



METRO
MEtalurgiczny TRening *On-line*



Podstawowe zjawiska towarzyszące krzepnięciu stopów

Piotr Furmański
ITC PW



Edukacja i Kultura



Napięcie powierzchniowe



Definicja napięcia powierzchniowego
(energii powierzchniowej)

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$$

gdzie:

G - entalpia swobodna

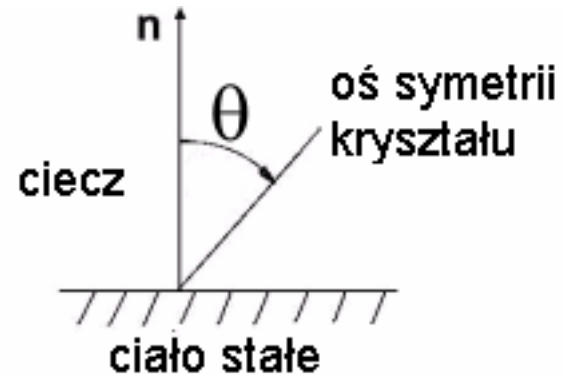
A - pole powierzchni



Napięcie powierzchniowe

Zależność napięcia powierzchniowego od różnych czynników

$$\gamma = \gamma(T, C, \theta)$$



gdzie:

T - temperatura

C - stężenie składników

θ - kąt między normalną do powierzchni a kierunkiem osi krystalograficznej



Napięcie powierzchniowe



Zależność napięcia powierzchniowego od kąta w stosunku do normalnej do powierzchni

$$\gamma(\theta, T, C) = \gamma_0(T, C) \left[1 + A_s \left[\frac{8}{3} \sin^4 \left(\frac{1}{2} m_s (\theta - \phi_s) \right) - 1 \right] \right]$$

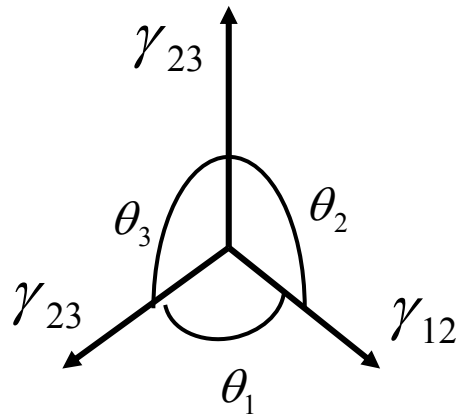
- gdzie: A_s - współczynnik określający wielkość anizotropii
- ϕ_s - kąt między osią symetrii kryształu a normalną do powierzchni
- m_s - stopień symetrii kryształu



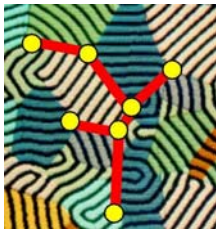
Napięcie powierzchniowe



Względne napięcie powierzchniowe między trzema fazami



$$\frac{\sin \gamma_{23}}{\theta_1} = \frac{\sin \gamma_{13}}{\theta_2} = \frac{\sin \gamma_{12}}{\theta_3}$$

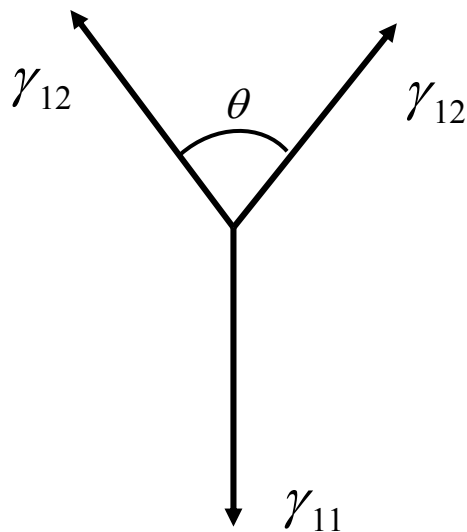


Napięcie powierzchniowe



Pomiar napięcia powierzchniowego
(energii powierzchniowej) fazy stałej

Termiczne wytrawianie lub rowkowanie



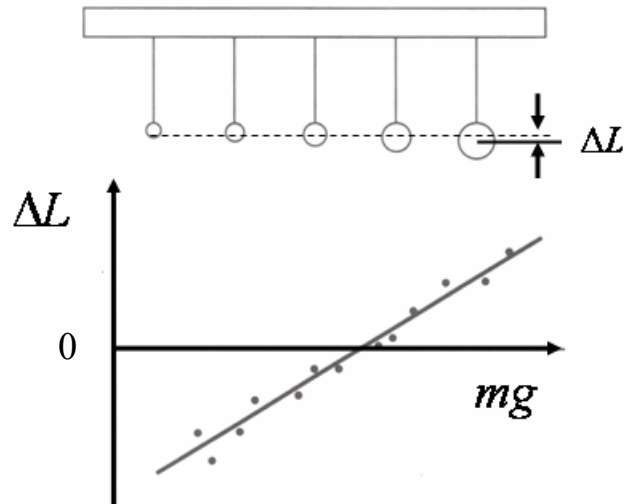
$$\gamma_{11} = 2\gamma_{12} \cos(\theta / 2)$$



Napięcie powierzchniowe

Pomiar napięcia powierzchniowego fazy stałej

Metoda wydłużeniowa

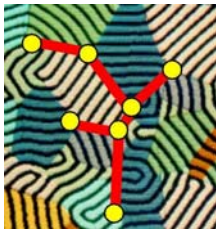


$$\gamma_{sg} = \frac{mg}{\pi r}$$

gdzie:

mg - ciężar

r - promień drutu



Napięcie powierzchniowe



Wpływ temperatury na
napięcie powierzchniowe

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,p} = S_A$$

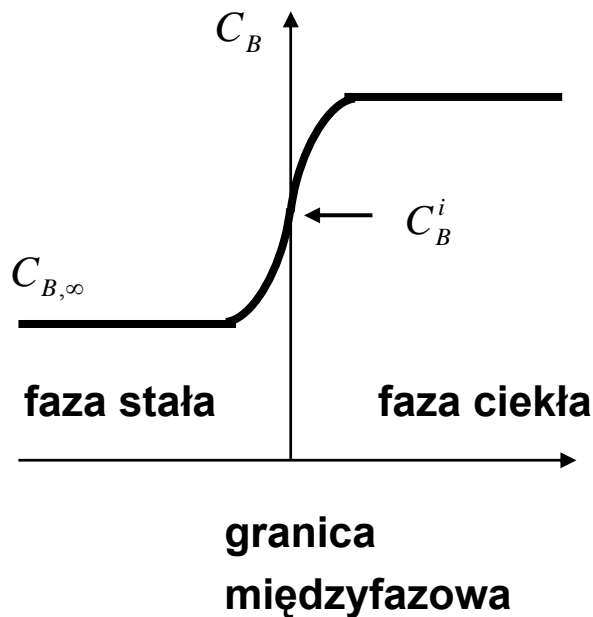
gdzie:

S_A - entropia powierzchniowa



Napięcie powierzchniowe

Segregacja składników w pobliżu granicy międzyfazowej



$$\Gamma_B^i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_B} \right)_T$$

gdzie:

Γ_B^i - Stężenie powierzchniowe, $\Gamma_B^i = C_B^i - C_{B,\infty}$

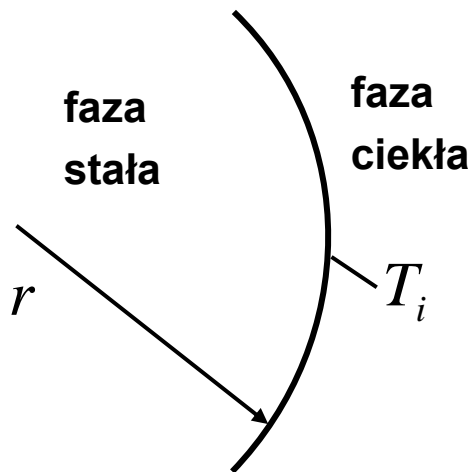
x_B - udział molowy składnika

R - uniwersalna stała gazowa



Napięcie powierzchniowe

Temperatura krzepnięcia dla zakrzywionej granicy międzyfazowej



$$T_i = T_m - \frac{2V_{ms}\gamma_{ls}}{\Delta S_m} \kappa$$

gdzie:

T_i - temperatura granicy międzyfazowej

T_m - temperatura krzepnięcia dla płaskiej granicy międzyfazowej

V_{ms} - objętość molowa fazy stałej

ΔS_m - zmiana entropii molowej podczas krzepnięcia

κ - krzywizna granicy międzyfazowej $\kappa = r^{-1}$



Napięcie powierzchniowe



Temperatura krzepnięcia dla
zakrzywionej granicy międzyfazowej

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{L_m}{T_m}$$

gdzie:

ΔH_m - zmiana entalpii molowej podczas krzepnięcia

L_m - molowe ciepło krzepnięcia



Napięcie powierzchniowe

Temperatura krzepnięcia dla zakrzywionej granicy międzyfazowej

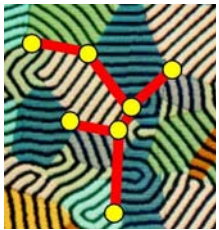
$$T_i = T_m + m_l C_l - \frac{2V_{ms}\gamma_{ls}}{\Delta S_m} \kappa$$

gdzie:

m_l - nachylenie likwidusa

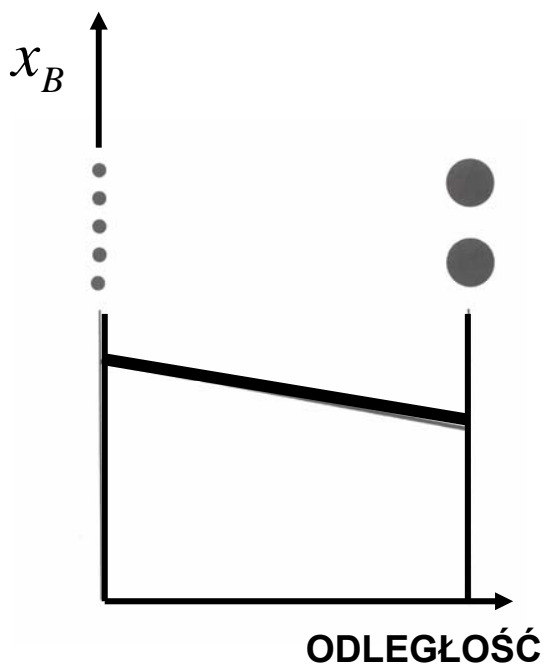
C_l - stężenie składników w fazie ciekłej

κ - krzywizna granicy międzyfazowej, $\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$



Napięcie powierzchniowe

Powiększanie wymiarów ziaren fazy stałej



$$x_B(r) = x_B(r \rightarrow \infty) \exp\left[\frac{2V_{ms}\gamma_{\alpha\beta}}{RT} \kappa\right]$$

gdzie:

$x_B(r)$ - udział molowy składnika B w fazie stałej dla zakrzywionej granicy międzyfazowej

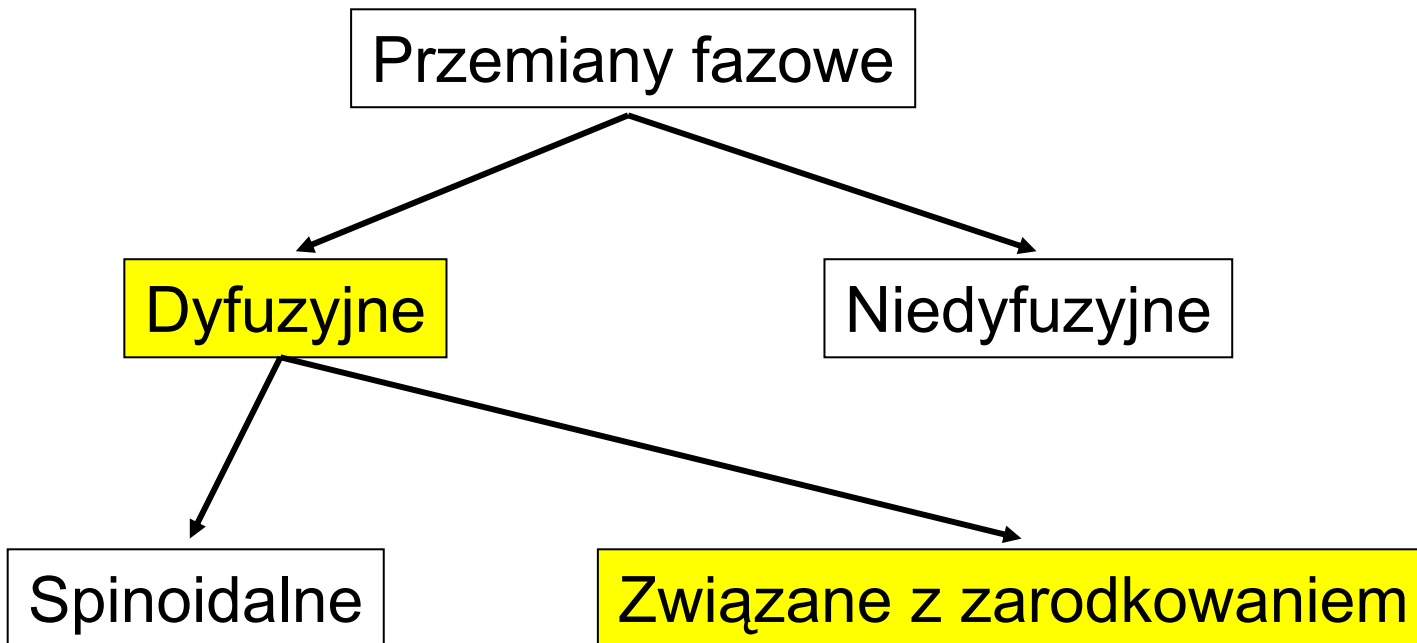
$x_B(r \rightarrow \infty)$ - udział molowy składnika B w fazie stałej dla płaskiej granicy międzyfazowej

$\gamma_{\alpha\beta}$ - napięcie powierzchniowe między fazami α i β



Zarodkowanie fazy stałej

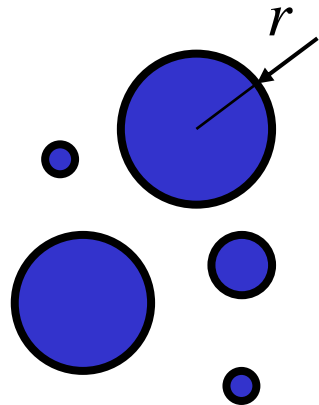
Rodzaje przemian fazowych



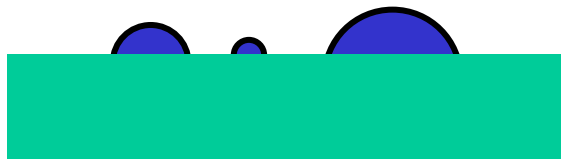


Zarodkowanie fazy stałej

Rodzaje zarodkowania



- jednorodne



- heterogeniczne



Zarodkowanie fazy stałej



Rozkład wymiarów zarodków

$$n(r) = n_o \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right)$$

gdzie:

$n(r)$ - liczba cząsteczek w zarodku o promieniu r na jednostkę objętości

n_o - liczba cząsteczek cieczy na jednostkę objętości

ΔG_f - Zmiana entalpii swobodnej związana z tworzeniem nowej fazy

k - stała Boltzmannna, $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K



Zarodkowanie fazy stałej



Rozkład wymiarów zarodków
w temperaturze krzepnięcia

$$\Delta G_f = 4\pi r^2 \gamma_{sl}$$

stąd

$$n(r) = n_o \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \gamma_{sl}}{kT_m}\right)$$



Zarodkowanie fazy stałej

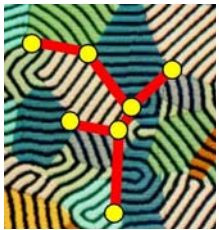


Zmiana entalpii swobodnej
związana z powstaniem zarodka

$$\Delta G_r = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl}$$

gdzie:

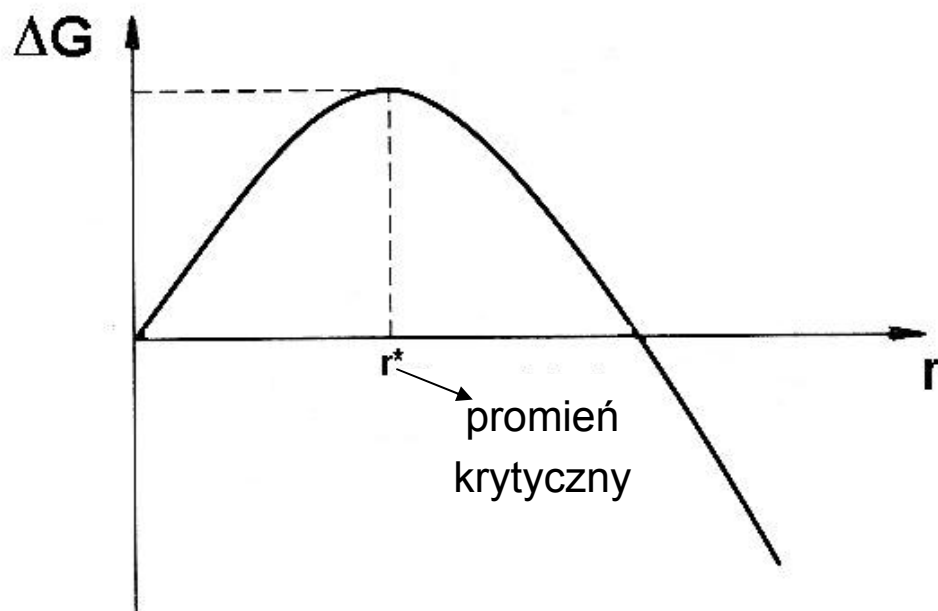
ΔG_v - różnica entalpii faz przypadająca na jednostkę objętości



Zarodkowanie fazy stałej



Krytyczny promień zarodka

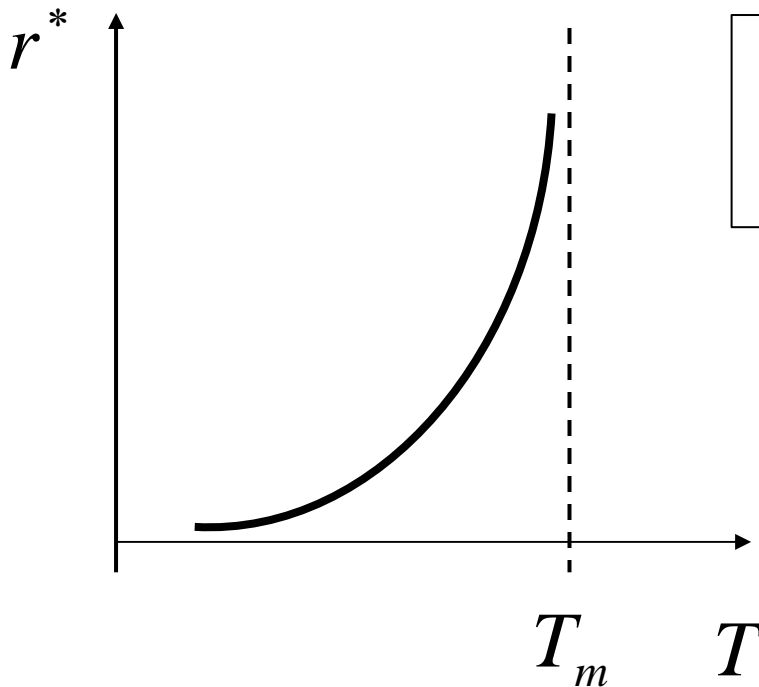


$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v}$$



Zarodkowanie fazy stałej

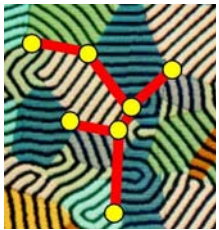
Wpływ przechłodzenia na promień krytyczny zarodka



$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}T_m V_m}{L_m(T - T_m)}$$

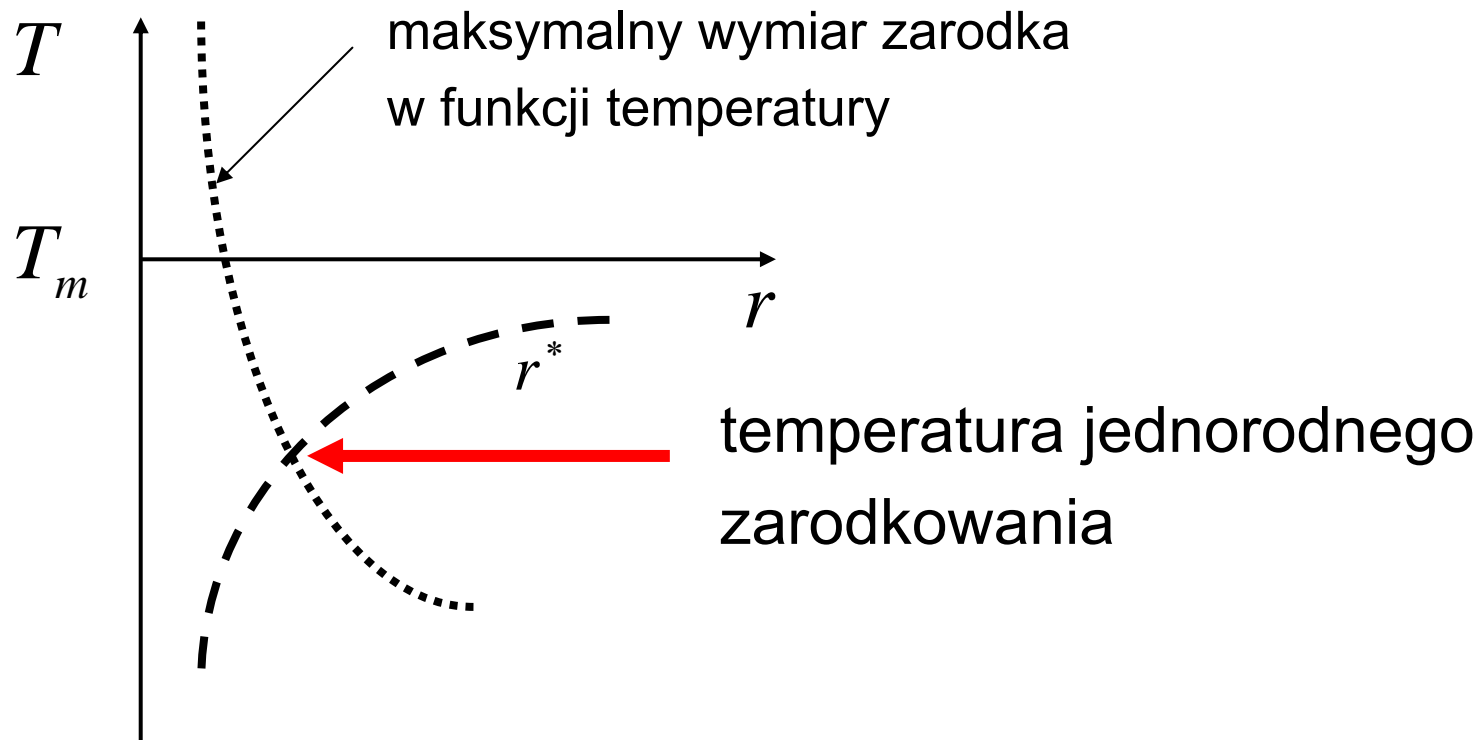
gdzie:

