traktowane jako równanie o charakterze ogólnym, ponieważ:

- jest wielomianem posiadającym aż cztery człony, gdy tymczasem (149) tylko dwa,
- posiada człon nadmiarowy, $(\lambda^3 v)$, którego brak w (149),
- zawiera ponadto człon idealny $(\lambda^2 v)$, występujący w (149) i we wszystkich niemal równaniach w tabeli 1.

Z tych powodów w prowadzonej redukcji (150) do (149) człon $2W_1 \lambda^3 v$ jako nadmiarowy zostaje pominięty. Wówczas

$$3 W_3 (\lambda^2 v)^2 + (W_6 + W_7) \lambda^2 v = W_4 + W_5 \quad (151)$$

Równanie (151) może być zapisane jako równanie kwadratowe, gdzie: dla $W_4 > 0$, oraz $W_5 > 0$ współczynnik $c < 0$, natomiast dla $W_3 > 0$, $a > 0$. Wynika stąd, że w tak pomyślanym równaniu kwadratowym $\Delta > 0$, a ponieważ człon idealny jest zawsze dodatni, to istnieje tylko jedno rozwiązanie. Wtedy

$$\lambda^2 v = \{-W_6 - W_7 + [(W_6 + W_7)^2 + 12 W_3 (W_4 + W_5)]^{0.5}\} / (6 W_3) \quad (152)$$

Proste porównanie stałych: jednej, wyznaczonej dla równania (149) i drugiej, dla (152), wystarcza do znalezienia odpowiedzi na pytanie, dla jakiej wartości gradientu G_x równanie (149) jest obowiązujące lub inaczej mówiąc, dla jakiej wartości gradientu temperatury może być ulokowane na paraboloidzie produkcji entropii (rys.30).

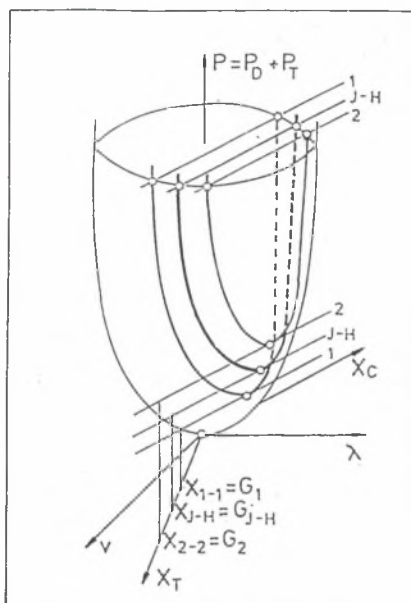
Stosownie do teorii Jacksona i Hunta [103] stała $const_{J-H}$ dla eutektyki Pb-Sn wynosi:

$$const_{J-H} = 3.3 \cdot 10^{-11} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]} \quad (153)$$

Celem znalezienia wartości gradientu, dla której opracowano równanie (149), wystarczy rozwiązać równanie szczegółowe

$$\{-W_6 - W_7 + [(W_6 + W_7)^2 + 12 W_3 (W_4 + W_5)]^{0.5}\} / (6 W_3) = 3.3 \cdot 10^{-11} \quad (154)$$

gdzie G_x jest zawarte we współczynnikach $W_n(g_s)$. Po znalezieniu dokładnej wartości liczbowej G_x należy określić $G = (G_x, G_z)$. W tym celu można wykorzystać model wymiany ciepła opracowany dla danego urządzenia do krystalizacji określający stacjonarne, niejednorodne pola temperatury oraz jej gradienty [65].



Rys.30. Hipotetyczne usytuowanie modelu opracowanego przez Jacksona i Hunta [103], opartego na warunku $\delta T = \text{minimum}$, dla $X_T = G_{J-H}$
 Fig.30. Hypothetical situation of Jackson and Hunt's model [103], based on the $\delta T = \text{minimum}$ condition, for $X_T = G_{J-H}$

Powyższe rozważania, dotyczące redukcji prezentowanego prawa (150) do równania (149), podanego przez Jacksona i Hunta [103], mogą być poparte odpowiednią transformacją matematyczną. Jeżeli zatem spełniony jest warunek (148), to wówczas W_4 , W_5 , W_6 są równe zeru. Zatem (151) redukuje się do

$$\lambda^2 v = -W_7 / (3 W_3) = \text{const}_w \quad (155)$$

Lewe strony (155) i (149) są identyczne. Pozostaje do wykazania, że również obydwie stałe są takie same. Wtedy bowiem redukcja jest zupełna.

$$\text{const}_w \stackrel{?}{=} \text{const}_{J-H} \quad (156)$$

Stosownie do teorii Jacksona i Hunta [103]:

$$\text{const}_{J-H} = a^L / Q^L \quad (157)$$

$$a^L = 2 (1+\xi) [(m_\alpha)^{-1} a_\alpha^L + (\xi m_\beta)^{-1} a_\beta^L] \quad (158)$$

$$a_s^L = T_E/L_s \sigma_s^L \sin \theta_s^L, \quad (S=\alpha, \beta) \quad (159)$$

$$Q^L = R^* (1+\xi)^2 (\xi D)^{-1} N_0 \quad (160)$$

podczas gdy

$$\text{const}_W = - W_7/(3 W_3) \quad (161)$$

przy czym W_7 zdefiniowane jest przez (78g) i powtórzone dalej jako (162), a W_3 przez (78c) i powtórzone dalej jako (163).

$$W_7 = (V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 D^{-1} [-\sigma_\alpha^L K_\alpha (V_\alpha)^{-1} \sin \theta_\alpha^L + \sigma_\beta^L K_\beta (V_\beta)^{-1} \sin \theta_\beta^L] \quad (162)$$

$$W_3 = 0.25 R_0^* (N_0)^2 D^{-2} (2 - k_\alpha - k_\beta) \quad (163)$$

Wprowadzenie (158) i (160) do (157) daje

$$\text{const}_{J-H} = 2 (1+\xi) \xi D / (R^* (1+\xi)^2 N_0) [a_\alpha^L/m_\alpha + a_\beta^L/(\xi m_\beta)] \quad (164)$$

natomiast (162) i (163) do (161)

$$\text{const}_W = - 2 (V_\alpha + V_\beta) R^* N_0 D^2 / (1.5 D R_0^* (N_0)^2 (2 - k_\alpha - k_\beta)) [-\sigma_\alpha^L K_\alpha (V_\alpha)^{-1} \sin \theta_\alpha^L + \sigma_\beta^L K_\beta (V_\beta)^{-1} \sin \theta_\beta^L] \quad (165)$$

Wprowadzając (159) do (164) uzyskuje się

$$\text{const}_{J-H} = 2D \xi / (R^* (1 + \xi) N_0) [T_E / (L_\alpha m_\alpha) \sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L + T_E / (L_\beta \xi m_\beta) \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L] \quad (166)$$

Po pewnych przekształceniach (165) zapisze się

$$\text{const}_W = 2D (V_\alpha + V_\beta) / (1.5 R_0^* (R^*)^{-1} (2 - k_\alpha - k_\beta) \cdot N_0) [K_\alpha \sigma_\alpha^L (V_\alpha)^{-1} \sin \theta_\alpha^L - K_\beta \sigma_\beta^L (V_\beta)^{-1} \sin \theta_\beta^L] \quad (167)$$

Ponieważ

$$\xi = v_{\beta}/v_{\alpha} \quad (168)$$

$$\text{const}_w = 2D (1 + \xi)/(1.5 R_0^* (R^*)^{-1}(2 - k_{\alpha} - k_{\beta}) N_0)$$

$$[K_{\alpha} \sigma_{\alpha}^L \sin \theta_{\alpha}^L - K_{\beta}/\xi \sigma_{\beta}^L \sin \theta_{\beta}^L] \quad (169)$$

K_{α} i K_{β} dane w (50) i (54) mogą być przekształcone, gdyż ogólnie:

$$L_s = T_E \Delta S_s^5 \quad (170)$$

Wtedy w (50) i (54)

$$v^{\alpha L}/\Delta S^{\alpha L} - v^{\alpha}/\Delta S^{\alpha} = T_E(1/\Delta L_{\alpha L} - 1/\Delta L_{\alpha}) \quad (171a)$$

$$v^{\beta L}/\Delta S^{\beta L} - v^{\beta}/\Delta S^{\beta} = T_E(1/\Delta L_{\beta L} - 1/\Delta L_{\beta}) \quad (171b)$$

