

ZAGADNIENIE SWOBODNEJ I HAMOWANEJ KRYSTALIZACJI

LONGA Władysław
Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza
30-059 Kraków, ul. Reymonta 23. POLAND

SUMMARY

Formulas for calculation of volumes of solid phase were derived with the method of finite differences, for cases of free and inhibited crystallization. Derived equations are useful for numerical modeling of crystallization process. New interpretation of A.I. Kołmogorov equation is given on the grounds of solution of inhibited crystallization.

1. WSTĘP

W pracy wyprowadza się metodą różnic skończonych wzory do obliczania objętości fazy stałej, dla przypadku krystalizacji swobodnej oraz hamowanej. Dla obu modeli krystalizacji przyjmuje się tylko po jednym założeniu; dla modelu krystalizacji swobodnej założenie o proporcjonalności wydzielonej fazy stałej do początkowej objętości cieczy, natomiast dla krystalizacji hamowanej założenie o proporcjonalności wydzielonej fazy stałej do objętości niezakrzepłej cieczy.

Korzystając z rozwiązania hamowanej krystalizacji podaje się nową interpretację równania A.I. Kołmogorowa [1] .

2. RÓWNANIE SWOBODNEJ KRYSTALIZACJI

W przypadku krystalizacji swobodnej kryształ rośnie tak, jakby cieczy nie ubywało. Koniec krystalizacji następuje wówczas, gdy faza stała wypełni całą rozważaną przestrzeń. W niniejszej pracy rozważymy przypadek swobodnej krystalizacji, gdy liniowa prędkość krystalizacji oraz prędkość zarodkowania są wielkościami stałymi, zdefiniowanymi następującymi równaniami różnicowymi

$$u = \frac{\Delta r}{\Delta \tau} \quad (1)$$

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta \tau} \quad (2)$$

gdzie:

- Δr - różnicowy przyrost promienia kryształów, m,
- $\Delta \tau$ - różnicowy przyrost czasu, s,
- ΔN - liczba utworzonych kryształów w czasie $\Delta \tau$, sztuk/ m³.

Korzystając z równań (1) i (2) zapiszemy bilans wydzielonej fazy stałej w trzech kolejnych krokach czasowych krystalizacji.

Krok pierwszy

Objętość fazy stałej $\Delta V_{s,j,1}$ po pierwszym kroku krystalizacji wyrazić można wzorem

$$\Delta V_{s,j,1} = \varphi \Delta N 1^3 (\Delta r)^3 \quad (3)$$

gdzie:

- φ - współczynnik zależny od kształtu kryształów; dla kryształów kulistych $\varphi = 4 \pi / 3$,
- $\Delta V_{s,j,1}$ - m³ wykrystalizowanej fazy odniesione do 1 m³ cieczy.

Krok drugi

Po drugim kroku krystalizacji faza zakrzepła $\Delta V_{s,j,2}$ składać się będzie z nowych kryształów oraz kryształów z pierwszego kroku co można zapisać

$$\Delta V_{s,j,2} = \varphi \Delta N (\Delta r)^3 + \varphi \Delta N [(\Delta r + \Delta r)^3 - (\Delta r)^3] = \varphi \Delta N [(\Delta r + \Delta r)^3] = \varphi \Delta N 2^3 (\Delta r)^3 \quad (4)$$

Krok trzeci

W trzecim kroku zakrzepnie objętość metalu $\Delta V_{s,j,3}$, co można zapisać

$$\begin{aligned} \Delta V_{s,j,3} &= \varphi \Delta N (\Delta r)^3 + \varphi \Delta N [(\Delta r + \Delta r)^3 - (\Delta r)^3] + \varphi \Delta N [(\Delta r + \Delta r + \Delta r)^3 - (\Delta r + \Delta r)^3] = \\ &= \varphi \Delta N 3^3 (\Delta r)^3 \end{aligned} \quad (5)$$