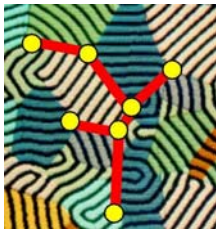
V_m - objętość molowa



Zarodkowanie fazy stałej

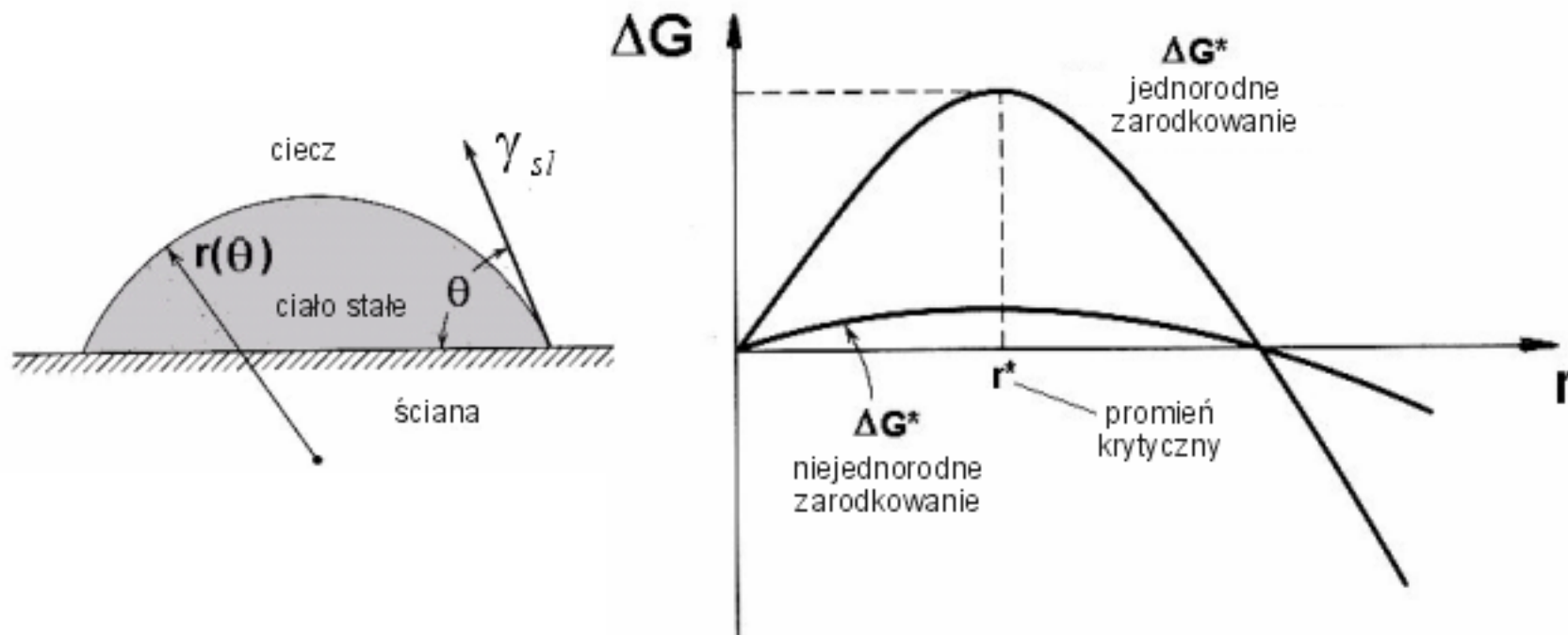
Temperatura zarodkowania





Zarodkowanie fazy stałej

Wpływ obecności powierzchni formy na zarodkowanie





Krzepnięcie nierównowagowe



Prędkość przemieszczania się granicy międzyfazowej ciec/ciało stałe

$$w_i(T_i, C_s, C_l) = w_c(T_i) [1 - \exp(\Delta G_m(T_i, C_s, C_l) / RT)]$$

gdzie: ΔG_m - zmiana molowej entalpii swobodnej podczas krzepnięcia stopu

w_c - charakterystyczna prędkość krystalizacji

C_s - stężenie składników w fazie stałej

C_l - stężenie składników w fazie ciekłej w pobliżu granicy międzyfazowej

T_i - temperatura granicy międzyfazowej



Krzepnięcie nierównowagowe



Współczynnik rozdziału dla
nierównowagowego krzepnięcia

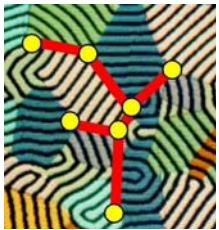
$$K_p(w_i) = \frac{K_{pe} + w_i / w_D}{1 + w_i / w_D}$$

