

Stanisław Jura, Jan Synowiec

Instytut Odlewnictwa

SEGREGACJA PIERWIĄTKÓW STOPOWYCH
W PROCESIE KRYSZALIZACJI KIERUNKOWEJ

Streszczenie. Zbadano i porównano wyniki doświadczalne segregacji pierwiastków w procesie krystalizacji kierunkowej z obliczonymi przy pomocy równań dyfuzji. Badania przeprowadzono na stopach Zn-Al.

1. Wstęp

Badania dotyczące segregacji pierwiastków stopowych w procesie krystalizacji kierunkowej zostały zapoczątkowane w roku 1926 przez Bridgmana [1] który stosując metodę strefowego topienia oczyszczał z dużą dokładnością materiały półprzewodnikowe. Wykazał przy tym, że stopiona sztabka półprzewodnika krzepnąca od jednej strony sypcha nadmiar składnika domieszkowego do fazy ciekłej, gdzie udział tej domieszki wzrasta.

Pfann [1] przeprowadził podobne badania poparte dodatkowo analizą matematyczną. Wprowadził on tzw. współczynnik segregacji " K_0 " definiując go jako stosunek koncentracji domieszek w fazie stałej do koncentracji tych domieszek w fazie ciekłej, pozostających w równowadze. Współczynnik K_0 dla składnika obniżającego linię likwidusu i solidusu jest mniejszy od 1, a dla składnika podwyższającego te linie - większy od 1.

Mowozan [2] uzasadnia chemiczną niejednorodność jako efekt trzech współzależnych czynników procesu krystalizacji:

- termodynamiczne cechy stopu;
- kinetyczne procesy cieplne i transport masy w obrębie powierzchni międzyfazowej i sąsiadujących z nią faz;
- kształt powierzchni międzyfazowej.

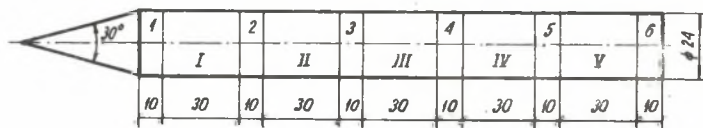
W procesach przebiegających w warunkach zachwianej równowagi wprowadzono efektywny współczynnik podziału K , którego wartość różni się od K_0 , odpowiadającego stanowi równowagi, np. dla stopu o $K_0 < 1$, $K_0 < K < 1$.

Przy $K < 1$ nadmiar dodatku gromadzi się przed ruchomą powierzchnią, międzyfazową, tworząc tzw. "warstwę kondensacji" domieszek, aż do uzyskania koncentracji domieszki równej $\frac{C_0}{K}$ [3]. Wtedy ma miejsce stan równowagi gdyż ubytek dodatku z "warstwy kondensacji" uzupełniany jest dodatkiem z cieczy posiadającej koncentrację C_0 .

2. Badania własne

Badania przeprowadzono na stopach Zn-Al przy pomocy urządzenia działającego na zasadzie pionowego gradientu temperatury, umożliwiającego kierunkową krystalizację. Przy wyborze stopów uwzględniono wpływ współczynnika podziału, dobierając składy chemiczne z wykresu równowagi Zn-Al. Do przygotowania stopów użyto cynku elektrolityzowanego "EO2" zawierającego 99,95% Zn oraz aluminium hutnicze "A00", zawierające 99,8% Al. Zawartość aluminium w stopach wynosiła 1, 2, 5 i 10%.

Krystalizację kierunkową prowadzono w tyglu grafitowym przy dwu różnych szybkościach krystalizacji, a mianowicie: 0,3 i 15 cm/h. Otrzymane z wytopów pręty dzielono, znacząc poszczególne przedziały w celu sporządzenia analizy chemicznej. Oprócz tego pobrano próbki do pomiaru średniej gęstości stopu (rys. 1). Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 2 i 3.