Jeśli przyjąć, że $1/L_{\alpha}$ i $1/L_{\beta}$ w (166) są równoważne wyrażeniom $k_{\alpha}(1/\Delta L_{\alpha L} - 1/\Delta L_{\alpha})$ i $k_{\beta}(1/\Delta L_{\beta L} - 1/\Delta L_{\beta})$ w (171), wtedy K_{α} w (50) i K_{β} w (54) stają się równe odpowiednio:

$$K_{\alpha} := T_E/(m_{\alpha} L_{\alpha}) \quad (172a)$$

$$K_{\beta} := -T_E/(m_{\beta} L_{\beta}) \quad (172b)$$

Wprowadzając (172) do (169) uzyskuje się

$$\text{const}_w = 2D R^* (1+\xi)/(1.5 R_0^* (2 - k_{\alpha} - k_{\beta}) N_0)$$

$$[T_E/(L_{\alpha} m_{\alpha}) \sigma_{\alpha}^L \sin \theta_{\alpha}^L + T_E/(L_{\beta} \xi m_{\beta}) \sigma_{\beta}^L \sin \theta_{\beta}^L] \quad (173)$$

Porównanie (173) i (166) wskazuje, że warunek (156) jest spełniony z pewnym przybliżeniem. Tak więc (150) redukuje się do (149) po wyeliminowaniu wpływu gradientu na formowanie się struktury regularnej. Gradient G_x nie spełnia wtedy swej roli w kształtowaniu krzywizny frontu. Ponieważ w teorii Jacksona i Hunta [103] brak jest krzywizny frontu i brak perturbacji pola stężeń jej oddziaływaniem, to zachodzi (148-173). Teoria ta jest zatem szczególnym przypadkiem proponowanej (rys.30).

11.4. SPÓJNOŚĆ OPISU POWSTAWANIA STRUKTUR NIEREGULARNYCH Z MODELEM WZROSTU STRUKTUR REGULARNYCH

W rozdziale 11.2. przedstawiona została fizyczna analiza przejścia układu ze stanu, w którym powstaje struktura nieregularna, do stanu, w którym możliwe jest powstawanie struktury regularnej. Polega to na przejściu ze stanu stabilności marginalnej do stanu stacjonarnego w pewnych obszarach układu. Na podstawie takiej analizy możliwe jest również opisanie matematyczne takiego przejścia przy wykorzystaniu zaproponowanego modelu. W wyniku przejścia, gdy układ osiąga stan stacjonarny, zanika przechłodzenie δT_k , podane w (147). Zanika tym samym wyprzedzenie d_k , a w efekcie działanie gradientu G_z . Brak obydwu parametrów d_k oraz G_z modyfikuje odpowiednio definicje (109) i (110), w których $(m_\alpha G_z \bar{d}_\alpha - \delta \bar{N}_n^{0\alpha})$ staje się równe zero, jak to ma miejsce w przypadku wzrostu struktur regularnych (rozdział 8.11. zależność (83)). Wyrażenie $(m_\beta G_z (\bar{d}_\beta + \bar{d}_k) - \delta \bar{N}_n^{0\beta})$ również staje się równe zero, z tych samych przyczyn oraz dodatkowo dla $\bar{d}_k = 0$. W takiej sytuacji

$$g_s^i = g_s, \quad (S=\alpha, \beta) \quad (174)$$

przy g_s zdefiniowanym w (88). Efektem redukcji (109) i (110) do (88a) i (88b), odpowiednio, jest obowiązywanie prawa wzrostu (81) dla struktury regularnej powstającej na miejsce nieregularnej. Tak więc w równaniu (103) λ_1 zastąpione być musi przez λ , wyznaczone z użyciem (81).

W dalszej kolejności efektem wspomnianego przejścia jest zanik niestabilności na froncie fazy nieścianowej. Matematycznie wyrazi się to przez dążenie parametru λ_1^i do zrównania się z $2S_\alpha$, co podaje (146). Ostatnim przejawem omawianego zjawiska jest zrównanie się parametru S_β^i z S_β , ponieważ płytka ścianowa przestaje pełnić rolę pośredniczącą pomiędzy strukturą powstającą w stanie stacjonarnym a strukturą powstającą w stanie marginalnym.

Jeśli te dwa warunki także wprowadzić do definicji (103), wtedy przy uwzględnieniu (75) i (76) zachodzi

$$\bar{\lambda} = 0.5\lambda + S_\beta + S_\alpha \equiv \lambda \quad (175)$$

co matematycznie dowodzi transformacji struktury nieregularnej w regularną.

Podstawienie warunków $\lambda_1 = \lambda$ oraz $\lambda_2 = 2S_\alpha$ do wyrażeń (101) i (102) powoduje, że stają się one równoważne definicjom (75) i (76).

Należy dodać, że parametrem opisującym bilans masy we wzroście obydwu typów struktur jest parametr ξ . W przypadku formowania się płytek struktury regularnej zdefiniowany jest on następująco:

$$\xi = V_\beta / V_\alpha = S_\beta / S_\alpha = \text{const} \quad (176)$$

natomiast w przypadku powstawania struktury nieregularnej spełnione jest tylko równanie

$$\xi = V_\beta / V_\alpha = \text{const} \quad (177)$$

co obrazuje schemat na rys. 14.

Biorąc pod uwagę, że w przypadku przemiany struktury nieregularnej $S_\alpha^1 \rightarrow S_\alpha$, natomiast $S_\beta^1 \rightarrow S_\beta$, co wykazano na podstawie redukcji (101) i (102) do (75) i (76), można powiedzieć, że również warunek (177) \rightarrow (176).

Równanie (104) może w tej sytuacji posłużyć do wyznaczenia gradientu G_k zdefiniowanego na podstawie schematu podanego na rys.15. Wymaga to zastosowania warunku (146) w (104), który zapisze się wtedy następująco:

$$S_\alpha = \pi (\Gamma_\alpha / (|m_\alpha| G_c - G_k))^{0.5} \quad (178)$$

skąd można wyliczyć wartość krytycznego gradientu temperatury G_k .

$$G_k = |m_\alpha| G_c - \pi^2 \Gamma_\alpha / (S_\alpha)^2 \quad (179)$$

a po zastosowaniu (75) uzyskuje się równanie

$$G_k = |m_\alpha| G_c - 4 \pi^2 \Gamma_\alpha (V_\alpha + V_\beta)^2 / (\lambda V_\alpha)^2 \quad (180)$$

W równaniu (180) występuje suma dwu członów, które współdziałają w ustaleniu się wielkości G_k . Pierwszy z nich zawiera parametry o charakterze stężeniowym, drugi kapilarnym.

12. ORYGINALNOŚĆ PROPONOWANYCH ROZWIĄZAŃ W ZESTAWIENIU ZE ZNANYMI TEORIAM I POWSTAWANIA STRUKTUR ZORIENTOWANYCH

Bardziej znane teorie powstawania eutektycznych struktur regularnych (tabele 1, 3) nie uwzględniają wpływu gradientu temperatury na odległość λ , mimo że pomiary doświadczalne (tabele 5, 6, 7) wykazują jego istnienie. Należy uznać, że wpływ ten został po raz pierwszy uwzględniony w proponowanym opisie formowania się płytek regularnych (rozdział 8). Ponadto w proponowanym modelu zastosowano uzasadnione termodynamicznie kryterium minimalnej produkcji entropii, przez co wprowadzenie wielkości gradientu do opisu stało się ułatwione. Odrzucony został tym samym intuicyjny warunek minimalnego przechłodzenia (5). Odrzucenie warunku (5) niesie dodatkową korzyść, gdyż nie zachodzi wtedy konieczność stosowania warunku sprzężenia izotermicznego, który nakłada poważne ograniczenia na układ, co wykazano w [25-26].

