P 3361/83

ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

MECHANIKA

Z. 76
GLIWICE
1983

P 3361/83

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 743

JÓZEF SZCZEPAN SUCHY

SEGREGACJA PIERWIASTKÓW STOPOWYCH PODCZAS KRZEPNIĘCIA KIERUNKOWEGO

GLIWICE 1983

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Janusz Braszczyński
Prof. dr hab. Eugeniusz Tyrkiel

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), *Józef Wojnarowski* (redaktor działu),
Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Roma Łoś

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0434-0817

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 7,9 Ark. druk. 8,5 Papier drukowy kl. V 70x100, 70 g
Oddano do druku 8.11.1982 Podpis. do druku 21.12.1982 Druk ukończ. w styczniu 1983
Zamówienie 1209/82 B-24 Cena zł 79,–

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

SPIS TREŚCI

Str.

1. WPROWADZENIE 5

2. PODSTAWOWE ELEMENTY ZJAWISKA SEGREGACJI 9

2.1. Zjawiska na froncie krzepnięcia 9
2.2. Zjawiska w fazie ciekłej zachodzące podczas krzepnięcia .. 23
2.3. Istniejące modele matematyczne zjawiska segregacji 32

3. UWAGI KOŃCOWE DO ROZDZIAŁU 2 36

4. TEZY PRACY 37

5. MODEL MATEMATYCZNY KINETYKI SEGREGACJI I JEGO ROZWIĄZANIA 38

5.1. Opis matematyczny pola temperatury i zjawiska segregacji 38
5.2. Model numeryczny zrealizowany metodą różnic skończonych .. 51
5.3. Model numeryczny zrealizowany metodą warstwic 57
5.4. Model numeryczny zrealizowany z zastosowaniem funkcji giętych 63
5.5. Ocena przydatności poszczególnych rozwiązań 69
5.6. Model numeryczny krzepnięcia w przedziale temperatur stopu wieloskładnikowego 71
5.6.1. Model numeryczny uwzględniający strefę dwufazową .. 71
5.6.2. Zastosowanie metody odlewu ekwiwalentnego 74
5.6.3. Zakrzywienie frontu krzepnięcia 75
5.6.4. Wpływ trzeciego i dalszych pierwiastków na proces segregacji 76
5.6.5. Przechłodzenie stężeniowe 77

6. WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA MODELI MATEMATYCZNYCH 80

6.1. Procesy krzepnięcia z zadaną prędkością 80
6.2. Procesy krystalizacji z prędkością wynikającą ze sprzężenia kinetyki krzepnięcia i procesów segregacji..... 95
6.3. Wyniki obliczeń numerycznych 105

7. OMÓWIENIE I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ 113

7.1. Ocena przydatności opracowanych modeli numrycznych 114
7.2. Konwekcja w fazie ciekłej 119
7.3. Rola przechłodzenia stężeniowego w procesie krzepnięcia .. 120
7.4. Wpływ czynników technologicznych na proces segregacji 121

Str.

7.5. Ocena zgodności obliczeń numerycznych z wynikami badań doświadczalnych 122

7.6. Wpływ segregacji grawitacyjnej na uzyskane wyniki badań .. 124

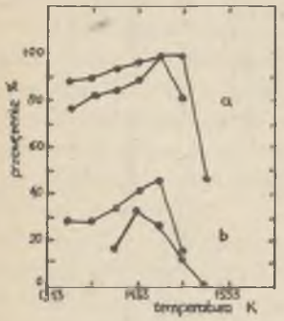
8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI 126

9. LITERATURA 127

STRESZCZENIA 133

1. WPROWADZENIE

Większość znanych obecnie rodzajów segregacji, tworzącej się podczas krystalizacji pierwotnej, powstaje w wyniku działania podobnego mechanizmu, wynikającego głównie z różnic składu chemicznego fazy stałej i ciekłej. Bardzo istotnymi czynnikami decydującymi o zjawisku segregacji są procesy dyfuzyjne, głównie w fazie ciekłej, ruch ciekłego metalu oraz kinetyka stygnięcia układu.



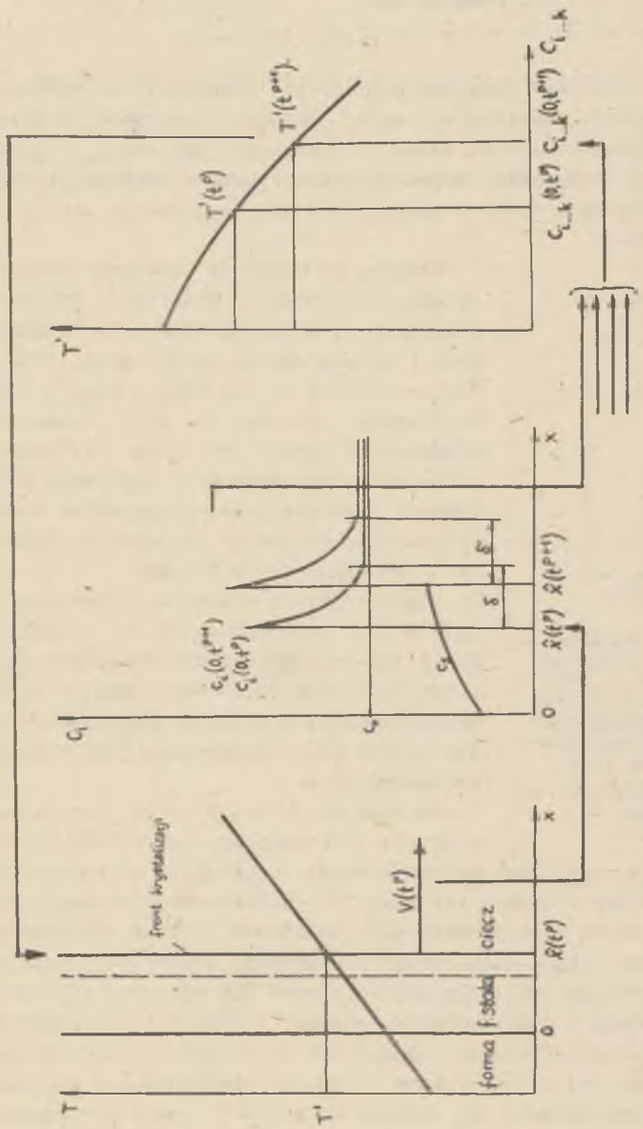
Rys. 1.1. Porównanie właściwości rozsegregowanych i nierozsegregowanych wytopów ze stali w wysokich temperaturach. Podano przewężenie w próbie rozciągania w wysokich temperaturach próbki z karbem [99]

a - brak makrosegregacji, b - makrosegregacja

Procesy te powodują znaczne zmiany składu chemicznego w objętości odlewu. Przykładowo, w dużych wlewkach kuzienных [52] segregacja węgla sięga 50%, fosforu 250% a siarki 400% zawartości wyjściowej. Wywiera to duży wpływ na właściwości odlewu (por. rys. 1.1). Zjawiska te bardzo wyraźnie obserwuje się również w technologii otrzymywania monokryształów, zwłaszcza metodami Bridgmana, Czochralskiego i Pfanna.

Dla sterowania procesem krystalizacji, w celu wyeliminowania lub regulowania zjawiska segregacji, konieczne jest przeprowadzenie dokładnej analizy najistotniejszych czynników wpływających na ten proces oraz opracowania jego modelu matematycznego.

Na obecnym poziomie nauk podstawowych nie ma poważniejszych trudności z opisem matematycznym zjawisk typu makroskopowego, związanych z krzepnięciem i stygnięciem odlewu w formie (istnieją oczywiście różne hipotezy powiązań między nimi). Można więc konstruować sprzężone modele przepływu ciepła i masy w układzie, przy czym, nawet najbardziej adekwatne i szczegółowe, szczególnie wówczas posiadają one znaczenie dla nauk technicznych, gdy mogę być wykorzystane w praktyce przemysłowej. Z tego punktu widzenia dalszy rozwój obliczeń analitycznych, bazujących na metodach fizyki matematycznej, będzie napotykał coraz większe trudności, wynikające z ograniczonych możliwości stosowanego w tej dziedzinie aparatu matematycznego. W związku z powyższym uzyskanie rozwiązania efektywnego i uwzględniającego dostatecznie dokładnie przebieg procesu możliwe jest jedynie za pomocą metod przybliżonych. Tym zagadnieniom poświęcone są prace badawcze prowa-



Rys. 1.2. Schemat obustronnego sprzężenia zjawiska segregacji i kinetyki krzepnięcia odlewu ze stopu dwuskładnikowego

T - temperatura, c_i - stężenie i-tego składnika stopu, x - odległość od ścianki formy, $\hat{x}(t^p)$, $\hat{x}(t^{p+1})$ - położenie frontu krystalizacji w chwilach t^p i t^{p+1}; $c_i(0,t^p)$, $c_i(0,t^{p+1})$ - stężenia na froncie krystalizacji w chwilach t^p i t^{p+1}, c_0 - stężenie początkowe, T' - temperatura krystalizacji, δ - grubość warstwy dyfuzyjnej

dzone głównie w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej w ramach Międzyresortowego Problemu Badań Podstawowych MR I 20.

Niniejsza praca, będąca podsumowaniem jednego z kierunków tych badań, dotyczy problemu modelowania matematycznego procesu segregacji w obustronnym sprzężeniu z innymi zjawiskami zachodzącymi podczas kierunkowego krzepnięcia odlewu. Część przedstawionych w pracy rozwiązań bazuje na hipotezach autora przedstawionych we wcześniejszych pracach [146, 147, 148,151] (np. sposób obustronnego sprzężenia kinetyki krzepnięcia i procesu segregacji oraz mechanizm segregacji stopu wieloskładnikowego) lub zaproponowanych wraz z zespołem realizatorów MR I 20 (np. zastosowanie metod kollokacyjnych).

Rysunek 1.2 ilustruje jeden z najistotniejszych elementów opracowywanych modeli, a mianowicie wielostronne sprzężenie między zjawiskami wynikającymi z segregacji pierwiastków stopowych, kinetyką krzepnięcia odlewu oraz ruchem masy w jego ciekłej części. Zmiana stężenia składników stopowych na froncie krzepnięcia powoduje, że ulegają zmianie temperatury likwudus i solidus, co z kolei ma istotny wpływ na przebieg procesu krzepnięcia i jego szybkość (może tu również wystąpić zjawisko przechłodzenia stężeniowego). Zmiana chwilowej prędkości przemieszczania frontu krzepnięcia oraz ruch masy w fazie ciekłej powodują inny przebieg spiętrzania atomów składników stopowych.

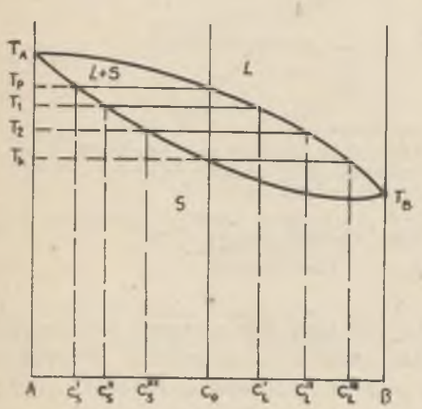
Wydaje się, że proponowane modele powinny znaleźć zastosowanie w projektowaniu zarówno technologii wytwarzania odlewów metodę krystalizacji kierunkowej (z zadaną prędkością), jak i klasycznych odlewów. Uwzględnienie w opracowywanych modelach licznych czynników wpływających na przebieg procesu segregacji oraz sprzężeń między nimi zachodzących, pozwolić może na rozszerzenie możliwości tych rozwiązań (poznawczych i praktycznych).

2. PODSTAWOWE ELEMENTY ZJAWISKA SEGREGACJI

W celu ukazania istoty matematycznego modelowania zjawiska segregacji i kinetyki krzepnięcia odlewu niezbędne jest przedstawienie niektórych informacji dotyczących przebiegu elementarnych zjawisk w fazie ciekłej i na froncie krzepnięcia, tworzących w efekcie omawiany proces. Istnieje wiele, konkurujących ze sobą, teorii dotyczących tych mechanizmów, ustalenie zaś poprawnego modelu wymaga przyjęcia pewnych założeń upraszczających i wyboru koncepcji najodpowiedniejszych.

2.1. Zjawiska na froncie krzepnięcia

Aby wyjaśnić zjawiska zachodzące w procesie krystalizacji na granicy faz, można rozpatrzyć idealny schemat, przedstawiony na rysunku 2.1 [178].



Rys. 2.1. Schemat krystalizacji roztworu stałego w warunkach równowagi [176]

T_A, T_B - temperatura krystalizacji czystych składników A i B; T_p, T_1, T_2, T_k - temperatura początku krystalizacji; L - faza ciekła; S - faza stała; c_s - stężenie składnika w fazie stałej; c_L - stężenie składnika w fazie ciekłej, c_0 - stężenie początkowe

Ogólnie, krystalizację w warunkach równowagi można zapisać (stosując oznaczenia zgodne z rys. 2.1) za pomocą schematu:

$$L(c_0 \rightarrow c_L^{III}) \xrightarrow{T_p \rightarrow T_k} S(c_s' \rightarrow c_0). \qquad (2.1)$$

Ilorazy stężenia składników w fazie ciekłej i stałej przyjęto nazywać współczynnikami rozdziału. W rozpatrywanym przypadku będą one równe (oznaczenia jak na rys. 2.1):

$$k_o = \frac{c'_s}{c_o} \quad \text{dla} \quad T_p,$$

$$k_o = \frac{c''_s}{c_L} \quad \text{dla} \quad T_1, \qquad (2.2)$$

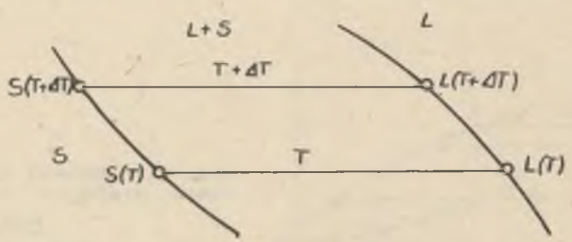
$$k_o = \frac{c'''_s}{c_L} \quad \text{dla} \quad T_2,$$

$$k_o = \frac{c_o}{c'''_L} \quad \text{dla} \quad T_k.$$

Proces opisany schematem (2.1) można rozłożyć [176] na dwa równolegle przebiegające procesy, co ilustruje poniższy schemat oraz rys. 2.2:

$$L(T + \Delta T) \xrightarrow{T + \Delta T} S(T + \Delta T), \qquad (2.3)$$

$$L(T) + S(T + \Delta T) \xrightarrow{T} S(T). \qquad (2.4)$$



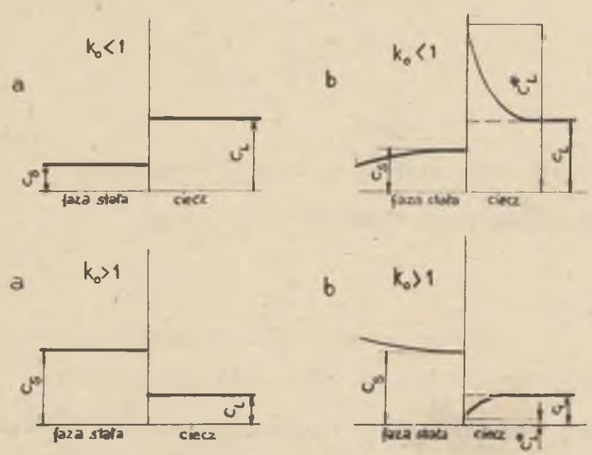
Rys. 2.2. Schemat procesu krystalizacji [176]
S - faza stała; L - faza ciekła

Podany powyżej schemat procesu krystalizacji nie zawsze jest spełniony w rzeczywistości. Można jednak wyeliminować z niego stadium przedstawione zależnością (2.4), jeśli pozbawi się powstającą według schematu (2.3) fazę stałą kontaktu z cieczą. Technologicznie można to realizować przez kierunkowe odprowadzanie ciepła. Granica rozdziału faz jest tutaj frontem krystalizacji i na niej następuje stopniowe narastanie krystalizującego w jednym kierunku materiału.

Jeśli dyfuzja w fazie ciekłej przebiega ze skończoną szybkością, wówczas na froncie krzepnięcie następuje w czasie trwania procesu spiętrzanie atomów składnika, w który zubożona jest powstająca faza stała. Powoduje to krystalizację fazy stałej z warstwy cieczy o składzie chemicznym różnym od pozostałej masy cieczy. Przy bardzo dużych szybkościach chłodzenia

i krystalizacji wygodniejszy jest tzw. model bezdyfuzyjnego procesu krystalizacji, w którym powstająca faza odpowiada składem chemicznym fazie ciekłej na wszystkich etapach krzepnięcia. Natomiast w przypadku krystalizacji kierunkowej przy nieograniczonej dyfuzji w cieczy mielibyśmy do czynienia z rozdziałem roztworu, prowadzącym nawet do otrzymania czystych składników. W praktyce spotyka się najczęściej przypadek krystalizacji przy zachodzącej w stanie ciekłym dyfuzji o skończonej szybkości i przy określonej szybkości chłodzenia.

Schematyczny rozkład składników stopowych w pobliżu frontu krzepnięcia dla wymienionych przypadków ilustruje rys. 2.3.



Rys. 2.3. Rozdział składników stopowych na granicy faz dla krystalizacji w warunkach nieskończenie małej szybkości krystalizacji (warunki równowagi) - a oraz skończonej szybkości - b
c_s, c_L - stężenie w fazie stałej i ciekłej; c_L^* - stężenie na froncie krystalizacji po stronie fazy ciekłej

Dla opisu procesu rozdziału składników stopu wprowadza się obok równowagowego współczynnika rozdziału (por. rys. 2.1)

$$k_o = \frac{c_s}{c_L}, \qquad (2.5)$$

gdzie:

c_s - stężenie na froncie po stronie fazy stałej,

c_L - stężenie na froncie po stronie fazy ciekłej

podawanego także w postaci:

$$k_o = \frac{c_s(1 - c_L)}{c_L(1 - c_s)}, \tag{2.6}$$

co przy małych stężeniach składnika segregującego prowadzi do

$$\lim_{c_o \to 0} \frac{c_s(1 - c_L)}{c_L(1 - c_s)} = \frac{c_s}{c_L}, \tag{2.7}$$

współczynnik rozdziału na froncie krzepnięcia

$$k^* = \frac{c_s}{c_L^*}, \tag{2.8}$$

gdzie:

c_L^* - stężenie w fazie ciekłej na froncie krzepnięcia

oraz efektywny współczynnik rozdziału

$$k_{ef} = \frac{c_s}{\bar{c}_L}, \tag{2.9}$$

gdzie:

$\bar{c}_L$ - średnie stężenie w fazie ciekłej lub stężenie cieczy poza warstwą dyfuzyjną.

Procesy krzepnięcia kierunkowego przebiegają ze skończoną szybkością i w większym lub mniejszym stopniu odchylają się od stanu równowagi. Dla uzyskania informacji o zachowaniu się układu w warunkach równowagi na podstawie danych o jego zachowaniu się w warunkach nierównowagowych, konieczne jest wskazanie parametru (ogólnego zarówno dla procesu równowagowego jak i dla nierównowagowego) i określenie jego zależności od czynników powodujących odchylenie stanu układu od równowagi. Dla krystalizacji takim parametrem okazuje się współczynnik rozdziału, natomiast czynnikiem określającym przejście od warunków równowagi do nierównowagi jest szybkość krystalizacji.

Oba współczynniki - k_{ef} i k^* - uwzględniają zależność procesu krzepnięcia od jego szybkości.

Zależność między tymi wielkościami jest następująca:

$$k_{ef} = k^* \frac{c_L^*}{\bar{c}_L}, \tag{2.10}$$

co wynika z równań (2.8) i (2.9).

Często dla uproszczenia przyjmuje się prostoliniowy przebieg linii granicznych wykresu równowagi, co pozwala operować stałą wartością równowagowego współczynnika rozdziału. Dla określenia tego współczynnika można wykorzystać również metody obliczeniowe oparte na wielkościach funkcji termodynamicznych. W warunkach równowagi faz stałej i ciekłej układu dwuskładnikowego istnieją następujące zależności między potencjałami chemicznymi i aktywnościami:

$$\mu_s = \mu_s^o + RT \ln a_s,$$

$$\mu_L = \mu_L^o + RT \ln a_L, \tag{2.11}$$

oraz

$$\mu_s = \mu_L.$$

Stąd otrzymamy

$$\ln \frac{a_s}{a_L} = (\mu_L^o - \mu_s^o)/(RT), \tag{2.12}$$

gdzie:

μ_s, μ_L - potencjały chemiczne faz stałej i ciekłej,

μ_s^o, μ_L^o - standardowe potencjały chemiczne faz stałej i ciekłej,

$R = 8{,}315$ [J/mol K],

a_s, a_L - aktywność faz stałej i ciekłej,

T - temperatura.

Dla roztworów doskonałych aktywność można przyjąć jako równą stężeniu ($a = c$) i wtedy [182]:

$$\tilde{k}_o = \frac{a_s}{a_L}, \tag{2.13}$$

czyli

$$\ln \tilde{k}_o = \ln\left(\frac{c_s}{c_L}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right), \tag{2.14}$$

gdzie:

ΔH, T_A - jednostkowa entalpia i temperatura topnienia składnika A (osnowy).

Dla roztworu rzeczywistego otrzymano [182]:

$$\ln k_o = \ln\left(\frac{c_s}{c_L}\right) = \left[\Delta H + (\overline{\Delta H}_L - \overline{\Delta H}_s)\right]/RT - \Delta S/R, \qquad (2.15)$$

gdzie:

$\overline{\Delta H}_L = \omega_L(1 - c_L)^2$,

$\overline{\Delta H}_s = \omega_s(1 - c_s)^2$,

ω_L, ω_s - stałe, niezależne od stężenia i temperatury, charakteryzujące oddziaływania międzycząsteczkowe w ciekłym i stałym roztworze, nazywane entalpią mieszania,

$\Delta S = \Delta H/T_A$

Tak więc zależność (2.15) różni się składnikiem $(\overline{\Delta H}_L - \overline{\Delta H}_s)/RT$ od zależności (2.14).

Dla roztworów rzeczywistych $a = \gamma c$ (γ - współczynnik aktywności), czyli

$$k_o = \tilde{k}_o \frac{\gamma_L}{\gamma_s}, \qquad (2.16)$$

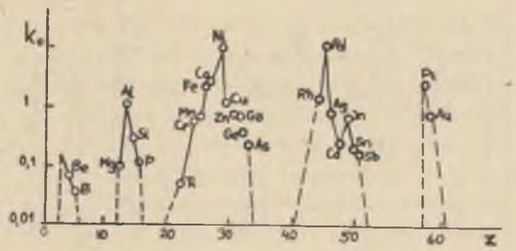
Obserwując przebieg tej zależności można stwierdzić, że k_o jest stałe do pewnego stężenia, a potem zmienia się. Cecha ta jest zgodna z przebiegiem (krzywoliniowością) linii likwidus i solidus wykresu równowagi.

W wielu przypadkach do oceny k_o mogą posłużyć empiryczne zależności między tą wielkością i innymi charakterystykami domieszek, jak np. promieniem tetraedrycznym i standardową entalpią sublimacji [97]. Te korelacje mogą, drogą inter- lub ekstrapolacji, prowadzić do ustalenia współczynnika rozdziału dla dowolnych wartości parametru (np. stand. entalpii sublimacji).

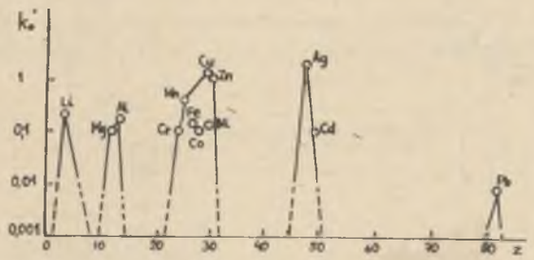
Jedną z ważniejszych zależności jest okresowa zgodność zmiany współczynnika rozdziału i liczby porządkowej w układzie okresowym [130].

Właściwości termodynamiczne, w tym entalpia, temperatura i entropia krystalizacji, zmieniają się okresowo w układzie porządkowym. Uzasadnione więc było założenie podobnej okresowości dla współczynnika rozdziału, przynajmniej dla prostych przypadków oddziaływania składników, gdyż te właśnie funkcje określają jego wielkość [77, 78]. Założenia te potwierdzone zostały doświadczalnie.

W pracach W.N. Wigdorowicza i innych zbadano okresowe zależności współczynnika rozdziału od liczby porządkowej składnika segregującego w metalach: miedź, srebro, złoto [176], cynk i kadm [177], aluminium [178], ind [67], tall [28], antymon [179], bizmut [139], cyna [180], ołów [181]. Nie-

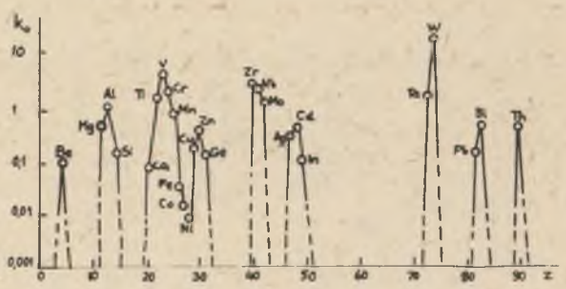


Rys. 2.4. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w miedzi od ich liczby porządkowej [176]

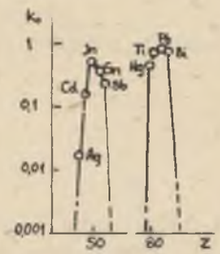


Rys. 2.5. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w cynku od ich liczby porządkowej [177]

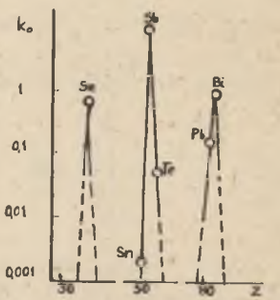
Rys. 2.6. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w kadmie od ich liczby porządkowej [177]



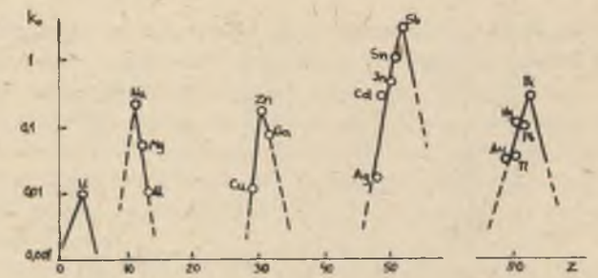
Rys. 2.7. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w aluminium od ich liczby porządkowej [178]



Rys. 2.8. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w ołowiu od ich liczby porządkowej [181]



Rys. 2.9. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w bizmucie od ich liczby porządkowej [139]



Rys. 2.10. Zależność współczynnika rozdziału składników-domieszek w cynie od ich liczby porządkowej [180]

które z nich, o większym znaczeniu dla technologii odlewniczych, przedstawiają rysunki 2.4-2.10.

Obserwuje się także wpływ innych właściwości fizykochemicznych tworzyw na współczynnik rozdziału. Znana jest zależność między tym współczynnikiem a granicą rozpuszczalności domieszki w stanie stałym [167].

Istotny wpływ na rozdział między fazami stałą i ciekłą wykazują procesy transportu w tej ostatniej, co zostanie szerzej omówione w dalszych częściach pracy. W warunkach pełnego mieszania rozdział określony jest przez k^*. Przy braku konwekcyjnego mieszania transport masy w ciekłym stopie określony jest tylko przez procesy dyfuzyjne. Najważniejszy, z praktycznego punktu widzenia, jest przypadek pośredni - rozdział składników stopu przy wzroście fazy stałej w warunkach niepełnego mieszania cieczy. W takim przypadku na granicy faz powstaje cienka warstwa cieczy o grubości δ, w której ruch masy od granicy faz w głąb cieczy powodowany jest dyfuzją. Za tym przedziałem ruch cieczy podtrzymuje równomierną koncentrację składników (por. rozdz. 5). W tych warunkach wprowadza się często wspomniane już pojęcie efektywnego współczynnika rozdziału i podaje się przybliżoną zależność tego współczynnika od współczynnika równowagowego

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (1 - k_o)\exp(-v\delta/D)}, \qquad (2.17)$$

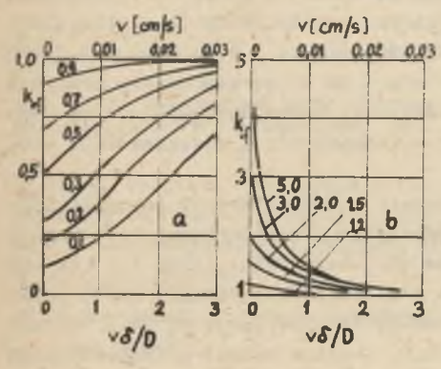
gdzie:

δ - grubość warstwy dyfuzyjnej,

v - prędkość krystalizacji,

D - współczynnik dyfuzji.

Zależność współczynnika k_{ef} od sprowadzonej szybkości krystalizacji $v\delta/D$ przedstawia rys. 2.11.



Rys. 2.11. Zależność efektywnego współczynnika rozdziału od sprowadzonej szybkości krystalizacji $v\delta/D$ i szybkości krystalizacji v przy $\delta/D = 100$ dla różnych współczynników rozdziału k_o (cyfry na krzywych) [176]

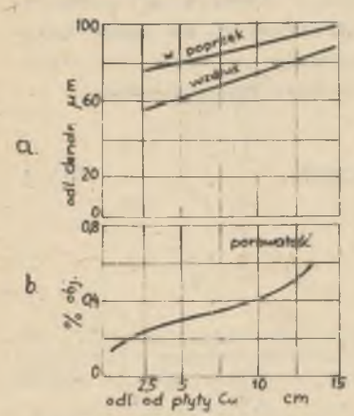
a - $k_o < 1$; b - $k_o > 1$

Według [175] równanie (2.17) można sprowadzić do postaci:

$$k_{ef} = k_o\left[1 + (1 - k_o)v\delta/D\right]. \qquad (2.18)$$

Przedstawione w rozdziale 5 rozwiązania pozwalają w sposób znacznie dokładniejszy określać rozdział pierwiastków w zależności od szybkości krzepnięcia i grubości warstwy dyfuzyjnej, a także rozbudowania frontu krzepnięcia. Ujmują one ponadto dwustronne oddziaływania szybkości krzepnięcia i procesów segregacji, co nie znajduje odzwierciedlenia w zależnościach opisujących efektywny współczynnik rozdziału.

Mimo licznych prac poświęconych badaniom procesu krzepnięcia i krystalizacji stopów metali, dotychczas nie zostały jednoznacznie określone wszystkie elementy wpływające na jego przebieg. Najwięcej bardzo złożonych zjawisk zachodzi w zakresie temperatur likwidus - solidus. Warunkują one zarówno strukturę odlewu, jak i makroskopowy rozkład jego własności. Istnieje szereg hipotez opisujących rozwój frontu krzepnięcia i wynikające z tego następstwa. Zmiana ukształtowania frontu krzepnięcia, będąca wynikiem zróżnicowania składu chemicznego fazy ciekłej ma decydujące znaczenie dla przebiegu procesu krystalizacji, a więc kształtowania struktury odlewu. W pracach [20,142] przedstawiono wyniki badania krzepnących kierunkowo stopów aluminium. Wyniki tych badań pokazano na rys. 2.12.



Rys.2.12. Wpływ ukształtowania frontu krystalizacji na porowatość stopów aluminium [20, 142]

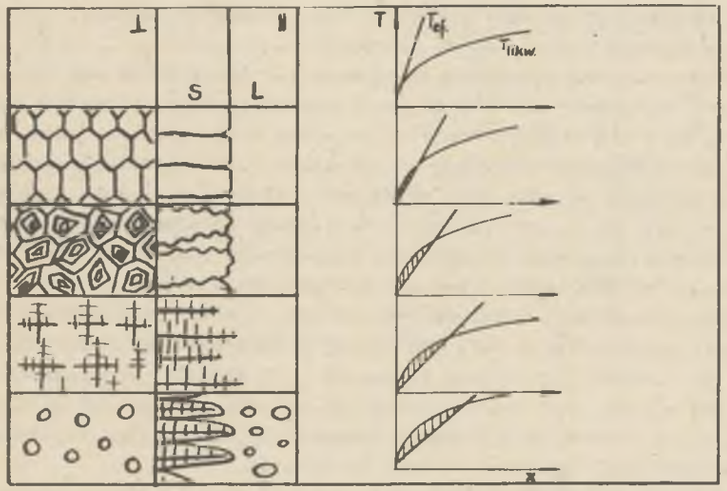
a - odległość między dendrytami w funkcji odległości od płyty miedzianej w formie odlewniczej (grubość warstwy zakrzepłej); b - porowatość w funkcji grubości warstwy zakrzepłej

Można zauważyć, że w miarę narastania warstwy zakrzepłej odległości międzydendrytyczne powiększają się. Odpowiada to zmniejszającej się szybkości krzepnięcia.

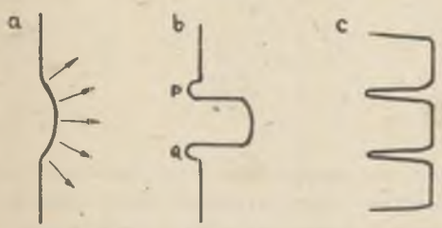
Wraz ze wzrostem odległości międzydendrytycznych rośnie znacznie objętościowy udział porowatości i wydzieleń (rys.2.12b). Widać więc, że drogą sterowania procesem krystalizacji można doprowadzić do poprawy wytrzymałości i plastyczności stopów.

Obecnie przeanalizowane zostanie zjawisko przechłodzenia stężeniowego, odgrywające pierwszorzędną rolę w przebiegu omawianych procesów. G.P. Iwancow [57] stwierdził (1951 r.) że na froncie krzepnięcia tworzy się warstwa przechłodzonej cieczy, nawet jeśli stop jest przegrzany i nawet gdy na granicy faz występują warunki wynikające z wykresu równowagi. To zjawisko G.P. Iwancow nazwał przechłodzeniem

"dyfuzyjnym". Nieco później (1953) do podobnych wniosków doszli Rutter i Chalmers, nazywając te zjawisko przechłodzeniem stężeniowym [23]. Opracowali oni teorię tego zjawiska, z której głównym wnioskiem jest powstawanie komórkowej struktury odlewu podczas krystalizacji kierunkowej, uwarunkowane przez przechłodzenie stężeniowe. Zależność między wielkością przechłodzenia a morfologię frontu krystalizacji ukazuje rys. 2.13.



Rys. 2.13. Zależność morfologii frontu krzepnięcia od wielkości przechłodzenia stężeniowego



Rys. 2.14. Jakościowy opis tworzenia się struktury komórkowej [23]

Opisując zagadnienie bardziej szczegółowo [23] można stwierdzić, że jeśli na froncie krystalizacji pojawi się przechłodzenie stężeniowe, wówczas płaski front traci swoją stabilność. Na każdej wypukłej nierówności szybkość krystalizacji będzie wzrastać (por. rys. 2.14). Wzrost wypukłości tworzy gradienty stężenia na bocznych powierzchniach. Powoduje to zahamowanie wzrostu w kierunku bocznym. Powstające w ten sposób wklęsłości (P i Q na rys. 2.14) powodują tworzenie sąsiednich wypukłości, co w końcu prowadzi do utworzenia frontu komórkowego. Chalmers [23] wysunął na podstawie tej teorii wnioski praktyczne:

a) powierzchnie frontu komórkowego zwrócona jest wypukłościami w stronę fazy ciekłej;

b) stężenie domieszki u ścianek komórki jest wyższe niż w jej osi;
c) stężenie domieszek jest maksymalne w narożach komórek;
d) proces tworzenia struktury komórkowej można zmniejszyć, zmniejszając stężenie domieszek, prędkość wzrostu lub zwiększając gradient temperatury.

Założenia Iwancowa [57] posłużyły W.T. Borisowowi [12, 14, 16] do zbudowania makroskopowej teorii krystalizacji stopów, rozpatrującej powstanie rozwiniętej granicy rozdziału faz (strefy dwufazowej) jako wyniku dążenia krzepnącego układu do równowagi.

Doświadczalne dowody równowagowych lub bliskich im warunków istnienia strefy dwufazowej dla układu dwuskładnikowego przy normalnym ciśnieniu zawarte są w pracy [15]. Prace te rozwinął W.A. Żurawlew [185] uwzględniając procesy hydrodynamiczne w krystalizującym układzie, uwarunkowane skokiem gęstości ośrodka przy przemianie fazowej. W wypadku silnie rozwiniętej strefy dwufazowej tworzenie najgłębiej położonych jej fragmentów (w pobliżu solidusu) jest utrudnione. Kompensacja skurczu w tych fragmentach zachodzi w rezultacie spływania wzbogaconej cieczy z sąsiednich, wyżej leżących przestrzeni międzydendrytycznych. W pracy [60] zauważa się związek między szerokością strefy dwufazowej a ilością wtrąceń zawartych we wlewku. Im szersza jest strefa dwufazowa i im szybciej przemieszcza się ona do osi wlewka, tym większa ilość wtrąceń niemetalicznych będzie zawarta w objętości wlewka. Podwyższenie temperatury metalu (lub szybkości zalewania) zmniejsza szerokość strefy dwufazowej.

Istotne znaczenie dla określenia rozdziału składników stopowych między fazami stałą i ciekłą ma rodzaj wykresu równowagi. Jeżeli w przypadku niewielkiego mieszania cieczy stężenie początkowe spełni warunek

$$c_o > k_o \cdot c_e, \qquad (2.19)$$

gdzie:

c_e - stężenie eutektyczne,

to proces musi zostać zaburzony, gdyż po pewnym czasie stężenie domieszki na powierzchni krzepnięcia osiąga wartość równą stężaniu eutektycznemu, a wtedy dalsze jego spiętrzanie związane byłoby z istotną zmianą współczynnika rozdziału, co musiałoby spowodować zakłócenie procesu. Podobne zjawisko ma miejsce i w przypadku intensywnego mieszania cieczy. Według [134] może wtedy zajść skokowa zmiana stężeń, co tłumaczy się koniecznością zachowania ilości substancji składnika w układzie. Zmiany współczynnika rozdziału oraz stężenie fazy ciekłej na froncie pokazano na rys. 2.15.

Udział fazy α w dwufazowej strefie $\alpha+\beta$ określa się równaniem

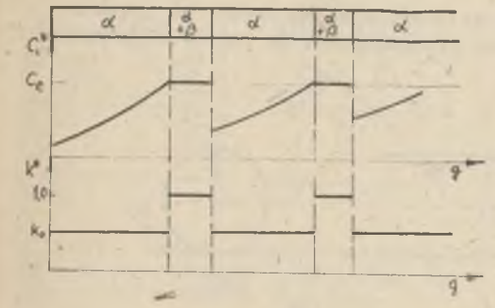
$$g_\alpha = (1 - \frac{c_o}{c_e})/(k_\beta - k_\alpha) + \left[(k_\beta - 1)/(k_\beta - k_\alpha)\right] g, \qquad (2.20)$$

gdzie:

k_α i k_β - współczynniki rozdziału faz α i β,

g - udział fazy stałej w układzie,

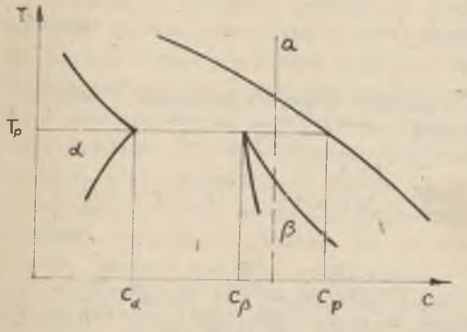
g_α - udział masowy fazy α w układzie (gdy istnieje tylko faza α, to $g_\alpha = g$).



Rys. 2.15. Krystalizacja kierunkowa stopu podeutektycznego (k_o = const). Grubość warstwy $\alpha+\beta$ jest mała lub nieskończenie mała [69]
c_L^* - stężenie składnika w fazie ciekłej na froncie krystalizacji; c_e - stężenie eutektyczne. k^* - współczynnik rozdziału na granicy faz, g - udział fazy stałej w krzepnącym odlewie

Natomiast ogólny współczynnik rozdziału stopu:

$$k_1 = 1 - (1/g)(1 - \frac{c_o}{c_e}). \qquad (2.21)$$



Rys. 2.16. Fragment wykresu równowagi typu perytektycznego

Istotną trudność sprawia zazwyczaj określenie współczynnika rozdziału dla stopu perytektycznego. Na rys. 2.16 pokazano przykład rozpatrywanego układu równowagi.

Według [69] wprowadzono:

$$k_\alpha = \frac{c_\alpha}{c_p} \quad \text{i} \quad k_\beta = \frac{c_\beta}{c_p} \qquad (2.22)$$

(dla wykresu pokazanego na rys. 2.16 $k_\alpha < 1$ i $k_\beta > 1$).

Podczas chłodzenia cieczy o składzie "a" po osiągnięciu temperatury likwidus krystalizuje faza α, a po osiągnięciu temperatury perytektyki krystalizuje faza β.