gdzie: K_p - współczynnik rozdziału dla krzepnięcia nierównowagowego

K_{pe} - współczynnik rozdziału dla krzepnięcia równowagowego

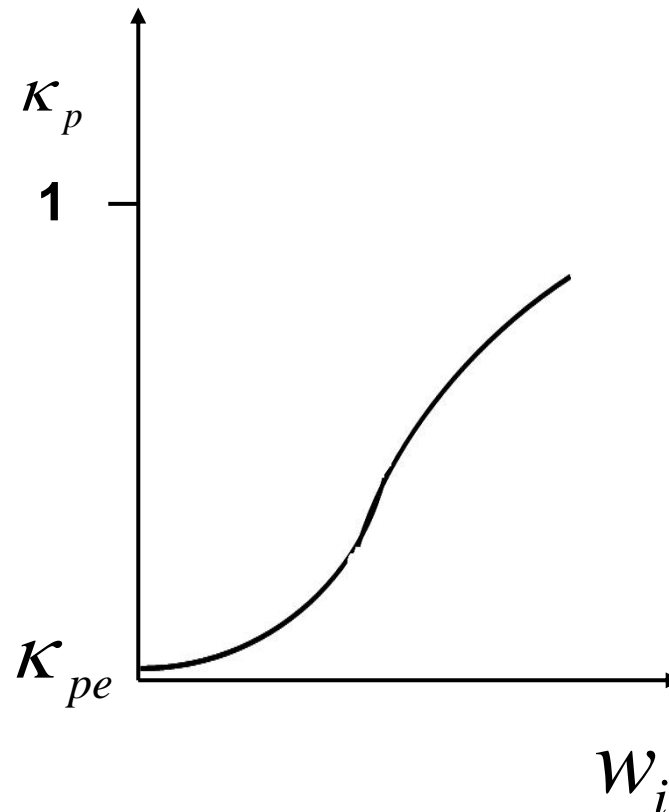
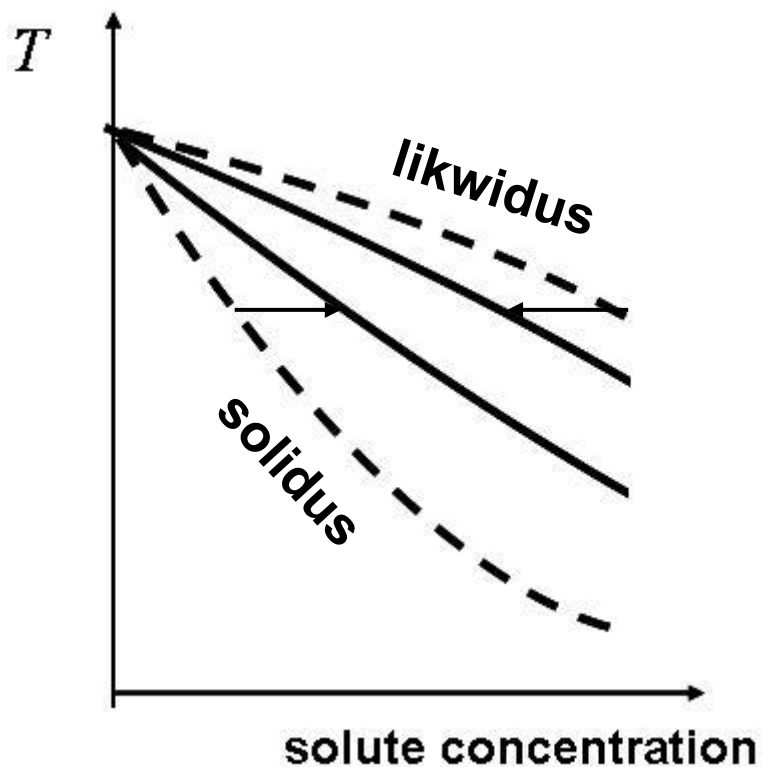
w_i - Prędkość przemieszczania się granicy ciec/ciało stałe

w_D - prędkość dyfuzji cząsteczek



Krzepnięcie nierównowagowe

Współczynnik rozdziału dla krzepnięcia nierównowagowego





Krzepnięcie nierównowagowe



Temperatura granicy międzyfazowej podczas szybkiego krzepnięcia

$$T_i = T_m + m_l (w_i) C_l - \frac{RT^2}{L_m} \frac{w_i}{w_s}$$

gdzie:

- R - uniwersalna stała gazowa
- L_m - molowe ciepło krzepnięcia
- w_i - prędkość przemieszczania się granicy cieczi/ciało stałe
- w_s - prędkość dźwięku
- C_l - stężenie składnika
- m_l - nachylenie linii likwidusa



Krzepnięcie nierównowagowe



Nachylenie linii likwidusa podczas szybkiego krzepnięcia

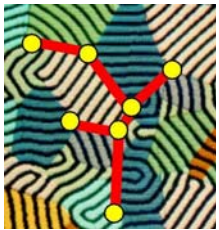
$$m_l(w_i) = m_l^e \frac{1 - \kappa_p(w_i) [1 - \ln(\kappa_p(w_i) / k_e)]}{1 - \kappa_{pe}}$$

gdzie:

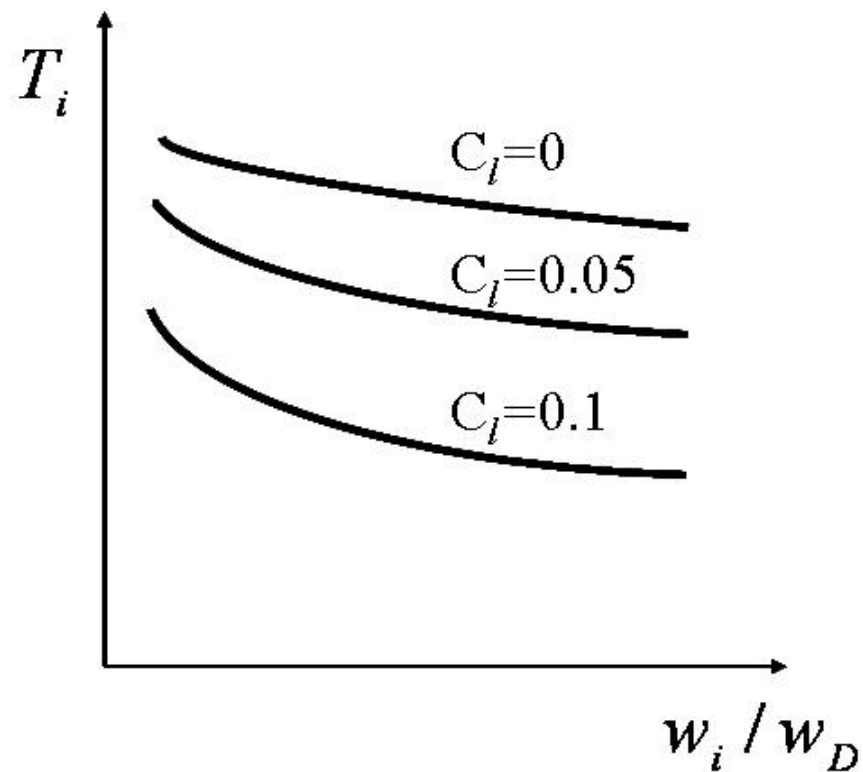
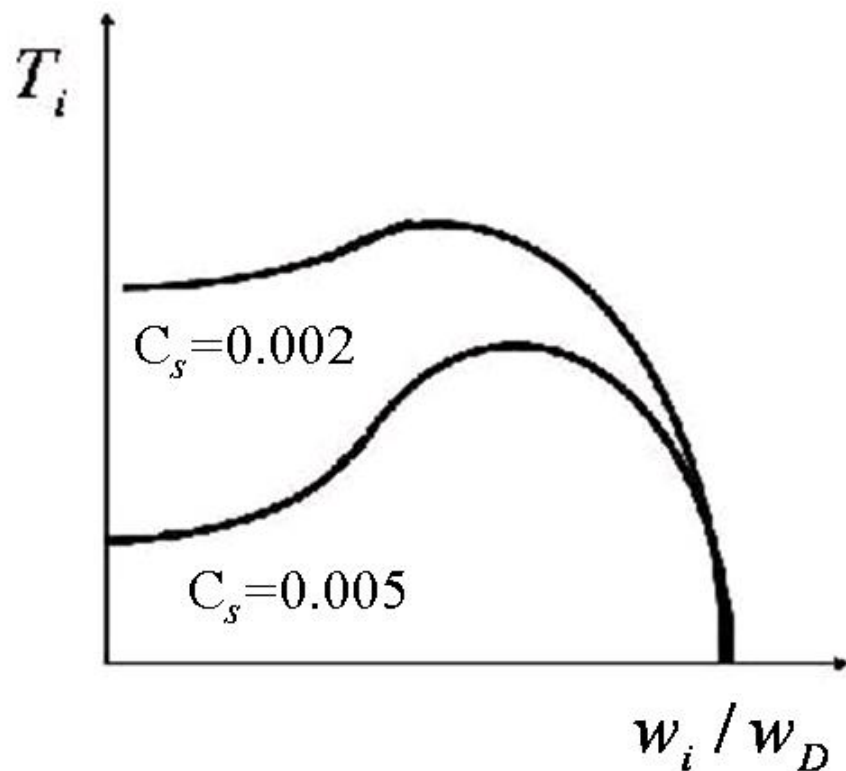
m_l^e - nachylenie linii likwidusa podczas krzepnięcia równowagowego