Jeśli wyróżnić spośród teorii zawartych w tabeli 1 najbardziej kompleksowy model, podany przez Jacksona i Hunta [103], to można wykazać, że jest on szczególnym przypadkiem opisu proponowanego (rozdział 11.3.). Istnieją również teorie wzrostu regularnego oparte na kryterium minimalnej produkcji entropii (6), wśród których największe znaczenie posiada model podany przez Lesoulta i Turpina [145]. Mimo że oparty został na uzasadnionym termodynamicznie kryterium stacjonarnego przebiegu procesu (6), to jednak w [145] nie udało się wprowadzić gradientu temperatury do opisu formowania się płytek eutektyki. Nie podane jest także, czy teoria ta przewiduje wielkości parametru λ , zbliżone do obserwowanych doświadczalnie. Na ogół wersje prawa wzrostu uzyskane na podstawie kryterium minimalnej produkcji entropii posiadają znaczenie poznawcze (tabela 3). Tym niemniej w przypadku proponowanego modelu powstawania struktur regularnych podjęta została próba zestawienia wyników obliczeń z pomiarami odległości λ dla eutektyki Pb-Cd [27], a uzyskane wyniki są zadowalające.

Zastosowanie gradientu temperatury G stało się możliwe dzięki wprowadzeniu do rozważań zjawiska transportu ciepła [65], [143]. Pozwoliło to także, po raz pierwszy, na sformułowanie teoretycznej definicji współczynnika oddziaływania krzywizny frontu krystalizacji na pole stężeń (88), przez co uwzględniona została perturbacja tego pola. Tymczasem Lesoult i Turpin [145] podali jedynie konieczność wprowadzenia do opisu takiego oddziaływania i sugero-

wali określenie jego intensywności przez odpowiednie pomiary doświadczalne. Proponowany model uwzględnia zatem rzeczywisty kształt frontu i jest na tyle uniwersalny, że można w nim zastosować każdy z typów jego geometrii, opisanych przez Tillera [185] (rys.4b).

W przypadku powstawania struktur nieregularnych, mimo że doświadczenia wskazują na silny wpływ gradientu na średnią odległość $\bar{\lambda}$, to w opracowaniach teoretycznych nie zawsze jest uwzględniany. Wskazuje to na trudności, jakie napotyka się przy jego zastosowaniu, a Fisher i Kurz [71] rozważają, czy fakt wystąpienia gradientu w proponowanej przez nich teorii jest tylko skutkiem samych zabiegów matematycznych, czy jednak oddaje fizykę przebiegu procesu. Dalej podkreślają, że znane teorie nie wyjaśniają zmniejszania się $\bar{\lambda}$ ze wzrostem gradientu, co zaobserwowali Toloui i Hellawell [186]. Tymczasem proponowany model wzrostu struktury nieregularnej prawidłowo interpretuje takie zachowanie się układu. Jak już dyskutowano, wzrost gradientu powoduje zmniejszanie się λ_1^1 (104), a wtedy maleje także $\bar{\lambda}$ (103). W świetle rozwiązań proponowanego modelu wzrost gradientu działa na stabilizację frontu fazy nieścianowej. Efektem tego zjawiska są ogólne zmiany morfologiczne, wywołane, jak widać, działaniem gradientu temperatury, co sygnalizowano w literaturze [117-119], [147], [186], [196] na podstawie obserwacji doświadczalnych. Jednocześnie wyjaśnia to, dlaczego $\bar{\lambda} \gg \lambda$ dla tej samej prędkości krystalizacji i tego samego gradientu, a różnych stopów eutektycznych - regularnego i nieregularnego.

Zastosowanie dwóch termodynamicznie uzasadnionych kryteriów, w przypadku proponowanego modelu wzrostu struktury nieregularnej, powoduje jednoczesne odrzucenie koncepcji dwu punktów operatywnych zaproponowanej przez Magnina i Kurza [150]. Rolę punktów przejmują parametry graniczne: λ_1 - dla stanu stacjonarnego oraz λ_1^1 - dla stanu marginalnie stabilnego. Należy podkreślić, że po raz pierwszy zastosowano kryterium minimalnej produkcji entropii w opisie wzrostu struktur nieregularnych.

Zarówno w teorii podanej przez Magnina i Kurza [149], jak też w proponowanej uzasadnia się istnienie krytycznego gradientu temperatury. W modelu [149] jest to taki gradient, dla którego funkcja $\delta T = f(G_z)$ osiąga minimum, podczas gdy w modelu proponowanym jest on charakterystyczny dla spełnienia warunku (146).

Proponowany model zygzaka niestabilności (rozdziały 9.4., 9.5.) wyjaśnia, w jaki sposób powstawanie rozgałęzień i zjawisko zachowania równowagi mechanicznej prowadzą do stabilizacji frontu fazy

nieścianowej. Przedstawiono niezdefiniowany dotąd mechanizm rozgałęziania, w którym pierwszoplanową rolę odgrywają siły kapilarne, a dokładnie kryterium równowagi mechanicznej.

Ponadto wykazano, że przechłodzenie kinetyczne δT_k posiada pewien wpływ na wielkość $\bar{\lambda}$, a to z uwagi na parametr \bar{d}_k (110a), który zależy od δT_k poprzez gradient G_z ($\delta T_k = G_z d_k$). Należy zatem wnioskować, że przechłodzenie kinetyczne kompensuje pojawianie się niestabilności fazy nieścianowej i jest największe, gdy układ osiąga punkt bifurkacyjny. Ten wniosek nawiązuje do stwierdzenia Lesoulta [144], mówiącego, że kinetyka kontroluje wzrost.

Uwzględnienie parametru δT_k wyjaśnia także przyczynę, dla której przechłodzenie fazy ścianowej jest większe niż nieścianowej. Powodem tego zjawiska jest działanie gradientu na wyprzedzeniu d_k . Jak podają Liu, Zhou i Shang [147], morfologia frontu silnie zależy od gradientu G , a słabiej od prędkości v . Ta obserwacja może być wytłumaczona proponowanym opisem kształtowania się struktury. Otóż w przypadku struktury regularnej gradient G_x pełni w modelu rolę kształtotwórczą w odniesieniu do krzywizny frontu, co uwzględnia (88). W przypadku struktury nieregularnej gradient G_x działa identycznie, ale dodatkowo składowa G_z wpływa na wyprzedzenie kinetyczne d_k . Z obserwacji przeprowadzonych przez Fishera i Kurza [71] wynika, że jeśli średnia odległość $\bar{\lambda}$ maleje, to faza wiodąca nie kontynuuje wzrostu, jeśli dzieje się odwrotnie, to faza wiodąca się rozwidła. Opisuje to warunek (115), zgodnie z którym d_k staje się równe zero, gdy jest on spełniony w przeciwnym stanie granicznym, kiedy faza nieścianowa (zwilżająca) osiąga szerokość λ_s^1 , wtedy następuje rozgałęzienie dla zachowania warunku równowagi mechanicznej, a nie rozwidlenie czoła frontu, jak postulowali Fisher i Kurz [71]. Takie rozwiązanie modelowe wnosi, że destabilizacji w sensie Mullinsa i Sekerki [160] doznaje wyłącznie faza nieścianowa, podczas gdy w dotychczas znanych teoriach [71], [149] destabilizacji miałyby doznawać także faza ścianowa jak na rys.9a i 9b.

Z obserwacji dokonanych przez Toloui i Hellawella [186] wynika, że lokalnie płytki mogą być niemal równoległe na pewnym obszarze. Zjawisko to można wytłumaczyć zgodnie ze schematem na rys.9c, gdzie destabilizacja fazy nieścianowej w obszarze chwilowo stacjonarnym następuje bardzo wolno, tak jak narzuca to kąt zwilżania θ_β^L , charakterystyczny dla trapezowej części płytek fazy ścianowej, pokazanej na rys.10. Kąt ten dla płytki krzemu wynosi około 86° , zatem przez pewien okres trzy sąsiadujące płytki wykazują niemal równo-

ległość w tym obszarze. Toloui i Hellawell [186] sugerują konieczność uwzględnienia kąta dezorientacji płytek w odniesieniu do osi pręta stopu. Problem ten został rozwiązany przy użyciu metod rentgenograficznych, co pokazano w [27].