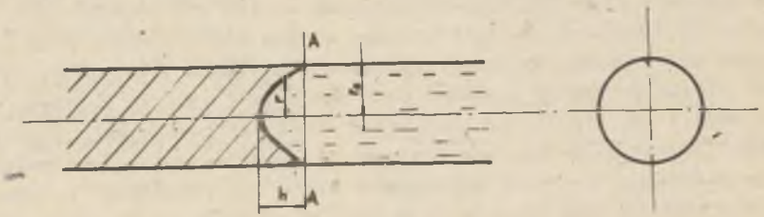
Równanie opisujące udział fazy α w zależności od udziału zakrzepłej części odlewu ma postać:

$$g_{\alpha\beta} = (1 - \frac{c_o}{c_p})/(k_\beta - k_\alpha) - g(1 - k_\beta)/(k_\beta - k_\alpha). \qquad (2.23)$$

natomiast ogólny współczynnik rozdziału

$$k_1 = 1 - (1/g)(1 - \frac{c_o}{c_p}). \qquad (2.24)$$

Istotny wpływ na proces rozdziału na froncie krzepnięcia ma jego zakrzywienie. Jeżeli przyjmie on kształt przedstawiony na rys. 2.17, wówczas



Rys. 2.17. Schemat zakrzywienia frontu krzepnięcia w walcowym wycinku odlewu

rozkład stężeń w przekroju A-A nie będzie jednorodny. Jeżeli oznaczymy tę niejednorodność jako

$$\mathcal{X} = c_s(r)/c_s(r_o), \qquad (2.25)$$

wówczas przy założeniu parabolicznego kształtu frontu i stałości współczynnika rozdziału można, wg [69], zapisać:

$$\lg\mathcal{X} = (k_{ef} - 1)\lg\left\{\left[1 - g + ((r/r_o)^2 - 2/3)h/L\right] : (1 - g + h/3L)\right\}. \qquad (2.26)$$

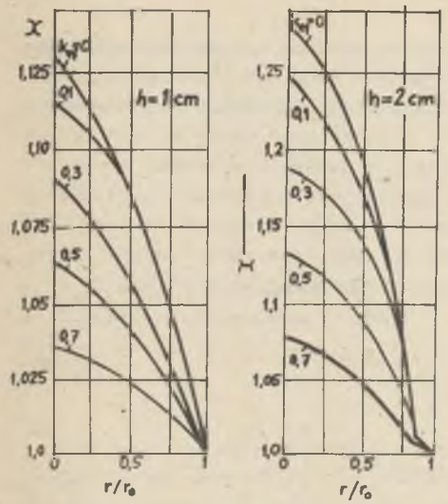
Przykład rozdziału określonego powyższym równaniem podano na rys. 2.18.

Z powyżej przedstawionym zagadnieniem związany jest także problem błędu w określaniu efektywnego współczynnika rozdziału wynikającego z niejednorodnego rozkładu stężenia w kierunku prostopadłym do szybkości krzepnięcia.

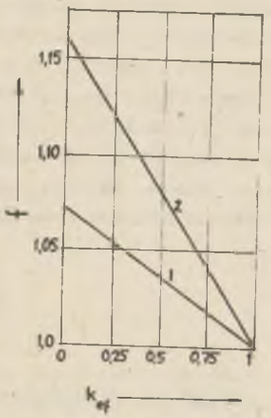
Według [69] błąd ten określić można równaniem:

$$f = \left[1 + h(1 - k_{ef})/(3L(1 - g))\right]\left[1 + h/3L(1 - g)\right]^{1-k_{ef}}. \qquad (2.27)$$

Wielkość tego błędu zilustrowano dla przypadku rozpatrywanego na rys.2.18 za pomocą rys. 2.19.



Rys. 2.18. Wyniki obliczeń wykonanych przy użyciu równania (2.26) dla różnych wartości k_{ef} [69]
L = 17 cm; r_o = 0,6 cm; g = 0,5 cm



Rys.2.19. Przykład obliczań wykonanych za pomocą wzoru (2.27) dla danych z rysunku 2.18 [69]
1 - h = 1 cm; 2 - h = 2 cm

2.2. Zjawiska w fazie ciekłej zachodzące podczas krzepnięcia

Rozpatrując zjawiska zachodzące w czasie krzepnięcia nie tylko po stronie fazy stałej, ale także w fazie ciekłej, należy przyjąć właściwy model budowy metalu w stanie ciekłym. Współczesne teorie fizykochemiczne zgodnie uznają, że w pobliżu temperatury topnienia ciekłe stopy i metale nie posiadają budowy amorficznej, lecz zbliżoną do krystalicznej budowy ciała stałego [75, 88]. Dowodów tej hipotezy dostarczył między innymi J. Frankel, który wychodząc z założenia, że tworzywa te w stanie ciekłym i stałym mają podobną gęstość i parametry termodynamiczne (np. pojemność cieplną), doszedł do wniosku, że po stopieniu (w pobliżu temperatury topnienia) powinny one mieć mniej więcej takie same oddziaływania i odległości międzyatomowe jak przed stopieniem. Potwierdzeniem quasi-krystalicznej budowy cieczy mogą być także, zaobserwowane przez P. Debye'a, pasma interferencyjne rozproszenia promieni X nawet w jednoatomowych cieczach. Według A.M. Korolkowa [75] istotnym potwierdzeniem tej teorii budowy cieczy są procesy zachodzące podczas hodowli dużych monokryształów metali. Oczywiście ze wzrostem temperatury amorfizacja cieczy wzrasta aż do pełnego zburzenie wiązań międzycząsteczkowych, co następuje jednak w temperaturze znacznie wyższej od temperatury topnienia.

Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, jednym z najistotniejszych zjawisk zachodzących w ciekłym stopie jest dyfuzyjne odprowadzanie masy

przed frontu krystalizacji w głąb cieczy. W ciałach krystalicznych modele dyfuzyjne rozpatrywane są z punktu widzenia teorii dyslokacji i rachunku defektów sieci oraz jej parametrów. Wychodząc z podobieństwa zasadniczych własności cieczy i ciała stałego, wykorzystano takie ujęcie zagadnienia również przy opisach procesu dyfuzji w ciekłych metalach z przyjęciem quasi-krystalicznych przybliżeń. Decydujące znaczenie dla dalszych rozważań będzie miało równanie, wiążące wyraźnie gradient stężenia ze zmianami w czasie. Najczęściej stosowane do tego celu jest drugie prawo dyfuzji Ficka, które w rozwiązaniach jednowymiarowych ma postać:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}\right), \tag{2.28}$$

gdzie:

c_i - stężenie i-tego pierwiastka w stopie,

D_i - jego współczynnik dyfuzji.

Najistotniejszym parametrem pozwalającym określić proces dyfuzji w rozpatrywanym ośrodku jest wepółczynnik dyfuzji, występujący w prawach Ficka. Określa on strumień atomów wywołany przez jednostkowy gradient stężenia. Współczynnik dyfuzji jest bezpośrednio związany z właściwościami, które wpływają na mechanizm dyfuzji (częstotliwością przeskoków itp.), stąd poprawny opis tego mechanizmu i teoretyczne wyznaczenie współczynników dyfuzji zależy przede wszystkim od stopnia opracowania teorii stanu ciekłego. Obecnie istnieją zasadniczo różne przybliżenia dla opisania procesów transportowych w cieczach, które do chwili obecnej skutecznie ze sobą konkurują [63]. Jednym z najciekawszych rozwiązań jest oparte na założeniach Stokesa równanie Einsteina [35]:

$$D = \frac{kT}{n\pi r\eta}, \tag{2.29}$$

gdzie:

T - temperatura,

r - promień dyfundującej cząstki,

η - lepkość dynamiczna,

k = 1,380 3 . 10^{-23} [J/K] (stała Boltzmanna),

n - współczynnik, np. n = 6 dla przypadków, gdy cząstka dyfundująca jest znacznie większa od cząstek ośrodka.

Rozpuszczalnik traktowany jest tutaj jako ośrodek ciągły. Dla ośrodka złożonego z dyskretnych cząstek założenie to jest wówczas słuszne, gdy wymiar cząstki dyfundującej jest znacznie większy od cząstek ośrodka. Istnieją jednak metody korekty w zależności od stosunku rozmiarów atomów składników stopu. Sutherland [152] wprowadził w tym celu empiryczny współczynnik tarcia-poślizgu β, modyfikując równanie (2.29) do postaci:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}\,\frac{1 + \frac{3\eta}{\beta r}}{1 + \frac{2\eta}{\beta r}}. \tag{2.30}$$

Postuluje on jednocześnie, że poślizg nie będzie miał miejsca dla cząstek o jednakowych rozmiarach i wtedy

$$D = \frac{kT}{4\pi r\eta}. \tag{2.31}$$

Podobne wyrażenie uzyskał Lamb [88], który uwzględnił wpływ poślizgu dyfundujących cząstek po powierzchni sfery. Eiring [40] przedstawił model dyfuzyjny oparty na teorii bezwzględnych szybkości reakcji. Końcowe równanie opisujące dyfuzję jako proces aktywacji ma postać zgodną z równaniem (2.29). Według modelu autorów pracy [168] rachunek ruchliwości wynikał z przesłanki, że siły działające na atom są efektywne na całej powierzchni związanej z objętością obejmującą objętość atomu i objętośc pojawiającą się w procesie przemieszczania (walec z półsferycznymi końcami o promieniu r), zaś równanie opisujące współczynnik dyfuzji ma postać:

$$D = \frac{kT}{2\pi r(2b + 1)\eta}, \tag{2.32}$$

gdzie:

b - stosunek promienia atomowego do odległości między atomami.

Według danych doświadczalnych b = 0,3-0,4, co odpowiada wartościom n = 3,2-3,6.

Współczynnik n w równaniu Stokesa-Einsteina zależy od stosunku rozmiarów dyfundującej cząsteczki do średnicy jednostek strukturalnych ośrodka. W związku z tym istnieje pewna rozbieżność w wyborze tego współczynnika, co może obniżyć dokładność obliczeń. Ponadto wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych wchodzi pośrednio do równania poprzez współczynnik lepkości dynamicznej. Promień dyfundującej cząstki wchodzi do równania dwukrotnie: bezpośrednio i poprzez lepkość η, dlatego też w stopach o małych rozmiarach cząstek i silnym oddziaływaniu będzie się obserwować zawyżenie η i zaniżenie D. Podobnych błędów można oczekiwać również dla dużych rozmiarów cząstek ze słabym oddziaływaniem.

Jedną z najistotniejszych zależności jest zmiana współczynnika dyfuzji z temperaturą. Ogólnie zależność tę można opisać równaniem Arrheniusa dla współczynnika dyfuzji:

$$D = D_o \exp(-\frac{Q}{RT}), \qquad (2.33)$$

gdzie:

D_o - stały czynnik preeksponencjalny,

Q - energia aktywacji procesu dyfuzji.

W warunkach, gdy w obszarze cieczy występuje gradient temperatury, proces dyfuzji ulega zmianie. W tym przypadku pierwsze prawo Ficka przyjmuje postać [58]:

$$I = - D \frac{\partial c}{\partial x} - \delta_i \frac{\partial T}{\partial x}, \qquad (2.34)$$

gdzie:

I - strumień atomów domieszki,

δ_i - współczynnik określający wpływ gradientu temperatury.

Współczynnik δ_i może być ujemny lub dodatni zależnie od tego, czy atomy domieszek przepływają w kierunku dodatniego gradientu temperatury, czy też odwrotnie. Według [96] δ_i jest proporcjonalny do współczynnika dyfuzji D:

$$\delta_i = \frac{Q_i^* c}{kT^2} D, \qquad (2.35)$$

gdzie:

Q_i^* - mierzalne ciepło przenoszenia dla danej domieszki.

Ponieważ mierzalne ciepło przenoszenia jest różne dla różnych składników stopu, niejednakowe są także efektywne siły dyfuzyjne (wywołane istnieniem gradientu temperatury) działające na atomy poszczególnych składników. Gradient temperatury powoduje więc tworzenie się gradientu stężenia składników stopu, co nazwano efektem Soréta.

Na podstawie ogólnej tendencji układu, którą jest dążenie do stanu równowagi, Darken [27] i Claire [25] stwierdzili, że współczynnik dyfuzji zależy nie tyle od stężenia, ile od zmiany potencjału chemicznego danej substancji w stopie. Czyli, nawet gdy gradient stężenia jest równy zeru, dyfuzja zachodzi, jeżeli gradient potencjału chemicznego jest różny od zera.

Przypadek dyfuzji w stopach wieloskładnikowych został opracowany dla stanu stałego. Dzięki quasi-krystalicznym przybliżeniom opracowania te mogą odnosić się także do opisu zjawisk zachodzących w fazie ciekłej.

Termodynamiczny opis procesów dyfuzyjnych w ciałach stałych można wyjaśnić następująco [18]:

Dany jest stop kilku metali, przy czym μ_1 i μ_2 oznaczają potencjały chemiczne danego składnika odpowiednio w dwóch dowolnych punktach tego układu, np. P_1 i P_2, przy czym $\mu_1 > \mu_2$.

Z praw termodynamiki chemicznej [17, 21] wynika, że zjawisko przemieszczania się atomów w układzie może wystąpić jedynie wówczas, gdy procesowi temu towarzyszy zmniejszanie się potencjału termodynamicznego układu. Ubytek potencjału termodynamicznego układu ΔG wskutek przemieszczenia na drodze dyfuzji jednego mola substancji na odcinku $\overline{P_1P_2}$ przedstawimy:

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = (\frac{\partial \mu}{\partial x})_{P_\xi} \Delta x; \qquad P_\xi \in \langle P_1, P_2 \rangle. \qquad (2.36)$$

gdzie $\Delta X = \overline{P_1P_2}$, zaś x kierunkiem określonym przez punkty P_1P_2.

Wynika stąd, że siłę termodynamiczną można zapisać:

$$F_{ef} = - \frac{\partial \mu}{\partial x} > 0. \qquad (2.37)$$

W układzie wieloskładnikowym siłę przypadającą na jeden atom można przedstawić w postaci:

$$f_i = - \frac{1}{N_{Av}} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \qquad (2.38)$$

gdzie:

N_{Av} - liczba Avogadro,

μ_i - potencjał chemiczny i-tego składnika układu.

Potencjał chemiczny zależy od parametrów termodynamicznych, jak na przykład od temperatury, ciśnienia. Najprostszą postać przyjmuje on w przypadku roztworu doskonałego

$$\mu_i = \mu_i^o(T,p) + RT \ln N_i. \qquad (2.39)$$

gdzie:

$\mu_i^o(T,p)$ - potencjał chemiczny układu, gdy $N_i = 1$ w przeliczeniu na 1 mol substancji,

N_i - udział molowy i-tego składnika roztworu.

W przypadku procesu izotermiczno-izobarycznego μ_i^o jest stałe, a zatem:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln N_i. \qquad (2.40)$$

Wyrażenia (2.39) i (2.40) są słuszne jedynie dla roztworów doskonałych, w których poszczególne atomy lub jony i-tego składnika nie oddziałują na siebie. Taki stan może w przybliżeniu zaistnieć jedynie w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych. W przypadku większych stężeń można μ_i przedstawić formalnie za pomocą zależności podobnej do (2.40):

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i. \tag{2.41}$$

gdzie:

a_i - aktywność i-tego składnika w rozważanym roztworze.

Średnia prędkość v_i wędrującego atomu pod działaniem siły f_i wyraża się wzorem

$$v_i = - \frac{B_i^s}{N_{Av}} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \tag{2.42}$$

gdzie:

B_i^s - ruchliwość atomów.

Jeżeli stężenie atomów i-tego składnika (wyrażone w cm^{-3}) zostanie oznaczone przez c_i, to strumień dyfuzji tego składnika I_i przyjmie następującą postać matematyczną:

$$I_i = c_i v_i = c_i \frac{B_i^s}{N_{Av}} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \tag{2.43}$$

Podstawiając równanie (2.41) do (2.43) otrzymuje się:

$$I_i = c_i B_i^s kT \frac{\partial \ln a_i}{\partial x}. \tag{2.44}$$

Wyrażenie (2.44) można również zapisać w postaci:

$$I_i = c_i B_i^s kT \frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_i}. \tag{2.45}$$

Korzystając następnie z zależności

$$N_i = \frac{c_i}{c}, \tag{2.46}$$

gdzie:

c - stężenie wyrażone w cm^{-3},

można wzór (2.45) napisać następująco:

$$I_i = \left[B_i^s kTN_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial x}. \tag{2.47}$$

Wzór (2.47) przypomina pierwsze prawo Ficka, a zatem wyrażenie w nawiasie można nazwać cząstkowym współczynnikiem dyfuzji i-tego składnika w układzie wieloskładnikowym [26], czyli

$$D_i^I = B_i^s kTN_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial N_i} = B_i^s kT \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln N_i}. \tag{2.48}$$

Często zamiast aktywności a_i wprowadza się tzw. współczynnik aktywności γ_i zdefiniowany jako

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}. \tag{2.49}$$

Tak więc uwzględniając zależność Nernsta-Einsteina

$$B_i^s kT = D_i^s, \tag{2.50}$$

gdzie:

D_i^s - współczynnik samodyfuzji składnika i,

można przedstawić cząstkowy współczynnik dyfuzji następującym wzorem:

$$D_i^I = D_i^s \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right]. \tag{2.51}$$

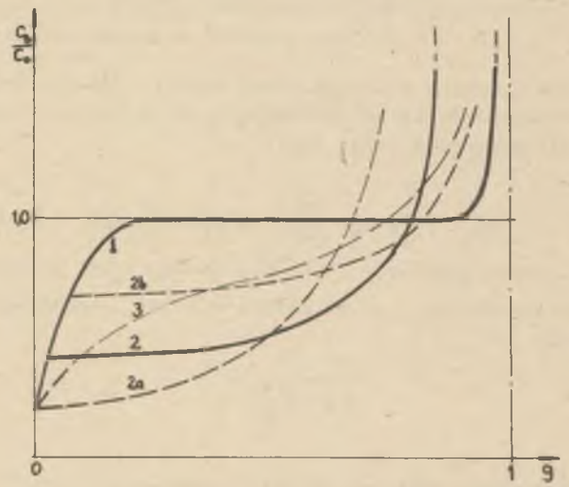
Wyrażenie w nawiasie nazywa się współczynnikiem termodynamicznym β, więc

$$D_i^I = D_i^s \beta_i. \tag{2.52}$$

Jak wspomniano wcześniej współczynnik dyfuzji w ciekłym stopie często oceniany jest za pomocą równania Stokesa-Einsteina. Ponieważ wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych wchodzi do współczynnika lepkości dynamicznej, równanie to może mieć również znaczenie dla obliczeń prowadzonych dla stopów wieloskładnikowych. Powstaje wtedy problem określenia współczynnika η.

Bardzo istotne znaczenie dla procesów transportu masy w fazie ciekłej ma jej mieszanie, co wpływa ostatecznie na proces segregacji w sposób po-

kazany na rys. 2.20 [149]. W praktyce opis tego czynnika sprowadza się do określenia grubości warstwy dyfuzyjnej przy froncie krzepnięcia, w której



Rys. 2.20. Rozkład stężeń w przekroju odlewu (na długości próbki)
1 - przy braku mieszania fazy ciekłej; 2 - przy częściowym mieszaniu fazy ciekłej; 2 - przy częściowym mieszaniu fazy ciekłej [149] (intensywność mieszania $2b < 2 < 2a$); 3 - jak 2 wg [37 i inne]

transport masy odbywa się wyłącznie na drodze dyfuzyjnej. Poza tym obszarem stężenie fazy ciekłej jest praktycznie jednakowe, co jest wynikiem jej mieszania. Aby teoretycznie wyjaśnić wpływ szybkości krzepnięcia i ruchu cieczy na grubość granicznej warstwy segregacji, należy uwzględnić zależność między grubością granicznej warstwy segregacji Burtona δ, a będącą w użyciu w zwykłych teoriach przenoszenia masy - grubością błonki. Dla ustalonego przepływu mas przy dwuskładnikowej dyfuzji i płaskiej powierzchni rozdziału faz, można ogólnie napisać [117]:

$$I_{Ao} - c_{Ao}(I_{Ao} + I_{Bo}) = \rho \frac{D}{\delta^*}(c_{Ao} - c_A), \tag{2.53}$$

gdzie:

$I_{Ao}; I_{Bo}$ - strumienie masy składnika A i B przy froncie krzepnięcia $\left[g\ cm^{-2}s^{-1}\right]$,

c_{Ao}, c_A - stężenie składnika A przy froncie i w głębi fazy ciekłej,

ρ - gęstość $\left[g/cm^3\right]$,

δ^* - efektywna grubość błonki (zależna od przenoszenia masy).

Z rozważań Birda, Stewarda i Lightfoota [10] nad przenoszeniem mas przy wysokich współczynnikach przenoszenia wynika zależność między skuteczną grubością błonki δ^*, zależną od przenoszenia mas, a niezależną grubością błonki δ przy nieskończenie małym przenoszeniu mas:

$$\frac{\delta^*}{D} = -\frac{1 - \exp\left[\frac{I_{Ao} + I_{Bo}}{\rho}\frac{\delta}{D}\right]}{\left[\frac{I_{Ao} + I_{Bo}}{\rho}\right]} \tag{2.54}$$

W szczególnym przypadku

$$\frac{\delta^*}{D} = -\frac{1 - \exp\left[-v\,\delta/D\right]}{v}, \tag{2.55}$$

gdzie:

v - szybkość krzepnięcia $\left[cm/s\right]$.

Wykorzystując zależność (2.55), można zapisać równanie przedstawiające efektywny współczynnik rozdziału w postaci identycznej z (2.17), a więc zgodnej z otrzymaną przez Burtona, Prima i Slichtera [19], co dowodzi, że wprowadzona przez Burtona grubość granicznej warstwy segregacji jest identyczna ze znaną grubością błonki dla nieskończenie małego przenoszenia mas przez gładką i płaską ściankę działową. Do tego samego wniosku doszedł G. Ebneth [34] przy innych założeniach matematycznych.

Znane równania przenoszenia mas, jak np.:

$$\frac{D}{\delta} = 0{,}037(Sc)^{-\frac{2}{3}}(Re_L)^{-0{,}2}\,v_{\infty}, \tag{2.56}$$

gdzie:

Sc - liczba kryterialna Schmidta,

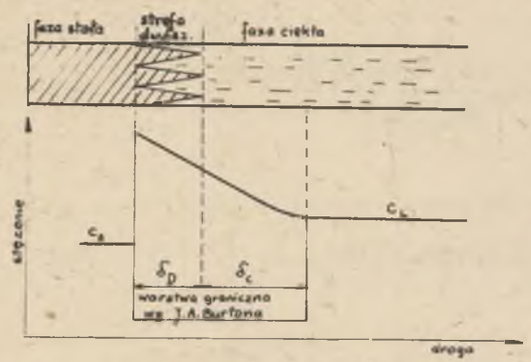
Re_L - liczba kryterialna Reynoldsa,

v_{∞} - szybkość ruchu strumienia,

muszą więc znaleźć bezpośrednie zastosowanie w problematyce segregacji. W tym przypadku δ musiałaby również być niezależna od szybkości krzepnięcia, o ile szybkość ruchu strumienia v_{∞} jest niezależna od szybkości krzepnięcia.

Front krzepnięcia jest mniej lub bardziej ukształtowany dendrytycznie (por. rys. 2.21). Zakładając, że przenoszenie masy między dendrytami sterowane jest przez dyfuzję [117], natomiast poza dendrytami przez dyfuzję i konwekcję, można graniczną warstwę segregacji rozdzielić na dwie, przy

czym grubość pierwszej warstwy (δ_D) określona jest przez wymiary dendrytów, natomiast grubość drugiej (δ_c) zależna jest od makroskopowego ruchu strumienia w pobliżu frontu krzepnięcia. Wymiary dendrytów są odwrotnie proporcjonalne do szybkości krzepnięcia [98]. Można zatem przyjąć, że również zależną od ukształtowania dendrytów grubość warstwy δ_D można wyrazić jako



Rys. 2.21. Schematyczne przedstawienie frontu krzepnięcia jak również rozkładu stężeń i granicznych warstw segregacji [117]

$$\delta_D = A \frac{1}{v}, \qquad (2.57)$$

gdzie:

A - współczynnik proporcjonalności.

Warunki przepływu mają prawdopodobnie mały wpływ na tę wartość. Grubość drugiej podwarstwy zależnej od warunków ruchu strumienia oblicza się za pomocą równania (2.56), które obejmuje średnie współczynniki przenoszenia mas przez równolegle opływaną gładką ścianę.

Ze względu na chropowatość ściany i spowodowane tym zaburzenia rozkładów szybkości w pobliżu ściany, należy skorygować obliczone z równania (2.56) współczynniki przenoszenia mas. Według D.A. Dawsona i O.Trassa [30] przy najczęściej występujących liczbach Reynoldsa i Schmidta należy w przypadku małej chropowatości powierzchni wprowadzić współczynnik korygujący 2,5.

W procesie z silnym gradientem temperatury na froncie krzepnięcia (np. hodowla monokryształów) można według Milwidskiego [102] przyjąć

$$\delta = \frac{D}{v}. \qquad (2.58)$$

Równanie to obowiązuje dla warunków słabego mieszania fazy ciekłej.

2.3. Istniejące modele matematyczne zjawiska segregacji

Dotychczasowe prace nad rozwiązaniem problemu transportu ciepła i masy realizowane są głównie dla następujących przypadków:

- stałej prędkości krystalizacji;
- zmiany prędkości krystalizacji według zadanej funkcji;

- braku gradientu stężenia w fazie ciekłej;
- narzuconego rozkładu stężeń w fazie ciekłej.

Poniżej przedstawione zostaną tylko wybrane, prawdopodobnie najefektywniejsze.

Przykładem rozwiązania dla stałej prędkości krystalizacji może być opracowanie F. Bałandina [162], w którym rozwiązane zostało równanie opisujące rozkład domieszek i temperatury w warstwie dyfuzyjnej δ_c i warstwie termicznej δ_t. Przedstawiono tam następujące równanie opisujące rozkład stężeń w warstwie dyfuzyjnej:

$$c_i(x,y) = c_o \frac{1 - (1 - k_o)\frac{v}{D} y}{1 - (1 - k_o)\, p(n)}. \qquad (2.59)$$

gdzie:

$$p(n) = \int_0^\infty \exp(-nx - x^3)dx,$$

$c_i(x,y)$ - stężenie w punkcie (x,y),

x - współrzędne równoległa do frontu krystalizacji,

y - współrzędna w kierunku prostopadłym do frontu krystalizacji.

$$n = \frac{Pr_D^{2/3}\, Pr^{1/12}}{0{,}62\sqrt{}} \sqrt{\left(\frac{4\,\nu^2 x}{g\,\beta\,\Delta t}\right)^{1/4}} = 2{,}01\, Pr_D^{2/3} \cdot \left(\frac{vH}{\nu}\right) Re^{-1/3};$$

gdzie:

ν - lepkość kinematyczna;

β - współczynnik rozszerzalności objętościowej,

$Pr = \nu/a$; $Pr_D = \nu/D$ - kryterium Prandtla dla transportu ciepła i masy.

Z równania (2.59) określić można wartość stężenia na granicy faz

$$c_i(x,0) = \frac{c_o}{1 - (1 - k_o)p(n)} \qquad (2.60)$$

oraz współczynnik

$$k_{ef} = \frac{k_o}{1 - (1 - k_o)p(n)}. \qquad (2.61)$$

Autor podaje również rozwiązania dla rozkładu temperatury i grubości warstwy temperaturowej. Wśród wniosków [162] stwierdza się między innymi, że dla

$n < 5$ - konwekcja wykazuje istotny wkład i stężenie na froncie może silnie różnić się od c_o/k_o;

$n > 5$ - transport realizowany jest głównie przez mechanizm molekularny, a na froncie stężenie równe jest c_o/k_o.

W zestawieniu z wynikami doświadczeń Bałandin wysuwa szereg wniosków praktycznych.

Wadami rozwiązania są założenia o stacjonarności procesu i nieograniczoności ciekłego stopu. Próbę ich uniknięcia jest wprowadzenie efektywnego współczynnika dyfuzji

$$D_{ef} = p(n)D, \tag{2.62}$$

umożliwiającego rozwiązanie zadań dla niejednorodnych lub niestacjonarnych warunków brzegowych.

Szaszkow [156] podaje rozwiązanie tego zagadnienia nie uwzględniające wpływu konwekcji, lecz rozszerzające badany obszar na całą długość krzepnącego elementu. Kryształ (krzepnący element - odlew) podzielono tutaj na przejściowy obszar początkowy, obszar stacjonarny i końcowy obszar przejściowy, a rozwiązanie przeprowadzono przy założeniach, że:

- w fazie stałej nie ma dyfuzji składników;
- powierzchnia rozdziału faz jest płaska i prostopadła do kierunku krystalizacji;
- współczynnik rozdziału oraz warunki wzrostu są stałe w czasie procesu.

Dla I obszaru (początkowego) podano rozwiązanie w postaci:

$$\frac{c_s(x)}{c_o} = \frac{1}{2}\left\{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{(\frac{v}{D})\,x}}{2}\right) + \right.$$

$$\left. + (2k_o - 1)e^{-k_o g(\frac{v}{D})x}\ \operatorname{erfc}\left[\frac{(2k_o - 1)}{2}\ \sqrt{(\frac{v}{D})x}\ \right]\right\} \tag{2.63}$$

gdzie:

$c_s(x)$ - stężenie w fazie stałej,

g - udział fazy stałej w objętości odlewu.

Analogiczne rozwiązanie podaje również Milwidski [102]. Proponuje się również rozwiązania przybliżone (do wstępnych szacunkowych obliczeń, z dokładnością do 20%) [92]:

$$\frac{c_s(x)}{c_o} = 1 - g\,e^{-k_o(\frac{v}{D})x}. \tag{2.64}$$

Dla II obszaru (stacjonarnego) podano rozwiązanie [156]:

$$\frac{c_s(x)}{c_o} = 1 + \frac{g}{k_o}\,e^{-(\frac{v}{D})x}. \tag{2.65}$$

Dla III obszaru (przejściowego):

$$\frac{c_s(x)}{c_o} = 1 + 3\left(\frac{1 - k_o}{1 + k_o}\right)e^{-2(\frac{v}{D})x_1} + 5\,\frac{(1 - k_o)(2 - k_o)}{(1 + k_o)(2 + k_o)}\,e^{-6(\frac{v}{D})x_1} +$$

$$+ \ldots + (2n - 1)\,\frac{(1 - k_o)(2 - k_o)\ldots(1 - k_o)}{(1 + k_o)(2 + k_o)\ldots(1 - k_o)}\,e^{-l(l+1)(\frac{v}{D})x_1} + \ldots;$$

$$l = 1,2,3\ldots, \tag{2.66}$$

przy czym x_1 mierzono w kierunku przeciwnym do kierunku wzrostu kryształu.

Gdy $k_o < 1$, to szereg (2.66) jest zbieżny dla wszystkich x_1, gdy $k_o > 1$, to jest on zbieżny dla wszystkich x_1 z wyjątkiem $x_1 = 0$.

Rozwiązanie zadania segregacji składników stopu krzepnącego kierunkowo ze stałą prędkością podano także w pracach [146, 61, 63]. Do rozwiązania układu równań opisujących ten proces wykorzystano tu metody numeryczne bazujące na jawnych schematach różnicowych. W pracy [147] rozszerzono rozwiązanie o warunki krystalizacji stopu wieloskładnikowego i algorytm obliczeń segregacji trzech lub więcej pierwiastków.

Rozszerzenie opisu matematycznego o przypadek komórkowego frontu krystalizacji podaje A.C. Flemings [37].

Spośród rozwiązań uwzględniających zmienność prędkości krystalizacji wynikającą ze sprzężenia między procesami segregacji i kinetykę krzepnięcia wymienić należy prace W. Kapturkiewicza [65] oraz przedstawione dotychczas przez autora [62, 108, 146, 63, 148, 149, 5] (por. rozdz. 5.2). Wszystkie one bazują na rozwiązaniu zadania metodami numerycznymi, przy

czym w pracy [65] z góry narzuca się rozkład stężania w fazie ciekłej. Do prób zastosowania pełnego sprzężenie między równaniami dyfuzji, przewodzenia ciepła, a nawet zjawiskami mechanicznymi zeliczyć należy pracę A. Bokoty [11]. Pozostałe prace przyjmują szereg założeń upraszczających, dotyczących m.in. kształtu frontu krystalizacji, wpływu konwekcji, segregacji grawitacyjnej.

3. UWAGI KOŃCOWE DO ROZDZIAŁU 2

Zjawisko segregacji składników stopowych przedstawiane jest najczęściej w literaturze na podstawie wyników badań doświadczalnych, zaś opis matematyczny sprowadza się do analizy poszczególnych elementów tego procesu. Szczególnie szeroko opracowano dotychczas zagadnienia rozdziału składników na froncie krzepnięcia oraz transportu masy w fazie ciekłej. To ostatnie wynika z gruntownego przebadania analogicznych procesów zachodzących w fazie stałej i przeniesienia uzyskanych rozwiązań, z przyjęciem quasi-krystalicznych przybliżeń, do stanu ciekłego. Mimo to określenie istotnych współczynników opisujących omawiane zjawiska, jak współczynniki rozdziału i dyfuzji, napotyka na trudności.

Istnieją również opracowania opisujące wpływ kinetyki krzepnięcia i innych zjawisk mu towarzyszących na przebieg segregacji składników stopu. Najistotniejsze jest tutaj oczywiście szybkość przemieszczenia się frontu krzepnięcia a także intenewność mieszenia ciekłej części odlewu.Chęć wykorzystania tych teorii do symulacji lub oceny konkretnych przypadków krzepnięcia stopu spowodowała powstanie szeregu rozwiązań tak skonstruowanych modeli matematycznych. Głównie są to modele analityczne,których stosowalność jest ograniczona (co omówiono szerzej w rozdziale 7 niniejszej pracy). W ostatnich latach powstało kilka opracowań (w tym prace autora) poszukujących rozwiązania problemu na drodze numerycznej. Prawie wszystkie one wykorzystują metodę jawnych schematów różnicowych.

4. TEZY PRACY

Opracowane dotychczas modele matematyczne w zasadzie nie ujmują obustronnych sprzężeń między kinetyką krzepnięcie i segregację składników oraz innymi zjawiskami. Ponadto są one rozwiązaniami analitycznymi lub wykorzystującymi jawne schematy różnicowe, które nie wydają się najlepszą drogę do uzyskania efektywnego modelu numerycznego.

Biorąc pod uwagę stan badań w tym zakresie oraz potrzebę stworzenia modeli przydatnych dla praktyki technologicznej stwierdzono celowość i możliwość:

- opracowania stosunkowo prostego modelu matematycznego ujmującego maksimum zjawisk transportu masy i ciepła w odlewie oraz obustronne sprzężenia między tymi procesami;
- opracowania modelu numerycznego, pozwalającego na efektywną symulację procesu segregacji;
- wprowadzenia do modeli numerycznych procedur pozwalających prowadzić obliczenia dla trzech i więcej pierwiestków stopowych.

Istotny wpływ na modelowany proces powinny wykazywać takie zjawiska, jak: przechłodzenie stężeniowe, konwekcja, zmienność współczynników rozdziału.

Jako metodę weryfikecji opracowanych modeli przyjęć należy krystalizację kierunkową z zadaną prędkością oraz krzepnięcie odlewu w kształcie płyty.

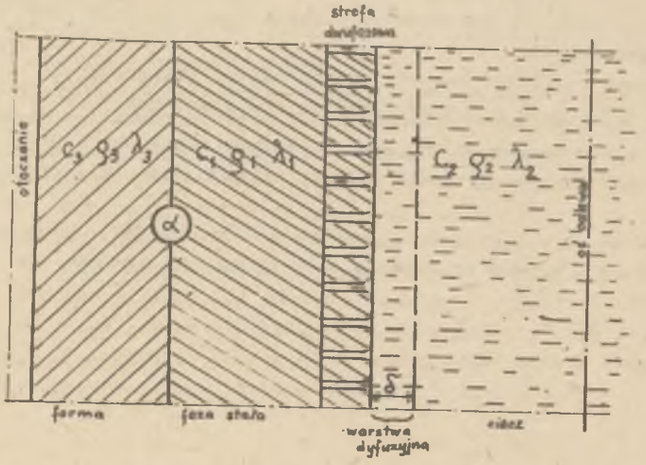
5. MODEL MATEMATYCZNY KINETYKI SEGREGACJI I JEGO ROZWIĄZANIA

5.1. Opis matematyczny pola temperatury i zjawiska segregacji

W przedstawionym rozwiązaniu przyjęto jako założenia:

- przepływ ciepła jednokierunkowy, tylko przez przewodzenie;
- przepływ masy na drodze dyfuzji w obszarze warstwy dyfuzyjnej, poza nią na drodze konwekcji;
- współczynnik dyfuzji w warstwie dyfuzyjnej ma wartość stałą;
- wpływ dyfuzji w fazie stałej jest pomijalnie mały.

Rozważany układ przedstawia rys. 5.1.



Rys. 5.1. Modelowany układ

Nieustalone pole temperatury w układzie opisuje układ równań różniczkowych, który po przyjęciu pewnych założeń upraszczających można zapisać w postaci:

$$C_m(T)\rho_m(T)T'_t = \nabla(\lambda_m \nabla T), \qquad m = 1,2,\ldots,n, \tag{5.1}$$

gdzie:

C_m, ρ_m, λ_m - zmienne z temperaturą parametry termofizyczne podobszarów układu,

∇ - operator Hamiltona.

W przypadku jednowymiarowym układ (5.1) można sprowadzić do postaci:

$$C_m(T)\rho_m(T)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\lambda_m \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}, \qquad m = 1,2,3,4, \tag{5.2}$$

gdzie:

m - wskaźnik wyróżniający w modelowanym obszarze fazę ciekłą (m = 1), obszar zakrzepły (m = 2), formę (m = 3) i strefę dwufazową (m = 4).

Przy formułowaniu problemu założono, że układ jest izobaryczny. Równocześnie pominięto wpływ procesów konwekcyjnych na przepływ ciepła w ciekłej części odlewu, które mają szczególnie istotne znaczenie podczas zalewania formy ciekłym metalem i bezpośrednio w pierwszych etapach oddawania ciepła przegrzania z objętości odlewu. Dokładniejszy opis matematyczny wymagałby wprowadzenia do równania energii dla podobszaru $m = 1$, tzw. pochodnej substancjonalnej $T'_t + \bar{w}\nabla T$, przy czym pole prędkości $\bar{w}$ można wyznaczyć z równań Naviera-Stokesa i równania ciągłości.

W obszarze strefy dwufazowej, w równaniach (5.1) i (5.2), uwzględnić należy po prawej stronie składnik $\dot{q}_v$ związany z wydzielanym tam ciepłem krzepnięcia.

Układ równań (5.2) uzupełniają warunki brzegowe typu:

$$x = 0 \ \text{ i } \ x = L/2: \quad g\left[T(x,t), \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\right] = 0, \tag{5.3}$$

sprowadzające się w omawianym modelu do:

$$x = 0: \qquad -\lambda_m \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = \alpha\left[T(x,t) - T_{ot}\right], \tag{5.4}$$

$$x = L/2: \qquad \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = 0, \tag{5.5}$$

gdzie:

L - grubość płyty (długość krystalizującego pręta),

α - współczynnik wymiany ciepła między odlewem i formą,

T_{ot} - temperatura otoczenia.

Warunek (5.5) wynika z symetrii układu.

Dane są również warunki początkowe w postaci:

$$T(x,0) = T^0(x); \quad \hat{x}(0) = 0, \tag{5.6}$$

gdzie:

$T^0(x)$ - temperatura zalewania.

Równanie różniczkowe typu (5.1), dotyczące strefy dwufazowej, wynika z bilansu energii dla elementarnej objętości ΔV i zostało wyprowadzone w pracy [109]. Przyjęto, że element ΔV ograniczony konturem $\acute{o}$ w przedziale czasu Δt pozostaje w podobszarze $D_4(t)$. Ciepło przepływające przez kontur w czasie Δt wynosi:

$$\Delta Q = \Delta t \oint_{\acute{o}} \bar{q}\, d\acute{o}, \tag{5.7}$$

gdzie $\bar{q}$ jest jednostkowym strumieniem ciepła przepływającego przez powierzchnię $\acute{o}$ w punkcie $P \in \acute{o}$.

Ostatecznie po wprowadzeniu funkcji

$$S \overset{def}{=\!=} \frac{V^s}{\Delta V}, \tag{5.8}$$

którą można interpretować jako lokalny udział ciała stałego w elemencie ΔV podobszaru strefy dwufazowej, bilansu energii sprowadza się do postaci:

$$-\iiint_{\Delta V} \Delta t \nabla\left[\lambda_4 \nabla T\right] dV = \iiint_{\Delta V} \rho^s q \left[S(t+\Delta t) + \right.$$

$$\left. - S(t)\right] dV - \iiint_{\Delta V} c_4(T)\rho_4(T)\left[T(t+\Delta t) - T(t)\right] dV, \tag{5.9}$$

gdzie c_4 jest ciepłem właściwym strefy $D_4(t)$.

Równenie to jest spełnione, gdy

$$-\nabla\left[\lambda_4 \nabla T\right] = \rho^s q \frac{\Delta S}{\Delta t} - c_4(T)\rho_4(T)\frac{\Delta T}{\Delta t}. \tag{5.10}$$

Z definicji funkcji S wynika, że dla $T = T'$, $S = 0$, zaś dla $T = T''$ (solidus) $S = 1$. Można więc sądzić, że w interwale temperatur krzepnięcia udział ciała stałego w elementcie ΔV jest jawną funkcją temperatury tego elementu, czyli

$$S = \varphi(T). \tag{5.11}$$

Tak więc w granicy $\Delta t \to 0$ równanie energii dla strefy dwufazowej przyjmuje postać:

$$c_4(T)\,\rho_4(T)\,\frac{\partial T}{\partial t} - \rho^s q \frac{dS}{dT}\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_4 \nabla T), \tag{5.12}$$

przy czym

$$\mathcal{H}_4(T) = c_4(T)\rho_4(T) - \rho^s q \varphi'(T) \tag{5.13}$$

jest zastępczą pojemnością cieplną fazy przejściowej odniesioną do jednostki objętości.