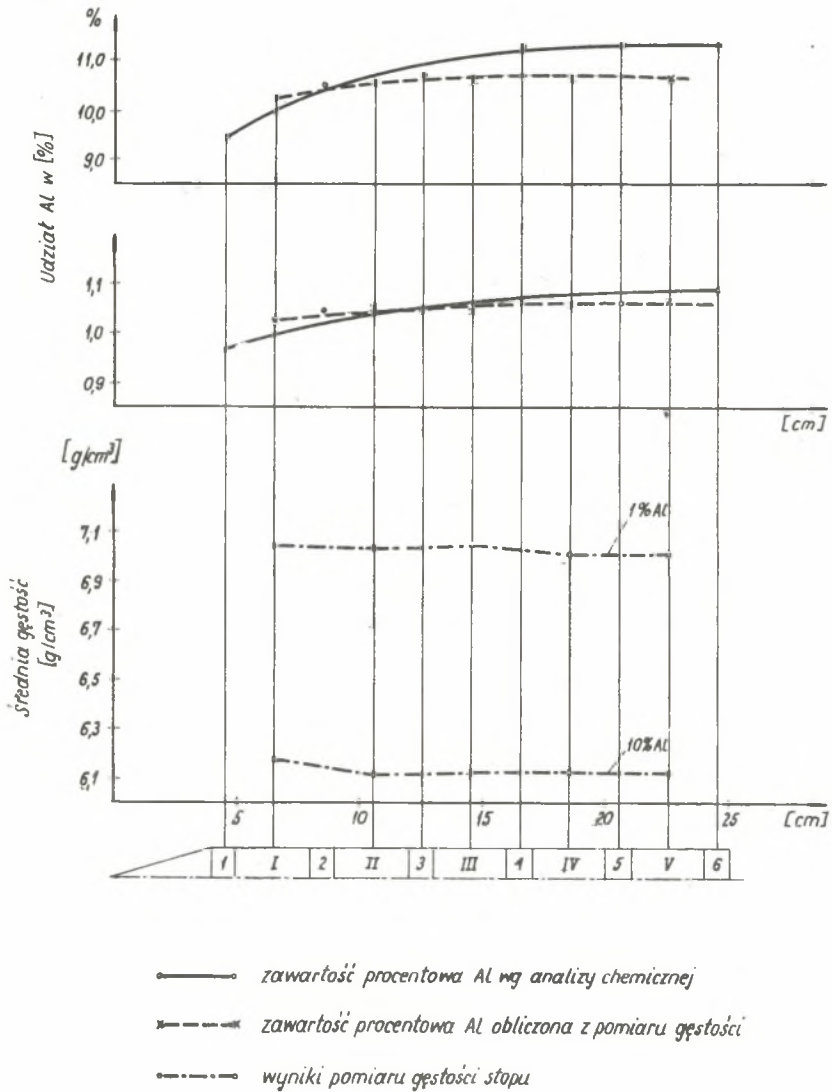
Rys. 1. Schemat pręta z zaznaczonymi strefami analizy: 1-6 próbki do analizy chemicznej; I - V - próbki do pomiaru średniej gęstości