Na podstawie równań (3), (4) i (5) objętość zakrzepłą w k - tym kroku zapisać można

$$\Delta V_{s,j,k} = \varphi \Delta N k^3 (\Delta r)^3 \quad (6)$$

Korzystając z (3), (4), (5) i (6) zapiszemy sumaryczną objętość metalu, zakrzepłą w k krokach krystalizacji

$$V_{s,j} = \sum_{i=1}^k \Delta V_{s,i} = \varphi \Delta N (\Delta r)^3 (1^3 + 2^3 + 3^3 + \dots + k^3) \quad (7)$$

lub po podstawieniu $\Delta r = u \Delta \tau$ oraz $\Delta N = n \Delta \tau$ uzyskuje się

$$V_{s,j} = \varphi n u^3 \Delta\tau^4 (1^3 + 2^3 + 3^3 + \dots + k^3) \quad (8)$$

Sumę kolejnych liczb naturalnych zapisać można wzorem [2]

$$1^3 + 2^3 + 3^3 + \dots + k^3 = \frac{k^2}{4} (k^2 + 2k + 1) \quad (9)$$

Podstawimy (9) do (8)

$$V_{s,j} = \varphi n u^3 \Delta\tau^4 \frac{k^2}{4} (k^2 + 2k + 1) \quad (10)$$

Różnicowy przyrost czasu $\Delta\tau$ wyrazić można

$$\Delta\tau = \frac{\tau}{k} \quad (11)$$

gdzie:

τ - całkowity czas krystalizacji objętości $V_{s,j}$.

Po podstawieniu (11) do (10) uzyskuje się:

$$V_{s,j} = \varphi n u^3 \tau^4 p \quad (12)$$

przy czym

$$p = \frac{\frac{k^2}{4}(k^2 + 2k + 1)}{k^4} = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{2}{k} + \frac{1}{k^4} \right) \quad (13)$$

Dla $k \rightarrow \infty$ równanie (13) upraszcza się do postaci

$$p = \frac{1}{4} \quad (14)$$

Po podstawieniu (14) do (12) uzyskujemy szukany wzór na objętość $V_{s,j}$ dla przyjętego modelu krystalizacji

$$V_{s,j} = \frac{\varphi}{4} n u^3 \tau^4 \quad (15)$$

Jeżeli początkowa objętość cieczy wynosiła V_o , to objętość fazy zakrzepłej wyniesie

$$V_s = V_o V_{s,j} = V_o \frac{\varphi}{4} n u^3 \tau^4 \quad (16)$$

3. RÓWNANIE HAMOWANEJ KRYSTALIZACJI

W rozważaniach nad hamowaną krystalizacją przyjmuje się w niniejszej pracy tylko jedno założenie o prostej proporcjonalności wydzielonej fazy stałej do objętości niezakrzepłej cieczy. Pozwala ono matematycznie wyrazić zarówno objętość fazy ciekłej jak i stałej.

Niezakrzepłą objętość metalu zapisać można następującymi wzorami różnicowymi

$$V_{L,1} = V_0 - \Delta V_{s,1} = V_0 (1 - \Delta V_{s,j,1}) \quad (17)$$

$$V_{L,2} = V_{L,1} - \Delta V_{s,2} = V_{L,1} (1 - \Delta V_{s,j,2}) \quad (18)$$

$$V_{L,3} = V_{L,2} - \Delta V_{s,3} = V_{L,2} (1 - \Delta V_{s,j,3}) \quad (19)$$

gdzie:

$V_{L,1}, V_{L,2}, V_{L,3}$ - objętości ciekłego metalu, pozostałe po zakrzepnięciu kolejnych objętości $\Delta V_{s,1}, \Delta V_{s,2}$ i $\Delta V_{s,3}$,

$\Delta V_{s,j,1} = \frac{\Delta V_{s,1}}{V_0}$; $\Delta V_{s,j,2} = \frac{\Delta V_{s,2}}{V_{L,2}}$; $\Delta V_{s,j,3} = \frac{\Delta V_{s,3}}{V_{L,2}}$ - względne objętości zakrzepłego metalu (m^3 wydzielonej fazy na $1 m^3$ cieczy).