W teorii cieplnej procesów odlewniczych rozważa się również przypadek liniowego krzepnięcia metalu. Podobszar strefy przejściowej redukuje się wówczas do izotermy T^* odpowiadającej temperaturze przemiany fazowej. Układ równań różniczkowych określających zmienną w czasie i przestrzeni pole temperatury w objętości metalu i formy odlewniczej i typowych warunków brzegowo-początkowych uzupełnia wówczas warunek brzegowy na granicy Γ^* rozdziału faz:

$$P(X) \in \Gamma^* \begin{cases} -\lambda_1 \dfrac{\partial T_1(X,t)}{\partial n} = -\lambda_2 \dfrac{\partial T_2(X,t)}{\partial n} + \varrho_2 q v \\ T_1(X,t) = T_2(X,t) = T^* \end{cases}, \tag{5.14}$$

gdzie:

n - kierunek normalny do powierzchni granicznej Γ^*,

v - prędkość przyrostu warstwy zakrzepłej w kierunku normalnym do Γ^*.

Warunek (5.14) nazywany jest warunkiem Stefana. Należy tu podkreślić, że duże liczba stosowanych dotychczas w praktyce obliczeniowej metod określania kinetyki krzepnięcia odlewu bazuje na klasycznych rozwiązaniach Stefana i Schwarza [91] lub metodzie Wiejnika [174], w których wykorzystuje się ten właśnie warunek (lub pewne zależności z niego wynikające).

Model matematyczny procesu krzepnięcia i stygnięcia stopu, w którym ciepło przemiany fazowej wydziela się w zakresie temperatury $T \in \langle T_s, T_L \rangle$, można sprowadzić do zadania z ostrą granicą rozdziału faz przez wprowadzenie tzw. ekwiwelentnej temperatury krzepnięcia metalu. Rozpatruje się w tym celu całkę

$$\int_{T_s}^{T_L} c_4(T) T dT, \tag{5.15}$$

gdzie:

$C_4(T)$ - jest zastępczą pojemnością cieplną strefy przejściowej odniesioną do jednostki masy [103]:

$$C_4(T) = c_4(T) - q\varphi'(T).$$

Ostatnia zależność wynika z (5.13) i z hipotezy, że gęstość wydzielającej się fazy stałej ρ^s jest równa gęstości strefy przejściowej w temperaturze T : $\rho_4(T) = \rho^s$.

Na mocy uogólnionego twierdzenia o wartości średniej w całce oznaczonej mamy

$$\int_{T_s}^{T_L} C_4(T)TdT = \hat{T}\int_{T_s}^{T_L} C_4(T)dT, \tag{5.16}$$

gdzie $\hat{T}$ jest średnią (ekwiwalentną) temperaturę krzepnięcia stopu.

Ponieważ

$$\int_{T_s}^{T_L} C_4(T)dT = \hat{c}_4(T_L - T_s) + q, \quad \hat{c}_4 = \frac{1}{T_L - T_s}\int_{T_s}^{T_L} c_4(T)dT, \tag{5.17}$$

co wynika stąd, że efekt cieplny krzepnięcia jednostki masy roztworu jest sumą entalpii stygnięcia i entalpii krzepnięcia, więc

$$\hat{T} = \frac{\int_{T_s}^{T_L} C_4(T)TdT}{\hat{c}_4(T_L - T_s) + q} \tag{5.18}$$

Zakładając, że ciepło właściwe strefy przejściowej zmienie się liniowo od wartości $c_2(T_s)$ do wartości $c_1(T_L)$ mamy

$$\hat{c}_4 = \frac{1}{2}\left[c_2(T_s) + c_1(T_L)\right] \tag{5.19}$$

(dla funkcji liniowej średnie całkowa i średnia arytmetyczna są jednakowe).

Ostatecznie temperaturę $\hat{T}$ można wyznaczyć z zależności:

$$\hat{T} = \frac{\int_{T_s}^{T_L} C_4(T)TdT}{\frac{1}{2}\left[c_2(T_s) + c_1(T_L)\right](T_L - T_s) + q}. \tag{5.20}$$

Wartość $\hat{T}$ wynika z przyjętej dla opisu funkcji $C_4(T)$ hipotezy [13,137, 174, 103]. Zakładając, że występująca we wzorach (5.13) i (5.15) funkcja $\varphi(T)$ jest liniowa

$$\varphi(T) = \frac{T_L - T(x,t)}{T_L - T_s}, \tag{5.21}$$

to wobec $\varphi'(T) = -\frac{1}{T_L - T_s}$ otrzymuje się

$$C_4(T) = c_4(T) + \frac{q}{T_L - T_s} \approx \hat{c}_4 + \frac{q}{T_L - T_s} = \text{const}. \tag{5.22}$$

Ostatnią zależność można znaleźć m.in. w pracach Wiejnika [174]. Składnik $c_{sp} = \frac{q}{T_L - T_s}$ nazywany jest spektralnym ciepłem krzepnięcia.

Tak więc dla hipotezy (5.22) mamy

$$\hat{T} = \frac{\int_{T_s}^{T_L} (\hat{c}_4 + \frac{q}{T_L - T_s})TdT}{\hat{c}_4(T_L - T_s) + q} = \frac{1}{2}(T_s + T_L). \tag{5.23}$$

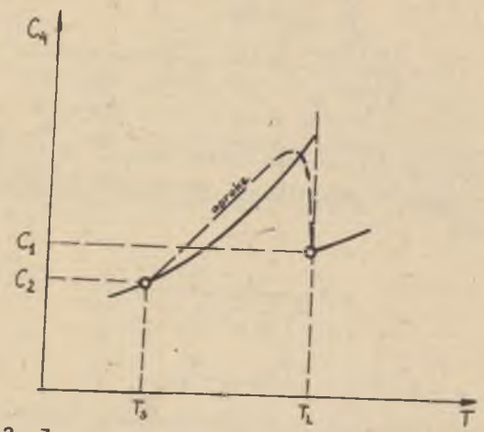
Oczwiście dla innych hipotez otrzymuje się inne oszacowanie temperatury ekwiwalentnej.

Na przykład, biorąc pod uwagę realny rozkład wydajności źródeł ciepła w strefie dwufazowej (rys. 5.2) [103] można przyjąć, że zastępcze ciepło właściwe fazy przejściowej ma przebieg, który można przedstawić w sposób przybliżony:

$$C_4(T) = c_s + s\left(\frac{T - T_s}{T_L - T_s}\right)^p = c_s + (p + 1)(\hat{c}_4 + c_{sp} - c_s)\left(\frac{T - T_s}{T_L - T_s}\right)^p, \tag{5.24}$$

gdzie:

a - współczynnik w równaniu wierzchołkowym paraboli opisującej przebieg zastępczej pojemności cieplnej.



Rys. 5.2. Zastępcza pojemność cieplne strefy dwufazowej

Tak więc całka (5.15) przyjmie postać:

$$\int_{T_s}^{T_L}\left[c_s + a\left(\frac{T - T_s}{T_L - T_s}\right)^p\right]T\,dT = \frac{c_s}{2}(T_L - T_s)(T_L + T_s) + \frac{a}{(T_L - T_s)^p}\int_{T_s}^{T_L}(T - T_s)^p\,T\,dT. \qquad (5.25)$$

Rozwiązując tę całkę przez podstawienie i podstawiając ją do wzoru (5.18) można napisać:

$$\hat{T} = \frac{(T_L - T_s)\left\{\frac{1}{2}c_s(T_L + T_s) + (p+1)(\hat{c}_4 + c_{sp} - c_s)\left[\frac{T_L - T_s}{p+2} + \frac{T_s}{p+1}\right]\right\}}{\hat{c}_4(T_L - T_s) + q}. \qquad (5.26)$$

Wstawiając $q = c_{sp}(T_L - T_s)$ i przekształcając wzór (5.26) otrzymuje się:

$$\hat{T} = T_s + \left(\frac{p+1}{p+2}\right)\left[1 - \frac{c_s}{2(\hat{c}_4 + c_{sp})} + \frac{c_s}{2(p+1)(\hat{c}_4 + c_{sp})}\right](T_L - T_s), \qquad (5.27)$$

co z dostatecznie dużą dokładnością (błąd rzędu dziesiątych części stopnia) można zapisać jako

$$\hat{T} = T_s + \left(\frac{p+1}{p+2}\right)\left[1 - \frac{c_s}{2(\hat{c}_4 + c_{sp})}\right](T_L - T_s). \qquad (5.28)$$

Można zauważyć, że ze wzrostem współczynnika p wartość $\hat{T}$ dąży do T_L (por. tabl. 5.1). Według danych literaturowych [103] dla staliwa $p \cong 7$.

Tablica 5.1

Temperatura ekwiwalentna dla różnych wartości parametru p obliczona wg zależności (5.27) dla stopu ZnAl 1

$c_s = 27{,}3\ \frac{J}{mol\ K}$; $\hat{c}_4 = \frac{c_s + c_L}{2} = 29{,}3\ \frac{J}{mol\ K}$; $c_{sp} = \frac{q}{T_L - T_s} = 251{,}2\ \frac{J}{mol\ K}$;

p	T_s [K]	T_L [K]	$\hat{T}$ [K]
5	655	684	677,64
7	655	684	678,43
10	655	684	679,11
20	655	684	680,05
100	655	684	680,93

Jeżeli opis matematyczny krzepnięcie w zakresie temperatury sprowadzę się w ten sposób do modelu Stefana, to odpowiedni warunek brzegowy przyjmie postać:

$$P(x) \in \Gamma^* \begin{cases} -\lambda_1\frac{\partial T_1(X,t)}{\partial n} = -\lambda_2\frac{\partial T_2(X,t)}{\partial n} + \rho_2 q + \hat{c}_4(T_L - T_s) \\ T_1(x,t) = T_2(x,t) = \hat{T} \end{cases} \qquad (5.29)$$

Załóżmy, że w obszarze odlewu w chwili t wygenerowało się takie pole temperatury, że front krzepnięcia osięgnął położenie $\hat{x}(t)$. Transport masy od granicy rozdziału faz, którę identyfikujemy z izotermę odpowiadającę temperaturze granicznej ciecz-strefa dwufazowa, opisuje równanie Ficka:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i\frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2}. \qquad (5.30)$$

gdzie:

$c_i(x,t)$ - stężania i-tego pierwiastka w punkcie (x,t) czasoprzestrzeni,

D_i - współczynnik dyfuzji i-tego pierwiastka.

W przedstawionym modelu dyfuzja składników w zakrzepłej części odlewu jest pomijana, co wynika zresztę z faktu, iż procesy dyfuzyjne w fazie stałej zachodzą stosunkowo wolno i można przyjąć, że rozkład składników wynikający z chwilowych stężeń w punktach $x(t)$ i współczynnika rozdziału między fazami nie zostanie zaburzony do momentu zakrzepnięcia całego obszaru odlewu. Do dalszych rozważań wprowadzamy ruchomy układ współrzędnych związany z powierzchnią rozdziału faz:

$$\xi = x - \int_0^t v(t)dt = x - \hat{x}(t), \tag{5.31}$$

gdzie:

$v(t)$ - chwilowa szybkość przemieszczania się frontu krzepnięcia.

Dochodzimy wówczas do równania

$$\frac{\partial c_i(\xi,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(\xi,t)}{\partial \xi^2} + v(t) \frac{\partial c_i(\xi,t)}{\partial \xi}. \tag{5.32}$$

Warunek brzegowy na froncie krzepnięcia - dla przypadku płaskiego frontu (powierzchnia rozdziału faz ciekłej i stałej) - można przedstawić jako

$$x = \hat{x}(t);\ \xi = 0 : c_{Li}(0,t)v(t)(1 - k^*) = - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}. \tag{5.33}$$

Zależność ta wynika z ciągłości strumienia składnika segregującego po stronie fazy stałej i ciekłej.

Strumień po stronie cieczy wynosi bowiem

$$I_L = - v(t)c_{Li}(0,t) - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}, \tag{5.34}$$

zaś po stronie fazy stałej

$$I_s = - v(t)c_{si}(0,t), \tag{5.35}$$

gdzie:

$c_{Li}(0,t)$ i $c_{si}(0,t)$ - stężenie i-tego pierwiastka na froncie krzepnięcia po stronie fazy ciekłej i stałej.

Po porównaniu (5.34) i (5.35) oraz po wprowadzeniu współczynnika rozdziału na froncie krzepnięcia k^* otrzymuje się warunek brzegowy (5.33).

Uwzględniając, częsty w praktyce odlewniczej, przypadek występowania strefy dwufazowej, warunek brzegowy należy rozbić na dwa:

- warunek na powierzchni likwidus [37]

$$\left[c_{Li}(0,t) - c_o\right]v(t) = - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}, \tag{5.36}$$

lub

$$c_{Li}(0,t) = (1 - a)c_o, \tag{5.37}$$

gdzie:

$$a = \frac{D_i G}{m_L v(t) c_o},$$

m_L - nachylenie linii likwidus,

G - gredient temperatury.

- warunek na powierzchni solidus [185]

$$\frac{\partial c_{si}(x_s,t)}{\partial x} = (1 - k_o - v_2)c_{si}(x_s,t), \tag{5.38}$$

gdzie:

$v_2 = w / v(t)$,

w - prędkość płynięcia cieczy w strefie dwufazowej,

$c_{si}(x_s,t)$ - stężenie i-tego pierwiastka na powierzchni solidus po stronie fazy stałej.

Można również uwzględnić tutaj skokową zmianę gęstości fazy stałej na powierzchni solidus i wówczas położenie tej powierzchni określa równanie podane w pracy [185].

Na drugim krańcu układu warunek brzegowy może być przyjęty dwojako:

$$x = \infty : \qquad c(\infty,t) = c_o, \tag{5.39}$$

czyli w przypadku, gdy układ traktujemy jako półnieskończony, zakładamy, że stężenie na tym krańcu układu jest stałe. Jeżeli układ traktujemy jako

gdzie:

$c_i(x,t)$ - stężenia i-tego pierwiastka w punkcie (x,t) czasoprzestrzeni,

D_i - współczynnik dyfuzji i-tego pierwiastka.

W przedstawionym modelu dyfuzja składników w zakrzepłej części odlewu jest pomijana, co wynika zresztę z faktu, iż procesy dyfuzyjne w fazie stałej zachodzą stosunkowo wolno i można przyjąć, że rozkład składników wynikający z chwilowych stężeń w punktach $x(t)$ i współczynnika rozdziału między fazami nie zostanie zaburzony do momentu zakrzepnięcia całego obszaru odlewu. Do dalszych rozważań wprowadzamy ruchomy układ współrzędnych związany z powierzchnią rozdziału faz:

$$\xi = x - \int_0^t v(t)dt = x - \hat{x}(t), \tag{5.31}$$

gdzie:

$v(t)$ - chwilowa szybkość przemieszczania się frontu krzepnięcia.

Dochodzimy wówczas do równania

$$\frac{\partial c_i(\xi,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(\xi,t)}{\partial \xi^2} + v(t) \frac{\partial c_i(\xi,t)}{\partial \xi}. \tag{5.32}$$

Warunek brzegowy na froncie krzepnięcia - dla przypadku płaskiego frontu (powierzchnia rozdziału faz ciekłej i stałej) - można przedstawić jako

$$x = \hat{x}(t);\ \xi = 0 : c_{Li}(0,t)v(t)(1 - k^*) = - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}. \tag{5.33}$$

Zależność ta wynika z ciągłości strumienia składnika segregującego po stronie fazy stałej i ciekłej.

Strumień po stronie cieczy wynosi bowiem

$$I_L = - v(t)c_{Li}(0,t) - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}, \tag{5.34}$$

zaś po stronie fazy stałej

$$I_s = - v(t)c_{si}(0,t), \tag{5.35}$$

gdzie:

$c_{Li}(0,t)$ i $c_{si}(0,t)$ - stężenie i-tego pierwiastka na froncie krzepnięcia po stronie fazy ciekłej i stałej.

Po porównaniu (5.34) i (5.35) oraz po wprowadzeniu współczynnika rozdziału na froncie krzepnięcia k^* otrzymuje się warunek brzegowy (5.33).

Uwzględniając, częsty w praktyce odlewniczej, przypadek występowania strefy dwufazowej, warunek brzegowy należy rozbić na dwa:

- warunek na powierzchni likwidus [37]

$$\left[c_{Li}(0,t) - c_o\right]v(t) = - D_i \frac{\partial c_{Li}(0,t)}{\partial \xi}, \tag{5.36}$$

lub

$$c_{Li}(0,t) = (1 - a)c_o, \tag{5.37}$$

gdzie:

$$a = \frac{D_i G}{m_L v(t) c_o},$$

m_L - nachylenie linii likwidus,

G - gradient temperetury.

- warunek na powierzchni solidus [185]

$$\frac{\partial c_{si}(x_s,t)}{\partial x} = (1 - k_o - v_2)c_{si}(x_s,t), \tag{5.38}$$

gdzie:

$v_2 = w/v(t)$,

w - prędkość płynięcia cieczy w strefie dwufazowej,

$c_{si}(x_s,t)$ - stężenie i-tego pierwiastka na powierzchni solidus po stronie fazy stałej.

Można również uwzględnić tutej skokową zmianę gęstości fazy stałej na powierzchni solidus i wówczas położenie tej powierzchni określa równanie podane w pracy [185].

Na drugim krańcu układu warunek brzegowy może być przyjęty dwojako:

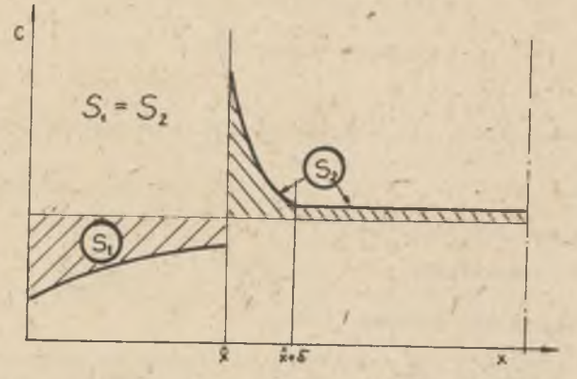
$$x = \infty, t \qquad c(\infty,t) = c_o, \tag{5.39}$$

czyli w przypadku, gdy układ traktujemy jako półnieskończony, zakładamy, że stężenie na tym krańcu układu jest stałe. Jeżeli układ traktujemy jako

ograniczony i obliczenia transportu masy na drodze dyfuzyjnej zgodnie z równaniem (5.25) prowadzi się w obszarze warstwy dyfuzyjnej (zgodnie z teorią Burtona-Slichtera-Prima), natomiast poza nią przyjmuje się równomierny rozkład stężeń, co wynika z działania konwekcji, wówczas warunek brzegowy dla $\xi = \delta$ (zapewniający zachowanie ilości substancji składnika w układzie) ma postać:

$$\int_{x=0}^{x=\hat{x}(t)} c_{si}(x)dx = \int_{\xi=0}^{\xi=\delta} c_{Li}(\xi)d\xi + \left[c_{Li}(\delta) - c_o\right]\left[\frac{L}{2} - \delta - \hat{x}(t)\right] - c_o\left[\hat{x}(t) + \delta\right]. \tag{5.40}$$

zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 5.3.



Rys. 5.3. Rozkład stężeń po stronie fazy stałej i ciekłej - ilustracja równania (5.40)

Układ równań uzupełnia warunek początkowy

$$c(x,0) = c_o, \tag{5.41}$$

gdzie:

c_o - stężenie początkowe.

Stosując do opisu procesu krzepnięcia warunek brzegowy (5.29) można aprowadzić opis procesów segregecji na froncie krzepnięcia do warunku (5.33). Zmiana temperatury krzepnięcia wynikająca ze zmiany stężenia wpływa jednocześnie na wielkość ciepła krzepnięcia, co powinno być uwzględnione w równaniu (5.29).

W tym przypadku dla zadania jednowymiarowego przyjmie ono postać:

$$\begin{cases} -\lambda_1 \dfrac{\partial T_1(x,t)}{\partial x} = -\lambda_2 \dfrac{\partial T_2(x,t)}{\partial x} + \dfrac{dx}{dt}\rho_2 q\, c_L(\hat{x},t) \\ T_1(x,t) = T_2(x,t) = \hat{T}\left[c_L(\hat{x},t)\right] \end{cases} \tag{5.42}$$

Informacji na temat zmienności ciepła krzepnięcia w zależności od temperatury krzepnięcia a tym samym stężenia składników stopowych dostarczyć mogą wykresy entalpowe. Wyznaczenie ich, opracowane szczegółowo dla układów równowagi fazowej z fazą stałą (np. sól nieorganiczna - roztwór nasycony), przedstawiono między innymi w [124]. Wpływ wiązań atomowych ujmuje metoda pozwalająca określić linie równowagi fazowej z wykorzystaniem ujęcia termodynamiczno-statystycznego, przedstawiona przez Pinesa [122,123]. Założono w niej, że dla układów tworzących roztwory regularne entalpia swobodna tworzenia stopu o stężeniu $N_B = a$, złożonego ze współistniejących faz I i II o stężeniach składnika B równych x i y

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \frac{y-a}{y-x} G^{I} + \frac{a-x}{y-x} G^{II}. \tag{5.43}$$

Entalpia swobodna tworzenia współistniejących faz I i II wynika ze wzoru

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{5.44}$$

przy czym niezbędne do tego wartości ΔH^I i ΔH^{II} oraz ΔS^I i ΔS^{II} wyznacza się statystycznie z równań

$$\Delta H = N_A N_B \underbrace{Z N_{Av}\left[H_{AB} - \tfrac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB})\right]}_{w} \tag{5.45}$$

$$N_A = \frac{n_A}{N_{Av}}, \quad N_B = \frac{n_B}{N_{Av}},$$

gdzie:

n_A, n_B - liczba moli składników A i B w stopie,

Z - liczba koordynacyjna,

w - człon równania (5.45) w przybliżeniu niezależny od stężenia.

Ponadto dla roztworu regularnego:

$$\Delta S = \Delta S_{id} = -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \tag{5.46}$$

oraz dla roztworu nieregularnego

$$\Delta S^{x} = N_A^2 N_B^2 w^2 / ZRT^2. \qquad (5.47)$$

Wielkości H_{AB}, $H_{\hat{A}\hat{A}}$ i H_{BB} w równaniu (5.35) oznaczają entalpię wiązań między atomami różno- i jednoimiennymi.

Z warunku minimum entalpii swobodnej otrzymuje się układ równań przedstawiający w funkcji temperatury stężenia współistniejących faz w układzie dwuskładnikowym.

Pomocna zarówno dla określenia wartości "w" w równaniu (5.45), jak i do samodzielnego określenia zależności ciepła krzepnięcia od temperatury, może okazać się aparatura do różniczkowej analizy krzywych stygnięcia. Szczegóły na ten temat przedstawiono w rozdziale 6.

Zmienność ciepła krzepnięcia w funkcji stężenia (w przypadkach,dla których trudno określić zależność funkcyjną lub wykres entalpowy) uwzględnić można także przez dodanie w równaniu (5.29) członu uwzględniającego zmianę temperatury $\hat{T}$. Wówczas równanie to przyjmie postać:

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1(x,t)}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2(x,t)}{\partial x} + \frac{dx}{dt}\left\{\rho_2\left[q + \hat{c}_4(T_L - T_s)\right] + \rho_1 c_1 \Delta\hat{T}\right\}; \quad T_1(\hat{x},t) = T_2(\hat{x},t) = \hat{T}, \qquad (5.48)$$

gdzie:

$\Delta\hat{T}$ - zmiana temperatury $\hat{T}$.

Sprzężenie układów równań opisujących nieustalone pole temperatury i proces segregacji pierwiastków stopowych następuje z jednej strony przez zmianę prędkości krzepnięcia, wynikającą z układu równań(5.2)-(5.29) oraz (5.42) i (5.48), uwzględnionej w równaniach (5.32)-(5.38), a z drugiej strony przez temperaturę przemiany, wynikającą z równań (5.14) oraz (5.29), (5.42) i (5.48) oraz (5.43)-(5.47) i zmieniającą się ze stężeniem fazy ciekłej (zgodnie z przebiegiem wykresu równowagi), co wynika z układu równań (5.32)-(5.38). Tak sformułowany problem nie daje się w ogólnym przypadku rozwiązać metodami analitycznymi, zaś spośród możliwych sposobów uzyskania efektywnego rozwiązania zastosować można metody różnic skończonych [61, 108, 146, 155], metodę warstwic [105, 106] oraz metodę funkcji giętych [4].

5.2. Model numeryczny zrealizowany metodą różnic skończonych

Przedstawione w niniejszym rozdziale rozwiązanie w większej części opracowane zostało w pracy [146]. Stanowi ono więc uzupełnienie informacji podanych w rozdziale 3. Ponieważ jednak jest ono nierozerwalnie związane z opisem zawartym w rozdziale 5.1, postanowiono zamieścić je wśród rozwiązań przedstawionych w rozdziale 5. Rozwiązanie to zrealizowano dla dodatkowych założeń o płaskości frontu krzepnięcia (identyfikowanego z izotermą likwidus) oraz o transporcie masy wyłącznie na drodze dyfuzji.

Dla rozwiązania numerycznego zadania opisu pola temperatury w obszarze odlewu (płyty) $x \in [0, L/2]$ przyjmuje się zbiór węzłów siatki różnicowej o kroku h_1. Równocześnie przyjmuje się zbiór punktów t_Δ, $t_\Delta \in [0,\infty)$ odległych od siebie o interwał czasu Δt. Funkcję $T(x_i,t_j)$ określoną na iloczynie kartezjańskim $V_h \times t_\Delta$ oznaczymy jako T_i^j.

W tak określonym zbiorze można wyróżnić podzbiór węzłów wewnętrznych $x \neq 0$, $x \neq L/2$, $x \neq \hat{x}(t)$ oraz trzy węzły brzegowe:

- na powierzchni rozdziału odlew - forma;
- w osi odlewu;
- w płaszczyźnie rozdziału faz ciekłej i stałej.

Aproksymację różnicową równania (5.2) na zbiorze węzłów wewnętrznych stanowi związek [107]:

$$c_m\rho_m \frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{h_1}\left[\lambda_{i+1}^j \frac{T_{i+1}^j - T_i^j}{h_1} - \lambda_{i-1}^j \frac{T_i^j - T_{i-1}^j}{h_1}\right], \qquad (5.49)$$

gdzie:

T_i^{j+1}, T_j^i - temperatura w węzłach wewnętrznych P_i w chwilach $t + \Delta t$ i t,

λ_{i+1}^j, λ_{i-1}^j - uśredniona współczynniki przewodzenia ciepła na odcinkach $\overline{P_iP}_{i+1}$, $\overline{P_iP}_{i-1}$ w chwili t^j.

Ostatnie równanie można zapisać w postaci:

$$c_m\rho_m \frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\Delta t} = \frac{1}{h_1}\left[\frac{T_{i+1}^j - T_i^j}{R_{i+1}^j} - \frac{T_i^j - T_{i-1}^j}{R_{i-1}^j}\right], \qquad (5.50)$$

gdzie

$$R_{i+1}^j = \frac{h_1}{\lambda_{i+1}^j} + \frac{h_1}{\lambda_i^j}$$

$$R^j_{i-1} = \frac{h_1}{\lambda^j_{i-1}} + \frac{h_1}{\lambda^j_i}$$

są oporami cieplnymi na odcinkach $\overline{P_iP_{i+1}}$, $\overline{P_iP_{i-1}}$, co uzyskuje się przez wprowadzenie w miejsce λ^j_{i-1} oraz λ^j_{i+1} średnich harmonicznych współczynników λ w węzłach P_i,P_{i+1} oraz P_i,P_{i-1}.

Taki sposób aproksymacji pozwala na prostą i wystarczająco dokładną symulację warunków brzegowych przez powiększanie odpowiednich oporów węzłów w pobliżu brzegu oporem wnikania ciepła do układu [108, 155].

Układ równań liniowych (5.50) należy uzupełnić równaniem wynikającym z warunku na granicy rozdziału faz ciekłej i stałej:

$$\begin{cases} -q\rho_2 \frac{\Delta x}{\Delta t} = \lambda^j_{i+1} \frac{T^j_{i+1} - T^j_i}{h_1} - \lambda^j_{i-1} \frac{T^j_i - T^j_{i-1}}{h_1}, \\ T^j_i = \hat{T} \end{cases} \qquad (5.51)$$

Ostatni warunek można zapisać w postaci:

$$-q\rho_2 \frac{\Delta w_i}{\Delta t} = \frac{1}{h_1}\left[\frac{T^j_{i+1} - \hat{T}}{R^j_{i+1}} - \frac{\hat{T} - T^j_{i-1}}{R^j_{i-1}}\right], \qquad (5.52)$$

gdzie:

Δw_i - bezwymiarowy przyrost grubości warstwy zakrzepłej w elemencie różnicowym,

do daje analogiczną jak w (5.50) postać prawej strony równania różnicowego.

Równanie (5.50) można zapisać w postaci liniowych związków typu

$$T^{j+1}_i = A^0_i T^j_i + A^1_i T^j_{i+1} + A^2_i T^j_{i-1}, \qquad (5.53)$$

zaś z warunku (5.52) uwzględniając $\Delta w^j_i = w^{j+1}_i - w^j_i$

$$x = \hat{x}(t) : w^{j+1}_i = w^j_i + B^0_i T^j_i + B^1_i T^j_{i+1} + B^2_i T^j_{i-1} \qquad (5.54)$$

oraz do chwili osiągnięcia $w_i = 1$: $T^{j+1}_i = \hat{T}$, gdzie współczynniki A_i oraz B_i wynikają bezpośrednio z (5.50) i (5.52).

Przedstawiony wyżej sposób modelowania warunku Stefana można uzasadnić, interpretując poszczególne składniki równania (5.51) jako elementy bilansu energii dla tworzącej się w czasie Δt warstwy krzepnącego metalu.

Utworzony w ten sposób schemat różnicowy pozwala wyznaczyć nieustalone pole temperatury i kinetykę krzepnięcia w obszarze odlewu (płyty). Szczegóły związane z problemami nieciągłości na granicy faz przedstawiono m.in. w [108].

W celu obustronnego sprzęgnięcia równań opisujących pole temperatury, kinetykę krzepnięcia i segregację konieczne jest między innymi obliczanie szybkości krzepnięcia na podstawie zmienności funkcji Δw_i wynikającej z równania (5.54).

Można tu wykorzystać zależność

$$v(t) = \frac{\Delta w_i}{\Delta t} 2h_1. \qquad (5.55)$$

Warunek początkowy zadania określa pole temperatury w płycie i odpowiada temperaturze zalewania.

Procedura naliczania grubości warstwy zakrzepłej rozpoczyna się od powierzchni wnęki formy, przy czym należy uwzględnić oddanie entalpii przegrzania węzła granicznego. Stąd też przedział czasu Δt występujący w równaniu (5.52) należy w pierwszym kroku czasu pomniejszyć o wartość t_o:

$$t_o = \frac{-c_2\rho_2(T^j_i - \hat{T})2h_1}{\frac{T^j_{i+1} - T^j_i}{R^j_1} - \frac{T^j_i - T^j_{i-1}}{R^j_2}}, \qquad (5.56)$$

gdzie:

$$R_1 = \frac{2h_1}{\lambda^j_2}; \quad R_2 = \frac{h_1}{\lambda^j_2} + \frac{h_1}{\lambda^j_3};$$

λ_3 - przewodność cieplna materiału formy.

W związku z powyższym obowiązujący dla pierwszego kroku czasu wzór określający $v(t)$ ma postać:

$$v(t) = \frac{\Delta w^1_i}{\Delta t - t_o} \cdot 2h_1. \qquad (5.57)$$

Dla rozwiązania zadania segregacji można przyjąć następujący model numeryczny [62, 146]. W obszarze płyty przyjmuje się zbiór węzłów siatki różnicowej V_h o kroku

$$h = \xi_{i+1} - \xi_i. \tag{5.58}$$

Analogicznie jak dla czasoprzestrzennej siatki pola temperatury określa się siatkę do obliczeń segregacji $c(\xi_i, t_j) = c_i^j$.

Zgodnie z zasadą jawnych schematów różnicowych zależność (5.32) można aproksymować równaniem:

$$\frac{c_i^{j+1} - c_i^j}{\Delta t} = D\,\frac{c_{i+1}^j + c_{i-1}^j - 2c_i^j}{h^2} + v(t)\,\frac{c_{i+1}^j - c_{i-1}^j}{2h}, \tag{5.59}$$

przy czym pochodną po czasie przybliżono ilorazem różnicowym przednim, pochodną stężenia po współrzędnej ilorazem centralnym, zaś drugą pochodną operatorem różnicowym z błędem proporcjonalnym do h^2. Przekształcając ostatnie równanie do postaci

$$c_i^{j+1} = (1 - 2A^j)c_i^j + (A^j + B^j)c_{i+1}^j + (A^j - B^j)c_{i-1}^j; \quad i > 0, \tag{5.60}$$

gdzie

$$A^j = \frac{D\Delta t}{h^{j2}}, \qquad B^j = \frac{v(t)\Delta t}{2h^j},$$

otrzymujemy liniową zależność między wartościami funkcji $c(x,t)$ w chwili t_j znanymi bądź z obliczeń wykonanych poprzednio, bądź z warunku początkowego (5.41) a wartościami stężeń w węzłach siatki w chwili t_{j+1}.

Warunkiem stabilności rozwiązania według przedstawionego wyżej schematu są dodatnie wartości współczynników równania (5.52), czyli

$$A^j \leq \frac{1}{2} \quad \text{i} \quad (A^j - B^j) \geq 0. \tag{5.61}$$

Ograniczenia (5.61) pozwalają wyznaczyć przedział czasu Δt zapewniający poprawność rozwiązania numerycznego, który należy zweryfikować z dopuszczalnym krokiem siatki czasu w modelu służącym do obliczenia pola temperatury.

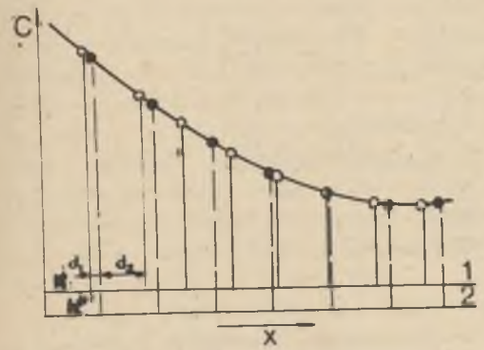
Układ równań (5.52) należy uzupełnić równaniami wynikającymi z warunków brzegowych. I tak dla $i = 0$ (węzeł na granicy faz) mamy:

$$c_o^j v(t)(1 - k^*) = -D\,\frac{1}{2h}(-3c_o^j + 4c_1^j - c_2^j). \tag{5.62}$$

Oznaczając przez c_n^j ostatni węzeł ruchomego zbioru punktów tworzącego siatkę, mamy dla układu półnieskończonego:

$$c_n^j = c_n^{j+1} = c_o. \tag{5.63}$$

Dla uwzględnienia skończoności wymiarów odlewu wartości stężenia w węźle brzegowym $x_i = L/2$ (w osi płyty, na krańcu pręta) przestrzenno-czasowej siatki różnicowej należy skorygować o wartość zapewniającą zachowanie ilości substancji składnika w układzie w chwili, gdy spiętrzenie składnika stopowego osiągnie oś (kraniec) odlewu. Porównania obszarów zubożonych i wzbogaconych (rys. 5.3) w składnik segregujący dokonano, wykorzystując procedurę całkowania numerycznego. Dla oszacowania wyżej wymienionych całek wykorzystano zbiór wartości funkcji c_i^j w węzłach siatki.



Rys. 5.4. Zmiana siatki układu
1 - układ dla kroku h^j, 2 - układ dla kroku h^{j+1}

Uzyskaną z równania (5.55) szybkość krzepnięcia wprowadza się do modelu matematycznego segregacji ((5.60)i (5.62)). Pociąga to za sobą konieczność zastosowania następującej procedury. Zmiany szybkości krystalizacji w każdym następnym kroku powoduje zmianę kroku siatki modelu matematycznego segregacji, co wymaga przeniesienia rozkładu stężeń z siatki poprzedniej do nowej, jak przedstawiono to na rysunku 5.4.

Można to zrealizować zapisując macierz wartości $c(x,t)$ w nowej siatce jako:

$$c(x_i, t_j) = e_1 c(x_i - d_1, t_j) + e_2 c(x_i + d_2, t_j), \tag{5.64}$$

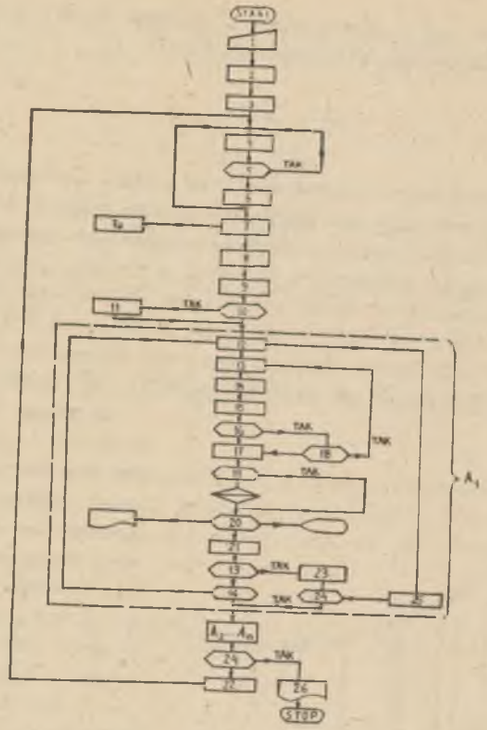
gdzie:

d_1, d_2 - odległość węzłów starej siatki, najbliższych poszukiwanemu węzłowi siatki nowej (rys. 5.4),

$$e_1 = \frac{(i - 1)h^{j+1} - (f - i)h^j}{h^j},$$

$e_2 = 1 - e_1$,

h^j - poprzedni krok siatki.



Rys. 5.5. Schemat blokowy modelu matematycznego segregacji pierwiastków podczas krzepnięcia kierunkowego stopów zrealizowany metodą różnic skończonych

1 - wprowadzenie danych; 2 - zadanie warunków początkowych; 3 - obliczenie rozkładu temperatury w formie (określenie α); 4 - obliczenie rozkładu temperatury w metalu, obliczanie wartości Δw_i; 5 - jeżeli $\Delta w_i > 0$; 6 - obliczanie czasu oddawania ciepła przegrzania; 7 - sumowanie Δw_i; obliczanie $v(t)$; 7a - wydruk wyników: czas, pole temperatury, udział fazy stałej, położenie frontu krzepnięcia, prędkość krzepnięcia; 8 - obliczanie wartości T_L i T_s; 9 - obliczenie kroku siatki modelu segregacji; 10 - jeżeli nowy krok jest różny od poprzedniego; 11 - zmiana siatki; 12 - pętla modelu segregacji (początek); 13 - obliczenie stężenia na froncie krzepnięcia; 14 - obliczenie wartości funkcji w węzłach wewnętrznych i symulacja przesunięcia frontu krzepnięcia; 15 - naliczanie numeru pętli; 16 - jeżeli położenie frontu z modelu segregacji jest różne (wartość mniejsza) od położenia frontu z modelu pola temperatury; 17 - naliczanie numeru pętli zewnętrznej; 18 - sprawdzenie numeru pętli wewnętrznej; 19 - jeżeli grubość warstwy zakrzepłej + liczony obszar fazy ciekłej jest mniejsza niż 1/2 grubości płyty; 20 - wybór urządzenia wyjścia; 21 - obliczenie całki określającej ubytek składnika stopowego w fazie stałej i spiętrzenie w fazie ciekłej; 22 - obliczenie temperatury krzepnięcia dla nowego stężenia na froncie krystalizacji, k_{oi}, D_i; 23 - zmniejszenie ilości węzłów siatki; 24 - jeżeli ilość węzłów siatki = 2; 25 - dodanie spiętrzenia; 26 - wydruk tablicy końcowej; A_i - blok programu liczący spiętrzenie i-tego składnika. Uwaga: Zasadę wprowadzenia do algorytmu bloków $A_1 \ldots A_n$ opisano w rozdziale 5.6

h^{j+1} - nowy krok siatki,

i - numer węzła,

$$f = E\left[\frac{h^{j+1}(i-1)}{h^j}\right] + 1.$$

Schemat blokowy tak opisanego modelu numerycznego przedstawia rysunek 5.5.

5.3. Model numeryczny zrealizowany metodą warstwic

Rozwiązanie to, którego ogólne założenia przedstawiono w [63], przyjmuje założenia opisane w rozdziale 5.1, a także płaskość frontu krzepnięcia. Poszukiwanie tego rozwiązania spowodowane zostało tym, że ostre warunki stabilności rozwiązania przybliżonego, przedstawionego w poprzednim rozdziale, determinujące podział siatkowy czasoprzestrzeni i złożonośc algorytmu (m.in. przenoszenie wartości funkcji w generowanych dla każdego przedziału czasu Δt nowych siatkach) znacznie wydłużają czas pracy maszyny cyfrowej realizującej obliczenia numeryczne. W związku z tym podjęto próby uzyskania nowych rozwiązań, w których udałoby się wyeliminowac niedogodności metody różnicowej. Przydatna okazała się tu metoda bazująca na opisie szukanej funkcji wielomianem algebraicznym, zwana też metodą warstwic [106].

W rozpatrywanym obszarze wyróżnia się zbiór punktów (węzłów):

$$\Delta_h : \left\{ 0 = x_1 < x_2 < \ldots < \hat{x}(t) = x_n < x_{n+1} < \ldots < x_{n+k-1} = \frac{L}{2} \right\}. \tag{5.65}$$

Nieustalone pole temperatury na odcinku $x \in [0, x_n)$ (obszar zakrzepły) oraz $x \in (x_n, L/2]$ (faza ciekła) w chwili $t + \Delta t$ przybliżymy wielomianem algebraicznym typu

$$T_m^{j+1}(x) = \sum_{i=0}^{r} A_i^m x^i; \qquad m = 1,2, \tag{5.66}$$

gdzie:

$T_m^{j+1}(x)$ - temperatura w podobszarze $m = 1$ i $m = 2$ w chwili t^{j+1},

A_i^m - odpowiednie współczynniki wielomianu.