κ_{pe} - równowagowy współczynnik rozdziału

$\kappa_p(w_i)$ - nierównowagowy współczynnik rozdziału



Krzepnięcie nierównowagowe





Krzepnięcie nierównowagowe



Temperatura zakrzywionej granicy międzyfazowej podczas szybkiego krzepnięcia

$$T_i = T_m + m_l(w_i)C_l - \frac{RT^2}{L_m} \frac{w_i}{w_s} - \frac{2\gamma_{ls}V_aT_m}{L_m} \kappa$$

gdzie:

V_a - objętość atomowa

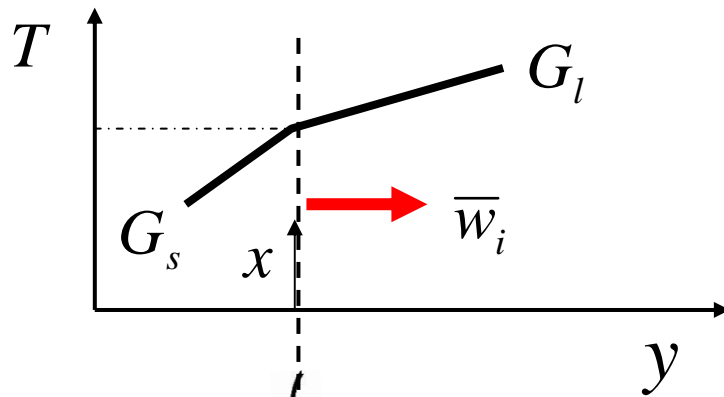
κ - krzywizna granicy międzyfazowej



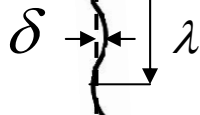
Niestabilność przy krzepnięciu stopów



Niestabilność płaskiej granicy międzyfazowej ciecz / ciało stałe



ciało stałe



ciecz

Średnie położenie granicy ciecz / ciało stałe

gdzie:

G_s - gradient temperatury w fazie stałej

G_l - gradient temperatury w fazie ciekłej

w_i - prędkość granicy międzyfazowej

Sinusoidalne zaburzenie granicy ciecz / ciało stałe

$$y = \delta \sin \omega x$$

gdzie: $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$



Niestabilność przy krzepnięciu stopów



Kryterium stabilności granicy międzyfazowej

$$\frac{\left(\frac{\partial \delta}{\partial t}\right)}{\delta} < 0$$

← stabilna granica cieczer/ciało stałe

$$\frac{\left(\frac{\partial \delta}{\partial t}\right)}{\delta} > 0$$

← niestabilna granica cieczer/ciało stałe



Niestabilność przy krzepnięciu stopów



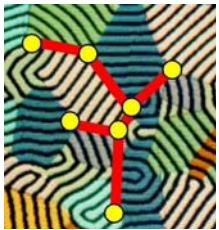
Wpływ różnych czynników na stabilność granicy międzyfazowej

dla pomijalnej wartości G_l

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial t} \right)_{\delta} = f(V, Q, \tilde{\omega})$$

gdzie:

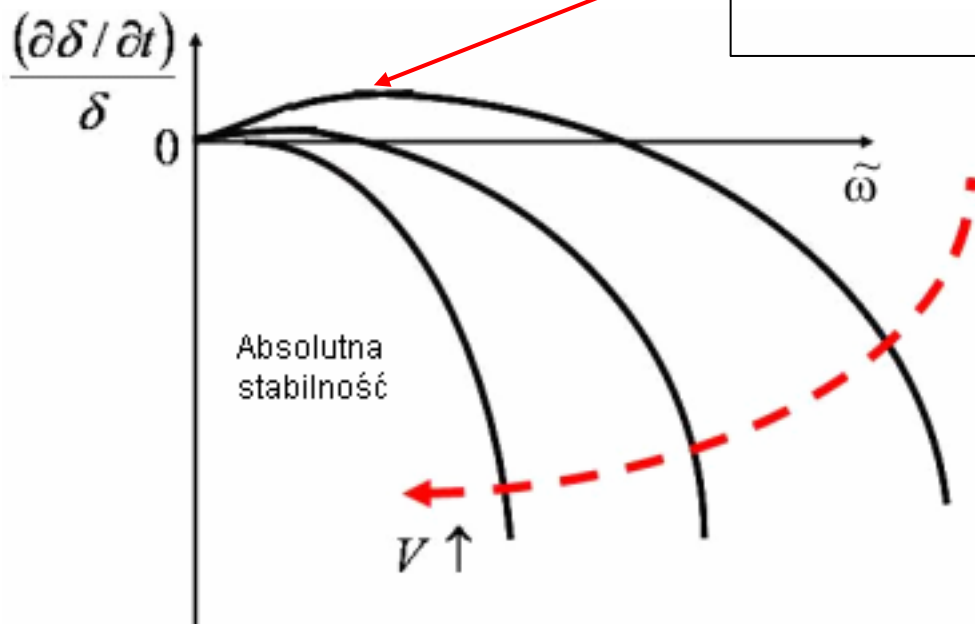
$$V = \frac{\gamma_{sl} T_m k_s \bar{w}_i}{D_l L_m^2}, \quad Q = \frac{\kappa_p D_l L_m}{m_l C_l k_s}, \quad \tilde{\omega} = \omega \frac{D_l}{\bar{w}_i}$$

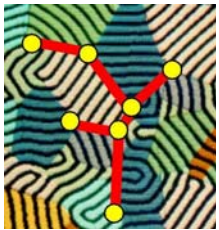


Niestabilność przy krzepnięciu stopów

Wpływ różnych czynników na stabilność granicy międzyfazowej

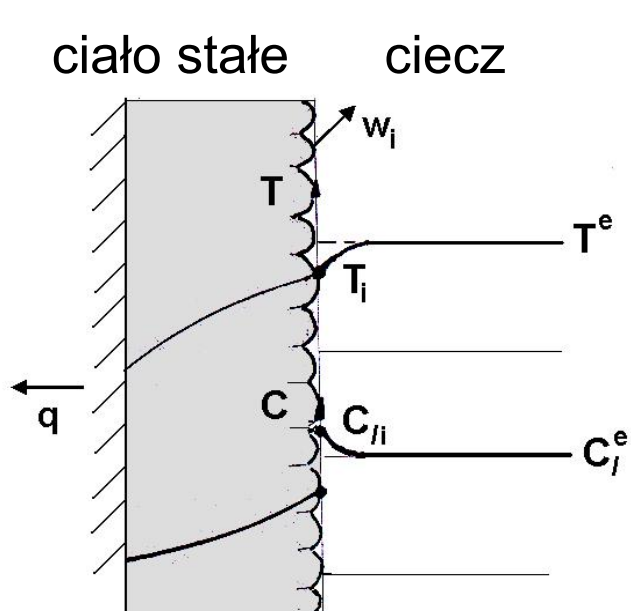
$$\lambda_{\min}^2 \bar{w}_i = 12\pi^2 \frac{\gamma_{ls} T_m D_l}{(1 - \kappa_p) |m_l| L_m C_l}$$



