

Stanisław Jura

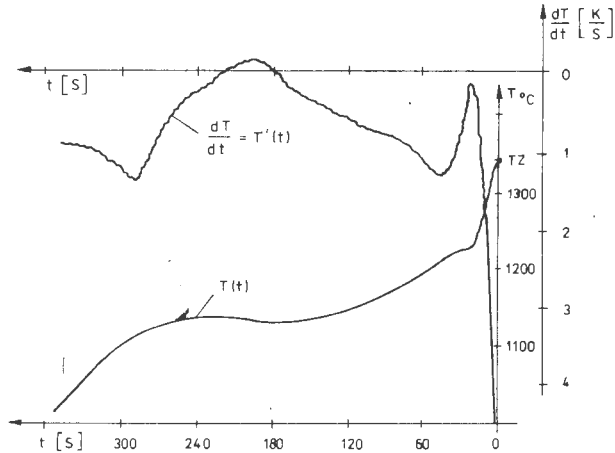
FUNKCJE OPISUJĄCE PROCES KRYSZTALIZACJI METALI I STOPÓW

1. Wprowadzenie

Analiza termiczna i deriwacyjna procesu krzepnięcia metali i stopów znajduje coraz szersze zastosowanie techniczne [1, 2, 3, 4]. Odlewnie, zakłady metalurgiczne o wysokim poziomie technicznym zaczynają stosować tę rozszerzoną metodę. Szczególną jej zaletą jest nie tylko możliwość oceny stopu pod względem składu chemicznego (podstawowe składniki stopu), ale również możliwość oceny w tym samym procesie pomiarowym wielu szczegółów kinetyki procesu krystalizacji pierwotnej, czy też wtórnej. Okazuje się, że określenie niektórych parametrów analizy termicznej $T = f(t)$ oraz analizy deriwacyjnej $\frac{dT}{dt} = T'(t) = f'(t)$ pozwala na ocenę właściwości mechanicznych stali, staliwa, żeliwa oraz innych stopów (rys. 1).

Uzyskanie tak wielu informacji o stopie w tak krótkim czasie (2+5 min) pozwala na natychmiastową decyzję o poprawie jego jakości, lub też zmobilizuje do większej dyscypliny technologicznej procesu. Jest to więc najlepsza i najłatwiejsza droga do podniesienia jakości produkcji odlewniczej i metalurgicznej, decydującej o stopniu niezawodności maszyn i urządzeń.

Określenie szczegółowych funkcji opisujących proces krystalizacji ma istotne znaczenie przemysłowe i naukowe zarówno ze względów użytkowych, jak również rozwojowych dla samej metody analizy termicznej i deriwacyjnej procesu krzepnięcia. Możliwość bezpośredniej obserwacji



Rys. 1. Wykres analizy termicznej $T(t)$ i analizy deriwacyjnej $T'(t)$ procesu krzepnięcia żeliwa nr 3

procesu krystalizacji ma duże znaczenie nie tylko jako metoda obserwacji, ale również jako metoda pozwalająca na właściwy wybór sterowania procesem krystalizacji dla uzyskania najwyższej jakości wyrobów.

2. Podstawy teoretyczne analizy termicznej i deriwacyjnej

Badania i studia w zakresie metody ATD doprowadziły do stwierdzenia, że zmiany na krzywej $T'(t)$ są wywoływane zmiennymi efektami cieplnymi procesu krystalizacji [5, 6]. Stwierdzenie to jednak należałoby uogólnić i sformułować następująco: zmiany krzywej $T'(t)$ są wynikiem efektów cieplnych procesu krystalizacji faz oraz intensywności oddawania ciepła z próbki do otoczenia.

Dla stopów stygnących (temperatura zalewania - TZ) w podobnych warunkach termicznych intensywność oddawania ciepła do otoczenia będzie podobna. Mając więc podobne stopy i identyczny próbnik (np. ATD-10) można stwierdzić, że obserwowane zmiany na krzywej $T'(t)$ są głównie wynikiem różnych efektów krystalizacji poszczególnych faz. Oczywiście część tych efektów uwidoczniła jest na krzywej krzepnięcia $T(t)$ w postaci przystanków lub punktów przegięcia. Analizując jednak tę krzywą trudno na tej podstawie opisać szczegółowo proces krystalizacji.

Prawidłowy opis procesu krystalizacji każdego stopu jest możliwy dopiero za pomocą pochodnej krzywej krzepnięcia, czyli funkcji, której ogólny opis jest następujący:

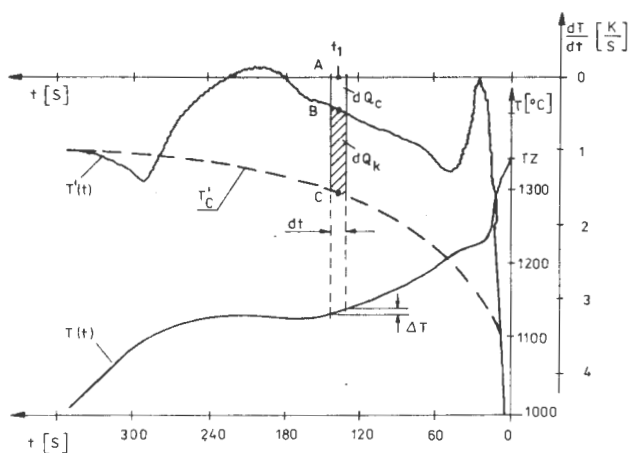
$$T'(t) = \frac{dT}{dt} = f'(t). \quad (1)$$

Głębsza analiza procesu krystalizacji oraz analiza wykresu ATD pozwala na stwierdzenie, że krzywa $T'(t)$ opisuje trzy efekty cieplne w procesie krystalizacji metalu w próbniku:

- efekt oddawania ciepła przez próbnik do otoczenia,
- efekt cieplny procesu krystalizacji metalu w próbniku,
- efekt cieplny spowodowany zmianą temperatury ciekłego metalu (efekt schładzania).