Proponowany model wzrostu struktury nieregularnej wyróżnia się na tle innych teorii [149] schematem struktury podanym na rys.9c. Przede wszystkim dotychczas nie uwzględniano oddziaływania części struktury znajdującej się w stanie marginalnie stabilnym na część stacjonarną, dlatego nieznane były dotąd definicje (101) i (102). Wyeliminowano destabilizację czoła frontu fazy nieścianowej, przez co nie posiada ono ugięcia, takiego jak na rys.9b. Wprowadzono jednak dodatkowo płytkę rosnącą w sposób niesprzężony (środkowa płytka ścianowa na rys.9c), dzięki czemu można przeanalizować zjawisko incydentalnie nadmiernego wyprzedzenia d_β (117). Analiza tego równania prowadzi do wniosku, że w tym zjawisku pewną rolę odgrywa gradient temperatury, bowiem jego składowa G_x decyduje o wielkości λ , od której zależy d_β .

W porównaniu z założeniami, przyjętymi w teorii Fishera i Kurza [71], proponowane rozwiązanie prezentuje oryginalną lokalizację fali perturbacyjnej $\lambda_s = \lambda^{\frac{1}{2}}$ na froncie fazy nieścianowej (rys.9c). Przyjęte schematy dotyczące morfologii nieregularnej (rys.9c, 10), wraz z towarzyszącymi im wyjaśnieniami, pozwalają na wnioskowanie, że destabilizacja frontu fazy nieścianowej powoduje pojawienie się wyprzedzenia kinetycznego d_k , któremu towarzyszy dodatkowe przechłodzenie bocznego frontu fazy ścianowej. Wielkość parametru d_k zależy od narzuconych w procesie takich czynników, jak prędkość v oraz gradient G . Podważa to postulat głoszony przez Kobayashi i Hogana [119] wnoszący, że niestabilność frontu jest wywołana przez istnienie wyprzedzenia. Kolejność zachodzenia tych zjawisk jest przecież odwrotna. Ponadto Kobayashi i Hogan [119] postulują, że w trakcie procesu zmienia się stosunek $V_\beta/V_\alpha = \xi$. Jest to wątpliwe, albowiem zachwiany zostałby w ten sposób bilans masy. Zmiany ξ są jedynie możliwe lokalnie, co tłumaczą definicje (101), (102). Jeśli zastosować w nich warunek (146), to wówczas struktura nieregularna przekształci się w regularną, a $S_\beta^1/S_\alpha^1 \rightarrow \xi = V_\beta/V_\alpha$, przy czym ξ jest niezmiennie w ujęciu globalnym. Należy zatem sądzić, że Kobayashi i Hogan [119] zaobserwowali jedynie ξ lokalne, czyli ξ^1 ($\xi^1 = S_\beta^1/S_\alpha^1$).

Przedstawione modele wzrostu eutektyk regularnych (rozdział 8) oraz nieregularnych (rozdział 9) są rozwiązaniami analitycznymi. W celu osiągnięcia możliwie najlepszej spójności między proponowanymi

opisami, również model kształtowania się dendrytów kolumnowych (rozdział 10) proponuje się w wersji analitycznej. Rozwiązanie analityczne ułatwia obliczenia, a także daje łatwość w ocenie wpływu poszczególnych parametrów na przebieg zjawisk w procesie. Proponowane rozwiązanie jest przedstawione na rys.29 dla krystalizacji stali węglowej, ale z równym skutkiem może być stosowane dla innych stopów o zbliżonych wartościach liczb Pecleta. Analiza wykresu na rys.29 wskazuje, że dla większych prędkości v wpływ gradientu zanika, natomiast dla małych staje się dominujący. Wniosek ten jest zgodny z wynikami obserwacji doświadczalnych [178].

Należy podkreślić, że w prezentowanej analizie po raz pierwszy zanotowano tak dobrą zgodność wyniku pomiaru R , podanego w [12], z rezultatem obliczeń według (144) (rozdział 11.2.) dla stali. Jest to o tyle istotne, że poprzednio tak dobre zestawienia dotyczyły jedynie związków organicznych [80-81], [192]. W przypadku innych stopów metalicznych wyróżnić można podobne zestawienie pomiarów i obliczeń dokonane przez Tewartego [184] (dla Pb-Au oraz Pb-Pd).

Należy zatem wnioskować, że zaproponowane rozwiązanie (144) jest wystarczającym przybliżeniem opisywanego procesu.

Kryteria zastosowane w modelowaniu powstawania każdego z trzech rodzajów struktury wskazują na istnienie spójności pomiędzy tymi opisami (tabela 11).

Tabela 11

Zestawienie kryteriów użytych w modelowaniu struktury i stanów termodynamicznych analizowanych układów

struktura	regularna	nieregularna	kolumnowa
kryterium	$P = \text{minimum}$	$P = \text{minimum} + \lambda_s$	$\lambda_s = R$
stan	stacjonarny	stacjonarny + rotacja	rotacja
front	stabilność frontu	oscylacja	niestabilność

13. UOGÓLNIENIA TEORETYCZNE PROPONOWANYCH ROZWIĄZAŃ

Zaproponowane rozwiązania, dotyczące przewidywania parametrów strukturalnych dla zorientowanego wzrostu eutektyk regularnych, nieregularnych i dendrytów kolumnowych, wnoszą nowe poglądy do teorii krystalizacji. Przedstawiono bowiem modele formowania się takich struktur z użyciem uzasadnionych kryteriów optymalizacyjnych oraz analizy niestabilności frontu krystalizacji. Pozwoliło to na wyeksponowanie roli gradientu temperatury w każdym z analizowanych procesów.

W przypadku każdej struktury zaproponowano nowe prawo wzrostu, przy czym prawa te uwzględniają oddziaływanie gradientu temperatury $G(G_x, G_z)$ na morfologię gotowego produktu:

a) prawo wzrostu eutektyk regularnych:

$$3W_3 (\lambda^2 v)^2 + 2W_1 \lambda^3 v + (W_6 + W_7) \lambda^2 v = W_4 + W_5$$

gdzie

$$W_n = f(g_s(G_x)) \quad (n = 1, \dots, 7),$$

które mówi, że:

"przemiana eutektyczna przebiega w stanie stacjonarnym w taki sposób, by płytki struktury regularnej, rosnące przy zadanym stałym gradiencie temperatury reprezentowanym jego składową $\partial T/\partial x$ i przy ustalonej prędkości krystalizacji v , posiadały szerokość λ , odpowiadającą minimalnej produkcji entropii w danym procesie"

b) prawo wzrostu eutektyk nieregularnych:

$$\bar{\lambda} = 0.5 \lambda_1 + S_\beta^1 + 0.5 \lambda_s^1$$

gdzie λ_1 określone jest równaniem:

$$3W_3^1 (\lambda_1^2 v)^2 + 2W_1^1 \lambda_1^3 v + (W_6^1 + W_7^1) \lambda_1^2 v = W_4^1 + W_5^1$$

przy czym $W_n^1 = f(g_s^1(G_x, G_z))$, $(n = 1, \dots, 7)$, natomiast

$$S_\beta^1 = (\lambda_s^1 v_\beta + \lambda_1 v_\beta) / (4 v_\alpha + 2 v_\beta)$$

$$\lambda_s^1 = 2 \pi (\Gamma_\alpha / (|\bar{m}_\alpha| (-v/D (1-k_\alpha) N_E^L - Gz)))^{0.5}$$

które mówi, że:

"przemiana eutektyczna przebiega w stanie stacjonarno-marginalnym w taki sposób, by płytki struktury nieregularnej, rosnące przy zadanym stałym gradiencie temperatury, reprezentowanym jego składowymi $\delta T/\delta x$ oraz $\delta T/\delta z$ i przy ustalonej prędkości krystalizacji v , posiadały średnią szerokość $\bar{\lambda}$, wypadkową z λ_1 odpowiadającej minimalnej produkcji entropii i λ_s^1 odpowiadającej krytycznej długości fali perturbacyjnej dla ustalonej rotacji układu w danym procesie"

c) prawo wzrostu dendrytów kolumnowych:

$$V_1 R^3 v^2 - V_2 R^3 v Gz + V_3 R^2 v - V_4 R^2 Gz - V_5 R v = V_6$$

które mówi, że:

"krystalizacja zorientowana roztworów granicznych przebiega w stanie marginalnym w taki sposób, by dendryty kolumnowe, rosnące przy zadanym, stałym gradiencie temperatury, reprezentowanym jego składową $\delta T/\delta z$ i przy ustalonej prędkości krystalizacji v , posiadały promień wierzchołka R , odpowiadający krytycznej długości fali perturbacyjnej dla ustalonej rotacji układu w danym procesie"

Opracowaniu modeli towarzyszył zamiar wyeliminowania parametrów matematycznych i zastąpienie ich parametrami fizycznymi, przez co można wyjaśnić współdziałanie zjawisk zachodzących w procesie. Wyjaśniono nie opisany dotąd mechanizm transformacji struktury nieregularnej w regularną doбором krytycznego gradientu temperatury. Przeprowadzono redukcję proponowanego modelu wzrostu struktury regularnej do znanej teorii Jacksona i Hunta [103], przy wyeliminowaniu działania gradientu temperatury. Można przyjąć, że tym samym uzasadniono stosowanie intuicyjnego dotąd warunku minimalnego przechłodzenia do przypadków, w których wpływ gradientu temperatury na parametr λ byłby zaniedbywalny. Wynika z tego, że istnieje uzasadniona możliwość stosowania kryterium (6) na miejsce warunku (89), postulowanego w termodynamice procesów nieodwracalnych dla procesów, gdzie możliwy jest brak wpływu gradientu na morfologię.

