

ZAVISNOST STRUKTURE GRANICE FAZA TEČNO-ČVRSTO OD PARAMETARA PROCESA OČVRŠĆAVANJA¹

DEPENDENCE OF THE SOLID-LIQUID INTERFACE STRUCTURE ON THE SOLIDIFICATION PROCES PARAMETERS

VESNA RADOJEVIĆ¹⁾, ANDREJA VALČIĆ¹⁾
SLOBODANKA NIKOLIĆ²⁾

¹⁾*Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, Beograd, Jugoslavija*

²⁾*Institut za fiziku, Zemun, Jugoslavija*

IZVOD

Ispitivan je uticaj brzine očvršćavanja, temperaturnog gradijenta i početne koncentracije rastvorljive komponente na razvoj oblika granice faza tokom očvršćavanja iz rastopa. Uočena je zavisnost mikrostrukture uzoraka od parametra $G/(RC_0)$. Sa opadanjem vrednosti ovog parametra dolazi do postepene promene oblika granice faza od ravne, preko ćelijske do dendritne. Određenom opsegu vrednosti parametra $G/(RC_0)$ odovara i određena mikrostruktura.

Ključne reči: Vertikani Bridgman, struktura granica faza

ABSTRACT

Influence of the solidification rate, temperature gradient and initial cocentration of the solute on the interface shape was investigated during solidification from the melt. The dependence of the microstructure on the parameter $G/(RC_0)$ was observed. As the value of $G/(RC_0)$ was lowered the shape of the interface was changed from the plane to the cellular and than to the dendrites. Specific microstructure correspond to the particular range of the $G/(RC_0)$ value.

Key words: Vertical Bridgman, interface structure

UVOD

U okviru ovog rada ispitivan je uticaj uslova očvršćavanja na oblik granice faza tečno- čvrsto tokom očvršćavanja iz rastopa sistema Al-Cu metodom

¹ Rad je predstavljen na Simpozijumu: "Deformacija i struktura metala i legura", 26-27. jun, 2002., Beograd, Jugoslavija

Vertikalni Bridgman. Parametri čiji je uticaj ispitivan su brzina očvršćavanja, prenos toplote konvekcijom i početna koncentracija rastvorljive komponente u rastopu. Tokom procesa očvršćavanja legura, sa povećanjem sadržaja rastvorljive komponente granica faza tečno-čvrsto menja svoj oblik od ravne površine do ćelijske i dendritne strukture. Isti efekat ima i povećanje brzine očvršćavanja. Naime, neuniformna raspodela izlučenih rastvorljivih komponenti u tečnosti uz i duž granice faza izaziva neuniformno napredovanje delova granice faza.

Prvu sistematsku studiju procesa očvršćavanja dali su Chalmers i saradnici [1,2]. Zavisnost morfologije granične površine tečno-čvrsto od parametara rasta ispitivana je na legurama na bazi olova. Uočeno je da ravna granica faza postaje nestabilna iznad kritične brzine date izrazom tzv. kriterijumom konstitucionalnog pothlađenja:

$$R_{PC} = \frac{G_L D_L k_0}{m(1-k_0)C_0} \quad (1)$$

gde je D_L koeficijent difuzije u tečnoj fazi, k_0 ravnotežni koeficijent raspodele i m nagib likvidus linije na odgovarajućem ravnotežnom dijagramu. Ako brzina rasta (očvršćavanja) poraste preko vrednosti R_{PC} granica faza postaje nestabilna, zatim se pojavljuju čvorovi, a potom se preko niza prelaznih formi razvija ćelijska i dendritna struktura [3].

Ukoliko se posmatra kvantitativni kriterijum za početak nestabilnosti granične površine (jed. 1) može se uočiti da su povezani na jednoj strani uslovi rasta kristala (G_L, R, C_0), a na drugoj osobine datog sistema (m, k_0, D_L) čiji međusobni odnos rezultira određenom mikrostrukturom čvrste faze. Pošto osobine sistema ostaju nepromenjene očigledno je da se sa promenom određenog parametra može povezati promena mikrostrukture dobijenih uzoraka. U svojim istraživanjima Biloni i saradnici [3,4] su uočili i ispitivali zavisnost strukture uzoraka od parametra rasta $G_L/(RC_0)$.

EKSPERIMENT

Eksperimenti su izvedeni metodom normalnog očvršćavanja Bridgman sa vertikalnom konfiguracijom koja se skraćeno naziva Vertikalni Bridgman. Jedino se mora uvek naznačiti pravac kretanja suda, koji je u ovom radu bio na dole. Spuštanjem suda u toku eksperimenta do očvršćavanja je dolazilo u donjem delu suda, a zatim se granica faza pomerala naviše do kraja uzorka.