Zasadniczą trudnością prawidłowego opisu procesu krystalizacji jest wyznaczenie krzywej kalorymetrycznej procesu krystalizacji. Krzywa kalorymetryczna oznaczona na rys. 2 symbolem $T'_c(t)$ opisuje kinetykę oddawania ciepła przez próbnik do otoczenia.

Zgodnie z przedstawionym tokiem rozważań narysowany odcinek AC o szerokości dt opisuje chwilowy efekt cieplny procesu krzepnięcia metalu w próbniku w momencie t_1 .



Rys. 2. Wykres ATD z zaznaczonymi chwilowymi efektami cieplnymi krystalizacji dQ_k i ostygnięcia metalu dQ_c oraz krzywą kalorymetryczną $T'_c(t)$

Bilans cieplny w chwili t_1 można zapisać w postaci wzoru

$$dQ_p = dQ_k + dQ_c, \quad (2)$$

gdzie:

dQ_p - chwilowy efekt oddawania ciepła przez cały próbnik (odcinek AC),

dQ_k - chwilowy efekt cieplny procesu krystalizacji metalu (odcinek BC),

dQ_c - chwilowy efekt cieplny stygnięcia metalu w zakresie temperatur dT (odcinek AB).

Poszczególne efekty cieplne opisuje się zależnościami

$$dQ_p = \frac{S}{m_p} p(t) \cdot (T - T_0) \cdot dt, \quad (3)$$

$$dQ_c = c_p \cdot dT = c_p \cdot \frac{dT}{dt} \cdot dt, \quad (4)$$

$$dQ_k = A \cdot f(z, r, v) dt. \quad (5)$$

Przyjmując uproszczenia

$$\frac{S \cdot p(t)}{m_p c_p (T)} = k(t); \quad \frac{A}{c_p (T)} = A_c \quad (6)$$

i wstawiając zależności (3), (4), (5) do równania 2 otrzymuje się

$$\frac{dT}{dt} = -k(t) (T - T_0) + A_c, \quad f(z, r, v) = T'(t). \quad (7)$$

Uzyskana zależność opisuje przebieg krzywej krystalizacji, podobnie jak w pracy [1].

Współczynnik wymiany ciepła próbника z otoczeniem opisuje się zależnością

$$k(t) = B \cdot \exp(-L \cdot t^k). \quad (8)$$

Dla wyznaczenia wartości współczynników B , L i k poszukuje się na krzywej $T'(t)$ trzech punktów, dla których nie ma efektu cieplnego procesu krystalizacji. W takim przypadku zależność (7) przyjmuje postać

$$\frac{dT}{dt} = -k(t)(T-T_0), \quad (9)$$

skąd

$$k(t) = \frac{-\frac{dT}{dt}}{(T-T_0)} \quad (10)$$

Określając wartość $k(t)_{1-3}$ dla trzech odpowiednich punktów, tworzy się na podstawie zależności (8) trzy równania o trzech niewiadomych i wyznacza się poszukiwane parametry B, L, k.

Rozwiązanie tego problemu stanowi opis funkcyjny krzywej kalorymetrycznej

$$T'_c(t) = -B \cdot \exp(-L \cdot t^k) (T-T_0). \quad (11)$$

Po rozwiązaniu tego zadania, być może nieco uproszczonego, można przystąpić do opisu funkcji krystalizacji.

3. Funkcje elementarne procesu krystalizacji

Proces krystalizacji opisany ogólną funkcją (5) jest bardzo złożony. Zwykle równocześnie przebiegają procesy zarodkowania i narastania warstwy na zarodkach. W pewnej chwili proces zarodkowania ustaje, co nie powoduje zahamowania wzrostu kryształów. Ostatecznie wzrost kryształu ograniczony jest wyczerpaniem się objętości materiału krystalizującego danej fazy. Opis funkcyjny takiego procesu z natury rzeczy musi być złożony.

W literaturze [7, 8] przyjęte jest, że szybkość procesu tworzenia się zarodków opisana jest funkcją Gaussa

$$\frac{dZ}{dt} = D \cdot \exp(-E(t-t_0)^2) \quad (12)$$

Co do takiego opisu nie ma dotychczas wśród badaczy wątpliwości. Jednak jest formalna trudność: funkcja (12) jest niecałkowalna. Stosowanie jej w opisach procesu krystalizacji jest niewygodne, ponieważ ogranicza określenie funkcji liczby zarodków w czasie.

Próby rozwiązania teoretycznego procesu krystalizacji doprowadzi-

ły do znalezienia funkcji, która opisuje identyczną funkcję Gaussa w dostatecznie dokładny sposób, lecz posiadającą zaletę całkowalności.

Adaptację tej funkcji opisano w pracy [9].

Funkcja ta ma postać

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{U \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t)}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t))^2} \quad (13)$$

Całka tego równania ma postać

$$Z = \frac{U}{1 + W \cdot \exp(-z \cdot t)} \quad (14)$$

gdzie U , W , z - parametry równania.