Proponowane modele formowania się struktur zorientowanych dotyczą znacznej liczby stopów użytkowych.

14. PODSTAWOWE OZNACZENIA UŻYTE W TEKSCIE

- C stężenie składnika B w stopie, [% at.],
 C_0 stężenie składnika B w stopie o składzie nominalnym,
 D współczynnik dyfuzji, [m^2/s],
 d_{1S} udział w ogólnej zmianie entropii, spowodowany przemianami wewnątrz układu,
 d_s wyprzedzenie fazowe, ($S=\alpha,\beta$), [m],
 \bar{d}_s wyprzedzenie fazowe, określone dla prędkości \bar{v} , ($S=\alpha,\beta$),
 d_k wyprzedzenie kinetyczne, [m],
 \bar{d}_k wyprzedzenie kinetyczne określone dla prędkości \bar{v} ,
 G gradient temperatury na froncie krystalizacji, [K/m],
 G_c gradient stężenia na froncie krystalizacji, [uł.mol/m],
 G_x składowa pozioma gradientu temperatury, ($\partial T/\partial x$), [K/m],
 $\bar{G}_x|_S$ średnia wartość składowej poziomej gradientu temperatury dla płytki fazy S, ($S=\alpha,\beta$),
 G_z składowa pionowa gradientu temperatury, ($\partial T/\partial z$), [K/m],
 g_s współczynnik oddziaływania krzywizny frontu krystalizacji na pole stężeń w strefie dyfuzyjnej, [uł.mol cm],
 J_1 uogólniony przepływ termodynamiczny,
 k równowagowy współczynnik rozdziału,
 k_s równowagowy współczynnik rozdziału dla fazy S, ($S=\alpha,\beta$),
 L_s ciepło topnienia fazy S, ($S=\alpha,\beta$), [J/m^3],
 m_s nachylenie linii likwidus w punkcie eutektycznym, po stronie fazy S, ($S=\alpha,\beta$),
 m' stała,
 N udział molowy składnika B, [uł.mol],
 N_i udział molowy składnika i w danym roztworze, ($i=A,B$),
 N_0 różnica między stężeniem składnika B w roztworze granicznym β i w roztworze granicznym α , [uł.mol],
 P produkcja entropii w jednostce czasu, (globalna),
 p^L ciśnienie po stronie fazy ciekłej L,
 p^S ciśnienie po stronie fazy stałej S, ($S=\alpha,\beta$),
 R promień wierzchołka dendrytu kolumnowego, [m],
 R_g stała termodynamiczna,
 \bar{r}_s średni promień krzywizny frontu płytki fazy S, ($S=\alpha,\beta$),
 S entropia, [J/mol/K],
 S_s połowa szerokości płytki fazy S, ($S=\alpha,\beta$), [m],
 \bar{S}_s połowa szerokości płytki fazy S, określona dla prędkości \bar{v} , ($S=\alpha,\beta$),

\bar{S}_i^L	entropia składnika i , ($i=A,B$), w fazie ciekłej L ,
\bar{S}_i^S	entropia składnika i , ($i=A,B$), w fazie stałej S , ($S=\alpha,\beta$),
T	temperatura, [K],
t	czas, [s],
V	objętość, [m^3],
$V_{S=\alpha,\beta}$	udział objętościowy fazy S ($S=\alpha,\beta$),
\bar{V}_i^S	udział objętościowy składnika i , ($i=A,B$) w fazie S , ($S=\alpha,\beta$),
v	prędkość krystalizacji zorientowanej, [m/s],
\bar{v}	średnia prędkość krystalizacji zorientowanej, wyznaczona dla uśredniania produkcji entropii, [m/s],
X_i	uogólniona siła termodynamiczna,
X_c	siła termodynamiczna związana z transportem masy,
X_T	siła termodynamiczna związana z transportem ciepła,
α	roztwór stały składnika B w A ,
α'	stała,
β	roztwór stały składnika A w B ,
β'	stała
γ_i	współczynnik aktywności składnika i , ($i=A,B$),
ΔS^α	entropia topnienia roztworu stałego α ,
δ_D	długość strefy dyfuzyjnej, [m],
δT	przechłodzenie, [K],
δT_D	przechłodzenie związane ze zmianą stężenia,
δT_G	przechłodzenie związane z krzywizną frontu,
δT_K	przechłodzenie związane z kinetyką procesu,
δT_S	przechłodzenie fazy S , ($S=\alpha,\beta$),
δ_x^P	udział w zmianie produkcji entropii wywołanej siłami X_i ,
η'	stała,
θ_S^L	kąt styku między fazą S , ($S=\alpha,\beta$) a fazą L (zwilżania),
λ	odległość międzypłytkowa w strukturze regularnej, [m],
λ_1	odległość międzidendrytyczna w strukturze kolumnowej,
λ_i	odległość międzypłytkowa w regularnych obszarach struktury nieregularnej,
λ_s	krytyczna długość fali perturbacyjnej,
λ_s^1	graniczna szerokość płytki fazy nieścianowej,
$\bar{\lambda}$	średnia odległość międzypłytkowa w strukturze nieregularnej,
$\bar{\mu}_i$	potencjał chemiczny składnika i , ($i=A,B$),
σ	produkcja entropii w jednostce czasu i w jednostce objętości,
σ_α	napięcie powierzchniowe na froncie roztworu stałego α ,
σ_S^L	napięcie powierzchniowe na granicy faz S , ($S=\alpha,\beta$) i L ,
$\sigma_{\alpha\beta}$	energia oddziaływania między fazami α i β .

15. LITERATURA

15.1. PRACE WŁASNE ZWIĄZANE Z PROBLEMATYKĄ ROZPRAWY

- [1] Wołczyński W.: IV Int. Symp. on Composite Materials, Rydzyna, (1980), 45.
- [2] Wołczyński W., Ciach R.: Solidif. Technol. in the foundry and cast house, Coventry, (1983), 182.
- [3] Wołczyński W., Ciach R.: V National and II Int. Meeting on Composite Materials RIPLAST'83, Milano, (1983), 91.
- [4] Wołczyński W., Ciach R., Wojciechowski S.: Symp. PAN - Instytut Odlewnictwa "Badania podstawowe i stosowane siłą napędową rozwoju technologii odlewniczych", Kraków, (1984), 1.
- [5] Wołczyński W., Ciach R.: Cryst. Res. Technol., 19 (1984), 1093.
- [6] Wołczyński W.: X Konferencja Komitetu Metalurgii PAN, Kozubnik, (1984), 93.
- [7] Wołczyński W.: Journées Métallurg. d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Paris, (1984), P85.
- [8] Wołczyński W., Ciach R.: Semin. Naukowe Problemów MR-I-21 i MR-I-22 "Materiały o szczególnych własnościach fizycznych i chemicznych", Wisła, (1984), 77.
- [9] Wołczyński W.: Metalurgia i Odlewnictwo, Zeszyty Naukowe AGH, 11 (1985), 255.
- [10] Wołczyński W.: XII Konferencja Metaloznawcza, Kozubnik, (1987), 379.
- [11] Wołczyński W.: XI Zebranie Sprawozdawcze Komitetu Metalurgii PAN, Kozubnik, (1987), 134.
- [12] Wołczyński W.: Rapport Confidentiel nr 246 de l'IRSID, Maizières-lès-Metz, 1988.
- [13] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 24 (1989), 139.
- [14] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 24 (1989), 1113.
- [15] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 24 (1989), 1121.
- [16] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 24 (1989), 1227.
- [17] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 25 (1990), 263.
- [18] Wołczyński W.: Metalurgia i Odlewnictwo, Zeszyty Naukowe AGH, 16 (1990), 297.
- [19] Wołczyński W., Morawiec A.: Metalurgia i Odlewnictwo, Zeszyty Naukowe AGH, 16 (1990), 365.
- [20] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 25 (1990), 1303.
- [21] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 25 (1990), 1433.