Dla fazy ciekłej ($m = 1$) sumowanie przebiega od $i = 0$ do $i = n-1$, zaś dla $m = 2$ od $i = 0$ do $i = k-1$.

Przyjmując, że w podobszarach współczynnik przewodzenia ciepła nie zmienia swojej wartości, równanie (5.2) można przedstawić w sposób przybliżony zależnościami

$$c_m\rho_m \frac{T_m^{j+1}(x_s) - T_m^j(x_s)}{\Delta t} = \lambda_m \frac{d^2}{dx^2}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^m x^i\right]_{x=x_s}; \qquad (5.67)$$

$s = 2,3,\ldots,n+k-2;\ s \neq n;\ m = 1 \cup 2.$

Należy zauważyć, że zbiór wartości $T_m^j(x_s)$ wynika bądź z warunku początkowego, bądź z obliczeń wykonanych poprzednio (analogicznie jak w jawnych schematach różnicowych).

Równanie (5.67) można zapisać w postaci:

$$\sum_{i=0}^{r} A_i^m x_s^i - \mu_m \sum_{i=2}^{r} i(i-1)A_i^m x_s^{i-2} = \mu_m T_m^j(x_s); \qquad (5.68)$$

$s = 2,3,\ldots,n+k-2;\ s \neq n;\ m = 1 \cup 2,$

$$\mu_m = \frac{\lambda_m \Delta t}{c_m \rho_m}. \qquad (5.69)$$

Zależność (5.68) rozpisana dla zbioru węzłów wewnętrznych (przy czym przez wyżej wymieniony zbiór rozumiemy węzły siatki z wyjątkiem węzłów brzegowych) stanowi układ równań liniowych względem współczynników A_i^1 oraz A_i^2.

Przedstawiony układ równań uzupełniają trzy równania stanowiące aproksymację warunków brzegowych. I tak:

$$x = 0 : -\lambda_m \frac{d}{dx}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^m x^i\right]_{x=0} = \alpha\left\{\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^m x^i\right]_{x=0} - T_{ot}\right\}, \qquad (5.70)$$

gdzie:

α - zastępczy współczynnik wymiany ciepła między powierzchnią odlewu a formą.

Po oddaniu entalpii przegrzania stopu w pobliżu $x = 0$ wygeneruje się faza stała i wówczas w równaniu (5.70) $m = 2$; a gdy forma kontaktuje się z ciekłym metalem, to $m = 1$.

$$x = \frac{L}{2} : \frac{d}{dx}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^m x^i\right]_{x=L/2} = 0. \qquad (5.71)$$

Na powierzchni rozdziału faz:

$$x = \hat{x}(t) : -\lambda_1 \frac{d}{dx}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^1 x^i\right]_{x=\hat{x}(t^j)} = -\lambda_2 \frac{d}{dx}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^2 x^i\right]_{x=\hat{x}(t^j)} +$$

$$+ \rho_2 q \frac{\hat{x}(t^{j+1}) - \hat{x}(t^j)}{\Delta t}. \qquad (5.72)$$

Równocześnie

$$\sum_{i=0}^{r} A_i^1 x^i\Big|_{x=x_n=\hat{x}(t^j)} = \sum_{i=0}^{r} A_i^2 x^i\Big|_{x=x_n=\hat{x}(t^j)} = \hat{T}(c^*), \qquad (5.73)$$

gdzie $c^* = c_i(0,t)$.

Zależności (5.70)-(5.73) stanowią wraz z równaniem (5.68) zgodny liniowy układ równań, w którym niewiadomymi są współczynniki A_i^1 i A_i^2 oraz nowe położenie frontu krzepnięcia $\hat{x}(t^{j+1})$. Przyjęcie aproksymacji numerycznej warunku Stefana w postaci (5.72) i (5.73) wynika z potrzeby wyeliminowania nieliniowości tego warunku, zapisywanego w postaci niejawnej, które wystąpiłyby, gdyby przyjąć $x = x_n = \hat{x}(t^{j+1})$.

Wpływ narastającej od brzegu $x = 0$ warstwy zakrzepłego metalu na proces stygnięcia układu jest w chwilach początkowych na tyle nieistotny, że wystarczającę dokładność opisu matematycznego można uzyskać przyjmując warunek brzegowy w postaci:

$$x = \hat{x}(t) : -\lambda_2 \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = \alpha(T(x,t) - T_{ot}) + \rho_1 q \frac{dx}{dt}, \qquad (5.74)$$

pomijając spadek temperatury w zakrzepłej części odlewu, czyli

$$-\lambda_2 \frac{d}{dx}\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^2 x^i\right]_{x=\hat{x}(t^j)} = \alpha\left\{\left[\sum_{i=0}^{r} A_i^2 x^i\right]_{x=\hat{x}(t^j)} - T_{ot}\right\} +$$

$$+ \frac{\hat{x}(t^{j+1}) - \hat{x}(t^j)}{\Delta t} \rho_1 q. \qquad (5.75)$$

W ten sposób prowadzi się obliczenia do momentu osiągnięcia przez warstwę zakrzepłą pewnej istotnej grubości; dalej postępuje się, jak to opisano wcześniej.

W metodzie warstwic przystosowanej do rozwiązania problemu segregacji obliczenia numeryczne prowadzi się dla pewnego odcinka δ przemieszczającego się wraz z granicą rozdziału faz (jego wymiar może ulegać zmianie), przy czym dla $\xi = \delta$ przyjmuje się $c(\delta,t) = c_o + \Delta c_o$, gdzie Δc_o wynika z istnienia (według teorii Bartona-Prima-Slichtera) warstwy dyfuzyjnej, w której proces odprowadzania atomów składnika od granicy faz opisany jest równaniem dyfuzji, poza nią natomiast ciecz ujednoradniana jest przez znaczną konwekcję. Obliczenia prowadzi się w ten sposób do chwili,gdy odległość między $\hat{x}$ a osią odlewu będzie mniejsza od odcinka obliczeniowego δ. Wówczas warunek brzegowy należy zmodyfikować, co zostanie wyjaśnione w dalszej części tego rozdziału. Odcinek obliczeniowy pokrywamy siatką przestrzenną o kroku h. W ten sposób na wyżej wymienionym odcinku wyróżniamy dwa węzły brzegowe $\xi = 0$, $\xi = \delta$, które oznaczamy $P(0) = P_1$, $P(\delta) = P_n$. Węzły $P_2 \ldots P_{n-1}$ nazwano węzłami wewnętrznymi. Załóżmy, że w chwili $t^{j+1} > 0$ granica rozdziału faz osiągnęła położenie $\hat{x}(t^{j+1})$. Stężenie składnika stopowego w przedziale $<0,\delta>$ opisać można funkcją typu

$$c^{j+1}(\xi) = \sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi^i, \tag{5.76}$$

czyli wielomianem algebraicznym stopnia n, gdzie n jest wskaźnikiem węzła brzegowego P_n.

Tak więc prawą stronę równania dyfuzji można zapisać w postaci:

$$D\nabla^2 c + \nabla c v(t) = D \frac{d^2}{d\xi^2}\left[\sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi^i\right] +$$

$$+ \frac{\hat{x}(t^{j+1}) - \hat{x}(t^j)}{\Delta t} \frac{d}{d\xi}\left[\sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi^i\right]. \tag{5.77}$$

Jeżeli pochodną czasową w węźle wewnętrznym P_k, $k = 2,\ldots,n-1$ przybliżymy ilorazem różnicowym typu

$$\left.\frac{\partial c}{\partial t}\right|_{\substack{\xi=\xi_k \\ t=t^j}} = \frac{c_k^{j+1} - c_k^j}{\Delta t} \tag{5.78}$$

to dla każdego węzła wewnętrznego rozpatrywanego obszaru otrzymuje się równanie:

$$\frac{c_k^{j+1} - c_k^j}{\Delta t} = D \frac{d^2}{d\xi^2}\left[\sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi_k^i\right] + v(t^j) \frac{d}{d\xi}\left[\sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi_k^i\right], \tag{5.79}$$

stanowiące algebraiczną aproksymację równania (5.32). Związek (5.79) można zapisać w postaci:

$$\sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi_k^i - D\Delta t \sum_{i=2}^{n-1} i(i-1) a_i \xi_k^{i-2} - v(t^j)\Delta t \sum_{i=0}^{n-1} i\, a_i \xi_k^{i-1} = c_k^i, \tag{5.80}$$

gdzie $k = 2,3,\ldots,n-1$.

Równania (5.80) są równaniami liniowymi względem parametrów $a_o \ldots a_n$ wielomianu (5.76), przy czym - jak łatwo sprawdzić - współczynniki wyżej wymienionych równań określa prosty wzór rekurencyjny wynikający z pogrupowanie podług a_i składników zależności (5.80).

Liniowy układ (5.80) uzupełniają dwa równania wynikające z warunków brzegowych. I tak:

$$\xi = 0: \quad a_o v(t)(1 - k^*) = -D a_1. \tag{5.81}$$

Równanie to otrzymano podstawiając do wielomianu opisującego rozkład stężeń na odcinku δ i do pochodnej tego wielomianu współrzędną $\xi = 0$.

$$\xi = \delta: \quad \int_0^{\delta} \sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi^i d\xi = \frac{\Delta t}{2}\left\{\left[c_o(1 - k_o^*)v(0) + \right.\right.$$

$$\left. + (c_o - k_j^* c_o^j)v(t^{j-1})\right] + \sum_{i=1}^{j-1}\left[c_o - k_i^* c_o^i\right]\left[v(t^{i-1}) + v(t^i)\right]\Bigg\} +$$

$$- c_n^j\left[\frac{L}{2} - \delta - \hat{x}(t^j)\right] + c_o\left[\frac{L}{2} - \hat{x}(t^j)\right]. \tag{5.82}$$

gdzie:

c_o^i - stężenie składnika w punkcie $\xi = 0$ w chwili t^i,

k_i^* - współczynnik rozdziału na froncie krzepnięcia w chwili t^i.

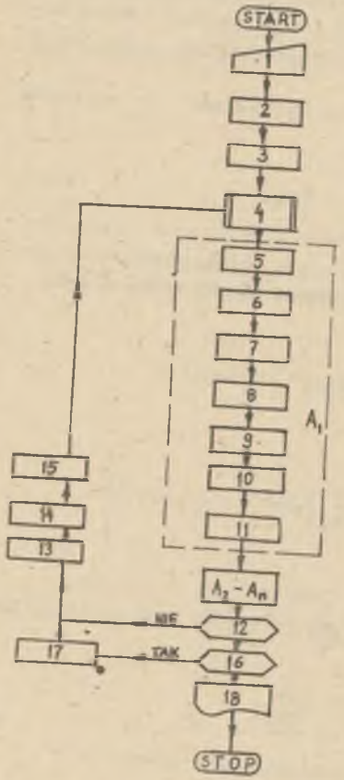
Gdy warstwa dyfuzyjna osięga oś odlewu (kraniec pręta), warunek (5.82) zmienia nieco swoję postać. Eliminuje się wówczas dwa ostatnie składniki prawej strony równania i wtedy

$$\xi = \delta : \int_0^{\delta} \sum_{i=0}^{n-1} a_i \xi^i d\xi = \frac{\Delta t}{2} \left\{ \left[c_o(1 - k_o^*)v(0) + \right. \right.$$

$$\left. \left. + (c_o - k_j^* c_o^j)v(t^{j-1}) \right] + \sum_{i=1}^{j-1} \left[c_o - k_i^* c_o^i \right] \left[v(t^{i-1}) + v(t^i) \right] \right\}. \qquad (5.83)$$

Układ równań (5.80)-(5.82) jest liniowy względem współczynników $a_o \ldots a_n$, przy czym liczba niewiadomych jest zgodna z rzędem macierzy układu.

Zgodność ta jest oczywista, gdyż liczba równań warunkowych dla węzłów wewnętrznych (5.80) wynosi n-1, zaś liczba równań aproksymujących warunki



Rys. 5.6. Schemat blokowy modelu matematycznego segregacji pierwiastków podczas krzepnięcia kierunkowego stopów, zrealizowany metodą warstwic

1 - wprowadzenie danych, 2 - obliczenie kroków siatki, 3 - zadanie warunków początkowych, 4 - obliczenie pola temperatury (analogicznie jak prezentowany algorytm segregacji A_1), 5 - wczytanie macierzy układu równań, 6 - wczytanie macierzy wyrazów wolnych, 7 - odwracanie macierzy, 8 - obliczanie współczynników wielomianu interpolującego, 9 - obliczanie wartości funkcji $c_i(\hat{x},t)$ z warunków brzegowych, 10 - obliczenie wartości funkcji w węzłach wewnętrznych, 11 - symulacja przesunięcia frontu krzepnięcia, 12 - jeżeli $L/2 - \hat{x} \leq 0$, 13 - obliczenie k_{oi}, D_i, T_L i T_o, 14 - obliczenie $\delta(t)$, 15 - przeniesienie rozkładu stężeń do nowej siatki, 16 - jeżeli $L - \hat{x} > 0$, 17 - zmiana warunku brzegowego, 18 - wydruk wyników

brzegowe wynosi dwa, zapewniając możliwość wyznaczenia n+1 współczynników a_i wielomianu interpolacyjnego.

Sprzężenie układów równań opisujących nieustalone pole temperatury i proces segregacji pierwiastków stopowych następuje (podobnie jak dla rozwiązań jawnych) z jednej strony przez zmianę prędkości krzepnięcia, uwzględnionej w równaniach (5.80)-(5.82), a z drugiej strony przez temperaturę przemiany fazowej, wchodzącą do równania (5.73) i zmieniającą się ze stężeniem fazy ciekłej (zgodnie z przebiegiem wykresu równowagi). Schemat blokowy algorytmu obliczeń opracowanego wg przedstawionego rozwiązania pokazano na rys. 5.6. Przedstawiony tutaj sposób obliczania pola temperatury i stężeń jest stabilny, tzn. bez względu na wielkość przyjętego przedziału czasu Δt uzyskuje się wyniki poprawne, obarczone jedynie błędami wynikającymi z wielkości przyjętego kroku czasowego.

5.4. Model numeryczny zrealizowany z zastosowaniem funkcji giętych

Na wstępie niniejszego rozdziału podać należy definicję i niektóre własności funkcji giętych [2].

W rozpatrywanym przedziale ustala się siatkę

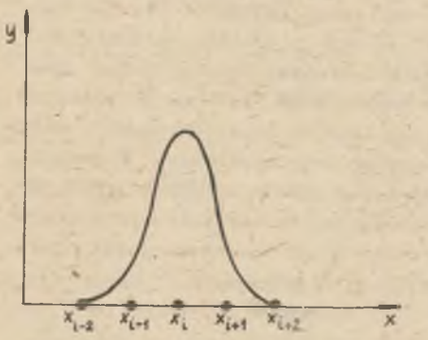
$$\Delta_h : a = x_o < x_1 < \ldots < x_n = b.$$

Funkcję giętą stopnia m, defektu k $S_{m,k}(x;\Delta_h)(m \geq k)$ nazywa się funkcję, która w każdym przedziale $\langle x_i, x_{i+1} \rangle$ jest wielomianem stopnia co najwyżej m, zaś w $\langle a,b \rangle$ jest klasy C^{m-k}. W przedstawionych rozwiązaniach użyto sześciennych funkcji giętych defektu 1 (m = 3, k = 1).

Istnieje kilka różnych możliwości przedstawienia funkcji giętych. Jedną z nich jest wykorzystanie funkcji typu B-spline. Dodając do siatki Δ_h sześć dodatkowych węzłów $x_{-3} < x_{-2} < x_{-1} < x_o$ i $x_n < x_{n+1} < x_{n+2} < x_{n+3}$ definiuje się funkcję $B_i(x)$, i = -1,0,...,n+1 w następujący sposób:

$$B_i(x) = \frac{1}{h^3} \begin{cases} (x - x_{i-2})^3 & x \in \left[x_{i-2}, x_{i-1}\right] \\ h^3 + 3h^2(x - x_{i-1}) + 3h(x - x_{i-1})^2 - 3(x - x_{i-1})^3 & x \in \left[x_{i-1}, x_i\right] \\ h^3 + 3h^2(x_{i+1} - x) + 3h(x_{i+1} - x)^2 - 3(x_{i+1} - x)^3 & x \in \left[x_i, x_{i+1}\right] \\ (x_{i+2} - x)^3 & x \in \left[x_{i+1}, x_{i+2}\right] \\ 0 & \text{dla pozostałych } x \end{cases} \qquad (5.84)$$

Na rysunku 5.7 przedstawiono wykres funkcji $B_i(x)$. Funkcje $B_i(x)$ posiadają następujące własności:



Rys. 5.7. Wykres funkcji $B_i(x)$

$$B_i(x_{i-2}) = B_i(x_{i+2}) = 0,$$
$$B_i(x_{i-1}) = B_i(x_{i+1}) = 1,$$
$$B_i(x_i) = 4,$$
$$B_i'(x_{i-2}) = B_i'(x_i) = B_i''(x_{i+2}) = 0,$$
$$B_i'(x_{i-1}) = \frac{3}{h},\ B_i'(x_{i+1}) = -\frac{3}{h},$$
$$B_i''(x_{i-2}) = B_i''(x_{i+2}) = 0, \qquad (5.85)$$
$$B_i''(x_{i-1}) = B_i''(x_{i+1}) = \frac{6}{h^2},$$
$$B_i''(x_i) = -\frac{12}{h^2}.$$

$$\int_{x_{i-2}}^{x_{i-1}} B_i(x)dx = \int_{x_{i+2}}^{x_{i+2}} B_i(x)dx = \frac{h}{4}.$$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} B_i(x)dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} B_i(x)dx = \frac{11\ h}{4}. \qquad (5.86)$$

Zbiór funkcji $B_{-1}, B_0, B_1, \ldots, B_{n+1}$ stanowi bazę przestrzeni sześciennych funkcji giętych. Każdą funkcję giętą można zatem przedstawić w postaci:

$$S(x) = \sum_{i=-1}^{n+1} M_i B_i(x), \qquad M_i \in R. \qquad (5.87)$$

Jak łatwo zauważyć, dla przedziału $[x_i, x_{i+1}]$ istnieją cztery niezerowe funkcje B-spline. Tak więc dla:

$$x = x_i : S(x_i) = M_{i-1} + 4M_i + M_{i+1}, \qquad (5.88)$$

$$x \in (x_i, x_{i+1}) : S(x) = M_{i-1}B_{i-1}(x) + M_iB_i(x) +$$
$$+ M_{i+1}B_{i+1}(x) + M_{i+2}B_{i+2}(x). \qquad (5.89)$$

W chwili $p+1$ funkcję $T(x,t)$ z równania (5.2) aproksymuje się funkcją giętą $S(x)$, otrzymując:

$$C_m(T_j^p)\rho_m(T_j^p)\frac{S_m(x_j) - T_j^p}{\Delta t} = \frac{\partial^2 S_m(x_j)}{\partial x^2}; \qquad j = 0,1,\ldots,n. \qquad (5.90)$$

Układ równań (5.90) uzupełniają warunki brzegowe. I tak dla fazy ciekłej ($m = 1$):

$$\frac{dS_1}{dx}(L/2) = 0. \qquad (5.91)$$

$$-\lambda_1 \frac{dS_1}{dx}(\hat{x}) = -\lambda_2 \frac{dS_2}{dx}(\hat{x}) + \rho^s q \frac{dx}{dt} \qquad (5.92)$$

i $$S_2(\hat{x}) = S_1(\hat{x}) = \hat{T}.$$

Dla części zakrzepłej ($m = 2$)

$$\lambda_2 \frac{dS_2}{dx}(0) + \alpha S_2(0) = \alpha T_{ot} \qquad (5.93)$$

oraz warunek (5.92).
I dla formy ($m = 3$)

$$\lambda_2 \frac{dS_3}{dx}(0) + \alpha S_3(0) = \alpha T_{ot} \qquad (5.94)$$

oraz

$$S_3(-G) = T_{ot}, \qquad (5.95)$$

gdzie:

G - grubość ścianki formy.

Pole temperatury w poszczególnych podobszarach opisuje się w sposób przybliżony splajnami w postaci:

$$[-G,0] : \Delta_n : x_0 = -G < \ldots < x_n = 0; \qquad h = x_{i+1} - x_i$$

$$S_3(x) = \sum_{i=-1}^{n+1} M_i B_{3i}(x), \qquad (5.96)$$

$$\left[0,\hat{x}\right] : \Delta_p : x_0 = 0 < \ldots < x_p = \hat{x}; \qquad k = x_{i+1} - x_i$$

$$S_2(x) = \sum_{i=-1}^{p+1} N_i B_{2i}(x), \tag{5.97}$$

$$\left[\hat{x}, L/2\right] : \Delta_m : x_0 = \hat{x} < \ldots < x_m = \frac{L}{2}; \qquad l = x_{i+1} - x_i$$

$$S_1(x) = \sum_{m=-1}^{m+1} K_i B_{1i}(x). \tag{5.98}$$

Dla wyznaczenia niewiadomych M_i układ równań (5.94), (5.95) i (5.90) można zapisać następująco:

$$\sum_{i=-1}^{n+1} M_i \left[B_i(x_j) - \Delta t a(x_j) B_i''(x_j)\right] = T^p(x_j); \quad j = 0,1,\ldots,n,$$

$$\sum_{i=-1}^{n+1} M_i \left[\lambda_n B_i'(0) + \alpha B_i(0)\right] = \alpha T_{ot}, \tag{5.99}$$

$$\sum_{i=-1}^{n+1} M_i B_i(-G) = T_{ot},$$

gdzie:

$$a(x_j) = \frac{\lambda_3(x_j)}{C_3(x_j)\rho_3(x_j)}.$$

Jest to układ w postaci

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{M} = \mathbf{B}, \tag{5.100}$$

gdzie

$$\mathbf{M} = \left[M_{-1}, M_0, \ldots, M_{n+1}\right]^T,$$

$$\mathbf{B} = \left[T^p(x_0), \ldots, T_p(x_n), \alpha T_{ot}, T_{ot}\right]^T.$$

Wektor $\mathbf{B}$ znany jest bądź z warunku początkowego, bądź z poprzedniego kroku obliczeniowego. Macierz $\mathbf{A}$ można, wykorzystując własności funkcji giętych, przedstawić w postaci:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_0 & B_0 & A_0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & A_1 & B_1 & A_1 & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & \ldots & A_n & B_n & A_n & \\ a & b & c & \ldots & 0 & \\ 0 & \ldots & d & e & f & \end{bmatrix} \tag{5.101}$$

gdzie

$$A_j = 1 - \frac{6}{h^2}\Delta t \; a(x_j) \qquad j = 0,\ldots,n,$$

$$B_j = 4 + \frac{12}{h^2}\Delta t \; a(x_j) \qquad j = 0,\ldots,n,$$

$$d = \alpha - \frac{3}{h}\lambda_m, \quad e = 4\alpha, \quad f = \alpha + \frac{3}{h}\lambda_m,$$

$$a = 1, \quad b = 4, \quad c = 1.$$

Układ równań (5.100) doprowadza się do układu o macierzy trójprzekątniowej, a ten rozwiązuje się za pomocą metody "progonki". Dla wyznaczenia natomiast współczynników N_i oraz K_i rozwiązać należy układ równań

$$\begin{cases} \sum_{i=-1}^{p+1} N_i \left[B_{2i}(x_j) - \Delta t\, a(x_j) B_{2i}''(x_j)\right] = T^p(x_j); & j = 0,1\ldots n \\ \sum_{i=-1}^{m+1} K_i \left[B_{1i}(x_j) - \Delta t\, a(x_j) B_{1i}''(x_j)\right] = T^p(x_j); & j = 0,1\ldots n \\ \sum_{i=-1}^{p+1} N_i \left[\lambda_2 B_{2i}'(0) + \alpha B_{2i}(0)\right] = \alpha T_{ot} \\ -\lambda_1 \sum_{i=-1}^{p+1} N_i B_{2i}'(\hat{x}) + \lambda_2 \sum_{i=-1}^{m+1} K_i B_{1i}'(\hat{x}) = \rho^* q \frac{dx}{dt} \\ \sum_{i=-1}^{m+1} K_i B_{1i}(\hat{x}) = \sum_{i=-1}^{p+1} N_i B_{2i}(\hat{x}) \\ \sum_{i=-1}^{m+1} K_i B_{1i}'(L/2) = 0 \end{cases} \tag{5.102}$$

Ten układ równań w przykładach obliczeń był rozwiązywany za pomocą algorytmu Gaussa.

Zadanie wyznaczenia rozkładu stężeń, opisane równaniami (5.32)-(5.41), można rozwiązać w następujący sposób.
W czasoprzestrzeni ustala się siatkę

$$\Delta_h \times \Delta_t = \left\{ (\xi_i, t^p); \quad \xi_i = ih; \quad i = 0,1,\ldots,n; \quad h = \delta/(n-1); \right. \tag{5.103}$$

$$\left. t^p = p\Delta t; \quad p = 0,1,\ldots \right\}.$$

Pochodną funkcji stężenia względem czasu przybliża się ilorazem różnicowym, zaś funkcję stężenia w chwili $p+1$ sześcienną funkcją giętą

$$\frac{\partial c(\xi,t)}{\partial t} = \frac{c(\xi,t^{p+1}) - c(\xi,t^p)}{\Delta t}, \tag{5.104}$$

$$c(\xi,t^{p+1}) = S(\xi) = \sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k(\xi), \tag{5.105}$$

gdzie funkcje $B_k(\xi)$ $k = -1,0,\ldots,n+1$ stanowią bazę przestrzeni sześciennych funkcji giętych skonstruowanych na siatce Δ_h. Równanie (5.32) przyjmuje postać:

$$S(\xi) - D\Delta t S''(\xi) - \Delta t v(t^p) S'(\xi) = c(\xi,t^p). \tag{5.106}$$

Zakładając, że jest ono spełnione w węzłach siatki Δ_h, a w punktach brzegowych zachodzą warunki brzegowe (5.33), (5.40), otrzymuje się układ $n+3$ równań liniowych w postaci:

$$\sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k(\xi_i) - \Delta t \left[D \sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k''(\xi_i) + v(t^p) \sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k'(\xi_i) \right] =$$

$$= c(\xi_i,t^p); \qquad i = 0,1,\ldots,n,$$

$$v(t^p)(1-k^*) \sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k(\xi_o) + D \sum_{k=-1}^{n+1} M_k B_k'(\xi_o) = 0, \tag{5.107}$$

$$\sum_{k=-1}^{n+1} M_k \int_0^{\delta} B_k(\xi)\,d\xi = P, \tag{5.107}$$

gdzie:

P - prawa strona równania (5.82).

Z układu (5.107) wyznacza się współczynniki M_k określające funkcję giętą. Szczegółowe zagadnienia dotyczące zastosowania funkcji giętych do symulacji procesu krzepnięcia przedstawiono również w [2,3,4].

5.5. Ocena przydatności poszczególnych rozwiązań

Przedstawione modele matematyczne nie dają się, w ogólnym przypadku, rozwiązać metodami analitycznymi. Trudności te wynikają przede wszystkim z ograniczonych możliwości stosowanego w tej dziedzinie aparatu matematycznego. Nie negując wartości i przydatności rozwiązań analitycznych stwierdzić należy, że dotyczą one układów najprostszych geometrycznie, a liczba założeń upraszczających cechy fizyczne procesu jest na tyle duża, że otrzymane wyniki nie zawsze są wystarczająco dokładne. Algorytmy uzyskane na podstawie numerycznej aproksymacji modeli matematycznych pozwalają uzyskiwać efektywne rozwiązania dla dużo szerszej klasy problemów.

Można dokonać porównania wyników uzyskanych na drodze analitycznej i z zestosowaniem przybliżeń numerycznych dla niektórych szczególnych przypadków procesu. Takim przykładem może być proces segregacji podczas krystalizacji kierunkowej ze stałą prędkością. Najczęściej cytowanym w literaturze [58, 156, 120, 102] rozwiązaniem zagadnienia jest równanie (3.5).

W pracy [146] dokonano porównania wyników uzyskanych za pomocą tego równania z rozwiązaniem numerycznym bazującym na metodzie jawnych schematów różnicowych, a więc najmniej dokładnej spośród opisanych w rozdziale 5. Stwierdzono, że błąd nie przekracza 1,5% wartości stężenia w danym punkcie układu współrzędnych. Dokonano tam (w pracy [146]) porównania wyników obliczeń dla krańca próbki (osi odlewu) z uzyskanymi za pomocą równań przedstawionych przez Szaszkowa [156]. Porównania te wykazują, że różnica wyników otrzymanych na drodze obliczeń analitycznych i numerycznych jest niewielka z punktu widzenia praktyki technologicznej.

Rozwiązanie przybliżone zrealizowane metodą różnic skończonych jest więc poprawne i daje dość duże możliwości modyfikacji modelu matematycznego.

Pewnym utrudnieniem w stosowaniu tego rozwiązania są ostre warunki stabilności, determinujące podział siatkowy czasoprzestrzeni oraz złożoność tego algorytmu (por. rozdz. 5.2). Powoduje to znaczne wydłużanie czasu pracy maszyny cyfrowej realizującej obliczenia numeryczne. W związku z powyższym poszukiwano metody eliminującej te trudności. Jedną z nich okaza-

ła się przedstawiona w rozdziale 5.3 metoda warstwic. Rozwiązanie uzyskane w ten sposób pozwala na kilkakrotne skrócenie czasu obliczeń na EMC.

Jedną z podstawowych trudności w opracowaniu algorytmu jest konieczność rozwiązywania w każdym kroku czasu układów równań liniowych o macierzach pełnych, dla których nie ma praktycznie szybkich i efektywnych procedur.

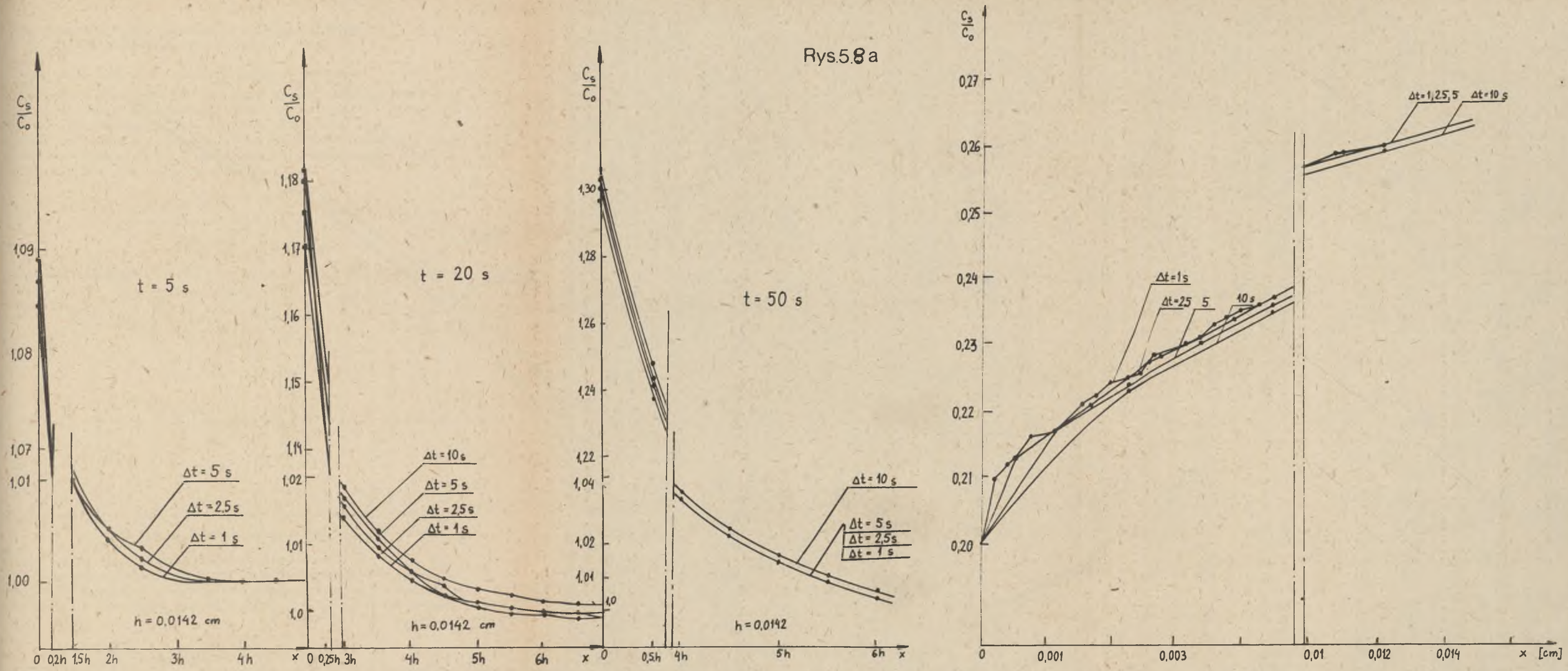
W obliczeniach przedstawionych w pracy wykorzystano standardowe procedury odwracania macierzy.

Wpływ podziału czasoprzestrzeni na wyniki symulacji numerycznej zbadano porównując wyniki otrzymane dla różnych wartości przedziału czasu Δt i podziału siatkowego odcinka obliczeniowego $\xi \in <0,\delta>$. Wyniki tych obliczeń ilustrują rysunki 5.8 i 5.9. Dostateczną dokładność uzyskuje się dla stosunkowo małej liczby węzłów siatki przestrzennej, co pozwala jednocześnie znacznie skrócić czas obliczeń [dla 8 węzłów w przedziale obliczeniowym jedna pętla realizowana jest w czasie 1 min, co dla 5 węzłów skraca się do 25 sekund (dla obliczeń na EMC Wang 2200)].

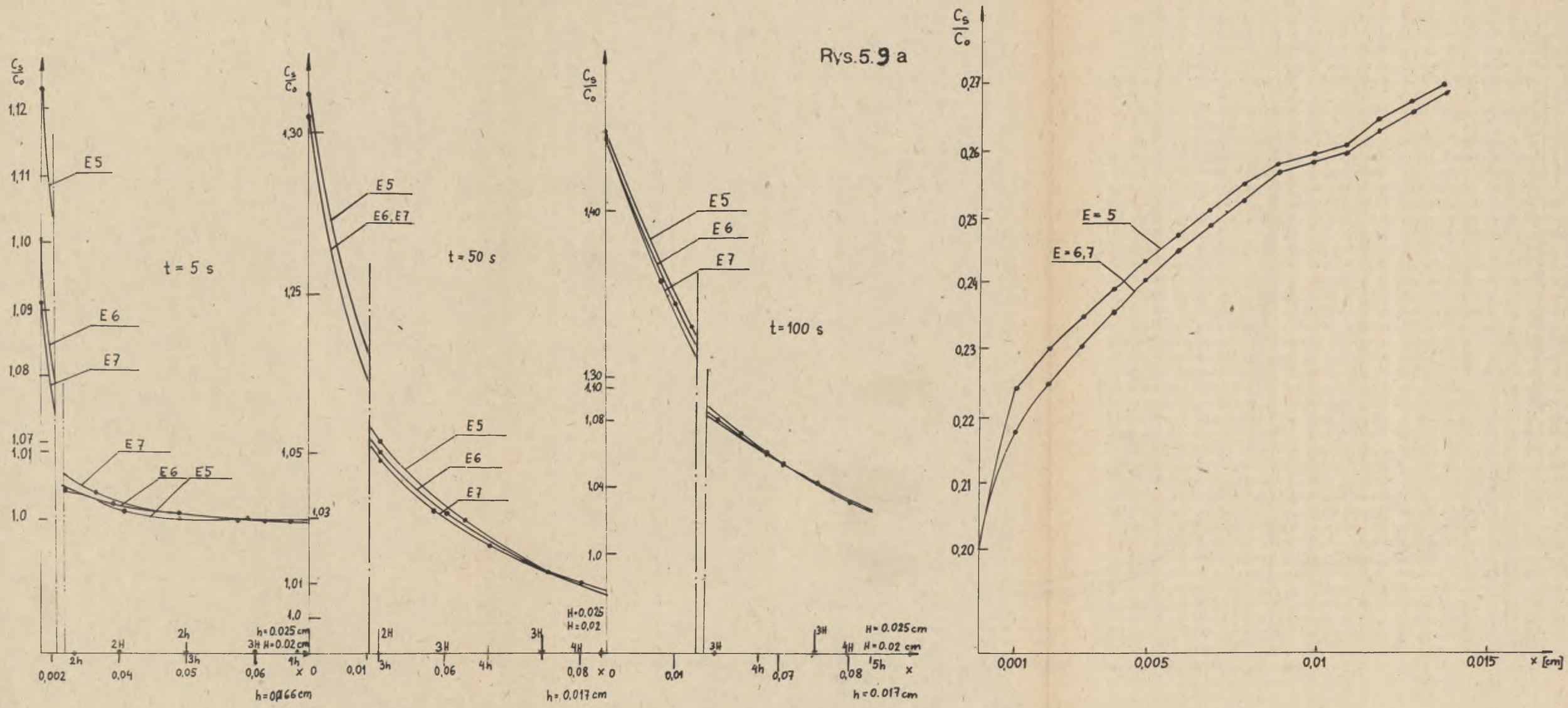
Innym sposobem pozwalającym uniknąć trudności modelu jawnego jest wykorzystanie funkcji giętych, przedstawione w rozdziale 5.4. Koncepcja zastosowania funkcji giętych w modelach krzepnięcia, stygnięcia i segregacji stanowi w pewnym sensie rozwinięcie metody kollokacyjnej wykorzystującej wielomiany algebraiczne (metoda warstwic). Metoda ta posiada jednak szereg zalet w stosunku do metody warstwic. Sposób budowy modelu jest znacznie prostszy i łatwiejszy do zapisania w postaci ciągu wzorów rekurencyjnych. Równocześnie aproksymacja pól temperatury i stężeń funkcją giętą na odcinku odpowiadającym krokowi siatki przestrzennej jest identyczna bez względu na liczbę węzłów tworzących siatkę, zaś w metodzie poprzedniej zwiększenie liczby węzłów zwiększało stopień wielomianu opisującego szukaną funkcję, co w pewnym stopniu utrudniało budowę ogólnego algorytmu. W obu tych metodach zasadniczym elementem jest rozwiązanie układu równań, zapisanego w postaci macierzowej (5.100). Postać macierzy $\mathbf{A}$ jest w przypadku metody funkcji giętych lepsza - najczęściej jest to macierz trójpasmowe (może mieć nawet jedną przekątną), co pozwala na użycie bardzo efektywnych metod rozwiązania, takich jak metoda "progonki".

Inną zasadniczą różnicą jest fakt, że w metodzie warstwic stopień wielomianu interpolującego zależy bezpośrednio od liczby węzłów siatki różnicowej. W metodzie funkcji giętych wielomian na odcinku $P_i P_{i+1}$ jest zawsze wielomianem tego samego stopnia (w przedstawionych rozwiązaniach - stopnia trzeciego). Wszystko to wpływa na dalsze skrócenie czasu obliczeń na EMC, widoczne szczególnie przy dużej liczbie węzłów siatki różnicowej.

Biorąc pod uwagę przedstawione tu obserwacje postanowiono do dalszych obliczeń i konstruowania modelu numerycznego, uwzględniającego rzeczywiste warunki krzepnięcia stopu (strefa dwufazowa, ruch ciekłego metalu, przechłodzenie stężeniowe, zakrzywienie frontu krzepnięcia itd.),zastosować rozwiązanie bazujące na wykorzystaniu funkcji giętych B-spline.



Rys. 5.8. Rozkład stężeń w fazie ciekłej (a) i stałej (b) dla różnych kroków czasu Δt (na rys. 5.8a podano rozkład po czasie 5, 20, 50 s)



Rys. 5.9. Rozkład stężeń w fazie ciekłej (a) i stałej (b) dla różnego podziału siatkowego tzn. E = 5,6 i 7 węzłów (na rys. 5.9a podano rozkład po czasie 5, 50 i 100 s)

5.6. Model numeryczny krzepnięcia w przedziale temperatur stopu wieloskładnikowego

5.6.1. Model numeryczny uwzględniający strefę dwufazową

W rozwiązaniu tym przyjęto, że w obszarze odlewu generują się trzy - zmieniające w czasie swoją wielkość - podobszary (cieczy, strefy dwufazowej i warstwy zakrzepłej) $D_m(t)$, $m = 1,2,4$. Jeżeli przez $x'(t)$, $x''(t)$ oznaczono współrzędne odpowiadające granicy ciecz-strefa dwufazowa i strefa dwufazowa-ciało stałe, to przepływ ciepła w układzie opisuje układ równań różniczkowych (5.2), przy czym

$$\begin{aligned} x &\in (0, x''(t)) && : m = 2, \\ x &\in (x'(t), x''(t)) && : m = 4, \\ x &\in (x'(t), L/2) && : m = 1. \end{aligned} \tag{5.108}$$

Układ równań uzupełniają warunki brzegowe (5.4), (5.5) oraz warunki w punktach $x'(t)$, $x''(t)$ w postaci:

$$x = x'(t) \; : \quad -\lambda_1 \frac{\partial T_1(x,t)}{\partial x} = -\lambda_4 \frac{\partial T_4(x,t)}{\partial x}, \tag{5.109}$$

$$T_1(x,t) = T_4(x,t) = T'(c),$$

$$x = x''(t) \; : \quad -\lambda_4 \frac{\partial T_4(x,t)}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2(x,t)}{\partial x}, \tag{5.110}$$

$$T_4(x,t) = T_2(x,t) = T''(c),$$

gdzie:

$T'_L(c)$, $T''_s(c)$ - to temperatura początku i końca krzepnięcia roztworu,

c - chwilowe stężenie składnika w ciekłej części odlewu.