Funkcje te mają również dużą zaletę, że są ciągłe w zakresie $t \rightarrow \infty$. Pozwala to na opis zjawisk w sposób ciągły w całym czasowym zakresie procesu krystalizacji. Funkcję (14) nazywa się również funkcją przejścia, która opisuje szereg zjawisk fizycznych, przyrodniczych, gospodarczych, a zależność (13) może mieć szerokie zastosowanie w statystyce matematycznej [10].

Drugą elementarną funkcją procesu krystalizacji jest grubość warstwy zakrzepłej. Równanie to ma postać [7, 11]

$$g = F \cdot \sqrt{t} \quad (15)$$

Oczywiście zależność ta jest pewnym uproszczeniem procesu, ponieważ nie uwzględnia każdorazowej zmiany kształtu kryształu lub kształtu frontu krzepnięcia rosnącego kryształu. Dlatego dla każdego przypadku opisu procesu krystalizacji parametr F będzie posiadał inną wartość. Fakt ten powinien być zarejestrowany na krzywej krystalizacji $T'(t)$, przy stosowaniu metody ATD do oceny procesu krzepnięcia.

Pochodna zależności (15) jest szybkością wzrostu kryształu i ma postać

$$v = \frac{dg}{dt} = \frac{G}{\sqrt{t}} \quad (16)$$

Przedstawione funkcje (16) i (15) opisują proces wzrostu kryształów. Są również korzystne dla opisu procesu krystalizacji, ponieważ

są ciągle w przedziale $t > 0$. Jednak praktyczne zastosowanie mogą mieć w zakresie $t > 1$ (s). W przedziale $0 < t < 1$ funkcje (15) i (16) są deformowane w sposób formalny (algebraiczny), co nie odpowiada, jak się wydaje, zjawiskom w procesie krystalizacji.

Przedstawione wzory (13), (14), (15) i (16) stanowią elementarne funkcje opisu procesu krystalizacji. Oczywiście funkcje (13) i (16) są różniczkowalne, mogą więc służyć do pełnego opisu procesu krystalizacji, czyli poszukiwania drugiej pochodnej procesu krzepnięcia metalu opisanego ogólnie

$$T''(t) = \frac{d^2 T}{dt^2} = f(t). \quad (17)$$

Jednak zakres analizy drugiej pochodnej procesu krzepnięcia nie będzie przedmiotem tej pracy.

4. Funkcje matematyczne opisujące proces krystalizacji

Wracając do zależności (7), istnieje potrzeba określenia funkcji krystalizacji

$$A_c \cdot f(z, r \cdot v), \quad (18)$$

która powinna opisywać proces krystalizacji zarówno jako proces zarodkowania, jak również równoczesnego wzrostu kryształów.

Wychodząc z założenia, że całkowity efekt cieplny procesu krystalizacji fazy stałej jest proporcjonalny do całkowitej liczby zarodków i masy kryształu można zapisać następującą zależność:

$$Q_k = A_k \cdot Z \cdot m. \quad (19)$$

Przyjmując

$$m = V \cdot \rho \quad (20)$$

oraz

$$V = \mu \cdot g \quad (21)$$

i podstawiając do wzoru (19), otrzymuje się ostatecznie

$$Q_k = (A_k \cdot \rho \cdot \mu) \cdot Z \cdot g \quad (22)$$

$$Q_k = A_l \cdot Z \cdot g, \quad (23)$$

gdzie $A_l = A_k \cdot \varphi \cdot \mu$.

Różniczkując zależność (23) względem czasu

$$dQ_k = A_l \left(\frac{dZ}{dt} \cdot g + Z \cdot \frac{dg}{dt} \right) \cdot dt, \quad (24)$$

otrzymuje się zależność równoważną ze wzorem (5), co można zapisać

$$A_c \cdot f(Z, r, v) = A_l \left(\frac{dZ}{dt} \cdot g + Z \cdot \frac{dg}{dt} \right). \quad (25)$$

Ponieważ

$$A_c = A_l$$

to ostatecznie funkcja krystalizacji będzie miała ogólną postać

$$f(z, r, v) = \left(\frac{dZ}{dt} \cdot g + Z \cdot \frac{dg}{dt} \right). \quad (26)$$

Natomiast funkcja $T'(t)$ w metodzie ATD będzie miała rozwiniętą ogólną postać

$$\frac{dT}{dt} = -K(t) (T - T_0) + A_c \cdot \left(\frac{dZ}{dt} \cdot g + Z \cdot \frac{dg}{dt} \right). \quad (27)$$

Z zależności tej jest jednoznacznie widoczne, że podstawowy wpływ na kształt krzywej $T'(t)$ ma proces krystalizacji, a w szczególności proces zarodkowania $(dZ/dt) \cdot g$ oraz proces wzrostu kryształu $Z \cdot (dg/dt)$. Można więc stwierdzić, że znamienne punkty na krzywej krystalizacji $T'(t)$ są wynikiem zmian procesu krystalizacji. Można na tej podstawie sądzić o szeregu właściwościach stopu zależnych od procesu krystalizacji.