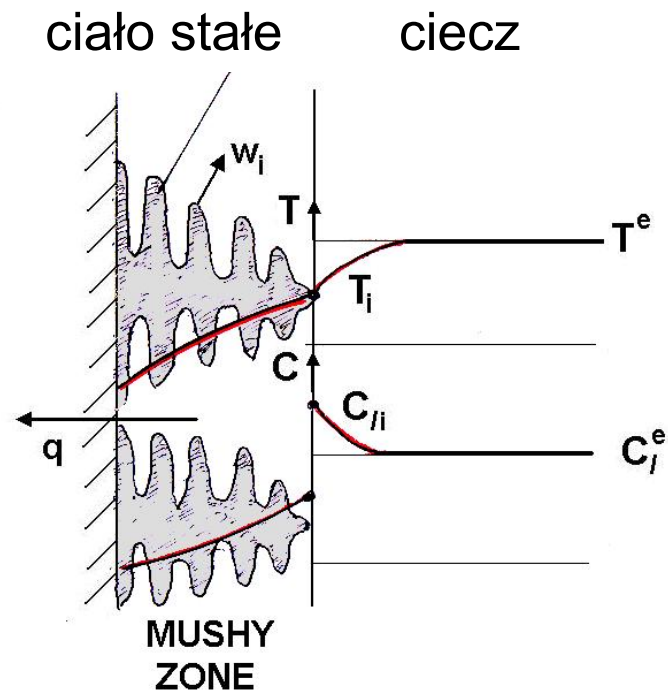


Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)

Wzrost struktury dendrytycznej



wzrost kolumnowy



wzrost kolumnowy dendrytyczny



Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)



Krytyczny gradient temperatury w cieczy, przy którym może powstawać struktura kolumnowa fazy stałej

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_l \geq \frac{m_l C_0 (1 - \kappa_p)}{\kappa_p D_l} w_i$$

gdzie:

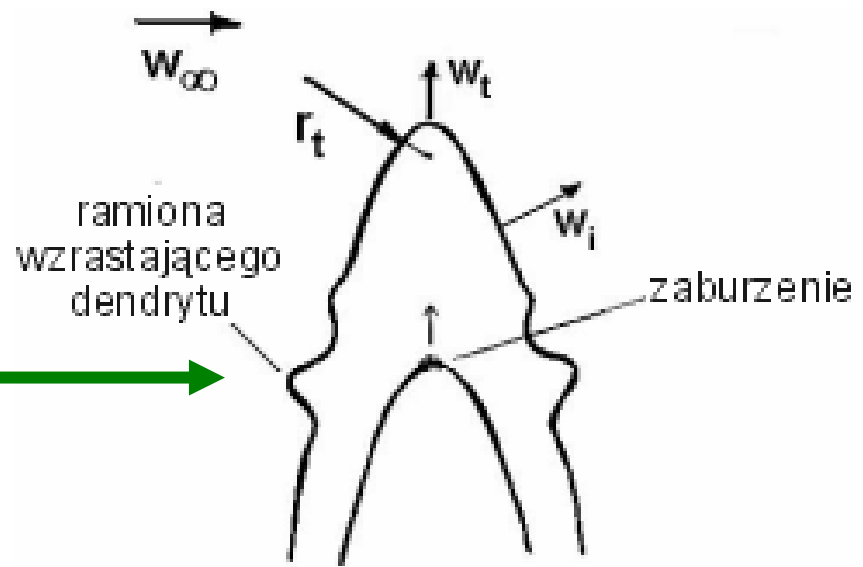
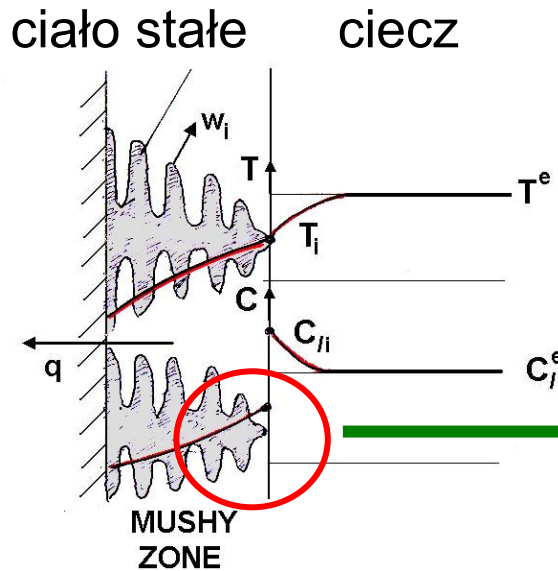
C_0 - początkowe stężenie składnika

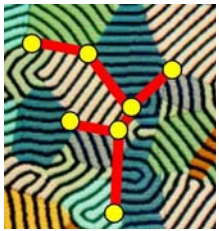


Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)

Wzrost pojedynczych dendrytów kolumnowych

$$w_t r_t^2 = \text{const}$$





Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)



Przechłodzenie końca dendrytu o kształcie parabolicznym

$$\Delta T_t = \frac{L_m I\nu(\text{Pe})}{c_{pl}} + m_l \left[1 - \frac{1}{1 - (1 - \kappa_p) I\nu(\text{Pe})} \right] C_0 + 2 \frac{\Gamma}{r_t}$$

gdzie:

$$Pe_t = \frac{w_t r_t}{a_l} \text{ - liczba Pecleta, } \Gamma \text{ - współczynnik Gibbs-Thomsona,}$$

c_{pl} - ciepło właściwe cieczy, a_l - dyfuzyjność cieplna cieczy

$I\nu(Pe)$ - funkcja Iwanstowa $\rightarrow I\nu(Pe) = Pe \exp(Pe) E(Pe)$



Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)



Promień końca dendrytu o kształcie parabolicznym

$$r_t = \frac{\frac{\Gamma}{\sigma^*}}{\frac{Pe L_m}{c_{pl}} + \left[\frac{Sc m_l C_0 (1 - \kappa_p)}{1 - (1 - \kappa_p) Iv(Sc)} \right]}$$

gdzie:

Sc - liczba Szmidta

$$Sc = \frac{w_t r_t}{D_l}$$

D_l - współczynnik dyfuzji składnika w cieczy,

σ^* - stała wynikająca z teorii (the marginal theory)