3. Analiza matematyczna zjawiska segregacji

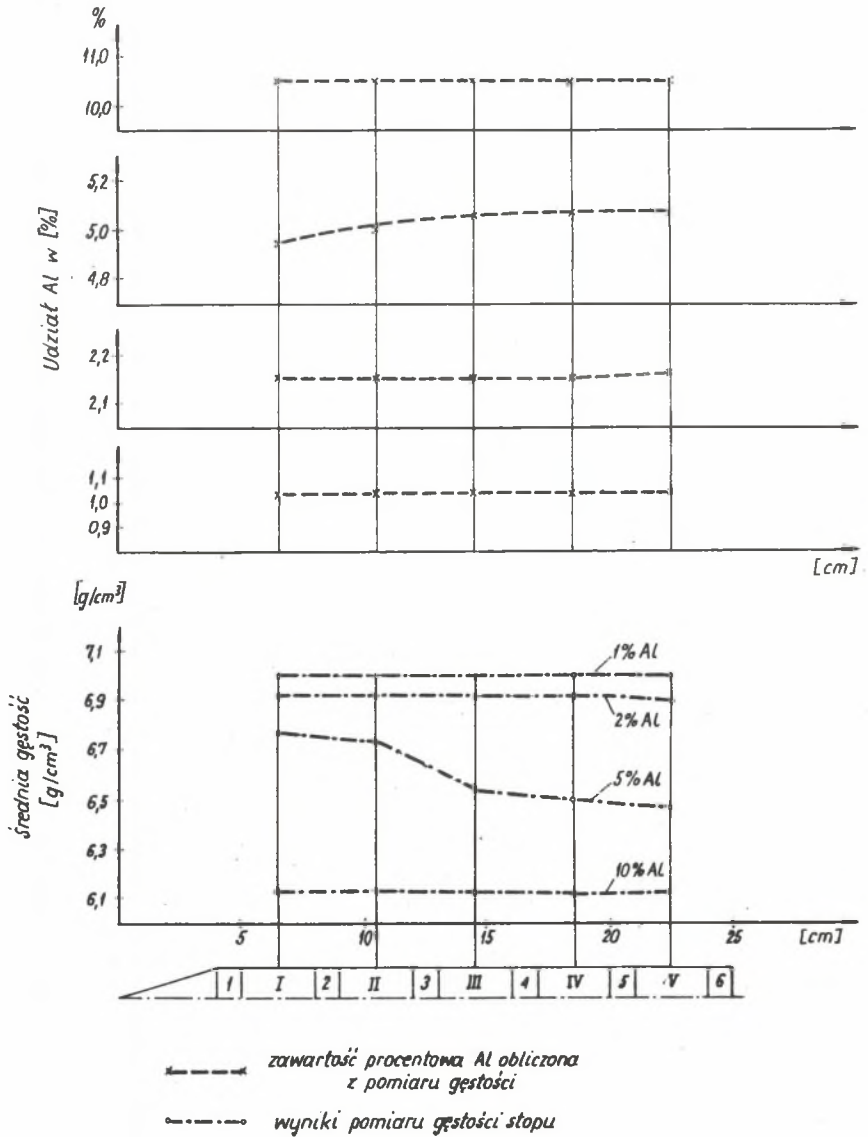
W warunkach krystalizacji kierunkowej przy wolno przemieszczającej się granicy krystalizacji układ fazy ciekłej i stałej pozostaje w równowadze. Dla badanych stopów Zn-Al rozpatrujemy przypadek, w którym rozpuszczalność domieszki w fazie stałej jest mniejsza niż w fazie ciekłej, tzn. współczynnik segregacji K jest mniejszy od 1.

Przyjmując założenia upraszczające:

1. na granicy krystalizacji istnieje stan równowagi;
2. w zakresie temperatur 50-80°C powyżej temperatury topnienia, współczynnik dyfuzji D jest stały i wynosi $10^{-5} - 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$;
3. powierzchnia krystalizacji zbliżona jest do płaskiej;
4. szybkość przemieszczania granicy krystalizacji jest mała i konwekcja naturalna nie występuje;
5. w oiele stałym dyfuzja jest pomijalnie mała;
6. mały współczynnik dyfuzji powoduje gromadzenie się domieszek na granicy krystalizacji.