4.1. Funkcja zarodkowania procesu krystalizacji

Wykorzystując zależność (27) proces zarodkowania krystalizacji fazy opisuje zależność

$$P_z = A_c \cdot \frac{dZ}{dt} \cdot g. \quad (28)$$

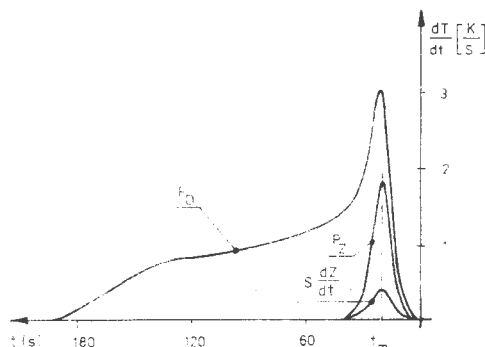
Wykorzystując elementarne funkcje (13) i (15), opisujące kinetykę zarodkowania oraz grubość warstwy w czasie t , otrzymuje się zależność

$$P_z = A_c \frac{U \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t)}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t))^2} \cdot F \cdot \sqrt{t} \quad (29)$$

Po połączeniu stałych

$$P_z = \frac{U_z \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t) \cdot \sqrt{t}}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t))^2} \quad (30)$$

Zależność tę przedstawiono na rys. 3. Jak widać, proces kinetyki zarodkowania ma podobną postać do funkcji procesu zarodkowania. Obserwuje się nieznaczne przesunięcie maksimum t_m dla tej funkcji. Zakres początku i końca zarodkowania jest prawie taki sam dla obu. Wynika stąd ważny wniosek: obserwowane maksimum efektów cieplnych na krzywej $T'(t)$ równocześnie określa maksymalną szybkość wzrostu liczby zarodków dZ/dt . Na tej podstawie można wnioskować o kinetyce krystalizacji faz zarówno co do wielkości, jak również temperatury i czasu. Ingerowanie w proces krystalizacji jednoznacznie pokaże na krzywej $T'(t)$ zmianę procesu zarodkowania. Można określić przedział czasowy procesu zarodkowania, jak też po scałkowaniu funkcji procesu zarodkowania efekt cieplny, który jest wynikiem tego procesu.



Rys. 3. Funkcja F_D opisująca kinetykę zmian temperatury w procesie krystalizacji dendrytycznej żeliwa 3 w temp. TL oraz w zakresie temperatury (TL-TS): P_z - funkcja zmian temperatury w procesie zarodkowania, $S(dz/dt)$ - funkcja zarodkowania

4.2. Funkcje szybkości narastania warstwy w procesie krystalizacji

Drugim charakterystycznym elementem procesu krystalizacji jest szybkość narastania warstwy na zarodku i na kryształach. Oczywiście, podobnie jak dla opisu funkcji zarodkowania tak i w tym przypadku korzysta się z zależności (27). Proces wzrostu kryształów opisuje funkcja następująca:

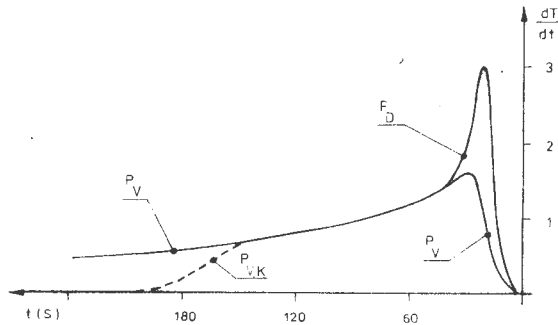
$$P_v = A_c \cdot Z \cdot \frac{dg}{dt} = A_c \cdot Z \cdot v. \quad (31)$$

Wykorzystując zależności (14) i (16) otrzymuje się funkcję opisującą proces wzrostu kryształów

$$P_v = A_c \cdot \frac{U \cdot G}{(1+W \cdot \exp(-z \cdot t)) \cdot t} \quad (32)$$

Łącząc stałe otrzymuje się ostatecznie

$$P_v = \frac{U_v}{(1+W \cdot \exp(-z \cdot t)) \sqrt{t}} \quad (33)$$



Rys. 4. Funkcja F_D procesu krystalizacji oraz funkcja P_v zmian temperatury w wyniku narastania warstwy na zarodkach i kryształach. Funkcja P_{vk} określa zmiany w wyniku końca procesu krystalizacji dendrytycznej

Na rys. 4 przedstawiono graficzną postać funkcji P_v , opisującej proces krystalizacji, oraz postać funkcji elementarnych Z i v . Jak widać z zapisu, funkcja P_v jest ciągłą w zakresie $t > 0$. Postać jej jednak przedstawiono dla wartości $t > 1$. Funkcja ta ma swoje maksimum, jednak wartość zerową osiąga dla $t = \infty$. Zastosowanie tej funkcji w postaci wzoru (33) jest więc rozwiązaniem nieskończonym i nie można jej wykorzystać w praktyce. Ograniczeniem tej funkcji są dwa warunki:

- wykrytowanie całej cieczy,
- wykrytowanie cieczy o składzie odpowiadającym krystalizującej fazie.

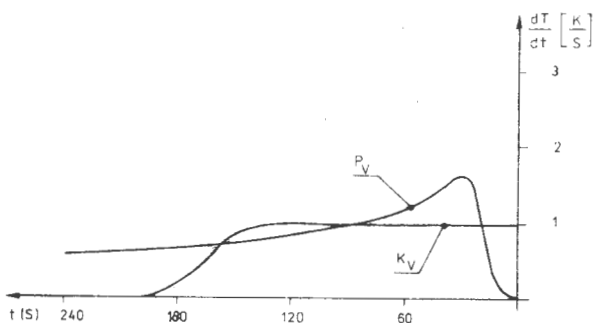
Do opisu tego procesu końcowego wykorzystuje się funkcję przejścia dla zjawiska zanikającego. Postać tej funkcji jest następująca:

$$K_v = 1 - \frac{1}{(1+W_k \cdot \exp(-z_k \cdot t))} \quad (34)$$

Przedstawiona funkcja jest ciągła w całym obszarze i malejąca odpowiednio w przedziale czasowym, w którym zachodzi wyczerpywanie się ciekłego metalu lub wyczerpywanie ciekłego metalu odpowiadającego krystalizującej fazie.