Warunek początkowy (5.6) określa pole temperatury w chwili $t = 0$.

Dla uproszczenia dalszych rozważań i prostoty algorytmu numerycznego założono, że współczynniki wyrównywania temperatury a_m; $m = 1,2,4$ w podobszarach $D_m(t)$ są stałe. Wówczas układ (5.2) sprowadza się do postaci:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a_m \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}; \qquad m = 1,2,4, \tag{5.111}$$

gdzie

$$a_m = \frac{\lambda_m}{C_m \rho_m}.$$

Układ równań (5.111) można zapisać też w postaci równania

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a(x) \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}, \qquad (5.112)$$

gdzie

$$a(x) = \frac{\lambda(x)}{C(x)\rho(x)} = \begin{cases} a_2, & x \in (0, x''(t)) \\ a_4, & x \in (x'(t), x''(t)). \\ a_1, & x \in (x'(t), L/2) \end{cases}$$

Tak zdefiniowana funkcja $a(x)$ w punktach $x'(t)$ i $x''(t)$ charakteryzuje się nieciągłością II rodzaju (skokową), co wymaga wprowadzenia do modelu numerycznego pewnych procedur poprawiających pole temperatury w węzłach, które w przedziale czasu Δt przechodzą przez izotermy $T'(c), T''(c)$.

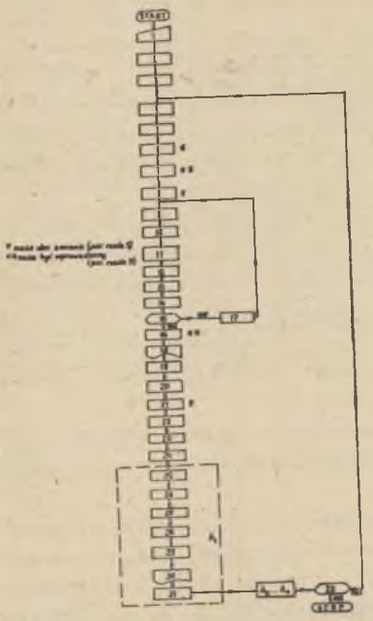
Założono równocześnie, że współczynniki przewodzenia ciepła w pobliżu izoterm $T'(c)$ i $T''(c)$ są ciągłe, co warunki (5.109) i (5.110) sprowadza do warunków ciągłości klasy C^1 pola temperatury w objętości odlewu. Założenie to jest istotne dla zastosowanego algorymtu numerycznego.

Towarzyszący krzepnięciu i stygnięciu w formie procesu segregacji (pomijając dyfuzję składników w warstwie zakrzepłej) opisuje równanie Ficka (5.32) zapisane w ruchomym układzie współrzędnych o początku w punkcie $x'(t)$.

Zadanie rozwiązano przy warunkach brzegowych (5.36) i (5.38). Na krańcu $\xi = \delta$ przyjęto warunek opisany równaniem (5.40). Układ równań uzupełnia warunek początkowy w postaci (5.41).

Do aproksymacji przedstawionego wyżej modelu matematycznego procesu krzepnięcia wykorzystano [5] sześcienne funkcje gięte (epline functions).

Szczegóły rozwiązania numerycznego nie odbiegają od algorytmu przedstawionego w rozdziale 5.4, w związku z tym w niniejszym rozdziale podano jedynie schemat blokowy programu obliczeń opracowanego na jego podstawie (rys. 5.10).



Rys. 5.10. Schemat blokowy modelu matematycznego segregacji pierwiastków podczas krzepnięcia kierunkowego stopów, zrealizowany metodą funkcji gię-tych

1 - wprowadzenie danych, 2 - zadanie warunków początkowych, 3 - zadanie siatki geometrycznej, 4 - zmiana ilości węzłów siatki fazy stałej (+1) i ciekłej (-1), 5 - obliczenie współczynnika α, 6 - obliczenie temperatur T_L (i T_s) lub T, współczynników k_i i D_i, 7 - uwzględnienie zakrzywienia frontu krzepnięcia w obliczeniach k_i, 8 - zadanie ciepłe krzepnięcia (w pierwszym kroku + ciepło przegrzania), 9 - obliczenia macierzy współczynników układu równań dla podobszaru fazy stałej; 10 - obliczenie współczynników N_i splajnu dla podobszaru fazy stałej (metodą "progonki"), 11 - obliczenie macierzy współczynników układu równań dla podobszaru cieczy, 12 - obliczenie współczynników K_i splajnu dla podobszaru fazy ciekłej (metoda "progonki"), 13 - obliczenie B-splajnu w podobszarze fazy stałej, 14 - obliczenie B-splajnu w podobszarze fazy ciekłej, 15 - jeżeli ilość wykonanych iteracji zapewnia dostateczną dokładność obliczeń kroku czasu, 16 - obliczenie przechłodzenia stężeniowego, 17 - obliczenie kroku czasu z warunku Stefana, 18 - wydruk pola temperatury i położenia frontu krzepnięcia, 19 - przyrost czasu i położenia frontu o krok siatki czasoprzestrzennej, 20 - symulacja przesunięcia frontu krzepnięcia - przeniesienie splajnów do nowej siatki, 21 - obliczenie prędkości krzepnięcia (z uwzględnieniem przechłodzenia stężeniowego), 22 - obliczenie grubości warstwy dyfuzyjnej, 23 - obliczenie kroku siatki geometrycznej modelu segregacji, 24 - przeniesienie pola stężeń do nowej siatki (w pierwszym kroku - nie), 25 - obliczenie współczynników opisujących zjawisko segregacji, 26-28 - rozwiązanie układu równań opisujących zjawisko segregacji i wyznaczenie współczynników splajnu pola stężeń w cieczy, 29 - obliczenie M-splajnu pola stężeń w cieczy, 30 - wydruk pola stężeń, 31 - obliczenie całki określającej zmianę stężenia w fazie stałej, 32 - $A_2 \ldots A_n$ - bloki analogiczne do A_1 (dla n pierwiastków), 33 - jeżeli $L/2 - \hat{x} - \delta > 0$

5.6.2. Zastosowanie metody odlewu ekwiwalentnego

Szereg czynników przemawia za poszukiwaniem innego rozwiązania problemu przedstawionego w rozdziale 5.6.1. Między innymi przyjęto tam założenie o równości współczynników przewodzenia ciepła na granicy faz, który odbiega od warunków rzeczywistych. Ponadto przyjęte warunki na powierzchniach $x'(t)$ i $x''(t)$, określające stężenie składników stopowych, szczególnie warunek (5.38), są dyskusyjne.

Proponuje się więc przyjęcie innej metody rozwiązania zagadnienia, bazującej na metodzie odlewów ekwiwalentnych, przedstawionej w rozdziale 5.1.

Taki model matematyczny, po zastosowaniu dla zwiększenia jego adekwatności zmienności ciepła krzepnięcia w funkcji składu chemicznego, opisanej również w rozdziale 5.1, zbliżony jest do opisu procesu krzepnięcia z ostrym frontem i pozwala na zastosowanie rozwiązania numerycznego przedstawionego w rozdziale 5.4.

Równocześnie wprowadzono pewne ulepszenia metody obliczeń pola temperatury, będące rozwinięciem koncepcji przedłożonej w pracy Schniewinda [140].

W miejsce obliczania kolejnych przemieszczeń frontu krystalizacji w stałym przedziale czasu wprowadzono tutaj stałę wartość przyrostu warstwy zakrzepłej a zmienną (liczoną) wartość przedziału czasu. Pozwala to między innymi uniknąć położenia frontu blisko punktów węzłowych, gdzie wyniki obarczone są dużym błędem, a także daje możliwość przewidzenia, po ilu etapach skończy się obliczenia (kolejne położenie frontu krzepnięcia zakłada się już na wstępie).

Załóżmy, że dany jest rozkład temperatury w chwili $t = t^p$. Należy określić pole temperatury w chwili $t = t^{p+1}$. Dla węzłów 1,2,3... układa się równanie różnicowe przy założonym interwale Δt. Niewiadomymi są temperatury w chwili t^{p+1}. W modelu numerycznym rozpatruje się dwie grupy węzłów (dla punktów na lewo i na prawo od frontu krzepnięcia), zaś w węźle odpowiadającym frontowi krzepnięcia zadaje się temperaturę $\hat{T}(c)$ (warunek brzegowy I rodzaju).

Obliczane przy powyższym założeniu pole temperatury w zasadzie nie spełnia warunku (5.14).

Na podstawie obliczeń wartości temperatury w węzłach szacuje się prawo- i lewostronne pochodne $\partial T(x,t)/\partial x$ w punkcie $x(t)$ oraz przyjmując $\frac{dx}{dt} \approx \frac{h_i}{\Delta t}$, gdzie $h_i = x_{i+1} - x_i$ jest krokiem siatki przestrzennej, wyznacza się przedział Δt, który wprowadza się do obliczeń pola temperatury. Procedurę powtarza się aż do uzyskania żądanej dokładności.

Algorytm obliczeń wykorzystujący powyższe rozwiązania pokazano na rysunku 5.10. Uwzględnia on także procedury uzupełniające model a opisane w następnych rozdziałach.

5.6.3. Zakrzywienie frontu krzepnięcia

Podczas omawiania zjawisk na froncie krzepnięcia przyjmowano założenie o jego płaskości (niezależnie od stopnia jego rozbudowania). W przypadku zakrzywionego frontu (również traktowanego jako izoterma $\hat{T}$) segregacja jest także wynikiem nierównomiernego ich rozłożenia w przekroju poprzecznym. Wpływ tego zjawiska na proces segregacji omówiono m.in. w [146].

Oznaczając stopień niejednorodności składu chemicznego w przekroju poprzecznym (A-A; por. rys. 2.17) przez $\mathcal{X}$ (równanie 2.25) i zakładając paraboliczny kształt frontu krzepnięcia oraz stałą wartość współczynnika rozdziału, można [69] $\lg \mathcal{X}$ wyrazic równaniem (2.26).

Równanie (2.26) pozwala określic stopień niejednorodności w przekroju A-A. Jeżeli do tego równania wprowadzimy zależność (2.10), można będzie zapisać

$$\lg \mathcal{X} = (k^* - \frac{c_L^*}{\bar{c}_L}) \lg \left\{ \left[1 - g + ((r/r_o)^2 - \frac{2}{3}) h/L \right] : (1 - g + h/3L) \right\}. \quad (5.113)$$

Z rozpatrywanym zagadnieniem poprzecznej niejednorodności ściśle związany jest [69] problem defektu określania współczynnika rozdziału (efektywnego). Błąd ten, powodujący powiększenie ($k_{ef} < 1$) współczynnika rozdziału wraz ze zmniejszaniem się promienia krzywizny frontu krzepnięcia, określa się jako

$$k_{ef}^z = k_{ef}\left[1 + h(1 - k_{ef})/(3L(1 - g))\right]\left[1 + h/3L(1 - g)\right]^{1-k_{ef}}, \quad (5.114)$$

gdzie:

k_{ef}^z - współczynnik rozdziału dla zakrzywionego frontu krzepnięcia,

g - udział fazy zakrzepłej w objętości odlewu.

Zależności te wykorzystać można do obliczeń według przedstawionych w poprzednich rozdziałach algorytmów dla dwóch przypadków:

1) krystalizacja kierunkowej (np. metodą Bridgmana), przy czym promień krzywizny frontu określa się na podstawie obliczeń pola temperatury (bazujących na charakterystyce pieca) lub danych doświadczalnych;

2) krzepnięcia kierunkowego odlewu, uzyskując równanie quasi-wielowymiarowe.

Schemat blokowy numerycznej realizacji przedstawiono na rys. 5.10.

5.6.4. Wpływ trzeciego i dalszych pierwiastków na proces segregacji

Większość istniejących prac nie ujmuje opisem matematycznym zjawiska segregacji w przypadku stopu wieloskładnikowego. Sprowadzają się one jedynie do opisu badań doświadczalnych, bez wyciągania wniosków dotyczących kinetyki zjawiska [95, 72, 71, 66, 99 i inne]. Kilka uwag na ten temat podano w pracy A.C. Flemingsa [37].

Najczęściej wzajemny wpływ składników stopowych na segregację każdego z nich utożsamiany jest ze zmianami zachodzącymi w procesach dyfuzyjnych w fazie ciekłej a także z jej lepkością. Próbę przeanalizowania tych zjawisk podjął autor w pracach [147 i 135]. W ich wyniku można stwierdzić między innymi, że decydującą rolę w opisie procesu segregacji stopu wieloskładnikowego odgrywa określenie wielkości współczynników rozdziału na froncie krzepnięcia. Problem ten zostanie rozwinięty w dalszej części niniejszej pracy (rozdz. 6).

Zależność współczynnika dyfuzji od składu chemicznego została omówiona w rozdziale 2. W niniejszej pracy skorzystano z zależności (2.29) oraz opracowań opisujących zmienność współczynnika lepkości dynamicznej ze składem chemicznym. Równanie (2.29) stosowane jest również w badaniach stopów dwuskładnikowych. Ponieważ wielkość oddziaływań międzymolekularnych wchodzi do współczynnika lepkości, może mieć ono również znaczenie dla obliczeń prowadzonych dla stopów wieloskładnikowych.

Bardzo istotna dla ciekłych metali jest zależność ich lepkości od składu chemicznego i postaci wykresu równowagi. Informacji na ten temat dostarczają między innymi prace N.S. Kurnakowa i A.M. Korolkowa [75]. Zebrane one zostały w pracy [135].

Zwrócić należy uwagę również na dane zawarte w pracach [86, 83,36,144, 163, 164, 101, 74, 143, 141]. Z punktu widzenia praktyki odlewniczej szczególne znaczenie ma lepkość układów eutektycznych. Dane na ten temat, mimo pewnej rozbieżności wniosków, znaleźć można w pracach [6, 49, 22,70, 8]. W pracy [41] podano dane na temat lepkości układów ze związkami międzymetalicznymi.

Równania, opisujące współczynnik dyfuzji w trójskładnikowych stopach Zn-Al-Cu oraz Pb-Bi-Sn (rozdz. 6), opracowano na podstawie powyższych danych literaturowych.

Następnym czynnikiem, którego określenie jest konieczne (wg [147] ma on znaczenie decydujące) dla poprawnego zamodelowania procesu segregacji stopu wieloskładnikowego, jest współczynnik rozdziału na froncie krzepnięcia dla poszczególnych składników stopu. Dla uniknięcia skomplikowanych obliczeń termodynamicznych (por. rozdz. 5.1) zastosowano aproksymację powierzchni likwidus (konieczne również do oceny współczynnika dyfuzji) oraz solidus. I tak dla badanych stopów Zn-Al-Cu można przyjąć (dla małych stężeń Al i Cu):

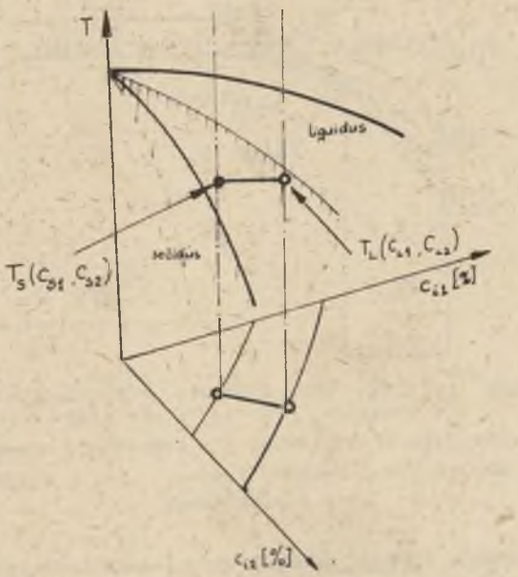
$$T_{likw} = 692{,}16 + 1{,}85\,[\%Cu] - 7{,}40\,[\%Al]\ [K], \qquad (5.115)$$

$$T_{sol} = 692{,}16 + 0{,}4\,[\%Cu] - 37\,[\%Al]\ [K], \qquad (5.116)$$

gdzie:

$[\%Cu]$, $[\%Al]$ - stężenie wagowe Cu i Al.

Płaszczyzny likwidus i solidus przecinamy izotermą przechodzącą przez punkt temperatury likwidus odpowiadający składowi chemicznemu fazy ciekłej na froncie krzepnięcia (por. rys. 5.11). Sposób uwzględnienia w algorytmie obliczeń numerycznych wieloskładnikowości stopu (na przykładzie rozwiązania jawnego, opisanego w rozdziale 5.2) przedstawiono na rys.5.5.

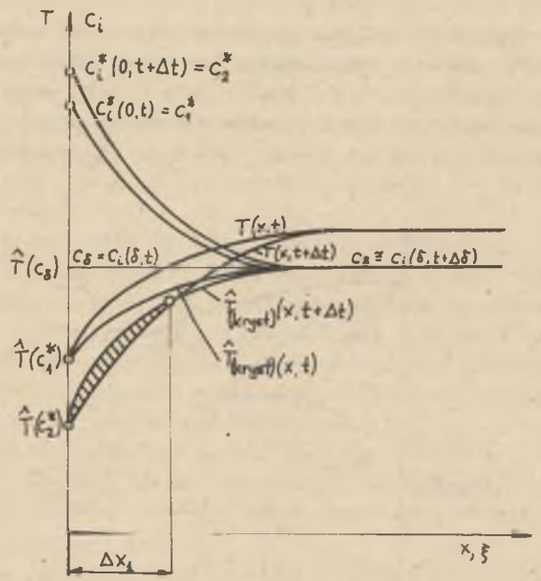


Rys. 5.11. Schemat ilustrujący wyznaczanie współczynnika rozdziału stopu trójskładnikowego.

5.6.5. Przechłodzenie stężeniowe

Ponieważ w przedstawionym modelu matematycznym sprzężenie między równaniami opisującymi kinetykę krzepnięcia i segregacją składników stopowych odbywa się wyłącznie poprzez temperaturę oraz ciepło przemiany, istnieje możliwość wystąpienia w pobliżu frontu krzepnięcia zjawiska przechłodzenia stężeniowego, opisanego szczegółowo w rozdz. 2. Sens zjawiska ilustruje rys. 5.12. Pokazano na nim rozkład stężeń i temperatur w pobliżu frontu krzepnięcia w ruchomym układzie współrzędnych - związanym z izo-

termą $\hat{T}$ (lub T_L) - w powiązaniu z temperaturą krzepnięcia cieczy, przy czym chwili t_1 odpowiada przypadek niewystępowania przechłodzenia stężeniowego, zaś w chwili t_2 warunki takie istnieją. Zjawisko to ma wpływ na szybkość przemieszczania się frontu krzepnięcia (powoduje jej zwiększenie), a jego uwzględnienie możliwe jest przez powiększenie wartości dx w równaniu (5.3) o dx_1 (wg rys. 5.12). Wyznaczenie wielkości dx_1 możliwe



Rys. 5.12. Schemat tworzenia się zjawiska przechłodzenia stężeniowego w chwili $t_1 = t$ i $t_2 = t + \Delta t$

c_i - stężenie na froncie krzepnięcia, c - stężenie w cieczy poza warstwą dyfuzyjną, $\hat{T}$ - temperatura przemiany fazowej, Δx_1 - wielkość przechłodzenia stężeniowego

jest przez porównanie funkcji aproksymującej pole temperatury (np. splajnu) z funkcją opisującą rozkład temperatur krzepnięcia w obszarze cieczy, uzyskaną na podstawie równania (splajnu) opisującego rozkład stężeń oraz aproksymacji linii likwidus wykresu równowagi.

Stosując rozwiązanie opisane w rozdziale 5.6.2 należy wyżej opisaną poprawkę uwzględnić przy określaniu przedziału czasu. Takie wprowadzenie zjawiska przechłodzenia stężeniowego do proponowanego modelu wydaje się dostatecznie dokładne.

Ocenę wpływu tego zjawiska na przebieg krzepnięcia odlewu na podstawie obliczeń numerycznych przedstawiono w rozdz. 6 i 7. Można oczywiście rozwiązanie to znacznie skomplikować, stosując pełne sprzężenie równań przewodnictwa cieplnego i dyfuzji, jak to proponuje A. Bokota w pracy [11],

wydaje się jednak, że rozciągnięcie sprzężenia tak znacznie poza obszar strefy dyfuzyjnej, której grubość z reguły nie przekracza dziesiątych części centymetra, mija się z celem.

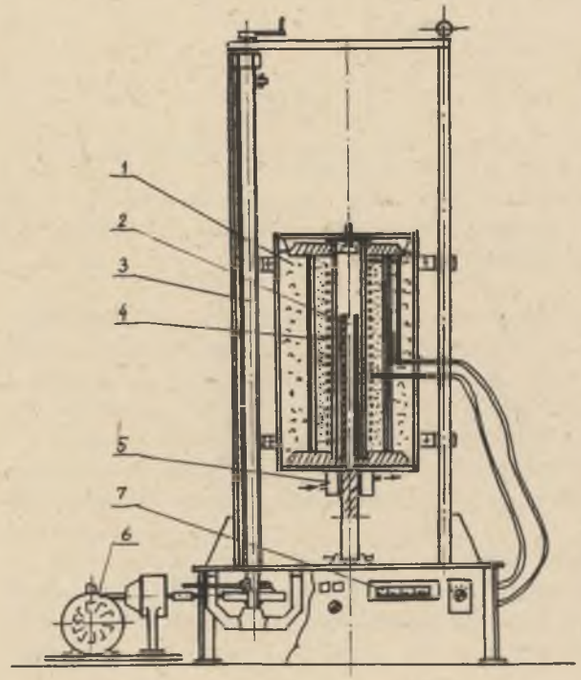
Może to mieć znaczenie dla obliczeń procesów zachodzących w zakrzepłej części odlewu, które to zagadnienie nie jest analizowane w niniejszej pracy.

6. WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA MODELI MATEMATYCZNYCH

W literaturze podawane są liczne wyniki badań doświadczalnych procesu segregacji składników stopowych zarówno podczas krystalizacji ze stałą prędkością (np. [29, 171]), jak i zmienną wynikającą z intensywności stygnięcia odlewu (np. [38]). Wszystkie te publikacje zawierają jednak niepełne informacje na temat warunków krystalizacji badanych stopów i dlatego postanowiono przeprowadzic serię badań doświadczalnych, które można by porównac z wynikami obliczeń numerycznych.

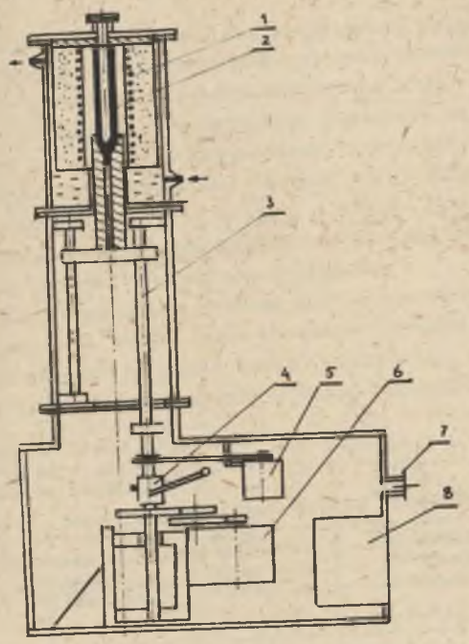
6.1. Procesy krzepnięcia z zadaną prędkością

Omawiane zjawiska powiązane są ściśle z procesami zachodzącymi podczas krystalizacji kierunkowej oraz otrzymywania monokryształów, przy czym szczególne znaczenie mają tutaj metody krystalizacji z fazy ciekłej.



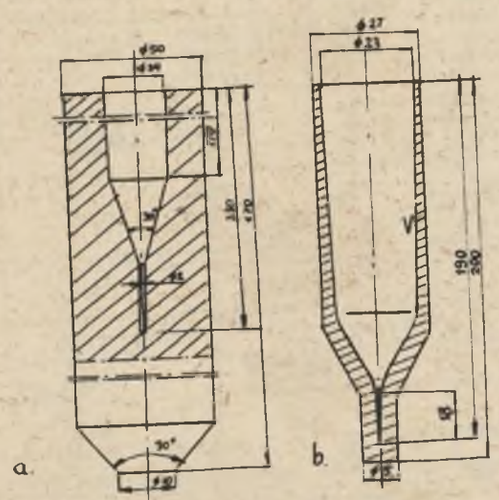
Rys. 6.1. Urządzenie do krystalizacji kierunkowej wykonane w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej

1 - piec ruchomy, 2 - tygiel, 3 - śruba pociągowa, 4 - spirala grzejna, 5 - chłodnica, 6 - silnik elektryczny z przekładnią, 7 - termoregulator



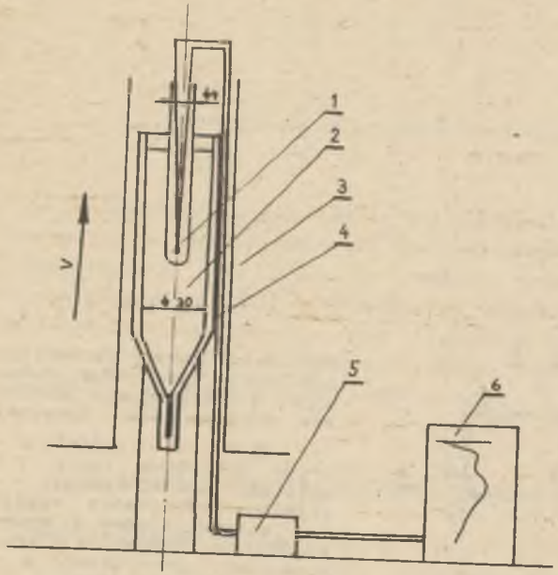
Rys. 6.2. Urządzenie do krystalizacji kierunkowej wykonane w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej

1 - piec, 2 - tygiel, 3 - śruba pociągowa tygla, 4 - sprzęgło jednokierunkowe, 5 - silnik podnoszenia tygla, 6 - silnik główny z przekładnią ślimakową, 7 - króciec pompy próżniowej, 8 - układ sterujący



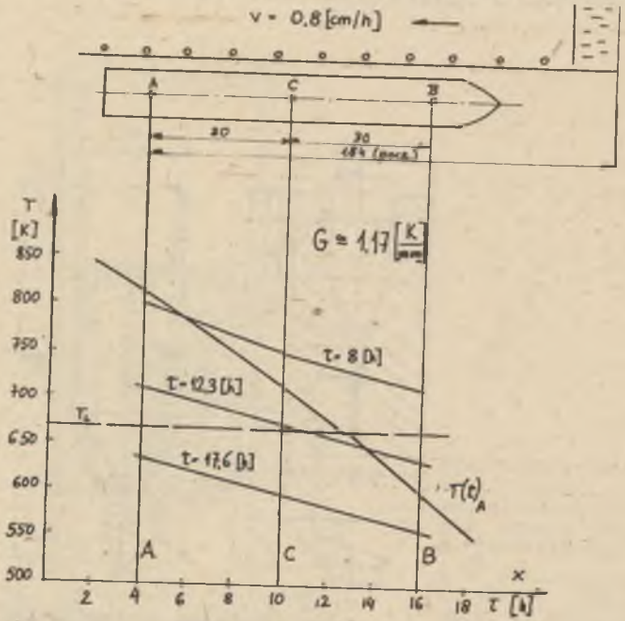
Rys. 6.3. Tygle stosowane podczas badań

a - tygiel grafitowy, b - tygiel alundowy



Rys. 6.4. Układ do pomiaru gradientu temperatury w badanej próbce

1 - termoelement, 2 - tygiel z metalem, 3 - piec, 4 - przewody kompensacyjne, 5 - termostat, 6 - kompensator



Rys. 6.5. Wyniki pomiaru rozkładu temperatury w piecu do krystalizacji kierunkowej metodą Bridgmana (ruchomy piec)

A,B,C - termoelementy. Podano rozkład temperatury w próbce po czasie 8, 12,3 i 17,6 godzin oraz zmianę temperatury w punkcie A w trakcie krystalizacji

Metodę taką wybrano dla weryfikacji opisanych w poprzednich rozdziałach modeli numerycznych. W tym celu skonstruowano w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej urządzenia (rys. 6.1 i 6.2), oparte na założeniach Bridgmana, o konstrukcji tygla nie wymagającej wprowadzania z zewnątrz zarodka. Na urządzeniach tych przeprowadzono badania polegające na krystalizacji kierunkowej stopów, przy czym stosowano dwa typy tygli (rys. 6.3): grafitowe (rys. 6.3a) i alundowe (rys. 6.3b). Odpowiadają one konstrukcją i materiałem tyglom najczęściej stosowanym w procesach otrzymywania monokryształów metodą Bridgmana.

Pole temperatury w piecu wyznaczono przy użyciu układu przedstawionego na rys. 6.4. Wyniki tych pomiarów pokazano na rys. 6.5. Badania prowadzono na stopach na bazie cynku, aluminium i ołowiu, przy czym materiał wsadowy sporządzano z metali o dużej czystości, zestawionych w tablicy 6.1.

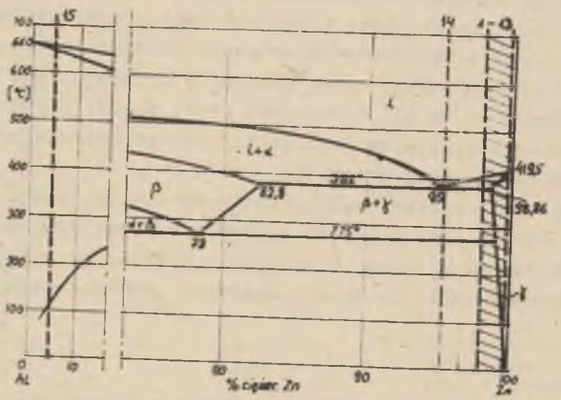
Tablica 6.1

Materiały wsadowe stosowane w badaniach

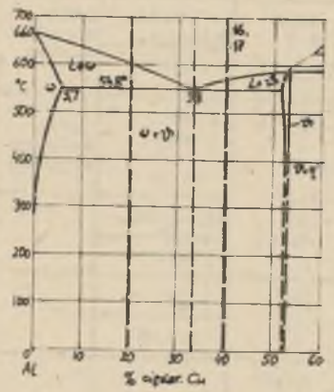
Metal	Oznaczenie	Łączna zawartość domieszek [p.p.m.]	Domieszki o największym stężeniu [p.p.m.]	Postać	Producent / atest	Uwagi
Al	Al 5 N	9,7	Na 1,0 Cu 1,5 Mg 1,0 Fe 5,0	drut Ø 1	Z.O.H.Al. Skawina 46/77	jako metal osnowy
Al	ARD	55,0	Si 14,0 Fe 14,0 Zn 10,0 Ti 10,0	gąski	Z.Met. Trzeb. 88/76	jako dodatek stopowy
Pb	Pb 5 N	5,5	Ca 1,2 Ge 1,0	granulki	Z.O.H.Al. 19/78	
Zn	Zn 5 N	1,9	niskie zaw.	jw.	jw. 21/76	
Cu	M 1 G	ok. 0,1 [%]	-	płyta	-	
Sn	O 1	jw.	-	gąski	-	
Bi	-	jw.	-	-	-	

Ponieważ głównym zadaniem prowadzonych na tym etapie prób jest porównanie ich wyników z obliczeniami dokonanymi według opisanego modelu numerycznego, postanowiono skoncentrować się na stopach, dla których można było dostatecznie dokładnie określić współczynnik rozdziału na froncie krzepnięcia (roztwory stałe i ich mieszaniny - eutektyka), współczynnik dyfu-

zji i własności termofizyczne. Pewne ograniczenie narzucała również posiadana aparatura badawcza (zakres temperatur topnienia).



Rys. 6.6. Fragment wykresu rownowagi Al-Zn [184] z naniesionymi zakresami składu chemicznego badanych stopów



Rys. 6.7. Fragment wykresu równowagi Al-Cu [51] z naniesionymi zakresami składu chemicznego badanych stopów

Z tych samych względów, a także dlatego, że właśnie model numeryczny będzie stanowił podstawę do ewentualnego opracowania zależności statystycznych między czynnikami technologicznymi a własnościami odlewu, zrezygnowano z szerszego planu eksperymentu.

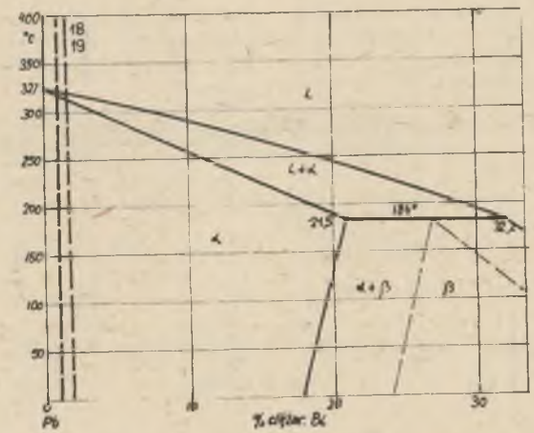
Fragmenty odpowiednich wykresów równowagi wraz z naniesionymi na nie zakresami składu chemicznego badanych stopów pokazano na rys. rys. 6.6 (Al-Zn), 6.7 (Al-Cu), 6.8 (Bi-Pb), 6.9 (Pb-Sn), 6.10 (Zn-Cu) i 6.11 (Zn-Al-Cu).

Uzyskane na drodze krystalizacji kierunkowej próbki poddawano następującym badaniom:

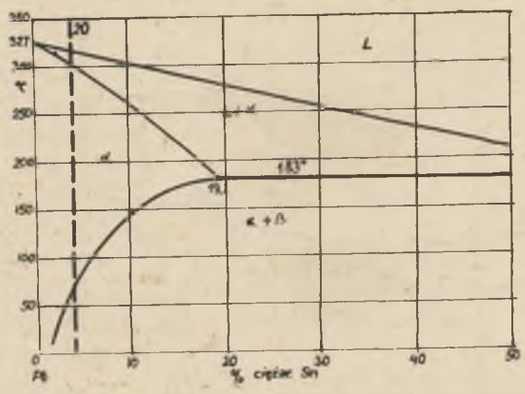
1. Wycinano plastry w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu i poddawano je analizie składu chemicznego na spektrometrze.

2. Dla wybranych próbek wykonano zgład w kierunku równoległym do kierunku wzrostu.

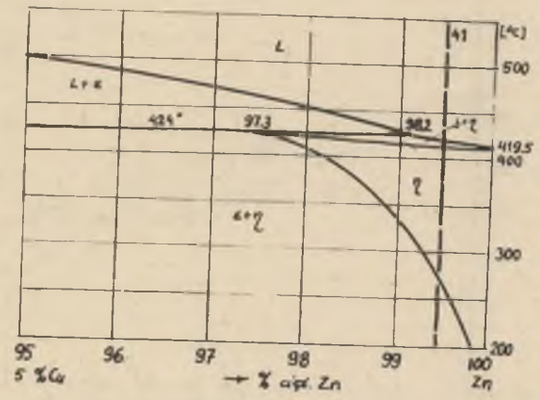
Zestawienie wykonanych badań podano w tablicy 6.2.



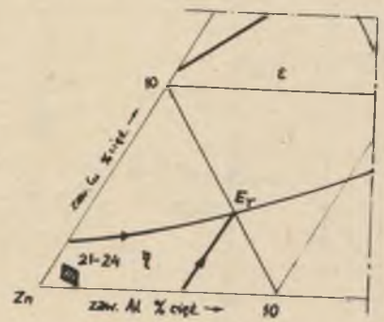
Rys. 6.8. Fragment wykresu równowagi Bi-Pb [55] z naniesionymi zakresami składu chemicznego badanych stopów



Rys. 6.9. Fragment wykresu równowagi Pb-Sn [126] z naniesionym zakresem składu chemicznego badanego stopu



Rys. 6.10. Fragment wykresu równowagi Cu-Zn [125] z naniesionym zakresem składu chemicznego badanego stopu



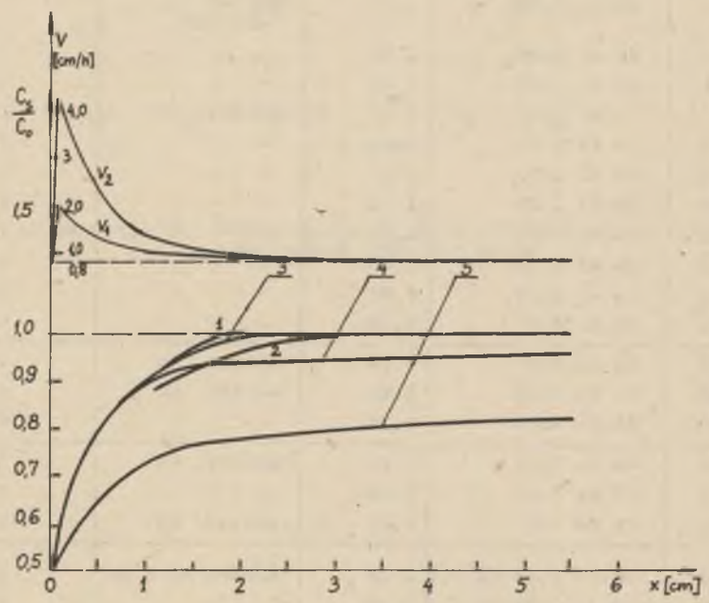
Rys. 6.11. Fragment wykresu równowagi stopów cynk-aluminium-miedź w zakresie krzepnięcia [50] z naniesionym zakresem składu chemicznego badanych stopów

Tablica 6.2

Zestawienie wykonanych badań w warunkach krystalizacji kierunkowej

Nr wytopu	Skład chemiczny wyjściowy [% wag.]	Szybkość krystalizacji v x 10^6 [m/s]	Przeprowadzone badania	Rodzaj pieca i tygla 1 - tygiel alundowy 2 - tygiel grafit. A - ruchomy piec B - ruchomy tygiel
1	2	3	4	5
1	Zn Al 0,45	2,22	rozkład Al	1 A
2	Zn Al 0,70	2,22	- " -	1 A
3	Zn Al 0,70	1,38	- " -	1 B
4	Zn Al 0,80	2,22	rozkład Al + makrostr.	1 A
5	Zn Al 0,80	2,22	- " -	1 A
6	Zn Al 0,80	2,22	- " -	1 A
7	Zn Al 0,95	2,22	rozkład Al	1 A
8	Zn Al 1,05	0,83	- " -	2 A
9	Zn Al 1,10	2,22	- " -	1 A
10	Zn Al 1,20	1,38	- " -	1 A
11	Zn Al 1,52	2,22	- " -	1 A
12	Zn Al 2,15	1,38	- " -	1 A
13	Zn Al 2,15	0,83	- " -	2 A
14	Zn Al 5,0	1,38	- " -	1 B
15	Al Zn 5,0	4,50	rozkład Zn	1 A
16	Al Cu 40,0	2,22	rozkład Cu	1 A
17	Al Cu 40,0	1,38	- " -	1 B
18	Pb Bi 1,23	2,22	rozkład Bi	1 A
19	Pb Bi 1,57	2,22	- " -	1 A
20	Pb Sn 4,0	2,22	rozkład Sn	1 A
21	Zn Al 1,32 Cu 0,5	2,22	rozkład Al i Cu	1 A
22	Zn Al 0,94 Cu 1,0	2,22	- " -	1 A
23	Zn Al 1,12 Cu 1,03	2,22	- " -	1 A
24	Zn Al 1,0 Cu 1,0 Pb 1,0	2,22	rozkład Al,Cu,Pb	1 A
25	Pb Sn 4,0 Bi 5,0	2,22	rozkład Sn i Bi	1 A
26	Pb Sn 4,0 Bi 5,0 Zn 1,0	2,22	rozkład Sn,Bi,Zn	1 A

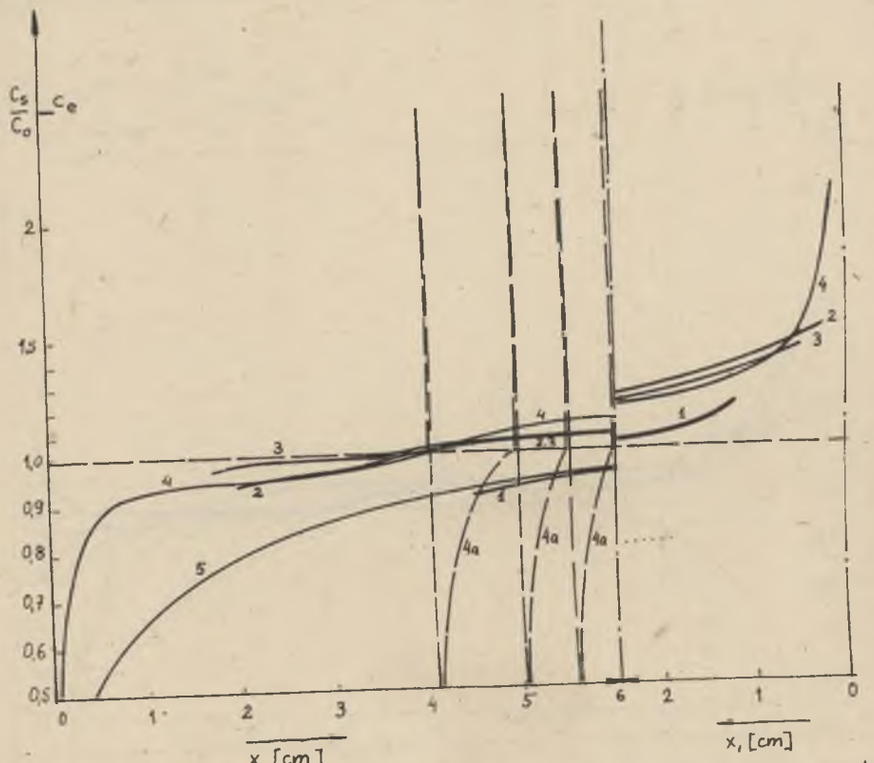
Nr stopu	Pierw. segr.	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	wsp. korelacji	Stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$
1	Al	1	0,4054	0,5947	-0,1485	—	0,999	0,0012	709	19,5
7	Al	2	1,1224	-0,4947	0,3189	-0,0559	0,989	0,0107	32,3	19,2