Aparatura se sastoji od peći (elektrootporno zagrevanje) koja je predviđena za temperature do 1350°C sa dva termo sprega. Jedan u samom grejaču, koji služi za održavanje konstantne temperature, a drugi meri temperaturu u zoni gde se nalazi ampula sa šaržom. Uređaj takodje poseduje sinhronizovani motor sa reduktorom brzine.

U eksperimentalnom delu je izvedeno očvršćavanje legure Al-Cu različitih početnih koncentracija Cu (Tabela I) u opsegu brzina od $1,45 \times 10^{-6}$ – $8,71 \times 10^{-5}$ m / s. Svi eksperimenti su izvedeni u zaštitnoj atmosferi azota. Dobijeni uzorci su podvrgnuti metalografskom ispitivanju makro i mikrostrukture.

Tabela I - Početne koncentracije Cu serija uzoraka

Table I - The initial concentration of Cu in the samples series

Seriya	I	II	III	IV	V	VI
C_0 (%)	0,47	1,00	1,40	2,20	2,60	2,86

REZULTATI I DISKUSIJA

Na samom početku eksperimentalnog rada učinjene su određene pretpostavke. Zanemarena je difuzija u čvrstoj fazi. Zbog malih brzina rasta pretpostavljeno je da je temperaturni gradijent u rastopu jednak temperaturnom gradijentu u peći. Takođe, pretpostavljeno je da je brzina rasta jednaka brzini kretanja ampule.

Na osnovu kvantitativnog kriterijuma za početak nestabilnosti granice faza (jed. 1) izračunata je kritična brzina prelaza ravne granične površine ka čelijskom rastu (R_{PC}) za svaku seriju uzoraka

Podaci korišćeni u proračunu prikazani su u Tabeli II pri čemu su vrednosti za D_L [5] i k_0 [6] uzete iz literature. Vrednost parametra m je izračunata iz ravnotežnog dijagrama Al-Cu, a za G_L je usvojena vrednost temperaturnog gradijenta izmerena u peći [7].

Tabela II - Podaci korišćeni u proračunu R_{PC}

Table II - Data used in calculation of the R_{PC}

m (°C/%)	D_L (cm/s ²)	G_L (°C/cm)	k_0
- 3,4	$2,2 \times 10^{-5}$	14,5	0,153

Rezultati proračuna, tj izračunate vrednosti R_{PC} za svaku seriju date su u Tabeli III. Uočeno je da do promene oblika granične površine dolazi pri vrednostima brzina većim i za dva reda veličine od izračunate R_{PC} prema jednačini (1) [8-14]. Razlog za ovo odstupanje treba tražiti pre svega u prisustvu konvekcije koja u teorijskom modelu nije pretpostavljena. Pored toga, kao što je već rečeno, prelaz sa ravne granične površine u čelijsku strukturu se odvija u nekoliko faza. Kvantitativni kriterijum određuje kritičnu brzinu za prvu fazu-fazu morfološke nestabilnosti granične površine, što je eksperimentalno vrlo teško uočiti. Metalografskim ispitivanjem moguće je uočiti tek kasnije faze - pojavu čvorova, povezivanje čelija, dvodimenzionalnu i pravilnu čelijsku strukturu. U ovom eksperimentalnom radu kao početak čelijskog rasta usvojen je