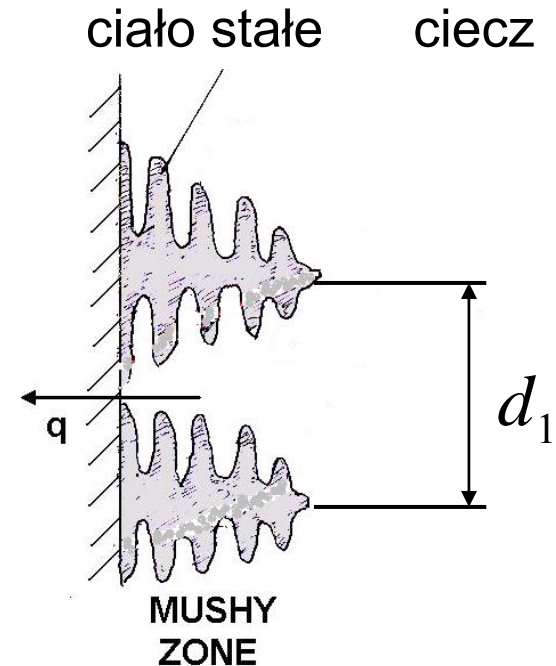


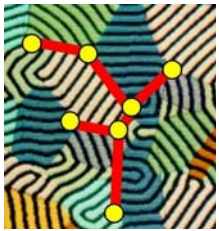
Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)

Odległość ramion dendrytów I-go rzędu

$$d_1 = \frac{A(D_l \Gamma)^{1/4}}{\sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_l w_t r_t}}$$

gdzie: A - stała liczbowa

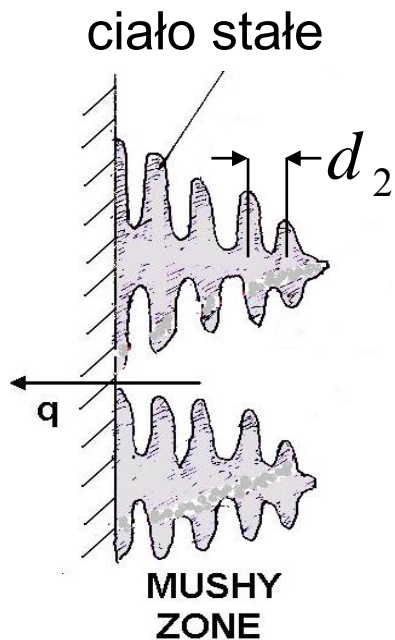




Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)



Odległość ramion dendrytów II-go rzędu



$$d_2 = \sqrt[3]{l_T l_C d_o}$$

gdzie:

l_T - mikroskala związana z polem temperatury

l_C - mikroskala związana z polem stężeń

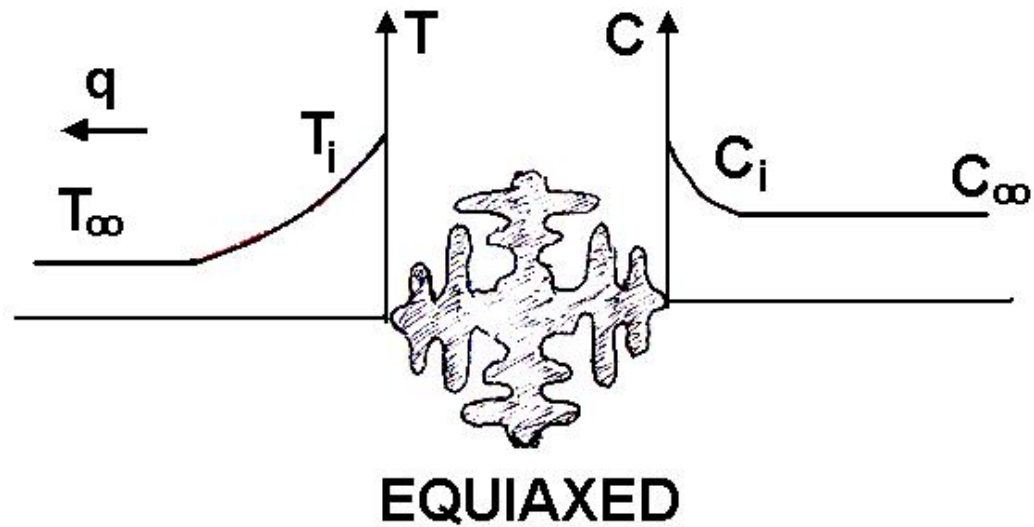
d_o - mikroskala kapilarna



Powstawanie obszaru dwufazowego (mushy zone)



Wzrost pojedynczych ziaren równoosiowych

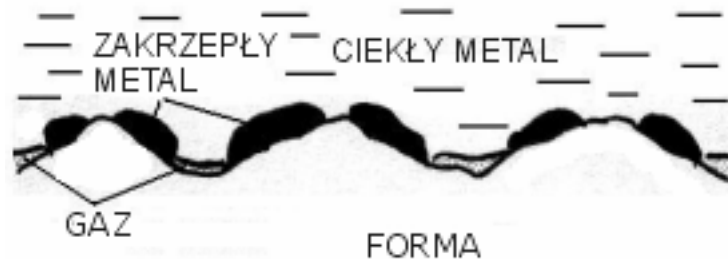
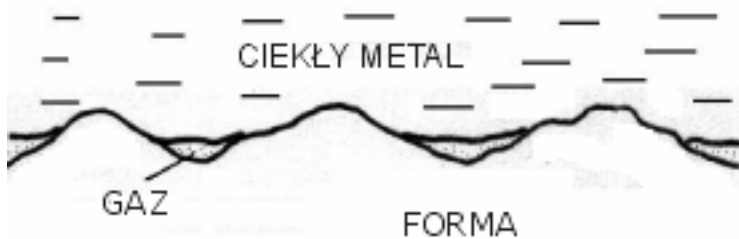




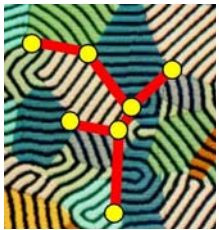
Oddziaływanie forma - faza ciekła



Wzrost fazy stałej na powierzchni formy



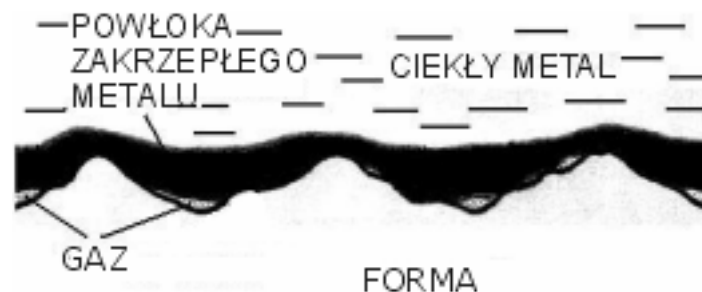
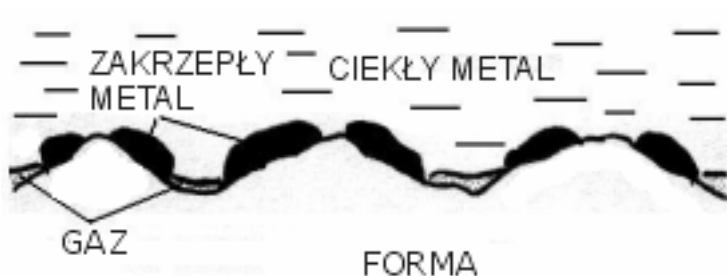
Przebieg procesu krzepnięcia na granicy stop - forma



Oddziaływanie forma - faza ciekła



Wzrost fazy stałej na powierzchni formy



Przebieg procesu krzepnięcia na granicy stop - forma



Podsumowanie



Podstawowe zjawiska związane z krzepnięciem czystych metali i stopów

- napięcie powierzchniowe (energia powierzchniowa)
- zarodkowanie fazy stałej
- efekty nierównowagowe podczas krzepnięcia
- niestabilność granicy międzyfazowej
- powstawanie obszaru dwufazowego
- oddziaływanie forma/ krzepnąca ciecz