Rys. 6.12. Rozkład aluminium w próbkach ze stopu na bazie cynku uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej z prędkością v = 2,22. 10^{-6} [m/s] (prędkośc ruchu względnego pieca i tygla)

1 - rozkład w próbce ZnAl 0,45; 2 - rozkład w próbce ZnAl 0,95; 3 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu ZnAl 0,45 z prędkością krystalizacji uwzględniającą przechłodzenie stężeniowe (v_1) i bardzo małej intensywności mieszania cieczy (δ = 1 cm); 4 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu ZnAl 0,45 z prędkością krystalizacji v_1 i małej intensywności mieszania cieczy ($\delta \cong$ 0,5 cm); 5 - wyniki obliczeń numerycznych dla danych jak w 4 i większej intensywności mieszania cieczy (δ = 0,2 cm)

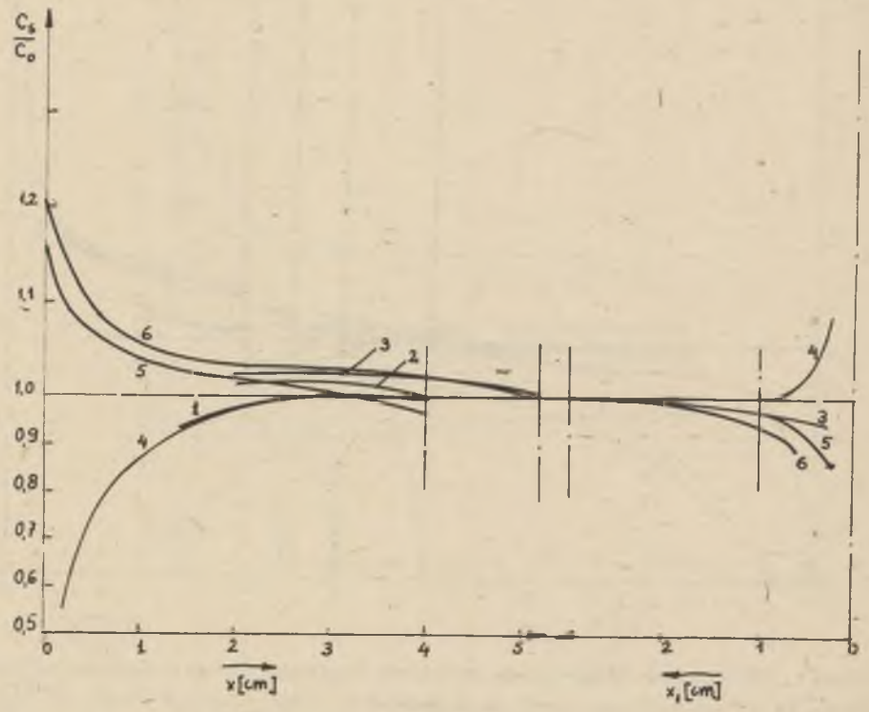
Nr stopu	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	Wsp. korel.	Stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$	$\frac{x_1 \div x_2}{L}$ [cm]
8	1	0,7522	0,0471	-0,0029	0,00006	0,984	0,0077	40,85	6,59	$\frac{5 \div 25}{27}$
11	2	0,8128	0,0681	-0,0079	0,00067	0,978	0,0613	29,31	6,59	$\frac{1,85 \div 11}{11}$
9	3	1,1230	-0,1054	0,0223	-0,0008	0,986	0,0398	46,23	6,59	$\frac{2,2 \div 9,7}{9,8}$



Rys. 6.13. Rozkład aluminium w próbkach ze stopu na bazie cynku, uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej z prędkością v = 2,22. 10^{-6} [m/s] (2 i 3) oraz v = 0,83 . 10^{-6} [m/s] (1) (prędkosc ruchu względnego pieca i tygla). W obliczeniach numerycznych (4,5) uwzględniono przechłodzenie stężeniowe

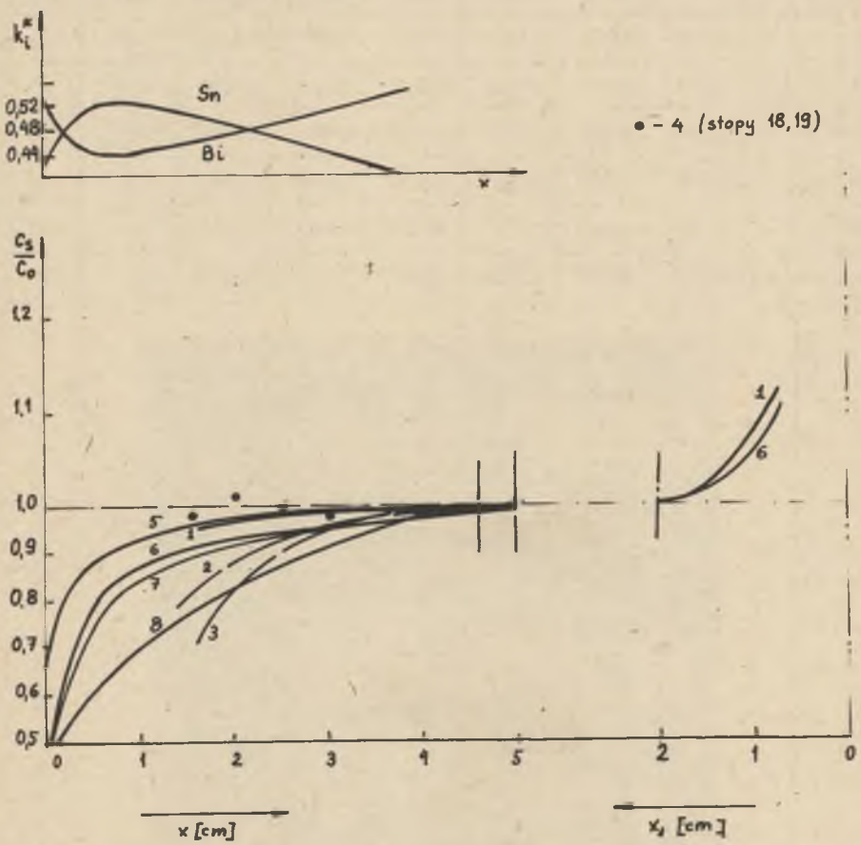
1 - rozkład w próbce Zn Al 1,05; 2 - rozkład w próbce ZnAl 1,52; 3 - rozkład w próbce ZnAl 1,1; 4 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopów ZnAl 1,1-1,52 z prędkością krystalizacji uwzględniającą przechłodzenie stężeniowe i skokową zmianę współczynnika rozdziału - rozkład po uśrednieniu stężeń w wyniku dyfuzji w stanie stałym; 4a - rozkład przed uśrednieniem składu chemicznego; 5 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu ZnAl 1,05. W tablicy podano współczynniki równań aproksymujących wyniki badań doświadczalnych

Nr stopu	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	Wsp. korel.	Stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$	$\frac{x_1 \div x_2}{L}$ [cm]
15	1	0,3747	0,6640	-0,2316	0,0265	0,965	0,007	13,74	9,28	$\frac{1,6-3,8}{11,5}$
16	2	0,9182	0,0778	-0,015	—	0,934	0,008	13,56	6,94	$\frac{2-4,5}{4,5}$
17	3	0,9929	0,0190	-0,0029	—	0,958	0,0105	16,56	9,55	$\frac{2-8}{8}$



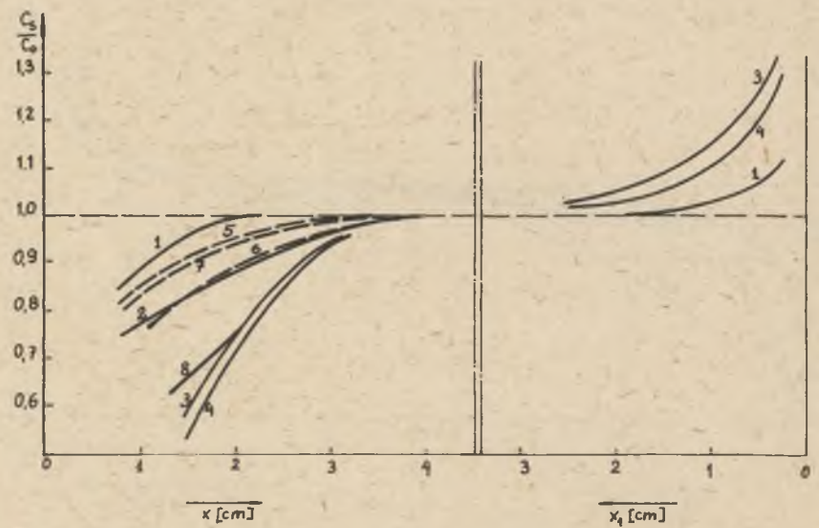
Rys. 6.14. Rozkład pierwiastków stopowych w próbkach ze stopów na bazie aluminium uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej z prędkościami $v = (1,38 - 4,5) \cdot 10^{-6}$ [m/s]. (prędkość ruchu względnego pieca i tygla) 1 - rozkład cynku w próbce AlZn 5; 2 - rozkład miedzi w próbce AlZn 40 ($v = 2,22 \cdot 10^{-6}$ m/s ; 3 - rozkład miedzi w próbce AlZn 40 ($v=1,38.10^{-6}$ [m/s]); 4 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu AlZn 5; 5 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu AlZn 40 ($v = 2,22 \cdot 10^{-6}$); 6 - wyniki obliczeń dla stopu AlZn 40 ($v = 1,38 \cdot 10^{-6}$). W tablicy podano współczynniki równań aproksymujących wyniki badań doświadczalnych

Nr stopu	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	Wsp. korel.	Stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$	$\frac{x_1 \div x_2}{L}$ [cm]
20	1	0,819	0,1556	-0,0514	0,0057	0,987	0,0227	51,2	6,59	$\frac{1,25-6,85}{6,7}$
25	2	-0,3274	1,2112	-0,3685	0,0366	0,999	0,0096	411,86	19,16	$\frac{1,86-5,55}{5,7}$
25	3	-1,037	1,8187	-0,5338	0,0507	0,988	0,0374	28,64	19,16	$\frac{1,85-5,55}{5,7}$



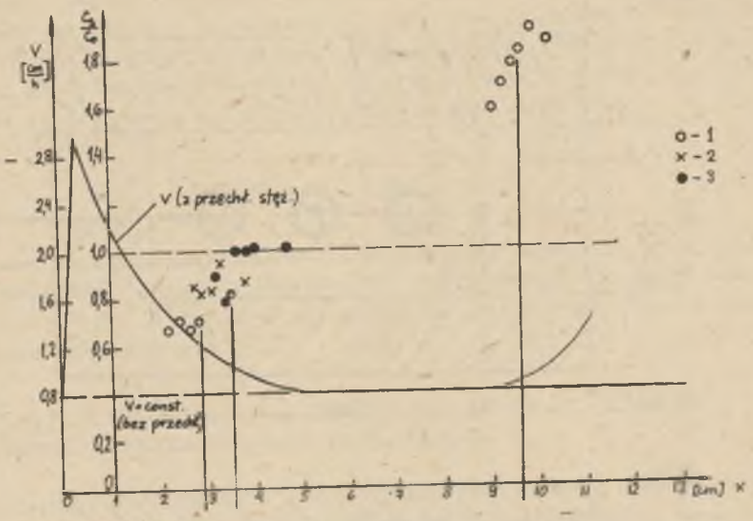
Rys. 6.15. Rozkład pierwiastków w próbkach ze stopów na bazie ołowiu uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej z prędkością $v = 2,22.10^{-6}$ [m/s] 1 - rozkład Sn w próbce PbSn 4; 2 - rozkład Bi w próbce PbSn 4 Bi 5; 3 - rozkład Sn w próbce PbSn 4 Bi 5; 4 - rozkład Bi w próbce PbBi; 5 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu PbBi; 6 - wyniki obliczeń numerycznych dla stopu PbSn 4; 7 - wyniki obliczeń numerycznych rozkładu bizmutu w stopie PbSn 4 Bi 5; 8 - wyniki obliczeń numerycznych rozkładu cyny w stopie PbSn 4 Bi 5. Na ryeunku podano zmianę wartości współczynników rozdziału w trakcie krystalizacji oraz tablicę współczynników równań aproksymujących wyniki badań doświadczalnych

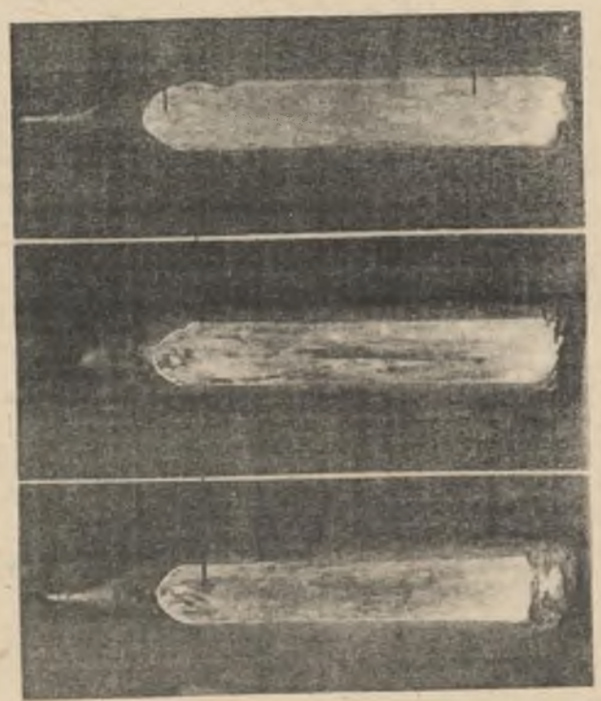
Nr stopu	Pierw. segr.	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	wsp. korelacji	stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$
1	Al	1	0,4054	0.5947	-0,1485	—	0,999	0,0012	709	19,5
21	Al	2	0,6256	0,1794	-0,0304	0,0022	0,973	0,0441	178	6,59
22	Al	3	-0,1860	0,6847	-0,1221	0,0070	0,992	0,0366	67	6,59
23	Al	4	-0,0139	0,5716	-0,0969	0,0051	0,982	0,0339	36,5	5,41
24	Al	8	-0,0759	0,7418	-0,1722	0,0013	0,988	0,0216	137	9,28
21	Cu	—	1,2240	-0,1247	0,0239	-0,0016	0,992	0,0083	85,3	5,41
22	Cu	—	1,5085	-0,2849	0,0488	-0,0026	0,986	0,0164	36,9	6,59
23	Cu	—	1,2436	-0,1260	0,0198	-0,0010	0,853	0,028	3,6	5,41
24	Cu	—	2,5695	-1,3416	0,3813	-0,0356	0,964	0,0314	4,4	9,28
24	Pb	—	0,2648	0,6557	-0,2063	0,0276	0,985	0,0233	11,3	9,28



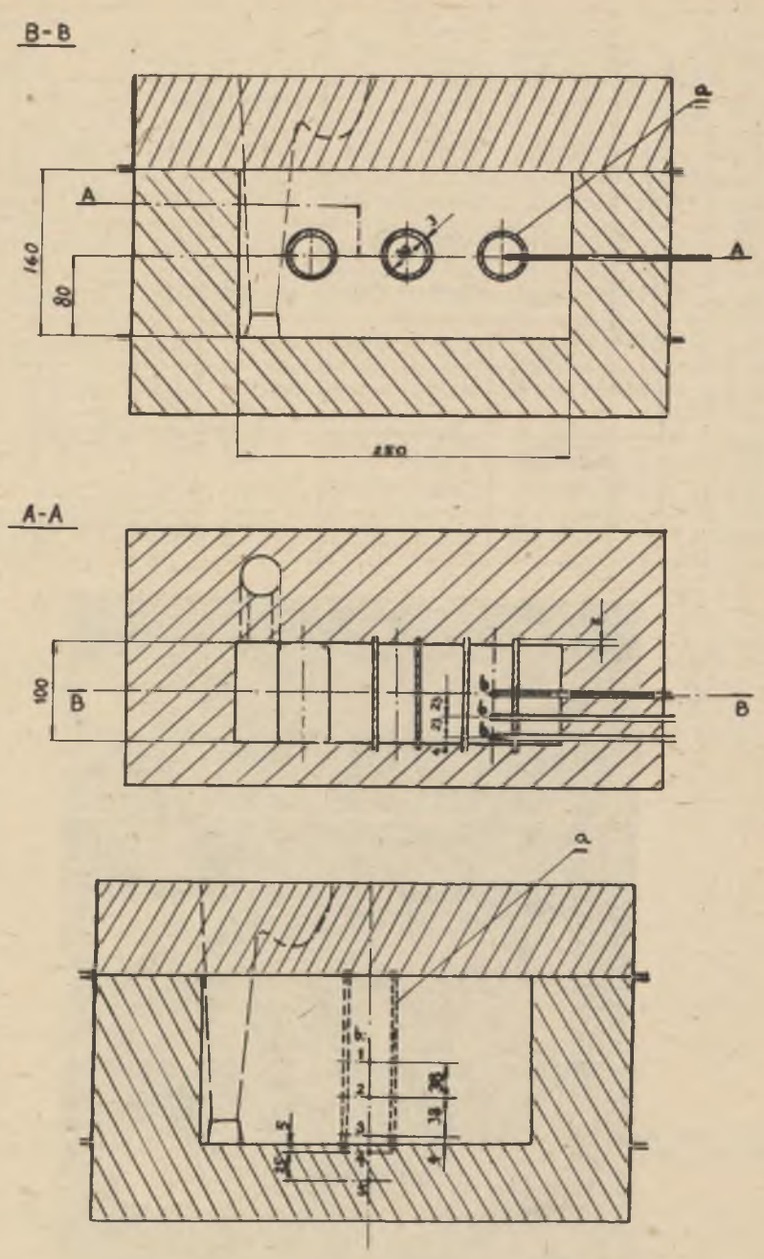
Rys. 6.16. Rozkład pierwiastków w próbkach ze stopów na bazie cynku (ZnAl, ZnAlCu, ZnAlCuPb) uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej z prędkością v = 2,22 . 10^{-6} [m/s]

1 - rozkład Al w próbce z ZnAl 0,95; 2 - rozkład Al w próbce z ZnAl 1,32 Cu 0,5; 3 - rozkład Al w próbce z ZnAl 0,94 Cu 1; 4 - rozkład Al w próbce z ZnAl 1,12 Cu 1,05; 5 - wyniki obliczeń numerycznych (dla v = const) dla D = 2,8 . 10^{-5} [cm^2/s] i k^* = 0,2; 6 - wyniki obliczeń numerycznych dla D = 3,2 . 10^{-5} [cm^2/s] i k^* = 0,18; 7 - wyniki obliczeń numerycznych dla D = 3,2 . 10^{-5} [cm^2/s] i k^* = 0,2; 8 - rozkład Al w próbce z ZnAl1 Cu1 Pb 1. W tablicy podano współczynniki równań aproksymujących wyniki badań doświadczalnych





Rys. 6.17. Makrostruktura próbek ze stopu ZnAl 0,8 uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej ze stałą prędkością (rzeczywisty rozkład prędkości podano na rysunku) oraz skład chemiczny tych próbek w wybranych fragmentach



Rys. 6.18. Forma służąca do badań segregacji podczas krzepnięcia odlewu a - elementy ceramiczne (rdzeń) montowane poziomo (A) i pionowo (B), b - termopary

Uzyskane rozkłady stężenia składników stopowych wzdłuż osi probek otrzymanych na drodze krystalizacji kierunkowej pokazano na rys. rys. 6.12-6.16. Dla lepszego zilustrowania uzyskanych wynikow oraz porównania z wynikami obliczeń numerycznych dokonano aproksymacji wyników badań składu chemicznego za pomocą wielomianów stopnia trzeciego, czyli

$$c_s = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3. \qquad (6.1)$$

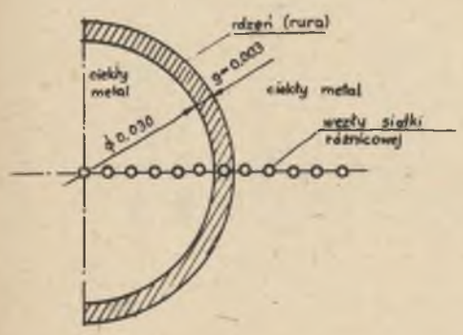
Obliczone współczynniki równań oraz tablice regresji dla poszczególnych pierwiastków i stopow przedstawiono na rysunkach 6.12-6.16. Makrostrukturę próbek ze stopu Zn-Al uzyskanych na drodze krystalizacji kierunkowej pokazano na rys. 6.17.

6.2. Proces krystalizacji z prędkoscią wynikającą ze sprzężenia kinetyki krzepnięcia i procesów segregacji

Przedstawiony w rozdziale 5 model matematyczny opisuje kinetykę krzepnięcia kierunkowego odlewu z uwzględnieniem zachodzącej wtedy segregacji składników stopowych. Dla zweryfikowania uzyskanych wyników przeprowadzono badania rozkładu temperatury i stężeń w odlewie w kształcie płyty.Do badań, tak jak poprzednio, użyto głównie stopów Zn-Al. Istotnym problemem jest taki dobór kształtu wnęki formy i układu wlewowego, który zapewniłby:

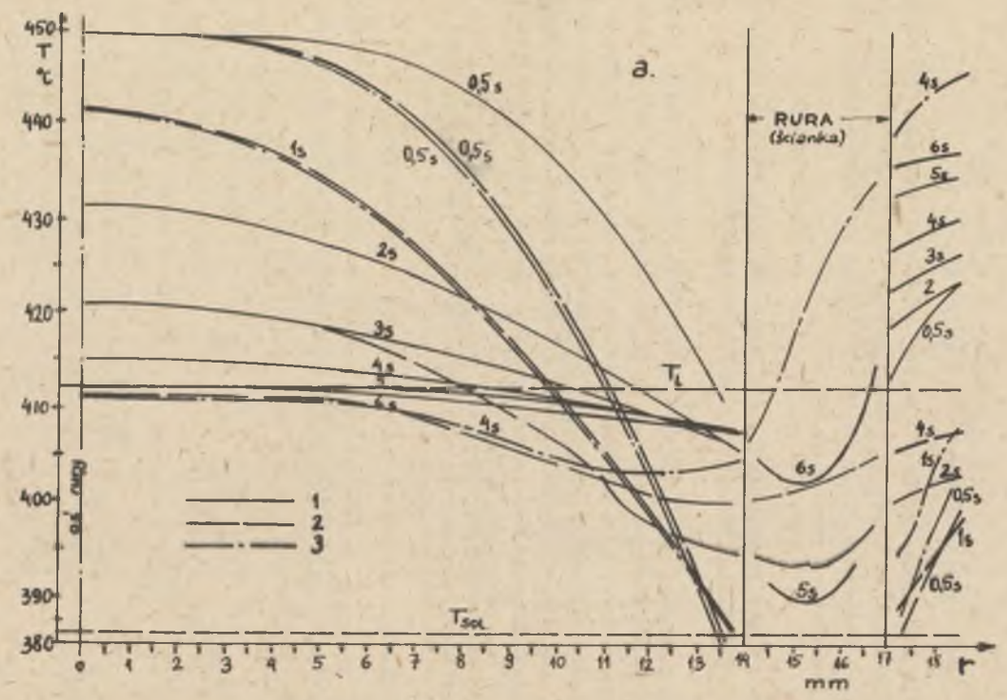
a) krystalizację kierunkową;
b) możliwość regulowania (zminimalizowania) wpływu mieszania ciekłego stopu;
c) możliwośc wyeliminowania segregacji grawitacyjnej.

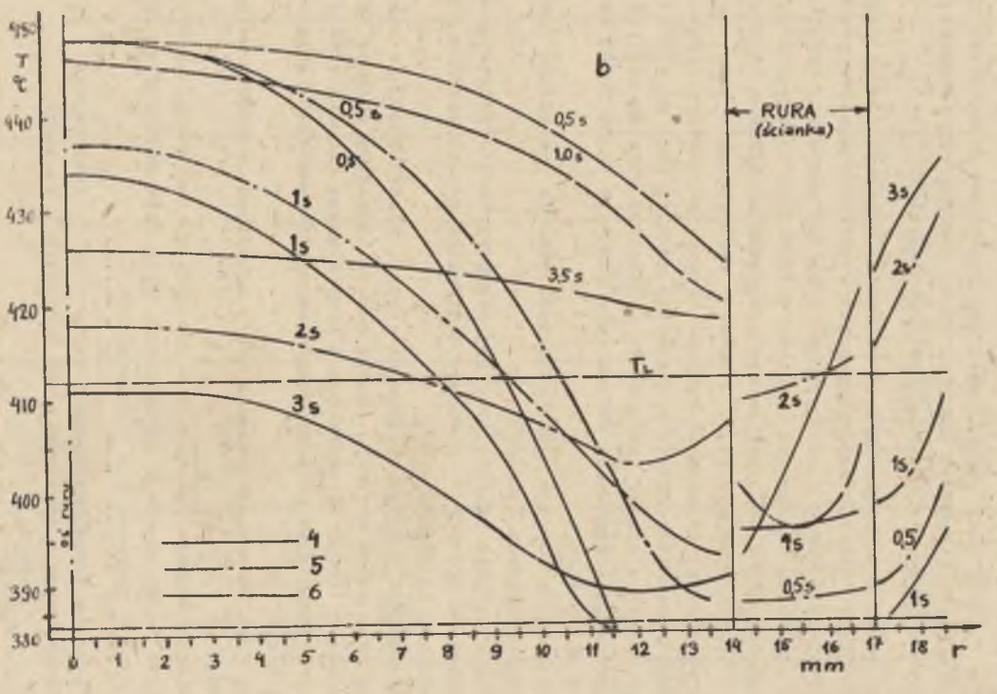
Postanowiono zastosować rozwiązanie nieco odmienne od stosowanych w innych pracach [38], a oparte na konstrukcji odlewu w kształcie płyty,zalewanego syfonowo



Rys. 6.19. Modelowany układ ciekły metal-rdzeń (rura)

W celu spełnienia warunków b) i c) zaformowano we wnęce formy rdzenie w postaci rur z perforowaną pobocznicą. Konstrukcję formy przedstawia rys. 6.18. Ponieważ rdzeń działa w modelowanym układzie jak ochładzalnik, przeanalizowano więc jego wpływ na pole temperatury we wnętrzu rury za pomocą modelu numerycznego. Modelowany układ przedstawia rys.6.19.Zastosowano tutaj model matematyczny krzepnięcia i stygnięcia przedstawiony w poprzednich rozdziałach





Rys. 6.20a i b. Pole temperatury w układzie odlew-rdzeń (rura)-odlew dla różnych materiałów rdzenia

1 - szamot o temperaturze początkowej [303] K ; 2 - korund; 3 - korund (ciecz na zewnątrz rury silnie mieszana); 4 - stal (ciecz silnie mieszana); 5 - miedź (ciecz silnie mieszana); 6 - szamot o temperaturze początkowej [473] K

dla uproszczenia pominięto sprzężenie ze zjawiskiem segregacji), przy czym równanie przewodnictwa i odpowiednie warunki brzegowe zapisano w biegunowym układzie współrzędnych (rozwiązanie jednowymiarowe). Za pomocą programu, przedstawionego szczegółowo w pracy [136], wykonano obliczenia na EMC dla różnych materiałów rdzenia, jego temperatury początkowej oraz warunków mieszania cieczy (sposób zalewania formy). Wyniki tych obliczeń przedstawia rysunek 6.20. Wyniki obliczeń pozwoliły przewidzieć wpływ rdzenia na temperaturę w badanym obszarze formy (we wnętrzu rdzenia) w chwili tuż po zalaniu formy. Na podstawie obliczeń wykazano, że:

1. Rura szamotowa (nie wygrzana wstępnie) powoduje spadek temperatury w całej objętości metalu zawartego w jej wnętrzu do temperatury bliskiej likwidus po czasie około 5 s, a następnie bardzo wolny jej wzrost. Powoduje to, iż uzyskanie wymaganych warunków krzepnięcia (analogicznych do warunków krzepnięcia odlewu) jest w tym przypadku utrudnione (m.in. duże zakrzywienie frontu krzepnięcia). W modelu matematycznym jako temperaturę zalewania należałoby przyjmować wartość bliską temperatury likwidus.

2. Podwyższenie temperatury początkowej rdzenia (np. do 473 K) pozwala zmniejszyć znacznie spadek temperatury w obszarze rury do wielkości realnych dla warunków krzepnięcia odlewu (dla badanego stopu Zn-Al temperatura spada o około 25 K).

3. Zastosowanie korundu jako materiału rdzenia nie wpływa zasadniczo na przebieg powyższych zjawisk.

4. Silne mieszanie cieczy zawartej wewnątrz rury (rozpatrywano możliwość zalewania w osi rury) powoduje nieznaczne przyspieszenie wyrównywania temperatury na brzegu.

5. Zastosowanie tworzyw metalowych (stal, miedź) znacznie zmienia warunki, przy czym silny strumień ciepła wzdłuż tworzącej rdzenia może znacznie odkształcać front krzepnięcia i przyspieszać krystalizację. Innym istotnym problemem jest niebezpieczeństwo oddziaływania materiału rury na krzepnący stop.

Wybrano jako materiał rdzenia rury szamotowe, wygrzane wstępnie (we wnęce formy) do 473 [K].

Zestawienie odlewów wykonanych w omówionych warunkach i przeprowadzonych na nich badań podano w tablicy 6.3, przy czym odlewano do form wykonanych z trzech rodzajów mas formierskich:

Masa 1 - kwarcowo-iłowa na spoiwie bentonitowym, zawierająca 95% piasku kwarcowego z Krzeszówka, 5% bentonitu i 5% wody.

$\lambda = 0{,}33 \left[J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}\right]$.

Masa 2 - kwarcowo-iłowa na spoiwie glinowym, zawierająca 88% piasku kwarcowego, 1,5-3% pyłu węglowego, 8-10% glinki kaolinowej i 3-5% wody.

$\lambda = 1{,}57 \left[J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}\right]$.

Masa 3 - cyrkonitowa, zawierająca 95% piasku cyrkonowego, 5% bentonitu i 5% wywaru z ługu posiarczynowego.

$\lambda = 3{,}07 \left[J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}\right]$.

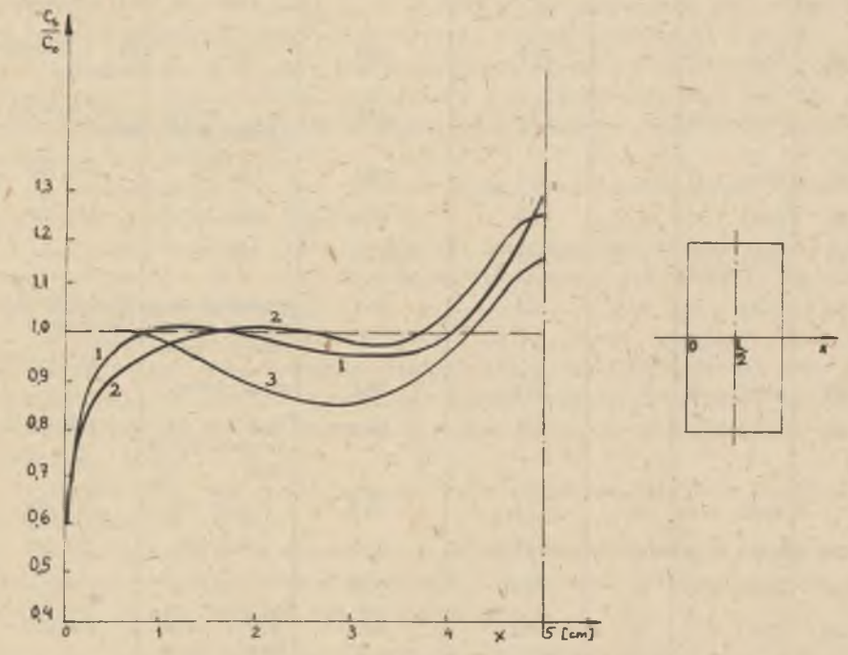
Tablica 6.3

Zestawienie wytopów

Nr wytopu	Skład chem. [% wag.]	Rodzaj masy form.	Temperatura zalewania [K]	Temperatura przegrzania [K]	Wykonane badania	Uwagi (dodatkowe wyposaż.)
1	2	3	4	5	6	7
27	ZnAl 1,0	2	753	843	rozkład Al pionowy	ochładzalnik stal. w dnie
28	ZnAl 1,0	2	753	843	jw. w rdzeniu	rura szamotowa pionowa
29	ZnAl 1,0	1	743	843	jw.	jw. + ochładz. stalowy
30	ZnAl 1,0	1	743	843	jw. + pole temperatury	rura szamotowa
31	ZnAl 1,0	2	763	893	jak 28	jak 29
32	ZnAl 1,0	2	763	893	jak 30	jak 30
33	ZnAl 1,0	2	763	893	jak 27	-
34	ZnAl 1,0	2	753	863	rozkład Al poz.w rdzeniu + temp.	rura szam. pozioma
35	ZnAl 1,0	2	753	863	pole temp.	-
36	ZnAl 1,0	2	753	863	rozkład Al poz. w rdzeniu	jak 34
37	ZnAl 1,0	2	753	863	jak 36	jak 36
38	ZnAl 0,5	2	743	813	jak 28	jak 29
39	ZnAl 2,0	3	753	843	jw.	jw.
40	ZnAl 2,0	3	753	843	jw. + pole temp.	jak 28
41	ZnCu 0,5	2	893	1373	rozkład Cu pionowo w rdzeniu	rura szamotowa pionowa

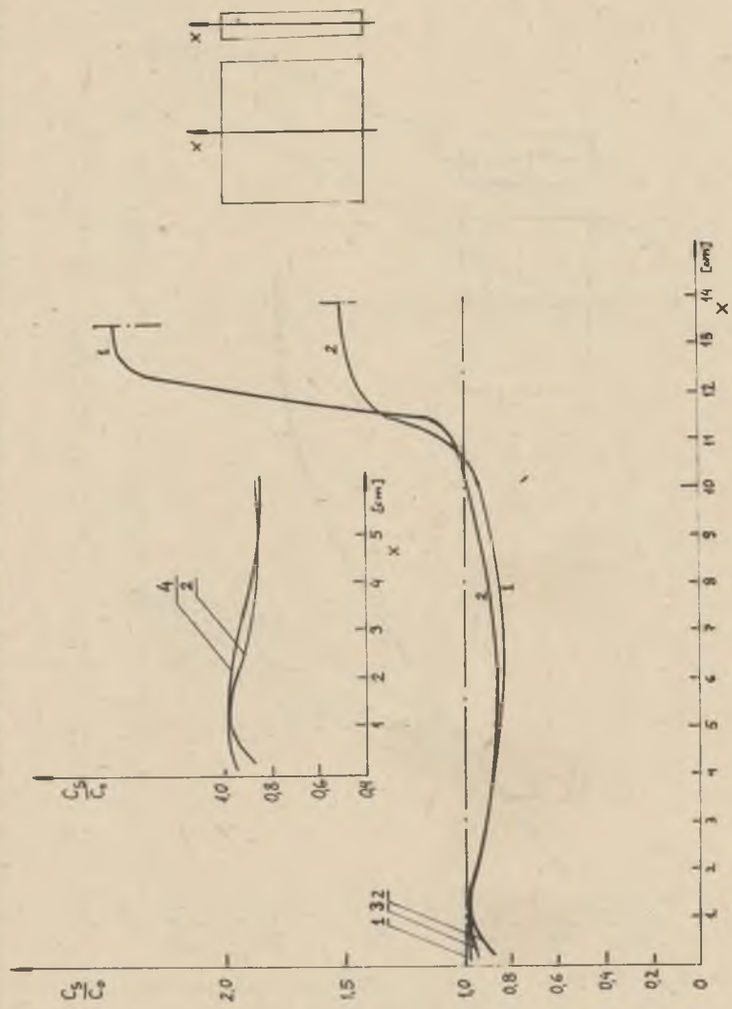
Rozkłady stężeń w kierunku prostopadłym i równoległym do płyty i pole temperatury dla odlewów krzepnących w różnych warunkach (różny udział mieszania cieczy, segregacji grawitacyjnej i intensywności odprowadzania ciepła) przedstawiają rysunki 6.21-6.25.

Nr stopu	Nr krzywej	a_0	a_1	a_2	a_3	Wsp korel.	Stand. błąd estym.	F	$F_{0,05}$	$\frac{x_1 \div x_2}{L/2}$ [cm]
34, 36, 37	1	0,7952	0,3750	-0,1864	0,0263	0,7247	0,1048	9,95	2,99	$\frac{0,18-5,0}{5,0}$



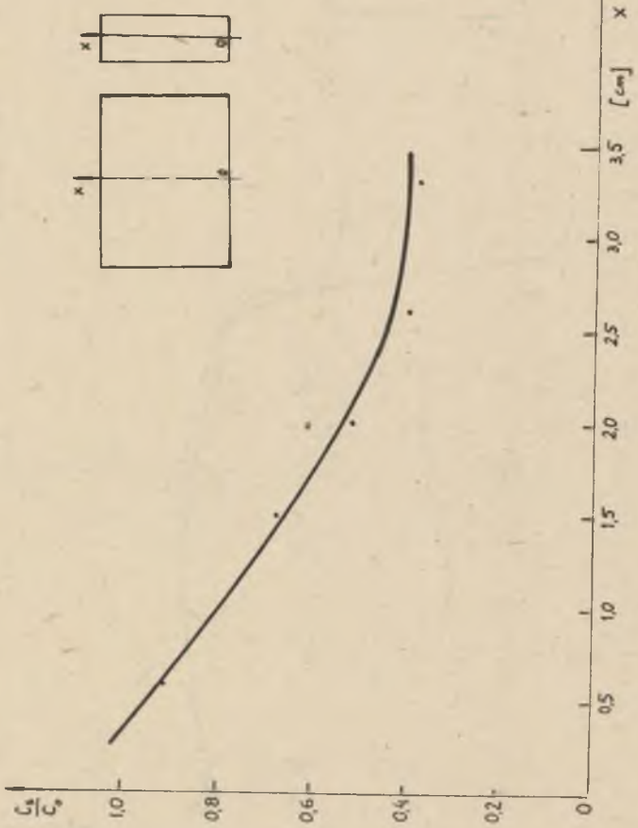
Rys. 6.21. Rozkład aluminium w przekroju poprzecznym odlewu w kształcie płyty ze stopu ZnAl (położenie osi, na której mierzono rozkład stężeń podano na rysunku)

1 - rozkład Al w odlewie ze stopów nr 34, 36, 37; 2 - wyniki obliczeń numerycznych (uwzględniających zjawisko przechłodzenia stężeniowego); 3 - rozkład Al w odlewie bez zaformowanego rdzenia w kształcie rury [63]. Na rysunku podano współczynniki równania aproksymującego wyniki badań doświadczalnych

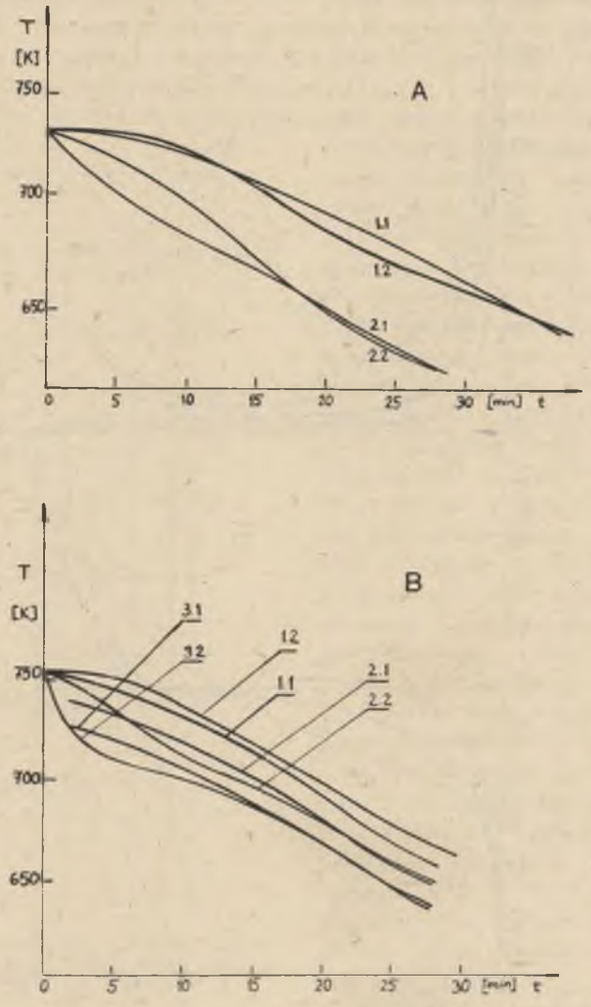


Rys. 6.22. Rozkład aluminium w przekroju płyty (pionowo - położenie osi, na której mierzono rozkład stężeń podano na rysunku) ze stopu ZnAl

1 - stop 27 (masa nr 2, bez rury ceramicznej, ochładzalnik w dnie); 2 - stop 28 (masa nr 2, rura ceramiczna); 3 - stopy 31, 32, 38, 39, 40 (ochładzalnik w dnie, rura); 4 - stopy 29, 30 (masa nr 1, rura ceramiczna)

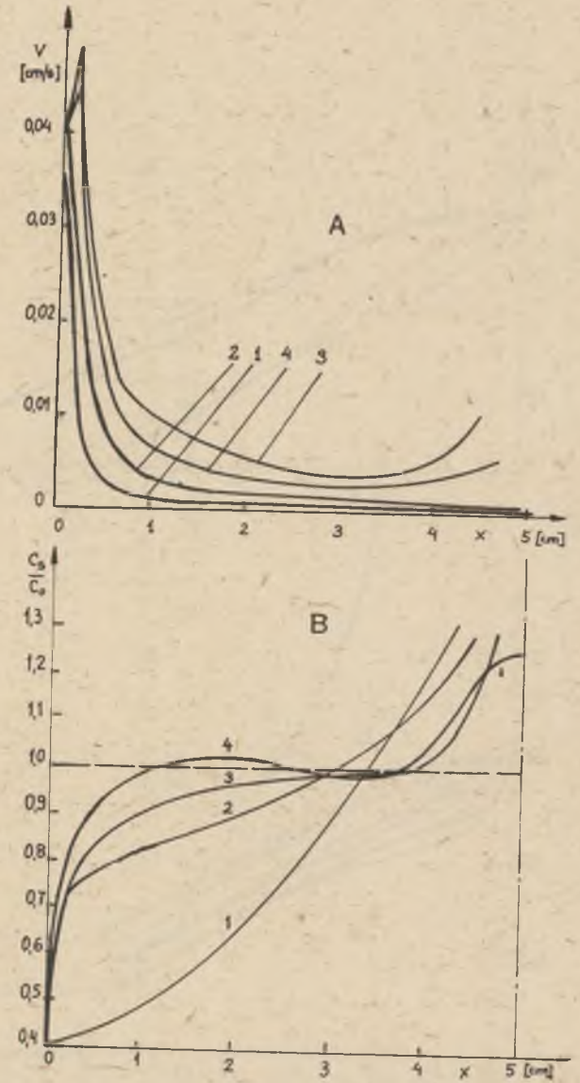


Rys. 6.23. Rozkład miedzi w przekroju płyty (płonowo - położenie osi, na której mierzono rozkład stężeń podano na rysunku; ze stopu ZnCu 0,5



Rys. 6.24. Pole temperatury w odlewie w kształcie płyty (położenie termopar pokazano na rys. 6.18)

A: temperatura w osi płyty dla masy formierskiej 2 - krzywa 1.1 - wyniki badań doświadczalnych; 1.2 - obliczenia numeryczne oraz dla masy 3 - krzywa 2.1 - wyniki badań doświadczalnych; 2.2 - obliczenia numeryczne; B: temperatura w przekroju poprzecznym płyty; 1.1, 2.1, 3.1 - wyniki badań doświadczalnych (położenie termopar pokazano na rys. 6.18); 1.2,2.2,3.2 - obliczenia numeryczne

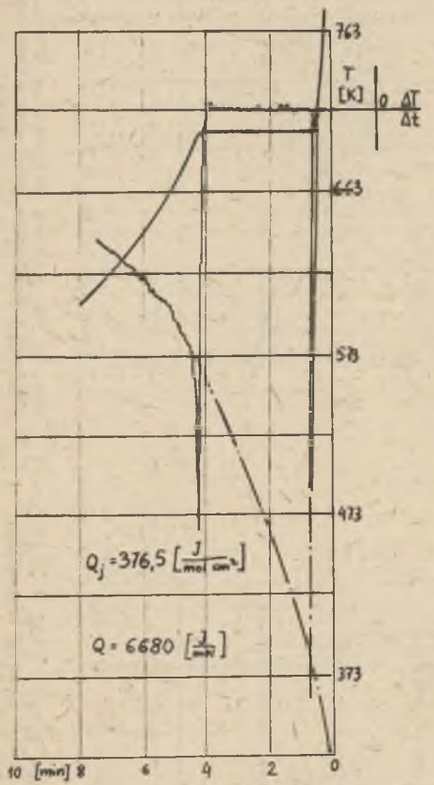


Rys. 6.25. Przykład wpływu czynników technologicznych na kinetykę krzepnięcia i segregację składników stopowych, na podstawie obliczeń numerycznych

1 - obliczenia numeryczne nie uwzględniające przechłodzenia stężeniowego, dla $\delta = D/v$ oraz $\alpha = \frac{0,0524}{\sqrt{t}} = \alpha_1$; 2 - obliczenia numeryczne nie uwzględniające przechłodzenia stężeniowego, dla $\delta = 5D/v$ oraz α_1; 3 - obliczenia numeryczne uwzględniające przechłodzenie stężeniowe, dla $\delta = 5D/v$ oraz α_1; 4 - obliczenia numeryczne uwzględniające przechłodzenie stężeniowe, dla $\delta = 5D/v$ oraz $\alpha = 0,6\,\alpha_1$

6.3. Wyniki obliczeń numerycznych

Obliczenia procesu krzepnięcia w sprzężeniu ze zjawiskami opisanymi w poprzednich rozdziałach, ze szczególnym uwzględnieniem segregacji składników stopowych, wykonano w oparciu o algorytm numeryczny przedstawiony na rysunku 5.10. Obliczenia prowadzono dla danych odpowiadających warunkom krzepnięcia stopow opisanych w rozdziałach 6.1 i 6.2. Przyjęte współczynniki i wartości parametrów technologicznych podano w tablicach 6.4 i 6.5.