Każdą z objętości $\Delta V_{s,i}$ ($\Delta V_{s,1}, \Delta V_{s,2}, \Delta V_{s,3}$) podzielić można na objętości k razy mniejsze (k_1, k_2, k_3), co można zapisać

$$V_{L,1} = V_0 \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,1}}{k_1} \right)^{k_1} \quad (20)$$

$$V_{L,2} = V_{L,1} \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,2}}{k_2} \right)^{k_2} \quad (21)$$

$$V_{L,3} = V_{L,2} \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,3}}{k_3} \right)^{k_3} \quad (22)$$

Dla k (k_1, k_2, k_3) $\rightarrow \infty$ równania (20), (21) i (22) przyjmują postać

$$V_{L,1} = V_0 \exp(- \Delta V_{s,j,1}) \quad (23)$$

$$V_{L,2} = V_{L,1} \exp(- \Delta V_{s,j,2}) \quad (24)$$

$$V_{L,3} = V_{L,2} \exp(- \Delta V_{s,j,3}) \quad (25)$$

Równanie (25) zapisać można wykorzystując równania (23) i (24)

$$V_{L,3} = V_o \exp(-\Delta V_{s,j,1}) \cdot \exp(-\Delta V_{s,j,2}) \cdot \exp(-\Delta V_{s,j,3}) \quad (26)$$

lub ogólnie dla dowolnej sumy $\Delta V_{s,j,n}$

$$V_L = V_o \exp(-\Omega) \quad (27)$$

przy czym

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \Delta V_{s,j,i} \quad (28)$$

Korzystając z (27) wyrazić można objętość zakrzepłej cieczy V_s

$$V_s = V_o - V_L = V_o [1 - \exp(-\Omega)] \quad (29)$$

4. NUMERYCZNE MODELOWANIE PROCESU KRYSTALIZACJI

Obliczanie objętości fazy stałej korzystnie jest przeprowadzić za pomocą zależności

$$V_s = V_o [1 - \exp(-\Delta V_{s,j,1}) \cdot \exp(-\Delta V_{s,j,2}) \cdot \exp(-\Delta V_{s,j,3})] \quad (30)$$

lub (29).

Przyrost fazy stałej ΔV_s w poszczególnych krokach czasowych oblicza się z zależności

$$\frac{\Delta V_s}{V_o} = \frac{V_{s,n} - V_{s,n-1}}{V_o} = \exp\left(-\sum_{i=1}^{n-1} \Delta V_{s,j,i}\right) - \exp\left(-\sum_{i=1}^n \Delta V_{s,j,i}\right) \quad (31)$$

gdzie:

- $V_{s,n}$ - objętość fazy zakrzepłej po n krokach krystalizacji,
- $V_{s,n-1}$ - objętość fazy zakrzepłej po n-1 krokach krystalizacji.

Objętość $\Delta V_{s,j,i}$ oblicza się ze wzorów (3), (4), (5) dla kolejnych kroków, gdy u i n są wielkościami stałymi. Jeżeli u i n są wielkościami zmiennymi (zwykle funkcjami przechłodzenia), to kolejne wartości $\Delta V_{s,j,i}$ oblicza się z zależności

$$\Delta V_{s,j,1} = \varphi \Delta N_1 (\Delta r_1)^3 \quad (32)$$

$$\Delta V_{s,j,2} = \varphi \Delta N_2 (\Delta r_2)^3 + \varphi \Delta N_1 [(\Delta r_1 + \Delta r_2)^3 - (\Delta r_1)^3] \quad (33)$$

$\Delta V_{s,j,3} = \varphi \Delta N_3 (\Delta r_3)^3 + \varphi \Delta N_2 [(\Delta r_2 + \Delta r_3)^3 - (\Delta r_2)^3] + \varphi \Delta N_1 [(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)^3 - (\Delta r_1 + \Delta r_2)^3]$ gdzie:

(34)

- $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3$ - liczby kryształów powstające w kolejnych krokach krystalizacji, m^{-3} ,
 $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$ - przyrosty promieni kryształów w kolejnych krokach krystalizacji..

5. FIZYCZNY SENS RÓWNIANIA KOŁMOGOROWA

Dla szczególnego przypadku stałej wartości n i k równanie A.I. Kołmogorowa [1] przyjmuje postać

$$\frac{V_s}{V_o} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} n u^3 \tau^4\right) \quad (35)$$

Z porównania (29) i (35) wynika, że

$$\Omega = \frac{\pi}{3} n u^3 \tau^4 \quad (36)$$

czyli wykładnik Ω w równaniu (29) zastąpić można wykładnikiem Kołmogorowa.