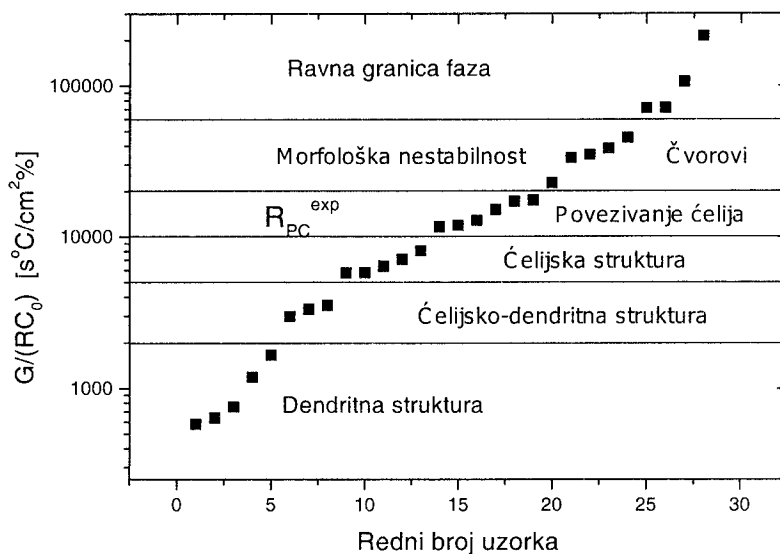
trenutak povezivanja ćelija, pa je i logično da se ova brzina, nazvana eksperimentalna R_{PC}^{exp} , razlikuje od izračunate. Zbog toga je u okviru eksperimentalnog dela preliminarno izvršena korekcija izračunate R_{PC} za dva reda veličine (R_{PC}^{kor}). Izveden je veliki broj eksperimenata - očvršćavanja binarne legure u oblasti brzina rasta oko vrednosti R_{PC}^{kor} . Cilj je bio da se u okviru eksperimentalnih brzina rasta uoči promena oblika granične površine i ispita uticaj parametara rasta. Korigovane vrednosti, R_{PC}^{kor} , su takođe prikazane u Tabeli III.

Tabela III - Izračunate (R_{PC}) i korigovane (R_{PC}^{kor}) vrednosti brzina rasta (cm/s)

Table III- The calculated (R_{PC}) and corrected (R_{PC}^{kor}) values of the growth rates

C_0 (%)	0,47	1,00	1,40	2,20	2,60	2,86
R_{PC}	$3,59 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$7,72 \times 10^{-6}$	$6,55 \times 10^{-6}$	$5,90 \times 10^{-6}$
R_{PC}^{kor}	$3,59 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$7,72 \times 10^{-4}$	$6,55 \times 10^{-4}$	$5,90 \times 10^{-4}$

Po ugledu na Audera i Bilonija, Tabela IV daje pregled vrednosti parametra $G_l/(RC_0)$ dobijenih uzoraka. U skladu s tim dati su i podaci za brzinu (R) u cm/s. Isti pregled je dat i na dijagramu na slici (1).



Slika 1 - Zavisnost mikrostrukture uzoraka od vrednosti parametra $G_l/(RC_0)$

Figure 1 - Dependence of the sample microstructure on the value of $G_l/(RC_0)$ paramete

Tabela IV -Vrednosti parametra $G_l/(RC_0)$ u ($s^\circ C/cm^2\%$)Table IV- The values of the $G_l/(RC_0)$ parameter in ($s^\circ C/cm^2\%$)

$C_0\% \rightarrow$ R (cm/s) \downarrow	0,47	1,00	1,40	2,20	2,60	2,86
1.45×10^{-4}	212 765		71 428	45 479	38 461	34 965
2.90×10^{-4}	106 382			22 739		17 482
4.35×10^{-4}	70 921	33 333		15 159	12 820	11 654
8.71×10^{-4}			11 890		6 402	5 802
1.75×10^{-3}	17 235	8 100	5 785			
3.48×10^{-3}			2 976			
4.35×10^{-3}	7 091	3 333				
8.71×10^{-3}	3 541	1 664	1 188	755	640	582

Može se uočiti da sa sniženjem vrednosti parametra G_l/RC_0 dolazi do postepene promene oblika granične površine od ravne do ćelijske i dendritne strukture. Za ispitivani sistem Al-Cu uočeno je da se ravna granica faza održava do vrednosti parametra G_l/RC_0 od 50 000. Od 50 000- 30 000 se javljaju čvorovi (tačke) nestabilnosti. Sa sniženjem vrednosti do oko 17 500 dolazi do pojave nepravilnih ćelijskih struktura. I u ovom slučaju postoji velika sličnost struktura. Ovaj trend se nastavlja i sa daljim sniženjem vrednosti ovog parametra. U oblasti od 17 500-8 000 uočene su R_{PC}^{exp} za sve serije mikrostrukture koje odgovaraju početku povezivanja ćelija.

Ispod vrednosti od 8 000- 4 000 se razvija ćelijska struktura. Preko ćelijsko-dendritne (4 000-2 000) oblasti, dolazi do razvoja dendritne strukture (za vrednosti ispod 2 000). Uzorci sa vrednošću $G_l/(RC_0)$ manjom od 2 000 imaju dendritnu strukturu.