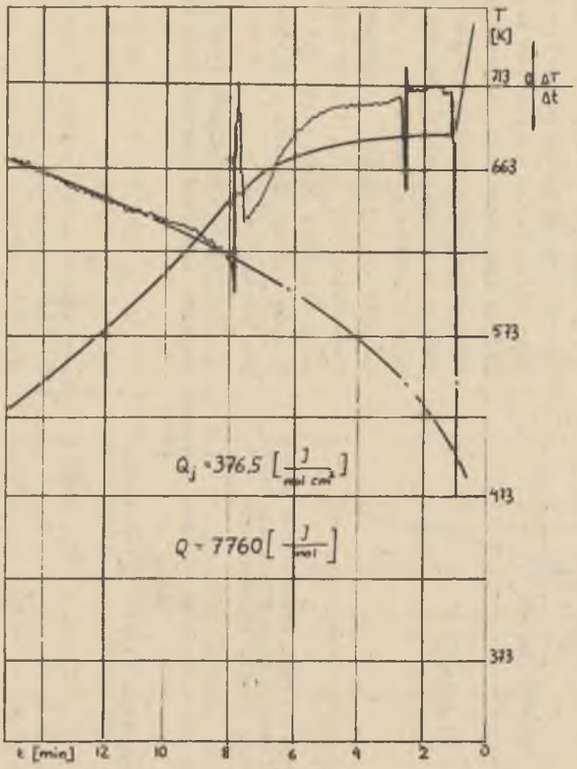
Rys. 6.26. Krzywa stygnięcia cynku i jej pierwsza pochodna oraz wielkośc ciepła krzepnięcia

Pełniejsze sprzężenie modeli matematycznych pola temperatury i stężeń możliwe jest, jak to opisano w rozdziale 5, przez uwzględnienie ciepła krzepnięcia w funkcji stężenia składników stopowych, a tym samym temperatury przemiany na froncie. Ocenę tej zależności przeprowadzono przy użyciu urządzenia Krystaldigraf i metody ATD. Przebadano w ten sposób cynk i jego stopy: ZnAl 1, ZnAl 4, ZnAl 5 i ZnAl 1 Cu 1, których krzywe stygnięcia i ich pochodne pokazano na rysunkach 6.26-6.30. Istotnym elementem tych wykresów jest linia bazowa, obrazująca przebieg pochodnej dT/dt dla przypadku, w którym (hipotetycznie) spadek temperatury w układzie odlew-forma odbywa się bez zakłóceń spowodowanych np. wydzielaniem się ciepła krzepnięcia. Taki jest w rzeczywistości jedynie przebieg w zakresie temperatury od zalewania do likwidus. W przedziale temperatur $T_L - T_S$ pole zawarte między krzywą pochodnej dT/dt a krzywą bazową określa wielkość ciepła krzepnięcia.

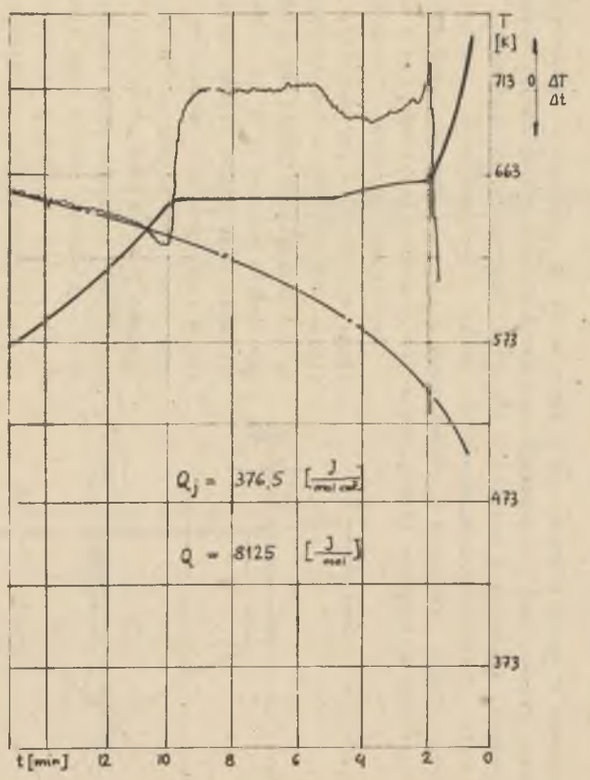
W przypadku badanych stopów pole to dzieli się na pole krystalizacji fazy α i pole krystalizacji eutektyki.

Jednostkowe ciepło krzepnięcia

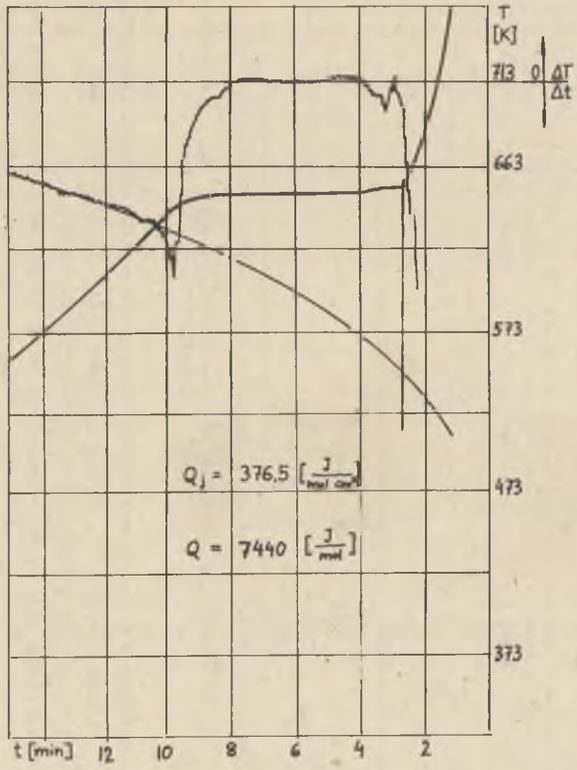
$$Q_j = \frac{\Delta T}{\Delta t}\, t\, \hat{c}_4 \left[\frac{kJ}{kg\ cm^2}\right], \qquad (6.2)$$



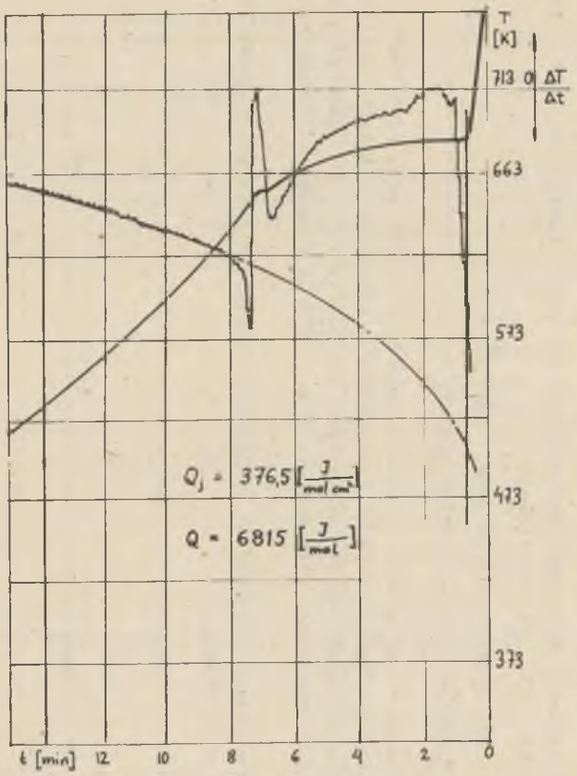
Rys. 6.27. Krzywa stygnięcia stopu ZnAl 1 i jej pierwsza pochodna oraz wielkość ciepła krzepnięcia



Rys. 6.28. Krzywa stygnięcia stopu ZnAl 4 i jej pierwsza pochodna oraz wielkość ciepła krzepnięcia



Rys. 6.29. Krzywa stygnięcia stopu ZnAl 5 i jej pierwsza pochodna oraz wielkość ciepła krzepnięcia



Rys. 6.30. Krzywa stygnięcia stopu ZnAl 1 Cu 1 i jej pierwsza pochodna oraz wielkość ciepła krzepnięcia

gdzie:

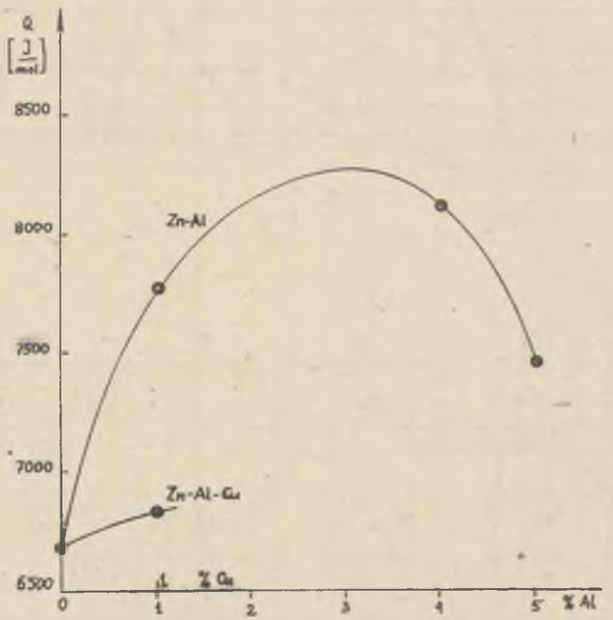
ΔT - zmiana temperatury przypadająca na stałą różniczkowę Δt (tutaj Δt = 2s), na 1 cm taśmy,

t - czas przebiegu 1 cm taśmy rejestratora,

$\hat{c}_4$ - średnie ciepło właściwe dla $T_L - T_s$.

Obliczoną w ten sposób wielkość pomnożono przez pole powierzchni zawarte między krzywymi dT/dt i bazową. Dla uzyskania większej dokładności można obliczyć ciepło jednostkowe dla fazy α (Q_j^1) i odpowiadającego jej ciepła właściwego oraz dla eutektyki (Q_j^2) i ciepła właściwego eutektyki.

Zmianę ciepła krzepnięcia ze składem chemicznym badanych stopów pokazano na rys. 6.31.



31. Interpolacja zależności ciepła krzepnięcia od stężenia stopu ZnAl i ZnAlCu

a bazowa w przeprowadzonych badaniach wynika z aproksymacji krzynięcia $T = A\,e^{-Bt}$. Można również [121] zastosować, bez istotnego a wyniki obliczeń, aproksymację paraboliczną.

tystując algorytmy numeryczne przedstawione w rozdziale 5 wykonaenia na EMC, których wyniki naniesiono na rysunki 6.12-6.16,6.21

Tablica 6.4

Dane do obliczeń procesu segregacji składników stopowych

Nr. stopu	Skład chem. [% wag.]	$v_{kryst} \times 10^6$ [m/s]	k_o	Źródło określ. k_o	$D \times 10^5$ [cm^2/s] T[K]	Współcz. równ.(2.29) $D_o \times 10^4$ [cm^2/s]	Q [J/mol]	Źródło określ. D,D_o,Q	δ [cm] obl.	L [cm]	Uwagi
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1-7	ZnAl 0,45-0,95	1,38 (3) 2,22	0,2	[146] [147]	2,20- 4,96 (688- 973)	3,51	15823	[133]	0,181 (3) 0,126	1-15,5 2-12,0 3-8,5 4-12,0 5-12,0 6-12,0 7-11,3	wg badań dośw. i obl. num. δ = 1 cm w urządz. z ruch. piecem
8-11	ZnAl 1,0-1,52	0,83 (8) 1,38 (10) 2,22	0,2 chwilowo 1,0	[146] [147]	2,24- 5,08 (684- 973)	3,55	15740	[133]	0,301 (8) 0,181 (10) 0,126	8-33,0 9-11,5 10-9,5 11-12,6	1 δ = 0,5 cm w urządz. z ruch. tyglem[4])
12,13	ZnAl 2,15	1,38 (12) 2,22 (13)	0,2 (1,0) 1)	[146] [147]	2,26- 5,22 (677- 973)	3,55	15507	[133]	0,126 (13) 0,181 (12)	12-25,0 13-33,0	
14	ZnAl 5,0	1,38	1,0	[146]	2,19	-	-	2)	0,181	5,5	

cd. tablicy 6.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	AlZn 5,0	4;50	0,25	[133]	5,96-16,1 (973-1273)	41,3	34363	[133]	0,055	11,5	
16,17	AlCu 40	2,22 (16) 1,38 (17)	1,3	rys. 6.7	7,0 (863)	-	-	2) [75]	0,126 (16) 0,181 (17)	16-4,5 17-8,0	tu: L - długość odc. bad.
18,19	PbBi 1,23-1,57	2,22	0,67	[133]	1,62 4,63 (673-873)	4,84	19000	[133]	0,126	18-8,0 19-8,0	
20	PbSn 4,0	2,22	0,43	rys. 6.9	3,45[a]	12,0[b]	24660[b]	a- [80] b- [113]	0,126	6,7	
21-23	ZnAl 1 Cu	2,22	Al: 21-0,185 22-0,158 23-0,165 Cu: 1,5	[135]	Al: 21-3,03 22-3,23 23-3,24 Cu: 21-3,40 22-3,62 23-3,63	-	-	[135] [147]	0,126	21-7,5 22-9,9 23-10,3	
24	ZnAl 1 Cu 1 Pb	2,22	Al,Cu: jw. Pb: -	-	Al,Cu: jw. Pb: -	-	-	-	0,126	6,25	

cd. tablicy 6.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
25	PbSn 4 Bi 5	2,22	Sn: 0,31 Bi: 0,67	[133]	Sn: 3,45 Bi: 1,62	-	-	jak 18 i 20	0,126	5,7	k_i^* liczone
26	PbSn 4 Bi 5 Zn	2,22	Sn,Bi: jw. Zn: -	-	Sn,Bi: jw. Zn: -	-	-	-	0,126	4,45	
41	ZnCu 0,5	forma	1,5	[135]	3,08	-	-	2) (6.11)	0,126	5,0	płyta

Uwagi do tablicy 6.4:

1) udział poszczególnych faz w obszarze, dla którego $k_o = 1$, określić można z zależności (2.20),

2) $D = 1{,}099 \cdot 10^{-7} \frac{T\,[K]}{r\,[\text{Å}]\,\eta\,[cP]}$ [133],

3) dane dla większości stopów z tablicy 6.3 (z wyjątkiem 41) są analogiczne do podanych w tablicy 6.4,

4) wielkości te obliczono na podstawie badań doświadczalnych - rys. 6.12, tabl. 7.1.

Tablica 6.5

Własności termofizyczne badanych stopów krzepnących w formie odlewniczej

Nr stopu	Skład chem. [% wag.]	Temp. zalew. [K]	Temp. pocz. formy [K]	$a = \frac{\lambda}{c\rho}$ stan ciekły	$\left[\frac{cm^2}{s}\right]$ stan stały	Ciepło krzepnięcia	Uwagi
27-40	ZnAl 0,5-2,0	743 (29, 30, 38) 763 (31-33) 753	303 (473)	0,331 λ=1,13 $\left[\frac{J}{cm\ s\ K}\right]$ c=31,4 $\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$ ρ=0,109 $\left[\frac{mol}{cm^3}\right]$	0,199 λ=0,57 $\left[\frac{J}{cm\ s\ K}\right]$ c=27,3 $\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$ ρ=0,104 $\left[\frac{mol}{cm^3}\right]$	7285 [J/mol]	Dane wg [146] Ciepło krzepnięcia w funkcji stężenia opisano w rozdziale 6.3
41	ZnCu 0,5	893	303	0,172 λ=58,15 $\left[\frac{W}{m\ s\ K}\right]$ c=0,502 $\left[\frac{kJ}{kg\ K}\right]$ ρ=6700 $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	0,339 λ=101,2 $\left[\frac{W}{m\ s\ K}\right]$ =0,418 $\left[\frac{kJ}{kg\ K}\right]$ ρ=7140 $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	100,86 $\left[\frac{kJ}{kg}\right]$	dane wg [134]

Dla zilustrowania wpływu wybranych czynników technologicznych na proces segregacji składników stopowych pokazano na rys. 6.25 wyniki obliczeń przeprowadzonych dla różnych wartości współczynnika akumulacji ciepła w formie i grubości warstwy dyfuzyjnej, za pomocą algorytmu uwzględniającego (3,4) lub nie uwzględniającego (1,2) wpływu przechłodzenia stężeniowego.

7. OMÓWIENIE I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Przedstawione w pracy studium literaturowe zawiera wybrane informacje na temat znaczenia modelowania matematycznego zjawiska segregacji składników stopowych jako jednego z głównych elementów procesu krzepnięcia kierunkowego stopów odlewniczych. Zjawisko to, występujące w bardzo szerokiej gamie procesów technologicznych (od klasycznych technologii odlewania po procesy monokrystalizacji), jest obustronnie sprzężone z kinetyką krzepnięcia i mieszaniem ciekłego stopu. Schemat takiego sprzężenia przedstawiono w niniejszej pracy. Prawidłowe zamodelowanie omawianych zjawisk wymaga ustalenia współczynników opisujących je, a w tym współczynnika rozdziału na froncie krystalizacji, współczynnika dyfuzji i grubości warstwy dyfuzyjnej. Jak wynika z zestawionego przeglądu literaturowego, zagadnienie to jest obecnie rozpracowane dość szeroko, a mimo to ustalenie poprawnych wartości tych współczynników dla konkretnych stopów napotyka na szereg trudności. Dlatego też w pracy opisano metodykę ich określania.

Wybrane modele matematyczne segregacji wraz z rozwiązaniami, najpowszechniej stosowane, opisano w rozdziale 23. Głównie zastosowanie znajdują obecnie rozwiązania analityczne zarówno dla makro- [162, 156 i inne] jak i mikrosegregacji [24, 32, 33 i inne]. Większość z nich zawiera założenia upraszczające, bardzo ograniczające możliwość ich stosowania, np. zmianę prędkości krystalizacji według zadanej funkcji czy też narzucony rozkład stężeń w fazie ciekłej. Z grupy prac stosujących metody numeryczne do rozwiązywania modelowanego problemu, w tym prac autora [5, 62, 63, 108, 146, 148, 149], większość stosuje wspomniane założenia upraszczające oraz metodę jawnych schematów różnicowych, która, jak to wykazano w niniejszej pracy, nie jest metodą najefektywniejszą dla rozważanych problemów. W związku z tym poszukiwano innego rozwiązania na bazie metod kollokacyjnych. Omawiany model matematyczny rozszerzono o szereg elementów wpływających na przebieg procesów krzepnięcia i segregacji, jak np. przechłodzenie stężeniowe i zakrzywienie frontu krzepnięcia. Uwzględniono ponadto jednoczesną segregację kilku pierwiastków stopowych.

Wpływ tych i innych czynników na przebieg zjawisk segregacji i kinetykę krzepnięcia omówiono w następnych rozdziałach.

7.1. Ocena przydatności opracowanych modeli numerycznych

Na podstawie podanych w rozdziale 5 uwag oraz przeprowadzonych na EMC obliczeń wskazano - jako najefektywniejszy sposób rozwiązania problemu - metodę funkcji giętych, stanowiącą w pewnym sensie rozwinięcie metody kollokacyjnej, wykorzystującej wielomiany algebraiczne (metoda warstwic), którą zastosowano w rozwiązaniu przedstawionym w rozdziale 5.3. Uzyskano w ten sposób kilka możliwości numerycznego rozwiązania modelowanego problemu (łącznie z metodą jawnych schematów różnicowych). Przedstawione w rozdziale 5.4 i dalszych rozwiązanie numeryczne modelu matematycznego sprzęgającego obustronnie procesy krzepnięcia i segregacji stanowi poważne zwiększenie efektywności obliczeń. W porównaniu z rozwiązaniem na bazie jawnych schematów różnicowych pozwala ono na około 100-krotne przyspieszenie obliczeń, mimo udoskonaleń modelu matematycznego, zawierającego liczne nieliniowości. Ma to istotne znaczenie dla analizowania wpływu poszczególnych elementarnych zjawisk na całość procesu, nawet przy użyciu maszyny cyfrowej o małej pamięci (w obliczeniach stosowano EMC Wang 2200 i Mera 60).

Dalsze zwiększenie efektywności modelu matematycznego uzyskano wprowadzając do obliczeń pola temperatury pewną modyfikację będącą rozwinięciem koncepcji przedłożonej w pracy Schniewinda [140]. Pozwala ona m.in. uniknąć położenia frontu blisko punktów węzłowych, gdzie wyniki obarczone są dużym błędem. Ponadto pozwala przewidzieć czas trwania obliczeń i eliminuje konieczność ustalania kroku czasu. Zastosowanie metody funkcji giętych pozwala na uzmiennienie kroku siatki, co ma pewne znaczenie np. przy uwzględnianiu przechłodzenia stężeniowego, którego wpływ jest różny w różnych chwilach procesu.

Ponadto zaproponowano w pracy (dla dalszego zwiększenia efektywności obliczeń) wykorzystanie metody odlewu ekwiwalentnego w opisie procesu krzepnięcia. Metoda ta, sprowadzając model, w którym wydzielanie się ciepła przemiany fazowej zachodzi w przedziale temperatury, do zadania z ostrą granicą faz, nie powoduje - jak to udowodniono w rozdziale 5.1 - znacznego odchylenia od warunków rzeczywistych, dając jednocześnie możliwość znacznego uproszczenia sprzężenia z rozwiązaniem problemu segregacji. Przedstawiony w rozdziale 5.1 dowód, oparty na hipotezie nieliniowego rozkładu ciepła właściwego w strefie przejściowej (por. rys. 5.2), prowadzi do zależności (5.28). Na jej podstawie można stwierdzić, że temperatura ekwiwalentna jest bliska temperaturze likwidus w odróżnieniu od częściej stosowanej zależności (5.23).

W przedstawionych rozwiązaniach obliczenia pola temperatury prowadzono przy założeniu transportu ciepła przez przewodzenie w całym obszarze fazy ciekłej, mimo iż w obliczeniach procesów likwacji uwzględnia się występowanie konwekcji, sprowadzającej dyfuzyjny transport masy jedynie do warstwy δ. Takie podejście wynika z założenia, że grubość warstwy temperaturowej byłaby o rząd większa niż warstwy dyfuzyjnej. Według Bałandina [162] warstwa temperaturowa

$$\delta_T = \frac{1}{0{,}7\ Pr^{1/4}}, \qquad (7.1)$$

gdzie:

$Pr = \frac{\nu}{a}$ - kryterium Prandtla dla transportu ciepła,

ν - lepkość kinematyczna.

Na przykład dla badanych stopów δ_T = 2,5 cm, przy warstwie dyfuzyjnej rzędu 0,1 cm.

Uproszczenie to nie zmieniło więc zasadniczo przebiegu procesu stygnięcia odlewu (por. rys. 6.24). Oczywiście możliwe jest w modelu matematycznym uwzględnienie warstwy temperaturowej, co nie spowodowałoby żadnych komplikacji rozwiązania problemu.

Uzmiennienie w modelu matematycznym krzepnięcia nie tylko temperatury przemiany, ale także ciepła krzepnięcia w funkcji stężenia składników stopowych, pozwala na pełniejsze sprzężenie obu rozpatrywanych zjawisk. W rozdziałach 5.1 i 6.3 podano informacje na temat metod określenia tej zmienności, co może być przydatne dla użytkownika prezentowanych rozwiązań.

W rozdziale 5.6.3 podano możliwość uwzględnienia w modelu jednowymiarowym, będącym przedmiotem rozważań, zakrzywienia frontu krzepnięcia (izotermy $\hat{T}$). Wykorzystano tutaj opracowanie Kirgincewa [69]. Zjawisko to, przy małym nawet promieniu krzywizny frontu, może istotnie wpłynąć na przebieg procesu krzepnięcia, gdyż różne części tego samego przekroju krystalizują w różnym czasie, powodując różną koncentrację składników stopowych na brzegu przekroju i w jego osi. Niejednorodność ta, jak wskazano m.in. w [146], rośnie wraz ze wzrostem krzywizny frontu oraz w miarę narastania fazy stałej.

Istotną różnicę przedstawionego algorytmu w stosunku do innych prac z tego zakresu (w tym autora) [5, 62, 63, 108, 146, 148, 149 i inne] stanowi możliwość obliczania rozkładu stężenia kilku składników stopowych, co przeanalizowano na przykładzie stopów ZnAlCu i PbSnBi, ukazując m.in. możliwość badania zmienności współczynnika rozdziału ze składem chemicznym stopu oraz w trakcie procesu krystalizacji. Jak wynika z rysunków 6.15 i 6.16, przebieg procesu segregacji stopu trójskładnikowego znacznie różni się od przebiegu tego procesu w przypadku stopu dwuskładnikowego (nawet przy niewielkich dodatkach trzeciego składnika). Decydującą rolę w tym procesie odgrywa współczynnik rozdziału, zmieniający się w trakcie krystalizacji. Należy tutaj zauważyć, że wartość jego zależy w dużym stopniu od typu układu równowagi i ulega istotnym zmianom, np. w stopach osiągających na froncie krzepnięcia stężenie eutektyczne (por. rys. 6.13) lub perytektyczne.

Zjawiskiem (praktycznie prawie zawsze występującym) o dużym znaczeniu dla kinetyki krzepnięcia jest przechłodzenie stężeniowe. Sens zjawiska i sposób uwzględnienia w modelu numerycznym opisano w rozdziale 5.6.5, natomiast analizę z nim związanej wyraźnej zmiany kinetyki procesu krzepnięcia (na podstawie wyników badań) podano w rozdziale 7.4.

Przedstawiony model matematyczny - przez zastosowanie obustronnego sprzężenia nieustalonego pola temperatury i zjawiska segregacji wraz z innymi zjawiskami im towarzyszącymi - pozwala na dokładniejszy opis procesów zachodzących podczas krzepnięcia kierunkowego odlewu. Między innymi możliwa jest za jego pomocą ocena wpływu poszczególnych czynników procesu technologicznego na przebieg modelowanych zjawisk. Do najważniejszych czynników należą tutaj:

1) skład chemiczny stopu,
2) wymiary odlewu,
3) temperatura zalewania,
4) intensywność mieszania (ukształtowanie wnęki formy i układu wlewowego),
5) rodzaj formy i jej temperatura początkowa.

Wpływ składu chemicznego widoczny jest przez takie parametry, jak:

a. Właściwości termofizyczne stopu w stanie stałym, ciekłym i strefie przejściowej oraz wielkość ciepła przemiany fazowej, które wpływają bezpośrednio na wielkość strumienia ciepła przepływającego w kierunku formy, a tym samym szybkość krzepnięcia odlewu i przebieg procesu segregacji. Mają one także (szczególnie właściwości strefy przejściowej) istotny wpływ na przebieg krystalizacji i kształtowanie się struktury odlewu.

b. Współczynnik rozdziału na granicy faz, będący następnym elementem sprzężenia między procesami segregacji i krzepnięcia. Ten decydujący o procesie segregacji czynnik jest funkcją szybkości krzepnięcia i tym samym miarę odchylenia procesu od warunków równowagi. Wynika on ze składu chemicznego stopu (współczynnik k_o), przy czym istotne znaczenie ma tu także charakter wykresu równowagi tego stopu.
Często dla uproszczenia (szczególnie dla procesów krystalizacji kierunkowej z małą prędkością) przyjmuje się do obliczeń stałą wartość tego współczynnika równą równowagowemu współczynnikowi rozdziału, wyznaczonemu z wykresu równowagi, przy czym linie graniczne tego wykresu (likwidus, solidus) aproksymuje się w pewnym przedziale liniami prostymi.
Dla poprawnej analizy procesu konieczne jest jednak (szczególnie dla stopów wieloskładnikowych) uwzględnienie zmienności tego współczynnika z temperaturę na froncie krzepnięcia oraz szybkością jego przemieszczania, co opisano w rozdziałach 2.1 i 5.6.4.

c. Współczynnik dyfuzji w fazie ciekłej, który decyduje o strumieniu masy składnika segregującego, płynącym od frontu krystalizacji w głąb cieczy. W celu dobrania wartości tego współczynnika dla konkretnego stopu można posłużyć się między innymi tablicami zestawionymi przez autora w pracy [63]. Można także, dla stopów nie ujętych w tym zestawieniu, posłużyć się metodą zaproponowaną w pracy [146], a polegającą na porównaniu obliczeń numerycznych z wynikami badań doświadczalnych realizowanych przy stałej prędkości krystalizacji (np. metodą Bridgmana).

Intensywność mieszania fazy ciekłej, będąca funkcją kształtu wnęki formy odlewniczej oraz ukształtowania układu wlewowego, decyduje o wielkości warstwy dyfuzyjnej, a tym samym o intensywności wyrównywania składu chemicznego między frontem krzepnięcia a osią odlewu. Właściwości termofizyczne masy formierskiej (współczynnik przewodzenia ciepła, ciepło właściwe, gęstość) mają znaczenie dla przebiegu segregacji poprzez intensywność oddawania ciepła do otoczenia, co zapisane jest w postaci warunku brzegowego III (współczynnik wnikania ciepła α) lub IV rodzaju. Podobny wpływ ma temperatura początkowa formy odlewniczej.

Jak widać z powyższych uwag, model matematyczny sprzęgający procesy wymiany ciepła i masy w odlewie pozwala na dobór odpowiedniej technologii wytwarzania odlewów, umożliwiającej uzyskanie żądanych własności. Dotyczy to zarówno optymalizacji rozkładu pierwiastków stopowych, pola naprężeń [11], jak i struktury odlewu, gdyż analizowane procesy wpływają również na przebieg krystalizacji stopu. Między innymi każde makroskopowe zniekształcenie ($>> 100\ \mu m$) izoterm powoduje, jak to opisano w poprzednich rozdziałach, zakrzywienie granicy faz i w następstwie granicy ziarn (mikroskopowe zniekształcenia - rzędu $< 100\ \mu m$ - odgrywają rolę o tyle, że fragmenty struktury, mniejsze od wymiaru zaburzenia cieplnego, nie będą zorientowane). Ocena wielkości przechłodzenia stężeniowego może więc pozwolić na przewidywanie ukształtowania frontu krystalizacji, a tym samym struktury krzepnącego odlewu. Dla zapewnienia warunków krzepnięcia, zabezpieczających przed przechłodzeniem stężeniowym, należy sterować wielkością gradientu temperatury w cieczy oraz szybkością krystalizacji. Najczęściej jako warunek wystarczający dla utrzymania płaskiego frontu (co jest szczególnie istotne w procesach hodowli monokryształów) podaje się

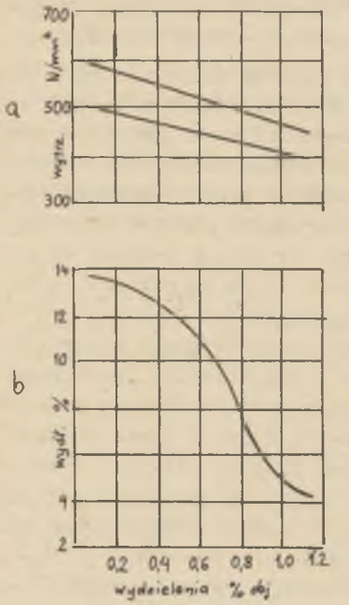
$$\frac{m\,c}{D}\,\frac{1-k^*}{k^*} \leq \frac{G}{v}, \qquad (7.2)$$

gdzie:

m - nachylenie linii likwidus,
G - gradient temperatury,
c - stężenie pierwiastka stopowego w cieczy.

Oczywiście znacznie dokładniej odpowiednie warunki, zmienne w czasie trwania procesu krzepnięcia, określić można za pomocą zaproponowanych algorytmów numerycznych.

Omawiając wpływ przechłodzenia stężeniowego na krystalizację stopów można zwrócić uwagę m.in. na cytowaną w pracy [79] zależność między zmniejszającą się szybkością krystalizacji (i związaną z tym zmianą przechłodzenia) a odległościami międzydendrytycznymi, których wzrost powoduje z kolei znaczny wzrost udziału objętościowego porowatości i wydzieleń (rys. 2.12 i rys. 7.1).



Rys. 7.1. Wpływ ilości wydzieleń na własności mechaniczne stopów aluminium [79]

Wymienione uwagi mają znaczenie nie tylko dla przewidywania właściwości oraz struktury zakrzepłego odlewu otrzymanego metodami klasycznymi, ale również lub przede wszystkim, dla specjalnych technologii krystalizacji kierunkowej (otrzymywanie monokryształów, odlewów o strukturze ukierunkowanej, oczyszczanie strefowe).

Głównymi parametrami technologicznymi, których wpływ można oceniać w tym przypadku za pomocą przedstawionych rozwiązań, są:

- skład chemiczny wsadu,
- prędkość krystalizacji,
- parametry geometryczne i termofizyczne urządzenia.

Jako przykład możliwości takiego zastosowania modeli numerycznych podać można pracę [150] poświęconą symulowaniu procesu krystalizacji kierunkowej tlenku glinu metodą Verneuila.

Przedstawione w poprzednich rozdziałach rozwiązania modelu matematycznego pozwalają opracować programy obliczeń, mogące dostarczyć następujących informacji o przebiegu procesu krzepnięcia:

- pole temperatury w odlewie (w fazie ciekłej i stałej) i w formie w każdej chwili procesu,
- położenie frontu krzepnięcia,
- rozkład temperatury likwidus w obszarze cieczy,
- wielkość przechłodzenia stężeniowego,
- szybkość krzepnięcia,
- wielkość ciepła przemiany fazowej,
- wielkość współczynnika rozdziału,
- stężenie składników segregujących w fazie ciekłej,
- stężenie składników segregujących w fazie stałej.

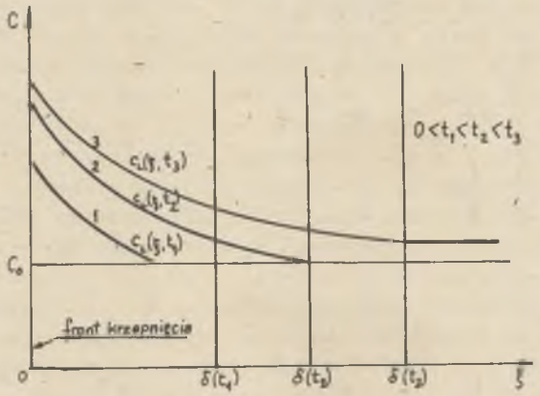
Wnikliwsza analiza niektórych z przedstawionych tutaj problemów zawarta jest w rozdziale 7.4.

7.2. Konwekcja w fazie ciekłej

W opisanym rozwiązaniu wpływ konwekcji w fazie ciekłej na przebieg segregacji pierwiastków stopowych sprowadzono do ograniczenia działania procesów dyfuzyjnych w warstwie przylegającej do frontu krzepnięcia. Szczegółowo zależność grubości tej warstwy od intensywności mieszania ciekłego stopu opisano w rozdziale 2.2. Jak wynika z rozważań zawartych w pracy [19], sposób ten zapewnia dostateczną dokładność symulacji omawianego zjawiska.

Jak już wspomniano, wpływ konwekcji na wymianę ciepła w ciekłej części odlewu pominięto ze względu na stosunkowo dużą grubość warstwy temperaturowej δ_T.