- [22] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 26 (1991), 173.
- [23] Wołczyński W.: Prace Komisji Metalurgiczno - Odlewniczej PAN, Metalurgia, 41 (1991), 35.
- [24] Wołczyński W., Guzik E.: The Eighth Int. Congress for Stereology, Irvine, California, (1991), 64.
- [25] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 27 (1992), 121.
- [26] Wołczyński W.: Cryst. Res. Technol., 27 (1992), 195.
- [27] Wołczyński W., Guzik E.: Acta Stereologica, 11, (1992), 375.
- [28] Wołczyński W., Guzik E.: The 6th Int. Conf. on Ferrites, Tokyo, (1992), 97.
- [29] Guzik E., Wołczyński W.: The 6th Int. Conf. on Ferrites, Tokyo, (1992), 98.
- [30] Wołczyński W., Ciach R.: XIII Konferencja Metaloznawcza AMT'92 "Advanced Materials and Technologies", Popowo nad Bugiem, (1992), 151.
- [31] Wołczyński W., Kapturkiewicz W.: Archives of Metallurgy, 37 (1992), 149.
- [32] Ciach R., Kapturkiewicz W., Wołczyński W., Zahra A.M.: J. Thermal Analysis, 38 (1992), 1949.
- [33] Fraś E., Król J., Guzik E., Wołczyński W.: I Polska Konferencja Metalowych Materiałów Kompozytowych, Kraków, (1992), 15.
- [34] Wołczyński W., Ciach R., Guzik E.: e-MRS 1993 Spring Meeting, Strasbourg, (1993), F-I/P8.
- [35] Wołczyński W., Guzik E.: Ferrites, The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993), 337.
- [36] Guzik E., Wołczyński W.: Ferrites, The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993), 340.

15.2. INNE PRACE ZWIĄZANE Z PROBLEMATYKĄ ROZPRAWY

- [37] Adam C.M., Hogan L.M.: *Acta Metall.*, 23 (1975), 345.
- [38] Atasoy O.A., Yilmaz F., Elliott R.: *J. Cryst. Growth*, 66 (1984), 137.
- [39] Bao H.Q., Durand F.C.: *J. Cryst. Growth*, 15 (1972), 29.
- [40] Baskaran V., Wilcox W.R.: *J. Cryst. Growth*, 67 (1984), 343.
- [41] Benamar M., Pomeau Y.: *Europhysics Letters*, 2 (1986), 307.
- [42] Billia B.: *Thèse, Marseille*, 1982.
- [43] Bobadilla M.: *Thèse, Lyon*, 1984.
- [44] Bolling G.F., Tiller W.A.: *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), 2587.
- [45] Bolze G., Puls M.P., Kirkaldy J.S.: *Acta Metall.*, 20 (1972), 73.
- [46] Bower T.F., Brody H.D., Flemings M.C.: *Trans. AIME*, 236 (1966), 624.
- [47] Brody H.D., Flemings.: *Trans. AIME*, 236 (1966), 615.
- [48] Budurov S., Yaneva S., Stoichev N.: *Kristall und Technik*, 9 (1974), 755.
- [49] Burden M.H., Hunt J.D.: *J. Cryst. Growth*, 22 (1974), 99.
- [50] Burden M.H., Hunt J.D.: *J. Cryst. Growth*, 22 (1974), 109.
- [51] Carlberg T., Fredriksson H.: *J. Cryst. Growth*, 42 (1977), 526.
- [52] Carpay F.M.A.: *Acta Metall.*, 20 (1972), 929.
- [53] Carpay F.M.A.: *J. Cryst. Growth*, 35 (1976), 316.
- [54] Chadwick G.A.: *Conf. on In Situ Composites, Lakeville, Connecticut*, (1972), 25.
- [55] Chadwick G.A.: *J. Inst. Met.*, 92 (1963), 18.
- [56] Chalmers B.: *Principles of Solidification, London*, 1964.
- [57] Clark J.N., Elliott R.: *Met. Sci.*, 10 (1976), 101.
- [58] Cline H.E.: *Trans. AIME*, 239 (1967), 1489.
- [59] Cline H.E.: *Trans. AIME*, 242 (1968), 1613.
- [60] Clyne T.W., Kurz W.: *Metall. Trans. A*, 12 (1981), 965.
- [61] Colin M., Lesoult G., Turpin M., Zeyons J.: *J. Cryst. Growth*, 28 (1975), 103.
- [62] Cooksey D.G.S., Munson D., Wilkinson M.P., Hellawell A.: *Phil. Mag.*, 10 (1964), 745.
- [63] Crosley P.B., Douglas A.W., Mondolfo L.F.: *The Solidif. of Metals, Brighton*, (1967), 10.
- [64] Davies V.L.: *J. Inst. Met.*, 93 (1964/65), 10.
- [65] Domański R., Fiszdon J.K., Styczek A.: *ASME 102nd Winter Annual Meeting, Washington*, (1981), 12.

- [66] Elliott R.: *Int. Met. Reviews*, 219 (1977), 161.
- [67] Elliott R., Glenister S.M.D.: *Acta Metall.*, 28 (1983), 1489.
- [68] Favier J.J.: *Ann. Chim. Franç.*, 5 (1980), 268.
- [69] Favier J.J.: *Thèse*, Grenoble, 1976.
- [70] Favier J.J., Turpin M.: *Acta Metall.*, 27 (1979), 1021.
- [71] Fisher D.J., Kurz W.: *Acta Metall.*, 28 (1980), 777.
- [72] Fitzner K.: *Calphad*, 5 (1981), 239.
- [73] Flood S.C., Hunt J.D.: *Met. Sci.*, 15 (1981), 287.
- [74] Fraś E.: *Archiwum Hutnictwa*, 29 (1984), 79.
- [75] Fraś E.: *Metalurgia i Odlewnictwo*, 25 (1977), 48.
- [76] Fredriksson H.: *Mat. Lett.*, 5 (1987), 414.
- [77] Fredriksson H., Hillert M., Lange N.: *J. Inst. Metals*, 101 (1973), 285.
- [78] Gaye H., Lupis C.H.P.: *Metall. Trans. A*, 6 (1975), 1049.
- [79] Glansdorff P., Prigogine I.: *Physica*, 30 (1964), 351.
- [80] Glicksman M.E., Schaeffer R.J.: *Acta Metall.*, 14 (1966), 1126.
- [81] Glicksman M.E., Schaeffer R.J., Ayers J.D.: *Met. Trans. A*, 7 (1976), 1747.
- [82] Głownia J., Janas A.: *Mat. Sci. Technol.*, 3 (1987), 149.
- [83] Głownia J., Orkisz M.: *Mechanik*, 7 (1989), 298.
- [84] Głownia J., Siedlecki J., Kolbus A.: *Przegląd Odlewnictwa*, 9 (1980), 269.
- [85] Granger D.A., Elliott R.: *Met. Handbook*, 15 (1988), 159.
- [86] Hellawell A.: *Progress in Materials Science*, 15 (1969), 1.
- [87] Hillert M.: *Acta Metall.*, 19 (1971), 768.
- [88] Hillert M.: *III Conf. on In situ Composites*, Boston, (1976), 126.
- [89] Hillert M.: *Recent Research on Cast Iron*, (1968), 101.
- [90] Hillig W.B., Turnbull D.: *J. Chem. Phys.*, 24 (1956), 914.
- [91] Hogan L.M., Kraft R.W., Lemkey F.D.: *Advances in Mat. Res.*, 5 (1971), 83.
- [92] Hogan L.M., Shamsuzzoha M.: *Conf. on Solidif. Processing*, Sheffield, (1987), 40.
- [93] Hogan L.M., Song H.: *Acta Metall.*, 3 (1987), 677.
- [94] Hogan L.M., Song H.: *Metall. Trans.*, 18A (1987), 707.
- [95] Huang S.C., Glicksman M.E.: *Acta Metall.*, 29 (1981), 701.
- [96] Hubert J.: *Metalurgia i Odlewnictwo*, 91 (1981), 1.
- [97] Hunt J.D.: *J. Cryst. Growth*, 3/4 (1968), 82.
- [98] Hunt J.D.: *Solidif. and Casting of Metals*, London, (1979), 3.
- [99] Hunt J.D.: *Solidif. Processing*, London, 1987, 191.