Funkcja P_{vk} więc, opisująca szybkość procesu krystalizacji z uwzględnieniem efektu końcowego, ma postać

$$P_{vk} = \frac{U_v}{(1+W \cdot \exp(-z \cdot t))} \cdot K_v \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (35)$$



Rys. 5. Funkcja P_v zmian temperatury w wyniku narastania warstwy na kryształach i zarodkach oraz funkcja K_{Ω} opisująca ograniczenie końcowe wzrostu kryształów

Na rys. 5 przedstawiono graficzną postać funkcji P_{vk} oraz funkcji składowych P_v i K_v . Z rysunku widać jednoznacznie, że funkcja P_{vk} ma wartości większe od zera w określonym przedziale czasowym rzeczywistego procesu krystalizacji.

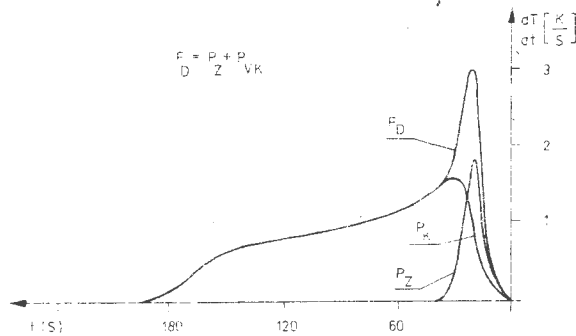
Oczywiście pełną postać funkcji krystalizacji przedstawia zależność

$$F_k = P_z + P_{vk} \quad (36)$$

oraz w postaci rozwiniętej

$$F_k = \frac{U_z \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t) \cdot \sqrt{t}}{(1+W \exp(-z \cdot t))^2} + \frac{U_v \cdot K_v}{(1+W \exp(-z \cdot t)) \sqrt{t}} \quad (37)$$

Graficzną postać tej funkcji przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Funkcja F_D opisująca zmiany temperatury w wyniku efektów cieplnych procesu krystalizacji oraz funkcje składowe efektów: zarodkowania F_Z fazy i wzrostu kryształów F_{vk}

5. Typowe funkcje dla opisu procesu krystalizacji

Przedstawiona funkcja krystalizacji w postaci wzoru (26), lub też wzoru (37) opisuje przebieg procesu krystalizacji ze wszystkimi etapami procesu. Zależności te mają pełne zastosowanie w przypadku, kiedy proces krystalizacji wywołany jest zarodkowaniem i w toku jego przebiegu powstaje front krystalizacji. Jest to więc przypadek, kiedy zjawiskom krystalizacji towarzyszy przemieszczanie masy oraz istnieje geometryczna granica między dwoma różnymi stanami: ciekłym i stałym. Dla systematyki funkcje krystalizacji F_K przedstawiono ponownie

$$F_K = \frac{U_Z \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t) \cdot \sqrt{t}}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t))^2} + \frac{U_V \cdot K_V}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t)) \cdot \sqrt{t}} \quad (37)$$

W przypadku kiedy proces krystalizacji faz będzie wynikiem przemian spowodowanych tylko stanem określonym temperaturą przemian bez powstawania i przemieszczania granicy funkcja krystalizacji będzie posiadać postać

$$F_{KZ} = \frac{U_Z \cdot W \cdot z \cdot \exp(-z \cdot t) \cdot \sqrt{t}}{(1 + W \cdot \exp(-z \cdot t))^2} \quad (38)$$

Natomiast w przypadku krystalizacji kierunkowej funkcja przyjmie postać

$$F_{KK} = \frac{U_v \cdot K_v}{(1+W \cdot \exp(-z \cdot t)) \cdot t} \quad (39)$$

W szczególnym przypadku powstawania monokryształu funkcja przyjmuje postać

$$F_{KM} = M \cdot \frac{K_v}{(1+W \cdot \exp(-z \cdot t)) \cdot \sqrt{t}} \quad (40)$$

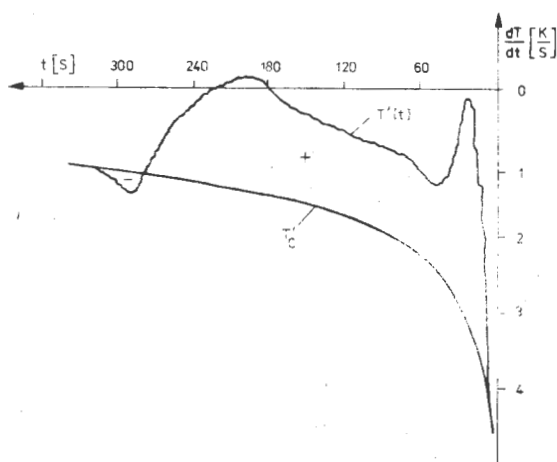
Przedstawione funkcje opisują złożony proces krystalizacji faz zarówno z uwzględnieniem przemieszczającej się granicy faz, jak również przebiegającej bez zmiany stanu skupienia.