Uzyskane wyniki badań (por. rys. 2.20, 6.12 i 6.25) potwierdzają przypuszczenie [149], że proces segregacji w przypadku częściowego mieszania fazy ciekłej przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie biegnie on identycznie jak w przypadku braku mieszania fazy ciekłej. Warstwa dyfuzyjna, mimo że jest wtedy najcieńsza, obejmuje jednak nieco większy obszar niż wzbogacony podobszar cieczy, będący wynikiem dyfuzyjnego rozprowadzania spiętrzonych na froncie krzepnięcia atomów domieszki (rys. 7.2 - krzywa 1). Dopiero po pewnym czasie, zależnym od intensywności mieszania, te dwa obszary pokrywają się (krzywa 2). Dlaszy przebieg rozprowadzania składnika stopowego, a co za tym idzie jego segregacji, przebiega według innego mechanizmu, przedstawionego m.in. przez Burtona [19]. Zmiana intensywności mieszania, wyrazonej przez grubość warstwy dyfuzyjnej, przejawia się w przewadze któregoś ze wspomnianych etapów. W efekcie uzyskuje się nieco inny rozkład stężeń w zakrzepłym odlewie (różny od cytowanych w literaturze), szczególnie w okolicy powierzchni zewnętrznych odlewu (lub w okolicy za-



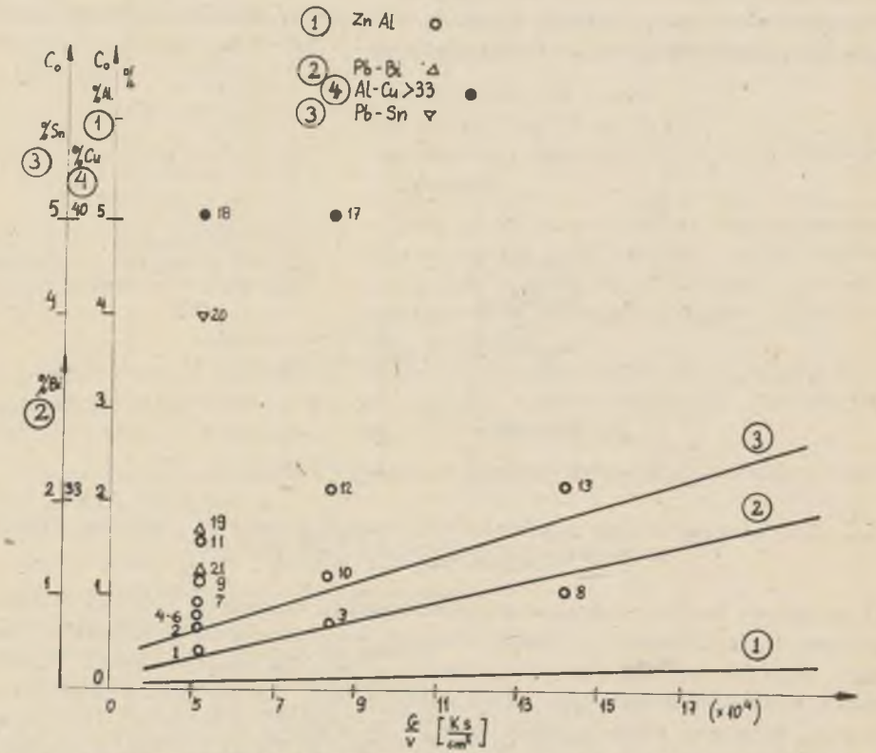
Rys. 7.2. Rozkład stężeń składnika stopowego w cieczy w pobliżu frontu krzepnięcia w różnych chwilach procesu

rodka - dla monokrystalizacji). Jednocześnie powoduje to inny rozkład stężeń w osi odlewu, co wynika z zasady zachowania ilości substancji składnika w układzie.

7.3. Rola przechłodzenia stężeniowego w procesie krzepnięcia

W rozdziale 5.6 przedstawiono schemat występowania zjawiska przechłodzenia stężeniowego i prosty sposób uwzględniania go w modelu matematycznym krzepnięcia kierunkowego.

Możliwośc wystąpienia przechłodzenia stężeniowego w oparciu o powszechnie stosowaną zależność (7.2), w badanych próbkach, pokazano na rys. 7.3. Wynika z niego, że wszystkie badane próbki krystalizowały w warunkach umożliwiających powstanie przechłodzenia stężeniowego, powodującego zmianę ukształtowania frontu krystalizacji a w następstwie struktury odlewu. Jak



Rys. 7.3. Warunki krystalizacji badanych stopów w świetle kryterium (7.2). Linie ciągłe określają granicę warunków krystalizacji frontu płaskiego i komórkowego dla poszczególnych stopów

pokazano na rysunkach 6.12 i 6.17, przechłodzenie stężeniowe powoduje istotną zmianę rzeczywistej szybkości krystalizacji w urządzeniu Bridgmana, różną od szybkości przemieszczania się tygla względem pieca. Zjawisko to występuje wyraźnie w początkowej i końcowej fazie krystalizacji. Jego wpływ na rozkład stężenia i kinetykę krzepnięcia ukazano m.in. na rysunku 6.12, a wynikającę z tego zmianę makrostruktury odlewu na rysunku 6.17.

Wpływ tego zjawiska na kinetykę krzepnięcia odlewu widoczny jest również na rysunku 6.25.

Można więc stwierdzić, że nieuwzględnianie w obliczeniach procesu krzepnięcia zjawiska przechłodzenia stężeniowego powoduje znaczne odejście od warunków rzeczywistych, nie tylko w klasycznym odlewie krzepnącym kierunkowo, ale także w procesach krystalizacji kierunkowej z małymi prędkościami.

7.4. Wpływ czynników technologicznych na proces segregacji

Weryfikując doświadczalnie opracowany model numeryczny można było przeanalizować również wpływ niektórych czynników technologicznych na kinetykę krzepnięcia i segregacji składników stopowych. Jednym z najważniejszych jest tutaj skład chemiczny stopu, który ujęty jest w modelu poprzez własności termofizyczne, współczynnik dyfuzji, a przede wszystkim współczynnik rozdziału na froncie krzepnięcia. Zarówno dla $k_o < 1$ (rys. rys. 6.12, 6.13, 6.14, 6.15 i 6.16) jak i dla $k_o > 1$ (rys. 6.14) uzyskano zadowalającę zgodność wyników obliczeń z eksperymentem (por. tabl. 7.1).

Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, stopy, których stężenie $c_o > k_o c_e$ (lub o składzie bliskim perytektyki) segregują według mechanizmu skokowej zmiany współczynnika rozdziału. W momencie, gdy stężenie na froncie osiąga wartość równą stężeniu eutektycznemu, współczynnik rozdziału przyjmuje wartość 1, co z kolei powoduje zmianę warunków krystalizacji i znaczne zmniejszenie stężenia na froncie, czyli powrót współczynnika do wartości podeutektycznej. Proces ten pokazano na rys. 6.13. W wyniku dyfuzji w stanie stałym, którą tym razem należy uwzględnić z powodu bardzo dużych gradientów stężenia, rozkład w obszarze skokowych zmian współczynnika zostaje ujednorodniony, jak to widać na krzywej 4 (rys. 6.13) oraz na krzywych eksperymentalnych. Oczywiście zmniejszenie prędkości krystalizacji (krzywe 1,5 - rys. 6.13) spowoduje przesunięcie obszaru występowania omawianego zjawiska do końcowej fazy krystalizacji.

Współczynnik rozdziału zależy również od obecności w stopie trzeciego i następnych pierwiastków. Ulega on wówczas dość znacznym zmianom w trakcie procesu (por. rys. 6.15). Rysunek 6.16 dowodzi, że niewielka zmiana stężenia aluminium powoduje zauważalną zmianę w segregacji stopu ZnAlCu. Zmiana współczynnika dyfuzji sugerowałaby tu zwiększenie stopnia segregacji, co nie jest zgodne z uzyskanymi wynikami badań doświadczalnych. Zarów-

no te wyniki, jak i uzyskane dla stopów o różnym stężeniu Cu dowodzą, iż decydujący wpływ na przebieg procesu segregacji ma wielkość współczynnika rozdziału. Wpływ jego jest znacznie wyraźniejszy niż współczynnika dyfuzji (por. rys. 6.16 i tabl. 7.1).

Następnym ważnym czynnikiem procesu technologicznego jest szybkość krystalizacji. W metodzie Bridgmana jest ona zadawana przez wolne przemieszczenie tygla względem pieca, co jednak niezupełnie dokładnie oddaje rzeczywistą szybkość krystalizacji (por. rys. 6.17). Dopiero po uwzględnieniu przechłodzenia stężeniowego możliwa jest pełniejsza analiza wpływu szybkości krystalizacji na segregację składników stopowych (rys.6.14, tablica 7.1).

W przypadku krzepnięcia odlewu szybkość tego procesu uzależniona jest od większej liczby czynników technologicznych. Wyniki oceny wpływu tej grupy czynników na kinetykę krzepnięcia i segregację przedstawiono na rysunkach 6.24 i 6.25 oraz w tablicy 7.1.

Intensywność procesów konwekcyjnych, opisana w omawianym modelu grubością warstwy dyfuzyjnej, ma istotne znaczenie dla segregacji składników stopowych zarówno w odlewie (rysunek 6.25), jak i w próbce uzyskanej na drodze krystalizacji kierunkowej (rysunek 6.12 - tablica 7.1).Zjawisko to zostało szczegółowo omówione w poprzednich rozdziałach.

7.5. Ocena zgodności obliczeń numerycznych z wynikami badań doświadczalnych

Dla przeprowadzenia ilościowych porównań wyników obliczeń numerycznych i badań doświadczalnych zastosowano następujące rozwiązanie. Jako miarę przyjęto średnie odchylenie standardowe wyników badań doświadczalnych od krzywej będącej wynikiem obliczeń numerycznych (s) oraz wyrażenie

$$\delta = \frac{|\Delta s|}{s_1} \qquad (7.3)$$

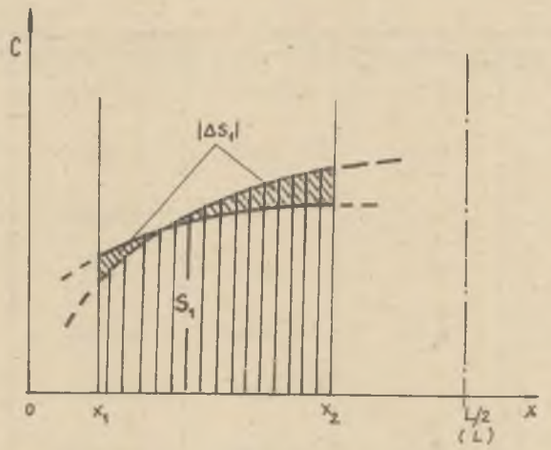
gdzie:

$|\Delta s|$ - różnica pól ograniczonych krzywymi aproksymującymi wyniki doświadczeń oraz interpolacją obliczeń numerycznych,

s_1 - pole (całka) zawarte pod krzywą uzyskaną z aproksymacji badań doświadczalnych.

Ilustracją zależności (7.3) jest rysunek 7.4.

Wartości s i δ dla poszczególnych stopów i warunków krzepnięcia zestawiono w tablicy 7.1.



Rys. 7.4. Ilustracja zależności służącej do porównywania wyników badań

Tablica 7.1

Porównanie wyników obliczeń i badań doświadczalnych

Nr stopu / Nr krzywych	Nr rysunku	δ	s / f	$\frac{x_1 - x_2}{L}$ [cm]
1	2	3	4	5
7 / 2 - 3	6.12	0,0210	0,0250	1,4 - 9,6 / 9,6
7 / 2 - 4	6.12	0,0320	0,0270	1,4 - 9,6 / 9,6
8 / 1 - 5	6.13	0,0054	0,0128	5 - 25 / 27
11 / 2 - 4	6.13	0,0172	0,0208	1.85 - 11 / 11
9 / 3 - 4	6.13	0,0175	0,0206	2,2 - 9,7 / 9,8
15 / 1 - 4	6.14	0,0036	0,0063	1,6 - 3,8 / 11,5
16 / 2 - 5	6.14	0,0149	0,0202	2 - 4.5 / 4,5
17 / 3 - 6	6.14	0,0047	0,0134	2 - 8 / 8
20 / 1 - 6	6.15	0,0198	0,0246	1,25 - 6,55 / 6,7

cd. tablicy 7.1

1	2	3	4	5
$\frac{25}{2 - 7}$	6.15	0,0270	0,0380	$\frac{1,85 - 5,55}{5,7}$
$\frac{25}{3 - 8}$	6.15	0,0330	0,0453	$\frac{1,85 - 5,55}{5,7}$
$\frac{18,19}{4 - 5}$	6.15	-	0,0122	$\frac{1,6 - 3,3}{7,7}$
$\frac{1}{1 - 5}$	6.16	0,0178	0,0340	$\frac{1,15 - 13,9}{13,9}$
$\frac{21}{2 - 7}$	6.16	0,0383	0,0390	$\frac{1,5 - 7,5}{7,5}$
$\frac{21}{2 - 6}$	6.16	0,0059	0,0100	$\frac{1,5 - 7,5}{7,5}$
$\frac{34,36,37}{1 - 2}$	6.21	0,0289	0,0303	$\frac{0,18 - 5}{5}$

Przedstawione w tablicy 7.1 wyniki porównania eksperymentu z efektem obliczeń numerycznych pozwalają stwierdzić, ze przyjęty model matematyczny dokładnie symuluje przebieg zjawiska segregacji składników stopowych. Przyjmując, ze dokładnośc oceny składu chemicznego na spektrometrze wynosi około 0,01% cięż., można stwierdzić, że osiągnięta zgodnośc tych wyników z obliczeniami numerycznymi często mieści się w granicy dokładności analizy chemicznej. Można również zauważyć, że krzywe numeryczne stanowią niejednokrotnie lepszą aproksymację wyników badań doświadczalnych (s) niż wielomian 3 stopnia.

7.6. Wpływ segregacji grawitacyjnej na uzyskane waniki badań

Przedstawione rozkłady stężenia pierwiastków stopowych w odlewach w kształcie płyty wskazują na istotną rolę zjawiska segregacji grawitacyjnej, występującego szczególnie silnie w odlewach masywnych (np. wlewkach). Zastosowanie rdzeni w kształcie poziomej rury pozwoliło zaobserwować wpływ tego zjawiska na przebieg segregacji składników stopowych (por. rys. 6.21).

Jeszcze dobitniej znaczenie tego zjawiska uwidaczniają rysunki 6.22 i 6.23, gdzie pokazano rozkład pierwiastków stopowych na pionowej osi odlewu (rura ceramiczna minimalizuje wpływ konwekcji). W odlewach tych w pobliżu dna obserwuje się niewielki odcinek krzywej opisującej rozkład pierwiastków stopowych, odpowiadający przebiegowi segregacji prostej, w zależności od intensywności odprowadzania ciepła do otoczenie (krzywe 2,3 - rys. 6.22). Dalej, w miarę wzrostu znaczenia segregacji grawitacyjnej,przebieg jej znacznie odbiega od założeń opisywanego modelu, przy czym rozkład

stężeń w odlewie bez zaformowanego rdzenia wykazuje znaczny wpływ konwekcji na omawiane zjawisko.

W pracy nie prowadzono ilościowej analizy tego zjawiska. Badania takie realizowane są w Instytucie Odlewnictwa Politechniki Śląskiej.

8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku badań opisanych w niniejszej pracy uzyskano:

1) model matematyczny kinetyki krzepnięcia obustronnie sprzężony z opisem zjawiska segregacji składników stopowych i uwzględniający ponadto takie procesy, jak: ruch ciekłego metalu, przechłodzenie stężeniowe czy jednoczesną segregację wielu składników stopu,

2) rozwiązanie modelu matematycznego krzepnięcia i segregacji - zrealizowane z wykorzystaniem różnych metod numerycznych - z podaniem zalet i wad każdego z nich,

3) weryfikację opracowanych modeli na drodze doświadczalnej,

4) dane na temat wpływu przechłodzenia stężeniowego, zmienności współczynnika rozdziału, konwekcji i innych zjawisk towarzyszących procesowi segregacji na kinetykę krzepnięcia stopu.

Reasumując można stwierdzić, że zadanie postawione w "Tezie" pracy zostało wykonane, przy czym głównym rezultatem jest dostarczenie efektywnego modelu numerycznego, ujmującego duży obszar zjawisk zachodzących podczas krzepnięcia kierunkowego odlewu.

Dzięki możliwości modelowania wpływu czynników technologicznych na proces krzepnięcia, rozwiązania te powinny znaleźć szerokie zastosowanie praktyczne w projektowaniu i optymalizacji procesów odlewniczych.

Dalsze prace nad opisywanym zagadnieniem należałoby prowadzić w kierunku:

- ilościowej analizy wpływu poszczególnych składników procesu technologicznego na przebieg kinetyki krzepnięcia i segregacji, a w efekcie - własności odlewu,
- opracowania przestrzennego modelu numerycznego,
- uwzględnienia w modelu matematycznym segregacji grawitacyjnej,
- opracowania danych (w formie tablic współczynników) pozwalające symulować krzepnięcie najważniejszych stopów odlewniczych.

9. LITERATURA

[1] Belosewsky N.A.: Chem. Zentralbl., 1 (1938) 4585.

[2] Biedrońska M.: Zastosowanie metody funkcji giętych do obliczeń krzepnięcia odlewów o prostych kształtach i modelowania procesu ciągłego odlewania stali; Konf. Nowoczesne metody wytwarzania i ich wpływ na jakość odlewów, STOP, Gliwice 1980.

[3] Biedrońska M.: Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1981.

[4] Biedrońska M., Mochnacki B.: Modelowanie problemu przewodnictwa cieplnego przy zastosowaniu funkcji giętych, [w:] Krzepnięcia metali i stopów Z. 3, PAN O/Katowice, Gliwice 1980.

[5] Biedrońska M., Mochnacki B., Suchy J.: Model matematyczny krzepnięcia w przedziale temperatur z uwzględnieniem likwacji [w:] KMiS Z.5, PAN O/Katowice, Wydawnictwo Ossolineum (w druku).

[6] Biełaszczenko D.K.: Proizwodstwo i obrabotka stali i spławow, Metallurgizdat, Moskwa 1958.

[7] Biełaszczenko D.K.: Ż. fiz. chimii, 39 (1965) 1331.

[8] Biełaszczenko D.K.: Jawlenija perenosa w żidkich metałłach i połuprowodnikach, Atomizdat, Moskwa 1970.

[9] Biełaszczenko D.K., Grigoriew G.A.: Fizykochimiczeskije osnowy proizwodstwa stali, Nauka, Moskwa 1964, s. 408.

[10] Bird R.B., Stewart W.R., Lightfood E.N.: Transport phenomena, N.York 1960.

[11] Bokota A.: Termodynamika krzepnięcia odlewu, którego materiał zawiera domieszki, praca doktorska, Politechnika Częstochowska 1981.

[12] Borisow W.T.: Dokł. AN SSSR, 136, nr 3, 1961, 583.

[13] Borisow W.T.: Dokł. AN SSSR, 130, nr 3, 1961.

[14] Borisow W.T.: Dokł. AN SSSR,142, nr 3, 1962, s. 581.

[15] Borisow W.T., Matwiejew Ju.E.: Fiz. met. i metałłowied. 13,nr 3,1962, s. 456.

[16] Borisow W.T., Polikow I.N., Matwiejew Ju.E.: Kinetika i mechanizm kristallizacji metałłow, Sb. tr. CNIICzM Metallurgia, wyp. 69, 1969, 182.

[17] Bungardt K., Wiebking K., Brandis H.: DEW-Techn. Ber., Bd. 9, nr 3, 1969.

[18] Bungardt K., Wiebking K., Brandis H.: Kleprig Fachbar, Bd. 78,1,1970.

[19] Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.: J. Chem. Phys. 21, 1963.

[20] Cahoon J.R., Paxton H.W.: Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) 1401.

[21] Careri G. i inni: Nuove cimento, 10 (1958) 1088.

[22] Chadwick G.A.: Liquids Structure, Properties, Solid Interaction,Amsterdam-London-N.York, 1969, s. 328.

[23] Chalmers B.: Teoria zatwierdiewanija (tł.), Metallurgia,1968,s.288.

[24] Ciach R., Pawłowski A., Dukiet-Zawadzka B., Hamankiewicz M.: Segregacja dendrytyczna stopu Al-Mg 0,65-Si 0,85; IX konf. szkol.PAN-STOP, Kraków 1975.

[25] Claire A.D.: Diffusion of Metals, (w:) Progress in Metal Physic,v.1, London 1949.

[26] Cordes H., Döge G.: Z. Naturforsch., 18a (1956) 835.

[27] Darken L.S., Gurry W.R.: Physicla Chemistry of Metals, Mc Graw Hill Book Co. Inc., N. York 1950.

[28] Darwojd T.J., Wigdorowicz W.N., Jordanskaja N.A.: Izw. AN SSSR OTN Metallurgia i topliwo, 3 (1961) 55-62.

[29] Davies G.J.: Solidification and Casting, Applied Science Publ. Ltd., London 1974.

[30] Dawson D.A., Trass O.: Int. J. Heat and Mass Transfer 13 (1972)1317.

[31] Döge G.: Z. Naturforsch., 201 (1965) 634.

[32] Dukiet-Zawadzka B., Ciach R.: Makrosegr. stopów Al-Zn,IX konf.szkol. PAN-STOP, Kraków 1975.

[33] Dukiet-Zawadzka B., Pawłowski A., Ciach R., Tasior K.,Wołczyński W.: Archiwum Hutnictwa 3 (1981) 429.

[34] Ebneth G., Rüttiger K.: Arch. Eisenhuttenwese 43 (1972) 879.

[35] Einstein A.: Investigation an the Theory of the Brownian Movement Dover Publ. Inc., USA, 1956.

[36] Eirich F. i inni: Kolloid - Z. 75 (1936) 20.

[37] Flemings A.: Solidification processing, Mc Graw-Hill Book Co. 1974.

[38] Flemings A.C., Mehrabian R., Nereo G.E.: Macrosegregation, Trans. AIME, v. 242, 1968.

[39] Giercriken S., Bucyk M.: Prace lab. fiz. met. AN USSR, Kijów 1948.

[40] Gleston S.G. i inni: Teoria absolutnych skor. reak., Ił Moskwa 1948.

[41] Głazow W.M.: Dysert. IONCH, Moskwa 1966.

[42] Golotiuk F.P. i inni: Fiz. metałłow i metałłowied., 19 (1965) 88.

[43] Golotiuk F.P. i inni: Ukr. fiz. ż. 10 (1965) 1227.

[44] Golotiuk F.P.: Ukr. fiz. ż. 10 (1965) 1359.

[45] Grace R.E., Derge G.: Trans met. soc. AIME, 212 (1958) 331.

[46] Grace R.E., Derge G.: J. Metals, 7 (1955) 839.

[47] Groh J., Heresy G.: Ann. Physik 4, 63 (1929) 85.

[48] Gupta Y.P.: Acta metallurgica, 14 (1966) 297.

[49] Gwozdiewa L.I., Lubimow A.P.: Izwiestia wuzow czern. met.nr 7, 1965, nr 9, 1965.

[50] Hanemann H., Schrader A.: Atlas Metallographicus. Ternäre Legierungen des Aluminiums, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf 1952.

[51] Hansen M.: Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, s. 104.

[52] Heischkeil W.: Stahl u. Eisen, 42 (1952) 663-668.

[53] Heisterkamp F., Lohberg K.: Arch. Eisenhüttenwese, 37, 10 (1966)813.

[54] Henderson J., Yang L.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) 72.

[55] v.Hofe H., Hanemann H.: Z. Metallkde, t. 32 (1940) 112.

[56] Inagaki N. i inni: J. Min. Met. Inst. Japan, 81 (1965) 1045.

[57] Iwancow G.P.: Difizionnoja pierieochłażdienije pri kristalizacji binarnogo spława, Dokł. AN SSSR, t. 81, nr 2, 1951.

[58] Jarzębski Z.M.: Dyfuzja w metalach, Wyd. Śląsk, Katowice 1975.

[59] Jefimow W.A.: Rozliwka i kristalizacja stali, Metallurgia,Moskwa 1976.

[60] Jodko E.A., Morgunow A.W. i inni: Problemy stalnogo slitka,Trudy II konf. po slitku 1972.

[61] Jura S., Mochnacki B., Suchy J.: Kinetyka segregacji w stopach dwuskładnikowych krzepnących kierunkowo ze stałą prędkością, [w:] Krzepnięcie metali i stopów Z. 1, PAN O/Katowice, Gliwice 1978.

[62] Jura S., Mochnacki B., Suchy J.: Model matematyczny kinetyki segregacji w odlewie krzepnącym kierunkowo, Archiwum Hutnictwa 2 (1980).

[63] Jura S., Suchy J.: Segregacja pierwiastków stopowych podczas krzepnięcia kierunkowego odlewu, [w:] Kmis Z. 2, PAN O/Katowice,Wyd.Ossolineum, Wrocław 1980.

[64] Kajbiczew A.W., Lepinskich B.M.: Izw. AN SSSR, Metałły, 6 (1970) 72.

[65] Kapturkiewicz W.: Model numeryczny krzepnięcia stopu podwójnego, [w:] Kmis Z. 1, PAN O/Katowice, Gliwice 1978.

[66] Karlik N., Giiló H., Darányi I.: Kohászat nr 10 (1970) 475.

[67] Kasatkina N.A.: Izw. AN SSSR OTN Metallurgia i topliwo, 1 (1964) 78-84.

[68] Kassner T.F. i inni: Trans Amer. Soc. Metals, 55 (1962) 858.

[69] Kirgincew A.N., Isajenko L.I., Isajenko W.A.: Razpriedielienije primiesi pri naprawliennoj kristallizacji, Izd. Nauka, Nowosibirsk 1977.

[70] Kleppa O.J.: Liquids: Structure, Properties, Solid Interaction, Amsterdam-London-N.York, 1965, s. 345.

[71] Klisiewicz Z.: Hutnik t. 37 (1970) 342.

[72] Klisiewicz Z., Gudra P.: Hutnik t. 41 (1974) s. 277.

[73] Kodera H.: Japan J. Appl. Phys., 2 (1963) 212.

[74] Koledow L.A., Lubimow A.P.: Izw. wuzow cwiet. met., nr 6, 1965.

[75] Korolkow A.M.: Litiejnyje swojstwa metałłow i spławow, Nauka, Moskwa 1967.

[76] Kressel H., Hawrylo F.Z.- Le Fur P.: J. Appl. Phys., 39, 9 (1968).

[77] Krestwonikow A.N., Wigdorowicz W.N.: Fiziczeskaja chimija metallurgiczeskich processow i sistem, MISiS Metallurgia, Moskwa 1960, ss.205-216.

[78] Kuchař L.: Bergakademie, 14 (1962) 613-622.

[79] Kurz W., Lux B.: Gerichtete Erstarrung, Zeitschrift für Metallkunde, t. 63, z. 9, 1972.

[80] Kuzmienko P.P. i inni: Z. fiz. chimii, 40 (1966) 818.

[81] Kuzmienko P.P. i inni: Ż. fiz. chimii, 40 (1966) 73.

[82] Kuzmienko P.P.: Ukr. fiz. ż., 9 (1964) 881.

[83] Landau L.D., Lifszic E.M.: Mechanika spłosznych sried,Geostechteorizdat, Moskwa 1954.

[84] Lange W. i inni: Isotopentechnik, 2 (1962) 226.

[85] Lange W. i inni: Z. phys. chem., 212 (1959) 238.

[86] Mc Laughlin E., Ubbelhode A.R., Trans. Faraday Soc., 54 (1958) 1804; 56 (1960) 988.

[87] Leak V., Swalin R.A.: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1958) 426.

[88] Lepinskich B.I., Kajbiczew A.W., Jefimow W.A.: Izw. UFAN SSSR,wyp.20 (1969) 191.

[89] Lepinskich B.I., Kajbiczew A.W., Sawieliew Ju.A.: Diffuzja elementow w żidkich metałłach gruppy żelaza, Nauka, Moskwa 1974.

[90] Lodding A.: Z. Naturforsch., 11a (1956) 200.

[91] Longa W.: Krzepnięcie odlewów w formach piaskowych, Wyd. Śląsk, Katowice 1973.

[92] Łandaj A.J.: Rost kristałow, AN SSSR, t. 1, 1957.

[93] Ma C.H., Swalin R.A.: Acta metallurgica, 8 (1960) 388.

[94] Ma C.H., Swalin R.A.: J. Chem. Phys., 36 (1962) 3014.

[95] Malinowska Ja.N., Kowalczuk G.Z.: Struktura slitka ressornoj stali i likwacja primiesiej [w:] Mietałłowied. i term. obrabotka 1963, s. 555.

[96] Manning J.R.: Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, D.van Nerstrand Co., Inc. Princetown 1968.

[97] Martyczenko T.P., Naumow W.W.: Izw. AN SSSR Nieorg. materiały,t.IV, wyp. 2, 1968.

[98] Melford D.A., Granger D.A.: Relationship between microsegregation and macrostructure in killed steel ingots [w:] The solidification of metals, London 1968.

[99] Menter J.W.: Iron Steel Inst., 209, 4 (1971) 249-263.

[100] Merżanow I.A., Anikin A.G.: J.F.Ch., t. 42, nr 4 (1968).

[101] Meyer O.: Wied. Ann., 43, 1 (1891).

[102] Milwidskij M.G., Pelewin O.W., Sacharow B.A.: Fizyko-chimiczeskije osnowy połoczenija razłagajuszczichsja połuprowodnikowych sojedinienij, Metallurgia, Moskwa 1974.

[103] Mochnacki B.: O pewnych metodach obliczeń procesu krzepnięcia i stygnięcia odlewu w formie [w:] Krzepnięcie metali i stopów Z.2, PAN O/ Katowice, Wyd. Ossolineum Wrocław 1980.

[104] Mochnacki B.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika 54, Gliwice 1975, s. 109.

[105] Mochnacki B.: Metoda warstwicowa numerycznego modelowania pola temperatury w ciałach stałych, ZN Pol. Śl. Energetyka 42, Gliwice 1971.

[106] Mochnacki B.: Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Mechanika 50, Gliwice 1973, s. 25.

[107] Mochnacki B.: Model różnicowy stygnięcia wlewka i powstawania jamy skurczowej, praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1969.

[108] Mochnacki B., Suchy J.: Modelowanie wpływu czynników technologicznych na proces segregacji pierwiastków stopowych w krzepnącym odlewie, [w:] XVIII Sympozjon Polskiego Towarzystwa Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, Gliwice-Wisła 1979, s. 379.

[109] Mochnacki B., Zabawa R.: Rozkład wewnętrznych źródeł ciepła w fazie przejściowej stopu Fe-C [w:] XVIII Sympozjum Modelowanie w Mechanice, Gliwice 1979.

[110] Morgan D.W., Kitchener J.A.: Trans. Faraday Soc., 50, 1 (1954) 50.

[111] Musiehin W.I., Jesin O.A.: Dokł. AN SSSR, 145 (1962) 360.

[112] Nachtrieb N.H.: Phys., 16, IV, 68 (1967) 309.

[113] Niwa K. i inni: J. Metals. 9 (1957) 96.

[114] Nyquist O.: Jernkent. Ann., 152 (1968) 61.

[115] Onoprienko G.I. i inni: Fiz. metałłow i metałłowied., 22 (1966) 315.

[116] Onoprienko G.I. i inni: Ukr. fiz. ż., 12 (1967) 39.

[117] Pesch R.: Seigerung bei unberuhigt erstarrenden Stahlblöcken, Stahl u. Eisen t. 93, nr 19, 1973.

[118] Pascke M., Hutmann A.: Arch. Eisenhüttenwes., 6 (1935) 305.

[119] Patent USA nr 2855030, 1959.

[120] Pfann W.G.: Zonnaja pławka, Izd. MIR, Moskwa 1970.

[121] Piłkowski Z. i inni: Przedkrystalizacyjna obróbka kontaktowo-przepływowa stopów Al, MPBP MR I 20, sprawozdanie za rok 1981, Politechnika Częstochowska, Politechnika Śląska Gliwice 1981.

[121] Pines B.J.: Żurn. eksp. teor. fiz., t. 13 (1943) 411.

[122] Pines B.J.: Żurn. fiz. chem. t. 23 (1949) 625.

[123] Pohorecki R., Wroński S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1977.

[124] Raynor G.: Inst. Metals Annotated Equilibrium Diagram Series nr 3, 1944.

[125] Raynor G.: Inst. Metals Annotated Equilibrium Diagram Series nr 6, 1947.

[126] Rickert H., Steiner R.: Z. phys. chem., 49 (1966) 127.

[127] Roberts-Austen W.C.: Phil. Trans. Roy. Soc., 187 (1897) 383.

[128] Roberts-Austen W.C.: Proc. Roy. Soc., 67 (1900) 101.

[129] Rosi F.D., Meyerhofer D., Jensen F.: J. Appl. Phys., 31, 6 (1960).

[130] Rothmans S.J., Hall L.O.: J. Metals, 8 (1956) 1580.

[131] Saito T., Kawai Y., Maruga K., Maki M.: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Uniw., 11A N5 (1959) 401.

[132] Sakwa W. i inni: Podstawy teoretyczne segregacji w odlewach, MPBP MR I 20, sprawozdanie za rok 1977, Politechnika Śląska,Gliwice 1977 (niepubl.).

[133] Sakwa W. i inni: Podstawy teoretyczne segregacji w odlewach, MPBP MR I 20, sprawozdanie za rok 1978, Politechnika Śląska,Gliwice 1978 (niepubl.).

[134] Sakwa W. i inni: Podstawy teoretyczne segregacji w odlewach, MPBP MR I 20, sprawozdanie za rok 1979, Politechnika Śląska,Gliwice 1979.

[135] Sakwa W. i inni: Podstawy teoretyczne segregacji w odlewach, MPBP MR I 20, sprawozdanie za rok 1980, Politechnika Śląska,Gliwice 1980 (niepubl.).

[137] Samojłowicz I.A.: Formirowanije slitka, Metallurgia, Moskwa 1977.

[138] Sawieliew Ju.A., Lepinskich B.M., Kajbiczew A.W.: Izw. AN SSSR, Metałły, N4 (1972) 97.

[139] Sażin N.P.: Izw. AN SSSR Nieorgan. mater. 39 (1965) 1258-1266.

[140] Schniewind J., Solution of the solidification problem of a one-dimensional medium by a new numerical method, J. Iron and Steel Ind., 1963.

[141] Siergiejew S.B., Polak E.W.: Dokł. AN SSSR, 50 (1945) 333.

[142] Singh S.N., Flemings M.C.: Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) 1803.

[143] Skoupy F.: Elektrizitatsleitung in Metallen, Deutsch. Phys. Gesselschaft 16, 1914.

[144] Skoupy F.: Z. Elektrochem. 28 (1922) 23.

[145] Smithells C.: J. Metals Reference Book, v. 2, London 1955.

[146] Suchy J.: Kinetyka segregacji w stopach dwuskładnikowych,Politechnika Śląska (praca doktorska), Gliwice 1977.

[147] Suchy J.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Mechanika 69 (1980) 53.

[148] Suchy J.: Kinetics of solidification of castings and segregation The Metals Society, University of Warwick, Coventry 1980.

[149] Suchy J.: Przebieg procesu segregacji podczas krzepnięcia w warunkach mieszania stopu, [w:] Krzepnięcie metali i stopów, Z. 5, PAN O/Katowice, Wyd. Ossolineum (w druku).

[150] Suchy J., Mochnacki B., Grzymkowski R.: Mathematical model of growing single crystals of corundum by the Verneui method, J. of Crystal Growth (w druku).

[151] Suchy J.: Seigarung der Legierungselemente wahrend der gelenkten Kristallisation, 48 Międzynarodowy Kongres Odlewnictwa, Warna 1981.

[152] Sutherland W.S.: Philos. Mag., 2 (1905) 781.

[153] Szargut J., Mochnacki B.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Energetyka 39, Gliwice 1971, s. 51.

[154] Szargut J.: Metody numeryczne w obliczeniach cieplnych pieców przemysłowych, Wyd. Śląsk, Katowice 1977.

[155] Szargut J., Mochnacki B.: Archiwum Hutnictwa, 3 (1971) 269.

[156] Szaszkow J.M.: Metalurgia półprzewodników, PWN, Warszawa 1965.

[157] Szurygin P.M., Kriuk W.I.: Izw. wuzow czern. metałł., 12 (1963) 14.

[158] Szurygin P.M., Szantarin W.D.: Izw. AN SSSR, Metałłurgia i gornoje dieło, 2 (1964) 38.

[159] Szurygin P.M., Szantarin W.D.: Izw. wuzow czern. metałł., 10 (1963) 5.

[160] Szurygin P.M., Szantarin W.D.: J. phys. chem., 42, N2 (1968) 463.

[161] Szurygin P.M., Szantarin W.D.: Fizika metałłow i metałłowied. 17 (1964) 471.

[161] Tiepłowyje processy w otliwkach i formach, Izd. Nauka, Moskwa 1972.

[163] Turowskij B.M.: dysert. Mosk. Inst. Stali i Spławow, 1960.

[164] Turowskij B.M., Lubimow A.P.: Izw. wuzow czern. met., 5 (1960) 8.

[165] Turowskij B.M.: Z. fiz. chimii, 36 (1962) 1815.

[166] Umara K.: Tetsu-to-Hagane, 25 (1939) 24.

[167] Wachdow A.W., Chudajberdiew W.G., Wigdorowicz W.N.: Dokł. AN Tadż. SSR 11 (1968) 47-50.

[168] Walle H., Uptlugrove W.: Acta metallurgica, 12, 5 (1964) 461.

[169] Wang H.S., Gupta Y.P.: Acta metallurgica, 16, 1 (1968) 53.

[170] Wasilienko T.W., Charkow E.I.: Ukr. fiz. z., 7 (1962) 1345.

[171] Weinberg F.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) 844.

[172] Wernick J.H.: J. Chem. Phys., 25 (1956) 47.

[173] Wiebking K., Brantis H.: Molybdän-Dienst, N 67, 1 (1970).

[174] Wiejnik A.I.: Tiepłowyje osnowy teorii litja, Maszgiz, Moskwa 1953.

[175] Wigdorowicz W.N.: Sowierszenstwowanije zonnoj perekristalizacji,Metałłurgia, Moskwa 1974.

[176] Wigdorowicz W.N., Maryczew W.W., Szirobokowa T.G.: Izd.AN SSSR Metałły, 2 (1970) 129-134.

[177] Wigdorowicz W.N., Selin A.A.: Sbornik naucznych trudow po problemam mikroelektroniki, Chim. ser. wyp. XI, Moskowskij Inst. Elektron. Techn., Moskwa 1972, s. 54-73.

[178] Wigdorowicz W.N., Krapuchin W.W., Czernomordin I.F.: Izw. AN SSSR OTN Metałłurgia i topliwo, 4 (1960) 99-105.

[179] Wigdorowicz W.N., Iwlewa W.S., Krol L.Ja.: Izw. AN SSSR OTN, Metałłurgia i gornoje dieło, 1 (1960) 44-49.

[180] Wigdorowicz W.N., Morochowiec M.A.: Izw. AN SSSR Metałły 6 (1971) 97-103.

[181] Wigdorowicz W.N., Czernomordin I.F., Maryczew W.W.: Cwietnaja metałłurgia, 23, 244 (1963) 39-41.

[182] Wigdorowicz W.N., Wolpian A.E., Kudriumow G.M.: Naprawliennaja kristallizacja i fiziko-chimiczeskij analiz, Izd. Chimija, Moskwa 1976.

[183] Yang L. i inni: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958) 628.

[184] Z. Metallkde, t. 40 (1949) 463.

[185] Żurawlew W.A.: Izw. AN SSSR Metałły nr 6 (1975) 93.

SEGREGACJA PIERWIASTKÓW STOPOWYCH PODCZAS KRZEPNIĘCIA KIERUNKOWEGO

S t r e s z c z e n i e

Praca omawia zjawisko segregacji pierwiastków stopowych, zachodzącej podczas krzepnięcia kierunkowego odlewu. Skoncentrowano się na możliwości opisu matematycznego tych zjawisk a w efekcie symulacji procesów na elektronicznych maszynach cyfrowych.

W wyniku prac omówionych w niniejszym zeszycie uzyskano w miarę prosty model matematyczny kinetyki krzepnięcia, obustronnie sprzężony z opisem zjawiska segregacji, uwzględniający także wpływ konwekcji,zmienność współczynników termofizycznych, tworzenie się przechłodzenia stężeniowego.

Przedstawiono rozwiązania numeryczne tego modelu, uzyskane metodą jawnych schematów różnicowych oraz metodami kollokacyjnymi. Potwierdzeniem adekwatności przyjętego modelu do warunków rzeczywistych są wyniki badań doświadczalnych, wykonanych metodą krystalizacji kierunkowej i na odlewie w kształcie płyty. Uzyskane wyniki ukazują także rolę takich zjawisk,jak przechłodzenia stężeniowe czy ruch ciekłego metalu w opisywanym procesie.

Uwzględniając wpływ licznych czynników technologicznych na przebieg krzepnięcia i segregacji, modele te mogą być przydatne do symulacji omawianych procesów tak w klasycznych technologiach odlewniczych jak i w metodach krystalizacji kierunkowej, co ułatwia projektowanie i optymalizację tych technologii.

ЛИКВАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ВРЕМЯ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Р е з ю м е

В настоящей работе описано явление ликвации легирующих элементов, происходящее во время направленной кристализации отливки. Автор сосредоточился на возможности математического описания этих явлений, а в результате - симуляции процессов на ЭВМ (электронных вычислительных машинах).

В результате рассмотренных, в настоящей тетради, работ была получена довольно простая математическая модель кинетики кристаллизации, двухстороннее связанная с описанием явления ликвации, учитывающая также влияние конвективного перемешивания, изменчивость термофизических коэффициентов, возникновение концентрационного переохлаждения.

Представлены численные решения этой модели, полученные методом явных разностных схем и коллокационными методами. Подтверждением адекватности принятой модели к реальным условиям являются результаты опытных исследований, произведенных методом направленной кристаллизации и на плитообразной отливке. Полученные результаты указывают также роль таких явлений как концентрационное переохлаждение или движение жидкого металла в описываемом процессе.

Учитывая влияние многочисленных технологических факторов на ход кристаллизации и ликвации, эти модели могут оказаться пригодными для симуляции рассматриваемых процессов как в классических литейных технологиях так и в методах направленной кристаллизации, что облегчает проектирование и оптимизацию этих технологией.

SEGREGATION OF ALLOYING ELEMENTS DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

S u m m a r y

The dissertation discusses the phenomenon of alloying elements segregation taking place during directional solidification of a casting. The author concentrates on the possibility of mathematical description of those phenomena, and in the result on simulation of processes on an electronic digital computer.

As the result of the research discussed in this journal a moderately simple mathematical model of kinetics of solidification was obtained. The model is mutually (on both sides) coupled with the description of the phenomenon of segregation, and also takes into consideration the influence of convection, variation of thermophysical coefficients and formation of concentrated overcooling. An numeric solution of this model was obtained by the method of differential schemes and the collocational method. The adequacy of the model was confirmed by the results of experiments carried out by the method of directional crystalization and on a casting in the shape of a plate.

The obtained results show the role fo such phenomena as concentrated over-cooling or liquid metal movements in the described process. Taking into account the influence of numerous technological factors on the course of segregation and solidification those models can be useful in classical casting technologies as well as in methods of directional crystalization, which simplifies designing and optimalization of those technologies.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
3361/83/76

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.