Rys. 2. Rozkład Al na długości próbki przy szybkości krystalizacji $v = 0,3 \text{ cm/h}$



Rys. 3. Rozkład Al na długości próbki przy szybkości krystalizacji $v = 15$ cm/h

Przy tych założeniach analiza matematyczna sprowadza się do znalezienia, opisującego koncentrację domieszek w fazie ciekłej jako funkcji współrzędnej x , czasu τ oraz stężenia wstępnego C_0

$$C_{\text{ciecz}} = C_0(x, \tau), \quad (1)$$

co pozwala określić rozmieszczenie domieszek w fazie stałej

$$C_{\text{st}} = C_{\text{ciecz}} \cdot K. \quad (2)$$

Znalezienie funkcji wyrażającej koncentrację w cieczy winno odbywać się w połączeniu z równaniem dyfuzji

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3)$$

przy następującym warunku na granicy krystalizacji:

$$(1 - K) v \cdot C_{\text{ciecz}} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \Big|_{x=v \cdot t} \quad (4), [6, 7]$$

przy warunku początkowym

$$C_{\text{ciecz}}(x, 0) = C_0 \Big|_{0 \leq x \leq 1} \quad (5)$$

oraz brzegowym

$$\frac{\partial C_{\text{ciecz}}}{\partial x} = 0 \Big|_{x=1}. \quad (6)$$

W warunkach ruchomej granicy krystalizacji równanie (3) zostanie rozszerzone o ozywnnik konwekcyjny.

Dla układu współrzędnych na ruchomej granicy krystalizacji równanie (3) przyjmuje postać

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (7)$$

Równanie rozwiązuje się metodą różnic skończonych [8], przy czym różniczki oszatkowe można zastąpić różnicami skończonymi

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{C_{i,k+1} - C_{i,k}}{\Delta \tau} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i+1,k} - C_{i-1,k}}{2h} \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i+1,k} - 2C_{i,k} + C_{i-1,k}}{h^2} \quad (10)$$

gdzie

$\Delta \tau$ - przedział czasowy,

h - przedział długości,

k - nr komórki wzdłuż osi czasu,

i - nr komórki wzdłuż osi współrzędnej x .

Przyjmując dla przedziału czasowego $\Delta \tau = \frac{h^2}{2D}$ i podstawiając do wzoru (7) otrzymuje się

$$C_{i,k+1} = \left(\frac{1}{2} - \frac{hV}{4D}\right) C_{i-1,k} + \left(\frac{1}{2} + \frac{hV}{4D}\right) C_{i+1,k} \quad (11)$$

Rozwiązanie z uwagi na rozciągłość zagadnienia nie będzie przeprowadzone. Dalsza analiza oparta jest na wynikach rozwiązania podobnego zagadnienia przez Łandaję [3], gdzie rozkład koncentracji domieszek w fazie stałej w zakresie stabilizacji oraz w ustabilizowanej już warstwie kondensacji opisuje zależność

$$C_{st} = KC_0 + C_0 (1 - K) \left(1 - e^{-\frac{K}{D} V x}\right), \quad (12)$$

gdzie

C_0 - koncentracja wstępna jednorodnego roztworu,

K - współczynnik podziału,

V - prędkość przemieszczenia się granicy krystalizacji,

D - współczynnik dyfuzji,

C_{st} - koncentracja domieszki w fazie stałej.

Wyrażenie opisujące rozmieszczenie domieszki w fazie ciekłej w pobliżu granicy krystalizacji w warunkach ustabilizowanej "warstwy kondensacji" ma postać

$$C_{\text{ciecz}} = C_0 \left(\frac{1-K}{K} e^{-\frac{Y}{D}} + 1 \right), \quad (13)$$

gdzie

- C_{ciecz} - rozkład domieszki w fazie ciekłej w pobliżu granicy krystalizacji,
- Y - współrzędna mierzona od granicy krystalizacji w głąb fazy ciekłej,
- C_0 - koncentracja wstępna jednorodnego roztworu,
- V - prędkość przemieszczania granicy krystalizacji,
- D - współczynnik dyfuzji.