Przedstawiony model procesu krystalizacji opisuje również szczególne przypadki: krystalizację kierunkową i powstawanie monokryształów.

5. Proces krystalizacji żeliwa szarego

Dla potwierdzenia prawidłowości opisu funkcyjnego procesu krystalizacji przedstawiono analizę procesu krystalizacji żeliwa szarego o składzie: C = 3,20%, Si = 1,36%, Mn = 0,65%, P = 0,31%, S = 0,08%, CE = 3,75%, SC = 0,86.

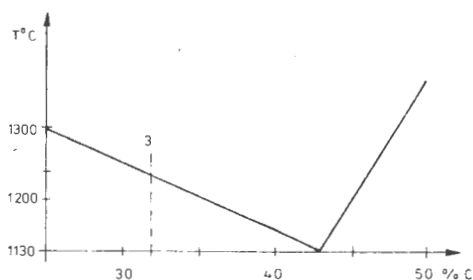
Wykres ATD tego żeliwa zamieszczono na rys. 1. Zgodnie z przedstawionymi zasadami obliczono krzywą kalorymetryczną $T'_c(t)$, którą narysowano na rys. 7. Powierzchnia ograniczona funkcjami $T'(t)$ oraz $T'_c(t)$



Rys. 7. Wykres ATD z zaznaczonym polem efektów egzotermicznych oraz efektów endotermicznych krystalizacji żeliwa nr 3

jest proporcjonalna do całkowitego efektu cieplnego procesu krystalizacji. Natomiast kształt tego pola w funkcji czasu opisuje kinetykę procesu wydzielania ciepła w każdej chwili dt . Można więc określić jednoznacznie funkcję procesu krystalizacji żeliwa.

Podstawą wyjściową do takiej oceny jest układ równowagi fazowej. Fragment układu równowagi dla Fe - C przedstawiono na rys. 8. Obserwuje się dwie podstawowe fazy



Rys. 8. Fragment układu równowagi faz stopu Fe - C [12]

procesu krystalizacji. Pierwsza to krystalizacja w temperaturze likwidus TL oraz wzrost dendrytów w przedziale temperatur TL - TS. Dla odróżnienia proces ten nazwano krystalizacją dendrytyczną. Drugi etap to krystalizacja eutektyki w temperaturze TS. Przy czym główny efekt cieplny

tego procesu to krystalizacja fazy γ . Krystalizacja grafitu ma mniejsze znaczenie, ponieważ jej efekt cieplny jest mniejszy od 5%. Oprócz wymienionych procesów krystalizacji pojawia się proces, którego efekt cieplny jest ujemny. Jest to energia zużywana na powstanie spójności sieci krystalicznej. Zgodnie z tymi założeniami oraz uproszczeniami przyjęto następujące funkcje do opisu procesu krystalizacji żeliwa:

$$F_{KZ1} = F_D + F_E + F_G - F_S,$$

gdzie poszczególne funkcje mają postać:

- funkcja opisująca krystalizację dendrytyczną

$$F_D = \frac{U_{z1} \cdot W_1 \cdot z_1 \cdot \exp(-z_1 \cdot t) \cdot \sqrt{t}}{(1 + W_1 \cdot \exp(-z_1 \cdot t))^2} + \frac{U_{v1} \cdot K_{v1}}{(1 + W_1 \cdot \exp(-z_1 \cdot t)) \cdot \sqrt{t}}$$

- funkcja opisująca krystalizację eutektyczną

$$F_E = \frac{U_{z2} \cdot W_2 \cdot z_2 \cdot \exp(-z_2 \cdot t) \sqrt{t}}{(1 + W_2 \cdot \exp(-z_2 \cdot t))^2} + \frac{U_{v2} \cdot K_{v2}}{(1 + W_2 \cdot \exp(-z_2 \cdot t)) \cdot \sqrt{t}}$$

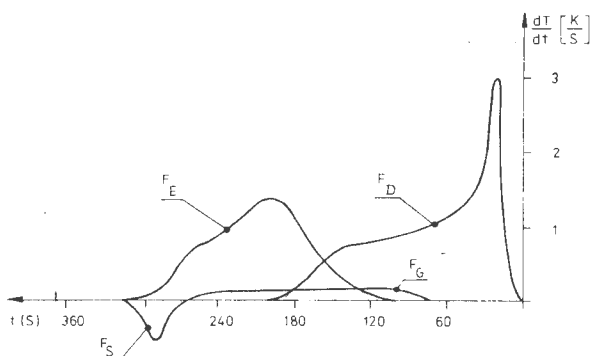
- funkcja opisująca proces krystalizacji grafitu

$$F_G = \frac{U_{z3} \cdot W_3 \cdot z_3 \cdot \exp(-z_3 \cdot t) \sqrt{t}}{(1 + W_3 \cdot \exp(-z_3 \cdot t))^2} + \frac{U_{v3} \cdot K_{v3}}{(1 + W_3 \cdot \exp(-z_3 \cdot t)) \cdot \sqrt{t}}$$

- funkcja opisująca proces pochłaniania energii spójności sieci krystalicznej

$$F_S = \frac{U_{z4} \cdot W_4 \cdot z_4 \cdot \exp(-z_4 \cdot t) \sqrt{t}}{(1 + W_4 \cdot \exp(-z_4 \cdot t))^2}$$