- [100] Hunt J.D., Jackson K.A.: Trans. AIME, 236 (1966), 843.
- [101] Hurle D.T.J., Jakeman E.: J. Cryst. Growth, 3/4 (1968), 574.
- [102] Иваниов Г.Н.: Докл. Акад. Наук СССР, 58 (1947), 567.
- [103] Jackson K.A., Hunt J.D.: Trans. AIME, 236 (1966), 1129.
- [104] Jin I., Purdy G.R.: J. Cryst. Growth, 23 (1974), 23.
- [105] Jin I., Purdy G.R.: J. Cryst. Growth, 23 (1974), 29.
- [106] Jin I., Purdy G.R.: J. Cryst. Growth, 23 (1974), 37.
- [107] Jones B.L.: J. Australian Inst. Met., 14 (1969), 111.
- [108] Jones H., Kurz W.: Z. Metallk., 72 (1981), 792.
- [109] Jordan R.M., Hunt J.D.: Metall. Trans., 2 (1971), 3401.
- [110] Jordan R.M., Hunt J.D.: Metall. Trans., 3 (1972), 1385.
- [111] Karma A.: Int. Symp. on Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter, Kyoto, (1987), 179.
- [112] Kattamis T.Z., Coughlin J.C., Flemings M.C.: Trans. AIME, 239 (1967), 1504.
- [113] Kirkaldy J.S.: Can. J. Phys., 37 (1959), 739.
- [114] Kirkaldy J.S.: Metall. Trans., 16A (1985), 1781.
- [115] Kirkaldy J.S.: Physical Review, 30 (1984), 6889.
- [116] Kirkaldy J.S.: Scripta Met., 2 (1968), 565.
- [117] Khan S., Ourdjini A., Elliott R.: Mat. Sci. Technol., 8 (1992), 516.
- [118] Khan S., Ourdjini A., Liu J., Elliott R.: Int. Conf. on Aluminium Alloys, Trondheim, (1992), 217.
- [119] Kobayashi K., Hogan L.M.: J. Mat. Sci., 20 (1985), 1961.
- [120] Kotler G.R., Tiller W.A.: J. Cryst. Growth, 2 (1968), 287.
- [121] Krupkowski A.: Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych, Warszawa, 1974.
- [122] Kurz W., Fisher D.J.: Acta Metall., 29 (1981), 11.
- [123] Kurz W., Fisher D.J.: Fundamentals of Solidification, Bay Village, Ohio, 1984.
- [124] Kurz W., Fisher D.J.: Int. Met. Reviews, 244 (1979), 177.
- [125] Kurz W., Sahm P.R.: Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe, Berlin, 1975.
- [126] Kurz W., Trivedi R.: Acta Metall. Mater., 38 (1990), 1.
- [127] Kurz W., Trivedi R.: Met. Handbook, 15 (1988), 114.
- [128] Lacaze J.: Thèse, Paris, 1983.
- [129] Lacaze J., Lesoult G.: e-MRS Spring Meeting 1993, Strasbourg (1993), F-I/P15.
- [130] Langer J.S.: Physics Today, 10 (1992), 24.
- [131] Langer J.S.: Postępy Fizyki, 40 (1989), 151.

- [132] Langer J.S., Müller-Krumbhaar H.: *Acta Metall.*, 26 (1978), 89.
- [133] Langer J.S., Müller-Krumbhaar H.: *Acta Metall.*, 26 (1978), 1681.
- [134] Langer J.S., Müller-Krumbhaar H.: *Acta Metall.*, 26 (1978), 1689.
- [135] Langer J.S., Müller-Krumbhaar H.: *J. Cryst. Growth*, 42 (1977), 11.
- [136] Laxmanan V.: *Acta Metall.*, 33 (1985), 1023.
- [137] Laxmanan V.: *Acta Metall.*, 33 (1985), 1037.
- [138] Laxmanan V.: *Acta Metall.*, 33 (1985), 1475.
- [139] Laxmanan V.: *J. Cryst. Growth*, 75 (1986), 573.
- [140] Lesoult G.: *Ann. Chim. Franç.*, 5 (1980), 154.
- [141] Lesoult G.: *J. Cryst. Growth*, 13/14 (1972), 733.
- [142] Lesoult G.: *Met. Handbook*, 15 (1988), 109.
- [143] Lesoult G.: *Thèse, Nancy*, 1976.
- [144] Lesoult G., Turpin M.: *Int. Symp. Metallurgy of Cast Iron, St. Saphorin*, (1974), 255.
- [145] Lesoult G., Turpin M.: *Mém. Sci. Rév. Mét.*, 9 (1969), 619.
- [146] Li C.Y., Weart H.W.: *J. Met.*, 14, (1962), 86.
- [147] Liu J., Zhou Y., Shang B.: *Acta Metall. Mater.*, 38 (1990), 1625.
- [148] Lu S.Z., Hellawell A.: *J. Cryst. Growth*, 73 (1985), 316.
- [149] Magnin P., Kurz W.: *Acta Metall.*, 35 (1987), 1119.
- [150] Magnin P., Kurz W.: *Met. Handbook*, 15 (1988), 119.
- [151] Magnin P., Mason J.T., Trivedi R.: *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991), 469.
- [152] Magnin P., Trivedi R.: *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991), 453.
- [153] Major J.F., Rutter J.W.: *Mat. Sci. Technol.*, 5 (1989), 645.
- [154] Mazille J.E., Camel D., Drevet B.: *Acta Stereologica*, 11 (1992), 193.
- [155] Mellor B., Chadwick G.A.: *Met. Sci.*, 8 (1974), 76.
- [156] Minet Y.: *Étude de la croissance dendritique, Rapport de l'IRSID, Maizières-lès-Metz, France*, 1991.
- [157] Miyata Y., Suzuki T.: *Metall. Trans.*, 16A (1985), 1807.
- [158] Miyata Y., Suzuki T., Uno J.I.: *Metall. Trans.*, 16A (1985), 1799.
- [159] Moore A., Elliott R.: *The Solidif. of Metals*, Brighton, (1967), 167.
- [160] Mullins W.W., Sekerka R.F.: *J. Appl. Phys.*, 35 (1964), 444.