Z kolei korzystając z (36) równanie swobodnej krystalizacji (16) zapisać można

$$\frac{V_s}{V_o} = \Omega \quad (37)$$

czyli wykładnik Kołmogorowa występuje w równaniu krystalizacji swobodnej. A zatem wielkość oznaczona przez Ω występuje zarówno w modelu krystalizacji swobodnej, jak w modelu krystalizacji hamowanej.

Rozważymy szczególny przypadek równania (29) krystalizacji hamowanej. Rozłożymy na szereg potęgowy funkcję $\exp(-\Omega)$

$$\exp(-\Omega) = 1 - \frac{\Omega}{1!} + \frac{\Omega^2}{2!} - \frac{\Omega^3}{3!} + \dots \quad (38)$$

Dla $\Omega \ll 1$ równanie (38) można uprościć zostawiając tylko 2 pierwsze wyrazy szeregu, czyli

$$\exp(-\Omega) \cong 1 - \Omega \quad (39)$$

Po podstawieniu (39) do (29) otrzymujemy równanie (37), a więc dla krystalizacji swobodnej, co oznacza, że początek krystalizacji hamowanej przebiega podobnie jak krystalizacji swobodnej.

Z kolei rozważymy dokładność obliczeń objętości pozostającej (niezakrzepłej cieczy).

W procesie krystalizacji hamowanej korzystamy z dwu różnych zależności. Pierwszą z nich uzyskamy podstawiając do (22) równania (21) i (20); otrzymujemy dla pierwszych trzech kroków zależności

$$\frac{V_{L,3}}{V_o} = \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,1}}{k_1}\right)^{k_1} \cdot \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,2}}{k_2}\right)^{k_2} \cdot \left(1 - \frac{\Delta V_{s,j,3}}{k_3}\right)^{k_3} \quad (40)$$

Jako drugą zależność rozważymy zależność (26) lub (27).

Obliczymy wartości $V_{L,3}/V_o$ wg równania (40) dla $\Delta V_{s,j,1} = \Delta V_{s,j,2} = \Delta V_{s,j,3} = \Delta V_{s,j} = 0.5$, oraz $k_1 = k_2 = k_3 = k = 1; 10; 100; 1000$.

Obliczone wartości wynoszą kolejno: 0.125; 0.215; 0.222 i 0.223. Natomiast po podstawieniu do (27) $\Omega = 0.5 + 0.5 + 0.5$ uzyskamy $V_L/V_o = \exp(-1.5) = 0.22313$.

Z powyższych obliczeń wynika, że dokładność obliczeń jest większa z równania (27) niż z równania (40). Poza tym wartość $\Delta V_{s,j,i}$ przyjmowana do równania (27) nie ma wpływu na dokładność obliczeń V_L/V_o czy V_s/V_o .

Z kolei należy wyjaśnić zagadnienie maksymalnej wartości Ω dla krystalizacji swobodnej i hamowanej. W przypadku krystalizacji swobodnej wartość Ω nie może przekroczyć jedności, co wynika z (37). Natomiast wg równania (29) wszystka ciecz wykryształizuje, gdy $\Omega = \infty$. Ten drugi przypadek wyjaśnia zależność (28), która zawiera nieskończoną sumę wartości $\Delta V_{s,j,i}$, ponieważ dla każdej dowolnie małej objętości cieczy zapisać można skończoną wartość $\Delta V_{s,j,i}$. Np. jeżeli wartość $\Delta V_{s,j,i} = 0.1$, to koniec krystalizacji nastąpi, gdy suma poszczególnych 0.1 równa będzie nieskończoności. Rozważmy drugi przypadek, gdy kolejne wartości $\Delta V_{s,j,i}$ wzrastają w następujący sposób: $\Delta V_{s,j,1} = \frac{\Delta V_s}{V_o}$; $\Delta V_{s,j,2} = \frac{\Delta V_s}{V_o - \Delta V_s}$;

$\Delta V_{s,j,3} = \frac{\Delta V_s}{V_o - \Delta V_s}$; itd. Jeżeli np. pierwszy wyraz wynosi 0.1, to drugi wyniesie 0.1/0.9, a 10-ty wyniesie 1 i suma pierwszych 10-ciu wyrazów wyniesie 2.93. Wartość ta podstawiona do (29) daje wartość $V_s/V_o = 0.947$, a więc bliską jedności.