Długość przedziału stabilizacji warstwy kondensacji [3] opisuje wyrażenie

$$\Delta = \frac{1}{K \lg e} \cdot \frac{D}{V}, \quad (14)$$

gdzie

- K - współczynnik podziału,
- D - współczynnik dyfuzji,
- V - prędkość przemieszczania granicy krystalizacji.

Odległość od granicy krystalizacji w głąb fazy ciekłej, na przestrzeni której koncentracja domieszki zmniejszy się o $1/e$ razy określa się mianem grubości warstwy kondensacji i wyraża wzorem

$$\lambda = \frac{D}{V}. \quad (15)$$

Obliczenie rozmieszczenia domieszki Al w cynku za pomocą wyrażenia (12) przeprowadzono dla następujących danych

$$C_0 = 1,06\% \text{ Al}, \quad K = 0,2, \quad D = 5 \cdot 10^{-5} \quad \text{i} \quad 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$V = 0,3 \text{ cm/h}$, zakres zmiany współrzędnej x od 0 do 24 cm.

Przemieszczenie domieszki Al w cynku w fazie ciekłej w pobliżu granicy krystalizacji obliczono wg wzoru (13).

Obliczenie przeprowadzono dla danych

$$C_0 = 1,06\% \text{ Al}, \quad K = 0,2, \quad D = 5 \cdot 10^{-5} \quad \text{ i } \quad 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$V = 0,3 \frac{\text{cm}}{\text{h}}, \quad \text{y z przedziału } 0 - 8 \text{ cm.}$$

Długość strefy stabilizacji obliczona wg wzoru (14) dla

$$1. \quad D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad V = 0,3 \frac{\text{cm}}{\text{h}}, \quad K = 0,2$$

$$\Delta_1 = 13,8 \text{ cm}$$

$$2. \quad D = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad V = 0,3 \frac{\text{cm}}{\text{h}}, \quad K = 0,2$$

$$\Delta_2 = 6,9 \text{ cm.}$$

Obliczona z wzoru (15) grubość warstwy kondensacji wynosi

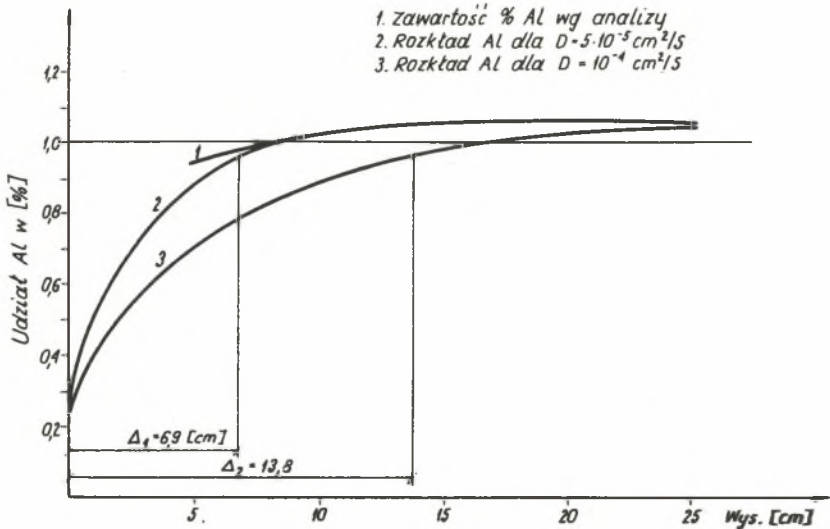
$$1. \quad \text{Dla } D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad V = 0,3 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$$

$$\lambda_1 = \frac{D}{V} = \frac{10^{-4}}{\frac{0,3}{3600}} = 1,2 \text{ cm}$$

$$2. \quad \text{Dla } D = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad V = 0,2 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$$

$$\lambda_2 = \frac{D}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{\frac{0,2}{3600}} = 0,6 \text{ cm.}$$

Otrzymane z analizy matematycznej wyniki ilustrują rys. 2 i 3. Dla porównania na rys. 4 naniesiono krzywą rozkładu Al, otrzymaną z analizy chemicznej.