- [161] Nash G.E.: J. Cryst. Growth, 38 (1977), 155.
- [162] Nash G.E., Glicksman M.E.: Acta Metall., 22 (1974), 1291.
- [163] Pandey L., Ramachandrarao P.: Acta Metall., 35 (1987), 2549.
- [164] Papapetrou A.: Z.Kristall., 92 (1935), 89.
- [165] Pelce P., Pumir A.: J. Cryst. Growth, 73 (1985), 337.
- [166] Prigogine I.: Introduction à la thermodynamique des processus irréversible, Paris, 1968.
- [167] Prigogine I.: From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences, New York, 1980.
- [168] Quenisset J.M., Naslain R.: J. Cryst. Growth, 54 (1981), 465.
- [169] Racek R., Lesoult G., Turpin M.: J. Cryst. Growth, 22 (1974), 210.
- [170] Ruth J.C., Turpin M.: Mém. Sci. Rév. Métall., 66 (1969), 633.
- [171] Sato T., Sayama Y.: J. Cryst. Growth, 22 (1974), 259.
- [172] Sakwa W., Parkitny R., Bokota A.: Solidif. Technol. in the foundry and cast house, Coventry, (1983), 17.
- [173] Schürman E., Löblich H.: Giessereiforschung, 29 (1977), 67.
- [174] Sekerka R.F.: J.Appl.Phys., 36 (1965), 264.
- [175] Sens H., Eustathopoulos N., Camel D., Favier J.J.: Acta Metall. Mater., 40 (1992), 1783.
- [176] Series R.W., Hunt J.D., Jackson K.A.: J. Cryst. Growth, 40 (1977), 221.
- [177] Singh S.N., Flemings M.C.: Trans. AIME, 245 (1969), 1803.
- [178] Somboonsuk K., Mason J.T., Trivedi R.: Metall. Trans., 15A (1984), 967.
- [179] Somboonsuk K., Trivedi R.: Acta Metall., 33 (1985), 1051.
- [180] Steen H.A.H., Hellowell A.: Acta Metall., 23 (1975), 529.
- [181] Strässler S., Schneider W.R.: Phys.Cond.Matter, (1974), 153.
- [182] Suchy J.: Solidif. Technol. in the foundry and cast house, Coventry, (1983), 22.
- [183] Темкин Д.Е.: Докл.Акад.Наук СССР, 132 (1960), 1307.
- [184] Tewari S.N.: Metall. Trans., 17A (1986), 2279.
- [185] Tiller W.: Liquid Metals and Solidification, Cleveland, Ohio, (1958), 276.
- [186] Toloui B., Hellowell A.: Acta Metall., 24 (1976), 565.
- [187] Trivedi R.: Scripta Metall., 3 (1969), 613.
- [188] Trivedi R.: Acta Metall., 18 (1970), 287.
- [189] Trivedi R.: J. Cryst. Growth, 48 (1980), 93.
- [190] Trivedi R.: J. Cryst. Growth, 49 (1980), 219.
- [191] Trivedi R.: Metall. Trans., 15A (1984), 977.

- [192] Trivedi R., Somboonsuk K.: *Acta Metall.*, 33 (1985), 1061.
- [193] Trivedi R., Tiller W.A.: *Acta Metall.*, 26 (1978), 671.
- [194] Trivedi R., Tiller W.A.: *Acta Metall.*, 26 (1978), 679.
- [195] Vandenbulcke L., Herbin R.J., Vuillard G.: *J. Cryst. Growth*, 366 (1976), 53.
- [196] Wanqi J.: *Metall. Trans.*, 23A (1992), 1363.
- [197] Wojciechowski S., Chalmers B.: *Trans. AIME*, 242 (1968), 690.
- [198] Xu J.J.: *J. Cryst. Growth*, 100 (1990), 165.
- [199] Zener C.: *Trans. AIME*, 167 (1946), 550.

STRESZCZENIE

ROLA GRADIENTU TEMPERATURY W KRYSZALIZACJI ZORIENTOWANEJ EUTEKTYK REGULARNYCH, EUTEKTYK NIEREGULARNYCH I ROZTWORÓW GRANICZNYCH

Opracowane zostały termodynamiczne modele powstawania trzech typów struktury zorientowanej: regularnej i nieregularnej dla eutektyk oraz kolumnowej dla roztworów granicznych. W każdym z podanych opisów zastosowano warunek optymalizacyjny, uzasadniony w teorii termodynamiki procesów nieodwracalnych. Dla stacjonarnego wzrostu eutektyk regularnych wprowadzono kryterium minimalnej produkcji entropii, dla stacjonarno-rotacyjnego wzrostu eutektyk nieregularnych kryteria minimalnej produkcji entropii i stabilności marginalnej, natomiast dla wzrostu dendrytów kolumnowych przy utrwalonej perturbacji frontu krystalizacji kryterium stabilności marginalnej.

Szczególne uwaga została zwrócona na rolę gradientu temperatury w formowaniu się parametrów struktury zorientowanej oraz na wpływ tego parametru na kierunek zachodzenia zjawisk, jakie mają miejsce w analizowanym procesie. Wykazane zostały pewne elementy spójności proponowanych rozwiązań. Sformułowane zostały matematycznie prawa wzrostu dla każdej z opisanych struktur. Podano przykłady weryfikacji wyników pomiarów doświadczalnych przy użyciu zaproponowanych równań.

Wykazany został wpływ gradientu temperatury G na wielkość parametrów strukturalnych stopów, przy czym składowa pozioma gradientu G_x decyduje o odległości międzypłytkowej λ , eutektyk regularnych, obydwie składowe pozioma G_x i pionowa G_z posiadają wpływ na średnią odległość międzypłytkową $\bar{\lambda}$ eutektyk nieregularnych, natomiast składowa pionowa G_z na promień krzywizny R wierzchołka dendrytu kolumnowego.

Określono rolę gradientu w mechanizmie zachodzenia zjawisk towarzyszących procesowi powstawania analizowanych struktur. Podano uogólnienia teoretyczne proponowanych rozwiązań podkreślając właściwe nowe poglądy do teorii krystalizacji.

SUMMARY

ROLE OF TEMPERATURE GRADIENT IN THE DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF REGULAR EUTECTICS, IRREGULAR EUTECTICS AND SOLID SOLUTIONS

Thermodynamic models for the formation of three types of directional structures: regular and irregular of eutectics and columnar of solid solutions are presented. In each of the proposed theories the optimization conditions substantiated in the thermodynamics of irreversible processes have been applied. So, criterion of entropy production minimum for steady-state growth of regular eutectics, both criterion of entropy production minimum and criterion of marginal stability for the complex: steady-state and rotary growth of irregular eutectics as well as criterion of marginal stability for columnar dendrites growth at the limit of stability have been used.

The influence of temperature gradient on the structure parameters and its effect upon the phenomena which take place in the process under investigation have been considered. Some details of coherency of the proposed solutions have been proved. The growth laws for the formation of all analysed structures have been formulated mathematically and good agreement has been obtained between theory and experiment.

The effect of temperature gradient G upon the structure parameters has been revealed experimentally then confirmed theoretically. The horizontal temperature gradient G_x decides on an interlamellar spacing λ for regular eutectic growth. Both horizontal G_x and vertical temperature gradient G_z control on an average interlamellar spacing $\bar{\lambda}$ for irregular eutectic growth. A tip radius R has been influenced by vertical temperature gradient G_z during columnar dendrites growth.

Role of temperature gradient in the mechanism of some phenomena taking place in the formation of analysed structures has been revealed. Theoretical generalization of the proposed solutions has been given and new views on crystal growth have been introduced into the theory of directional solidification.

RESUME

RÔLE DU GRADIENT DE TEMPERATURE DANS LA SOLIDIFICATION DIRIGÉE DES EUTECTIQUES RÉGULIÈRES, DES EUTECTIQUES IRRÉGULIÈRES ET DES SOLUTIONS SOLIDES

Les modèles thermodynamiques ont été mis au point pour la croissance dirigée des trois genres de la structure: eutectiques régulière et irrégulière ainsi que dendritique colonnaire.

Des conditions d'optimisation justifiées dans la thermodynamique des processus irréversibles ont été appliqués dans toutes les descriptions proposées. Le critère de la production d'entropie minimum pour la croissance des eutectiques régulières, les deux: critère de la production d'entropie minimum et critère de stabilité marginale pour la croissance complexe des eutectiques irrégulières et enfin le critère de stabilité marginale pour la croissance des dendrites colonnaires ont été donc utilisés.

L'influence du gradient de température sur les paramètres de la structure et son effet aux phénomènes qui accompagnent du processus de la solidification ont été considérés. Certains éléments de la cohérence des solutions proposées ont été prouvés. Les lois de croissance pour la formation de toutes les structures analysées ont été formulées mathématiquement et bon accord entre résultats de mesures et prévisions théoriques a été obtenu.

La dépendance des paramètres structuraux du gradient de température G a été mise en évidence et ensuite confirmée théoriquement. Le gradient transversal de température G_x a une importance pour le contrôle de la distance interlamellaire λ dans les eutectiques régulières, les deux: transversal G_x et longitudinal G_z pour le contrôle de la distance interlamellaire moyenne $\bar{\lambda}$ dans les eutectiques irrégulières et enfin le rayon R de courbure d'une pointe des dendrites colonnaires dépend fortement du gradient longitudinal de température imposé au processus de la solidification.

Le rôle du gradient de température dans le mécanisme des phénomènes qui accompagnent de la formation des structures analysées a été mis en évidence. Des généralisations théoriques des solutions proposées sont montrées et des nouvelles vues sont introduites à la théorie de la solidification dirigée.