Pozostaje do wyjaśnienia nazwa „krystalizacja swobodna” i „krystalizacja hamowana” w odniesieniu do krystalizacji odlewów. Nazwę „krystalizacja swobodna” stosuje się dla odróżnienia „krystalizacji hamowanej”, którą - wg różnych autorów - ujmuje równanie Kołmogorowa, przy czym hamowanie procesu krystalizacji spowodowane jest łączeniem (stykaniem) się kryształów, co ma powodować wydłużenie czasu krystalizacji. Jak wynika z niniejszej pracy do wyprowadzenia równania hamowanej krystalizacji (29) nie jest potrzebne założenie o łączeniu się kryształów, o ich wypukłości [1] i in., a tylko założenia o proporcjonalności wydzielonej fazy stałej do objętości pozostającej cieczy. Szczegółowy mechanizm krystalizacji należy dopiero przyjąć przy obliczaniu składowych $\Delta V_{s,j,i}$ sumy, składającej się na wykładnik Ω w równaniu (29). Jest oczywiste, że po wykryształowaniu określonej względnej objętości V_s/V_o kryształy zaczną się stykać ze sobą, co ograniczy ich wzrost w obszarach styku, natomiast spowoduje przyspieszenie wzrostu na swobodnych powierzchniach. I jeszcze jedna niezwykle ważna uwaga. Tzw. hamowana krystalizacja nie spowoduje wydłużenia czasu krzepnięcia odlewu, ponieważ o czasie tym decyduje forma, natomiast proces krystalizacji dostosowuje się do procesu odprowadzanie ciepła przez formę, poprzez

zmianę stopnia przechłodzenia i różne struktury odlewu (związane z różnymi efektami cieplnymi). Stosowanie równania (29) do modelowania procesu krystalizacji daje inną kinetyczną charakterystykę, niż równanie (37) swobodnej krystalizacji.

6. ZAKOŃCZENIE

W pracy wyprowadza się równania do obliczania objętości fazy stałej, wydzielonej podczas swobodnej krystalizacji, dla stałej liczby zarodków krystalizacji o raz stałej liniowej szybkości krystalizacji, oraz ogólne równanie do obliczania objętości wydzielonej fazy stałej (lub pozostającej fazy ciekłej) dla krystalizacji hamowanej, nie zakładając mechanizmu wzrostu kryształów (stąd nazwa - równanie ogólne). Porównanie wyprowadzonych zależności z równaniem A.I. Kołmogorowa pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- wyprowadzone w pracy równanie (27) ma ogólniejszy sens od równania Kołmogorowa, ponieważ nie jest ograniczone założeniem o mechanizmie narastania kryształów, wymagającym do obliczenia wartości Ω
- do obliczania wartości Ω służy równanie (28), które okres krzepnięcia odlewu dzieli na odcinki, o względnych przyrostach fazy stałej $\Delta V_{s,j,i}$;
- równanie Kołmogorowa nie odnosi się tylko do początkowej objętości cieczy - jak to sugerują autorzy - lecz dotyczy całego okresu krystalizacji początkowej objętości cieczy V_0 ;
- wielkość oznaczona przez Ω jest stosunkiem zakrzepłej objętości do pozostałej cieczy, co oznacza, że dla swobodnej krystalizacji jej wartości w równaniach $V_s = V_0 \Omega$ oraz $V_L = V_0 - V_0 \Omega$ nie może przekroczyć jedności (obowiązuje warunek $V_s \leq V_0$); natomiast dla krystalizacji hamowanej jej wartość maksymalna równa jest $+\infty$ dla równań $V_L = V_0 \exp(-\Omega)$ oraz $V_s = V_0 - V_0 \exp(-\Omega)$ (także tutaj obowiązuje warunek $V_s \leq V_0$).

Projekt badawczy KBN Nr 7TO8B 035 13.

LITERATURA

- [1] Kołmogorov A.I.: K statisticeskoj teorii kristallizacji metallow. Izv. A.N. SSSR, 1937.
- [2] Dwight H.B.D.: Tables of Integrals and Other Mathematical Data. 4-th ed., New York, 1961.
- [3] Longa W.: Generalized Equation for Calculating the Volume of the Crystallizing Phase. Metallurgy and Foundry Eng. 1993, Vol. 19, No. 3, p. 367÷377.