Navedeni rezultati su u skladu sa istraživanjima Audera i Bilonija [3] koji su ispitivali sistem Zn-Sn. Zbog toga se može usvojiti jedinstveni kritični parametar $G_l/(RC_0)$ koji u sebi objedinjuje uticaj sve tri veličine. Tako je za neki sistem potrebno prvo ispitati zavisnosti oblika granične površine od $G_l/(RC_0)$ kao u ovom radu i odrediti kritične vrednosti ovog parametra vezane za promene oblika granične površine i karakteristične strukture. Sada je moguće da se za željenu strukturu uzorka izabere moguća kombinacija procesnih parametara R , G_l i C_0 koje bi zadovoljile kritični kriterijum $G_l/(RC_0)$. Prednost ovog načina je takođe da ukoliko nije moguće na datoj aparaturi da se ostvari neka od potrebnih vrednosti procesnog parametra, željena struktura se može dobiti korekcijom drugog procesnog parametra u okviru $G_l/(RC_0)$. Na primer, ako nije moguće da se postigne određeni temperaturni gradijent, može se kompenzovati novom vrednošću brzine rasta u okviru $G_l/(RC_0)$.

ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada ispitivan je uticaj uslova kristalizacije na oblik granice faza tečno- čvrsto tokom rasta iz rastopa sistema Al-Cu metodom Vertikalni Bridgman. Parametri čiji je uticaj ispitivan su brzina rasta (kristalizacije), prenos toplote konvekcijom i početna koncentracija rastvorljive komponente u rastopu. U tom cilju izveden je niz eksperimenata procesa rasta metodom Vertikalni Bridgman sa šest serija uzoraka različitih početnih koncentracija Cu. Eksperimenti su izvedeni u opsegu brzina od 1.45×10^{-6} - 8.71×10^{-5} m/s, u zaštitnoj atmosferi azota.

Na osnovu kvantitativnog kriterijuma izračunata je R_{PC} za sve serije uzoraka, a na osnovu metalografskih ispitivanja strukture uzoraka određena je eksperimentalna vrednost R_{PC}^{exp} . Pri tom je za R_{PC}^{exp} usvojena ona brzina pri kojoj dolazi do početnog povezivanja ćelijske strukture. Vrednosti za R_{PC} i R_{PC}^{exp} se razlikuju i do dva reda veličine. Razlozi za ovo odstupanje su: prisutna konvekcija koja u teorijskom modelu nije pretpostavljena i definicija za R_{PC}^{exp} , koja očigledno nije brzina pri kojoj dolazi do početnog poremećaja granice faza.

Međusoban uticaj uslova rasta kao i njihovo zbirno delovanje na oblik granice faza ogleđa se kroz povezanost vrednosti parametra $G_L/(RC_0)$ i strukture uzorka. U okviru eksperimentalnog rada uočeno je da određenom opsegu vrednosti ovog parametra odgovara određena mikrostruktura uzorka. Vrednost ovog parametra se može preliminarno usvojiti kao kritični kriterijum za promenu oblika granične površine.

LITERATURA

- [1] J. W. Ruter, B. Chalmers, *Can. J. Phys.* **31**, (1953), 15
- [2] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Ruter, B. Chalmers, *Acta metall.* **1**, (1953), 428.
- [3] M. A. Audero, H. Biloni, *J. Cryst. Growth* **18**, (1973), 257
- [4] O. Fornaro, H. Palacio, H. Biloni, 1999. TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego, USA, Proceedings TMS, (1999), 119
- [5] A. M. Nazar, M. Prates, *J. Cryst. Growth* **55**, (1981) 317
- [6] L. Kuchar, J. Drapala, *Hutnicke listi*, **7**, (1985), 498
- [7] V. Radojević, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2000)
- [8] A. Valčić, V. Radojević, S. Nikolić, *J. Serb. Chem. Soc.* **60** (1), (1995), 33

- [9] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, *Science of Sintering*, Special Issue, **30**, (1998), 71
- [10] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, A. Milutinović-Nikolić, **RSC (Sintering '98)**, 1-4.09.1998. Beograd, *Book of abstracts*, 90
- [11] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, R. Jančić, A. Milutinović-Nikolić, *First International Conference on Inorganic Materials*, 16-19.09.1998. Versailles, France, *Proc. of abstracts*, C 04
- [12] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, A. Milutinović-Nikolić, **Materials Congress '98**, Cirencester, UK, 6-8. april 1998, *Book of abstracts*, p. 49
- [13] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, *1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, 1-4. june, Halkidiki, Greece, 1998. *Book of abstracts*, I, PO 353.
- [14] V. Radojević, A. Valčić, S. Nikolić, *Mat.Lett*, 52, (2002), 248