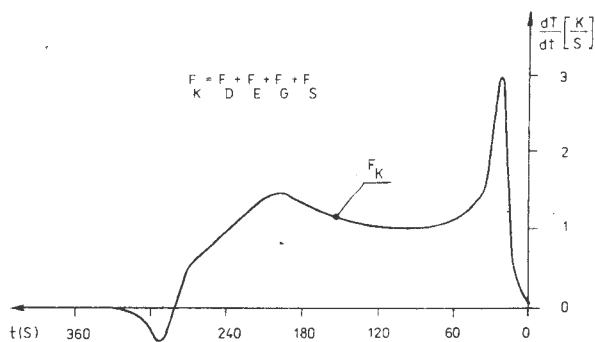
Stosując odpowiednie metody iteracyjne za pomocą techniki cyfrowej wyznaczono parametry funkcji opisujących procesy krystalizacji żeliwa szarego. Współczynniki te zestawiono w tab. 1. Natomiast graficzną postać poszczególnych funkcji krystalizacji na rys. 9 i 10 oraz sprawdzenie funkcji krzywej ATD z obliczoną - na rys. 11.



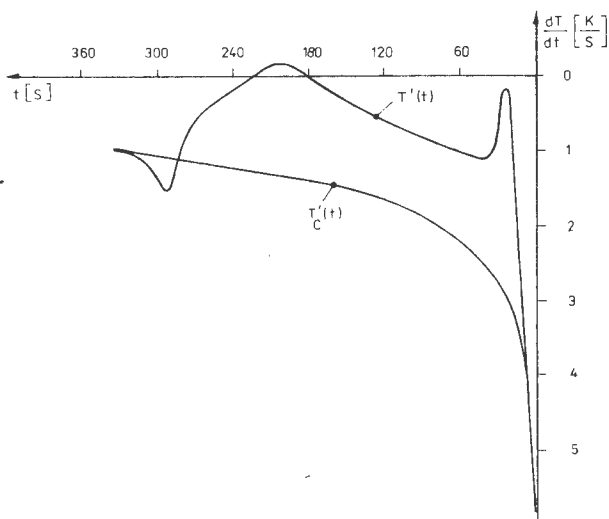
Rys. 9. Wykresy funkcji składowych procesu krystalizacji żeliwa: F_D - faza krystalizująca w temperaturze TL oraz w zakresie temperatur (TL-TS), F_E - faza γ krystalizująca w temperaturze TS, F_G - funkcja krystalizacji grafitu, F_S - funkcja opisująca proces pochłaniania energii dla tworzenia spójności sieci krystalicznej

Parametry statystyczne obliczonych funkcji z eksperymentem wypadają

- odchylenie standardowe $\Delta(dT/dt) = 0,056$,
- współczynnik korelacji $R = 0,97$,
- test Fisher'a $F = 10,4$
- test Fisher'a krytyczny $F(0,01; 1; 56) = 7,17$.



Rys. 10. Funkcja F_k opisująca zmiany temperatury w wyniku krystalizacji wszystkich faz



Rys. 11. Wykres ATD obliczony na podstawie danych z rys. 1: $T'_c(t)$ - funkcja kalorymetryczna, $T'(t)$ - pochodna krzywej krzepnięcia żeliwa nr 3

Największe odchylenia krzywej ATD od obliczonej za pomocą techniki komputerowej są na początku pomiaru. Prawidłowy wybór punktów do obliczenia krzywej kalorymetrycznej ma podstawowe znaczenie dla tego sposobu obliczeniowego. Uzyskanie prawidłowych obliczeń wymaga, aby próbnik był zalany ciekłym metalem o odpowiednio wysokiej temperaturze - T_z .

Tabela 1. Parametry funkcji krystalizacji poszczególnych faz w żeliwie nr 3

Nazwa	Parametry funkcji krystalizacji					
	U_z	W	Z	U_v	W_k	Z_k
Funkcja F_D krystalizacji dendrytycznej żeliwa w temp. TL oraz TL-TS	5,65	$2,93 \cdot 10^2$	0,298	9,026	$1,92 \cdot 10^7$	0,1
Funkcja F_E krystalizacji eutektycznej żeliwa w temp. TS	5,07	$2,16 \cdot 10^4$	0,052	10,41	$5,62 \cdot 10^{17}$	0,148
Funkcja F_G krystalizacji grafitu w żeliwie	0,069	$2,51 \cdot 10^4$	0,107	1,82	$8,86 \cdot 10^{18}$	0,174
Funkcja F_S tworzenia spójności sieci krystalicznej w żeliwie	-0,7	$6,91 \cdot 10^{21}$	0,173	-	-	-

Podsumowanie

Przedstawiony sposób opisu procesu krystalizacji, oparty na metodzie ATD, pozwala na opracowanie funkcji krystalizacji stopów. W szczególności pozwala na rozdzielenie efektów cieplnych procesu zarodkowania (funkcja PZ) od efektów cieplnych procesu narastania warstwy (funkcja P_{vk}) na zarodkach i na kryształach. Natomiast zastosowanie techniki cyfrowej pozwala na obliczenie parametrów funkcji krystalizacji. Znając kolejność krystalizacji faz, np. na podstawie danych z układów równowagi fazowej stopów można określać efekt cieplny oraz kinetykę i dynamikę tych procesów. Opierając się na przedstawionej analizie funkcji krystalizacji, na krzywej ATD można obserwować przebieg tego procesu w każdej chwili t . Badanie procesów krystalizacji oraz wpływu różnych czynników i dodatków przy równoczesnym zastosowaniu metody ATD pozwala na obserwacje, który etap procesu krystalizacji ulega zmianie, co zmienia się w tym procesie. W połączeniu z innymi metodami badawczymi metoda ATD daje pełny obraz kinetyki procesów krystalizacji.