Rys. 4. Rozmieszczenie domieszek w fazie stałej:

$$C_0 = 1,06\%, \quad v = 0,3 \text{ cm/h}, \quad K = 0,2$$

Obliczenia dla wytopów z drugiej serii, przy $15 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$ wykazały, że stabilizacja koncentracji na granicy krystalizacji następuje bardzo szybko. Wyrażenie przedstawia to długość przedziału stabilizacji.

$$1. \text{ dla } D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad v = 15 \frac{\text{cm}}{\text{h}}, \quad K = 0,2, \quad C = 1\% \text{ Al}$$

$$\Delta_1 = 0,03 \text{ cm}$$

$$2. \text{ dla } D = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad v = 15 \frac{\text{cm}}{\text{h}}, \quad K = 0,2, \quad C = 1\% \text{ Al}$$

$$\Delta_2 = 0,015 \text{ cm}$$

Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały, że przy szybkości krystalizacji $v = 0,3 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$ istotny wpływ na segregację składników stopowych wywiera dyfuzja.
2. Analiza matematyczna przeprowadzona dla stopu o współczynniku podziału $K < 1$ pozwala opisać segregację w warunkach krystalizacji kierunkowej

3. Wyrażenie

$$C_{st} = K C_0 + C_0 (1 - K) (1 - e^{-K \frac{V}{D} x})$$

wyznaczone z analizy matematycznej, opisujące koncentrację składnika domieszkowego w fazie stałej, daje rozwiązanie charakteryzujące się dobrą zgodnością z wynikami badań.

4. Wyniki badań i przeprowadzone obliczenia wykazały, że współczynnik dyfuzji Al w stopie Zn-Al o zawartości 1% Al wynosi $D = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.
5. Badania przeprowadzone przy szybkości $V = 15 \frac{\text{cm}}{\text{h}}$ nie wykazały istotnego udziału dyfuzji w segregacji składnika stopowego.

LITERATURA

1. N.D. Lawson, S. Nielsen - Otrzymywanie monokryształów, PWN, Warszawa 1962.
2. W.A. Mowozan - Granicy krystalitów w litych metalach i spławaach, "Technika", Kijów, 1970.
3. A.J. Łandaj - Wlijanije difuzii primiesiej w rasplawie na ich rasprje dielienije w kristale pri naprawliennoj kristalizacii, "Rost kristałow", t. 1, AN CCCR, 1957.
4. L.A. Girifalko - Wędrówka atomów w kryształach. PWN, Poznań, 1968.
5. K. Wesołowski - Metaloznawstwo, t. III, PWN Warszawa 1954.
6. C. Wagner - Journal of Metals, V. 6, 2, 1954, 154.
7. J. Barton - Journal of Chem. Phys., v. 21, 11, 1953, 1987.
8. D.J. Panow - Metody numeryczne rozwiązywania równań różniczkowych cząstkowych, PWT Warszawa 1955.

**ЛИКВАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Резюме

Цель исследований - доказать при помощи практических экспериментов соответствие результатов вычислениям, проведённым при помощи уравнения, выведенного из закона диффузии. Исследования проводились на сплавах Zn-Al при использовании печи, делающей возможной направленную кристаллизацию. Состав исследуемых сплавов определен в отдельных простенках образца путём химического анализа и методом определения средней плотности.

THE SEGREGATION OF ALLOY-FORMING ELEMENTS
IN THE PROCESS OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION

S u m m a r y

It was the aim of these investigations to prove by means of practical experiments the conformability of their results with calculations based on the equation which had been derived from the laws of diffusion. These investigations have been carried through on alloys of zinc and aluminium, applying a furnace which allowed to achieve a guided crystallization. The composition of the investigated alloys was being determined in the respective sections of the sample by means of a chemical analysis as well as by reckoning its mean density.