Na podstawie dotychczasowych wyników badań można stwierdzić, że proces krystalizacji ma ściśle związki z własnościami stopów. Ze względu na prostotę metody i krótkotrwałość pomiaru metoda ATD ma olbrzymie znaczenie dla praktyki przemysłowej, dla podniesienia jakości produkcji. Jako metoda badawcza pozwalająca na obserwacje procesów krystalizacji ma duże znaczenie dla badania tych procesów.

Wykaz oznaczeń stosowanych w pracy

A_K - współczynnik pojemności cieplnej krystalizacji ($\frac{J}{g}$)

A, A_1 - współczynnik efektywności cieplnej krystalizacji ($\frac{J}{m}$)

A_c - współczynnik zmienności temperatury ($\frac{g \cdot K}{m}$)

B - współczynnik odpływności ciepła ($\frac{1}{s}$)

$C_p(T)$ - ciepło właściwe ($\frac{J}{g \cdot K}$)

D - współczynnik zarodkowania ($\frac{1}{g \cdot s}$)

- E - współczynnik intensywności zarodkowania ($\frac{1}{s}$),
- F - współczynnik grubości warstwy wykryształizowanej ($\frac{m}{\sqrt{s}}$),
- g - grubość warstwy wykryształizowanej (m),
- G - współczynnik szybkości narastania warstwy ciała stałego ($\frac{m}{\sqrt{s}}$),
- k(t) - odpływność ciepła ($\frac{1}{s}$),
- k_v - współczynnik ograniczenia wzrostu kryształu,
- M - współczynnik kinetyki wzrostu monokryształu ($\frac{K}{\sqrt{s}}$),
- m - masa pojedynczego zarodka (g),
- m_p - masa próbника (g),
- p(t) - współczynnik odpływu ciepła ($\frac{1}{K \cdot s \cdot m^2}$),
- S - powierzchnia próbника ATD (m²),
- T - temperatura (K),
- T_o - temperatura otoczenia (K),
- $\frac{dT}{dt}$ - pierwsza pochodna temperatura względem czasu ($\frac{K}{s}$),
- $\frac{d^2T}{dt^2}$ - druga pochodna temperatury względem czasu ($\frac{K}{s^2}$),
- t - czas (s),
- U - liczba zarodków w metalu o masie 1g ($\frac{1}{g}$),
- U_r - współczynnik wzrostu kryształu ($\frac{K}{s}$),
- U_z - współczynnik zarodkowania ($\frac{K}{s}$),
- Q_c - jednostkowe ciepło stygnięcia metalu ($\frac{J}{g}$),
- Q_k - jednostkowe ciepło krystalizacji ($\frac{J}{g}$),
- Q_p - jednostkowe ciepło oddawane przez próbник ($\frac{J}{g}$),
- W - współczynnik umiejscowienia przemiany (maksimum zarodkowania),
- W_k - współczynnik umiejscowienia końca krystalizacji fazy,

V	- objętość (m^3),
v	- szybkość narastania warstwy wykrysztalizowanego metalu ($\frac{m}{s}$),
Z	- liczba zarodków w metalu o masie $1g$ ($\frac{1}{g}$),
$\frac{dZ}{dt}$	- prędkość powstawania zarodków ($\frac{1}{g \cdot s}$),
z	- współczynnik intensywności zarodkowania ($\frac{1}{s}$),
z_k	- współczynnik intensywności ograniczenia wzrostu kryształów ($\frac{1}{s}$),
μ	- współczynnik rozwinięcia powierzchni kryształu (m^2),
ρ	- masa właściwa ($\frac{g}{m^3}$).

Literatura

- [1] J. Egham, G. Devos, J. Plessers, O. Cure: *La Fonderie Belge*, 2 (1976).
- [2] K. Ableidenger, U. Häselborih, N. Del Maestn: *Giesserei Rundschan*, 6 (1974) 1-6.
- [3] S. Jura, J. Sakwa, K. Borek: *Przegląd Odlewnictwa*, 1 (1980) 7-10; 2 (1980) 29-31.
- [4] S. Jura, J. Sakwa, K. Borek: *Differential analysis of the process of cast iron solidification*, 46 Kongres CIATF, Madryt 1979.
- [5] S. Jura, J. Sakwa: *Krzepnięcie metali i stopów*, t. V, Ossolineum, Wrocław 1982.
- [6] H.G. Gierszowicz: *Kristalizacija Micttalow*, *Trudy po teorii Litiejnych Procesow*, AN ZSRR, Moskwa 1960, s. 62-68.
- [7] N. Chworinow: *Kristalizacija i nieodnorodnost' stali*, *Maszino-stroitielnoje*, Moskwa 1958.
- [8] S. Jura: *Krzepnięcie metali i stopów*, t. VIII, Ossolineum, Wrocław 1983.
- [9] A. Luszniwicz: *Statystyka ogólna*, PWE, Warszawa 1980.
- [10] W. Longa: *Nadlewy dla odlewów krzepnących w formach piaskowych i metalowych*, Śląsk, Katowice 1976.
- [11] S. Jura: *Przegląd Odlewnictwa*, 8 (1980).
- [12] W. Loskiewicz, M. Orman: *Układy równowagi podwójnych stopów metalicznych*, PWN, Warszawa 1956.