

O periodičnosti kristalizacije metala

UDK: 621.74.047:548.5:669-17
 ASM/SLA: D92, E215, N12

Ice B. Risteski

U ovom radu je analitički analizirana periodičnost procesa kristalizacije binarnog sistema čije se komponente rastvaraju neograničeno u tečnom stanju a ograničeno u tvrdom. Kao sredstvo za analizu korišćena je teorija homogenih linearnih diferencijalnih jednačina drugog reda.

UVOD

Tretiranje fizičko-mehaničke pojave kristalizacije omogućava da se uz određivanje toplotne provodljivosti očvrstlog metala u zavisnosti od temperature, izvrši i kvalitativna analiza procesa kontinuiranog livenja¹.

Vreme trajanja kristalizacije posmatra se kao monotoni proces. Matematičko opisivanje procesa dato je u zadatku Stefana, za čije je rešenje posvećen niz od desetak originalnih radova². Posmatranja osobine metala, u pravcu normalnom frontu kristalizacije, svode se na pretpostavku o periodičnom karakteru procesa kristalizacije^{3,4}. Izučavanje hemijske nejednorodnosti monokristala formirane na različite načine omogućilo je da se otkrije njihova slojevitost rasta ili »stratuma« sa povećanom koncentracijom primesa⁵. Usavršavanje tehnike posmatranja rasta kristala daje mogućnost da se uoči periodična promena brzine kristalizacije^{6,7}. Periodičnost procesa rasta, utvrđena je i pri formiranju bočnih grana rastećeg kristala^{5,8}. Pri posmatranju brzine kristalizacije utvrđena je skokovita promena grane kako u momentu njene pojave, tako i pri daljnjem rastu kristala⁹. Ispitivanjem brzine podhlađivanja na frontu rastećeg kristala, ustanovljena je promena podhlađivanja u vremenu^{9,10}. Periodičnost u procesu kristalizacije određuje se induktivnim senzorom¹¹.

TEORIJA MATEMATIČKOG MODELA KRISTALIZACIJE

Dat je sistem od dve komponente A i B (slika 1).

U tečnom stanju komponente se rastvaraju neograničeno a u tvrdom ograničeno. Koncentracija komponente B u tečnosti je B_0 .

Pri snižavanju temperature do T_1 počinje obrazovanje tvrde faze sa koncentracijom komponente B_1 . Zato, da bi postojalo očvršćavanje, nepohodno je na frontu kristalizacije da ima podhlađivanje, t. j. sistem da ima energetska stimulansa za prelaz iz jedne faze u drugu.

U saglasnosti sa teorijom normalnog rasta kristala¹²:

$$V_k = d\epsilon/d\tau = k(T_3 - T_2) = k\Delta T, \quad (1)$$

gdje je:

- V_k — brzina kristalizacije, m/s;
- ΔT — podhlađivanje, K;
- k — koeficijent proporcionalnosti, m/(s·K);
- T_3 — ravnotežna temperatura na frontu kristalizacije, K;
- T_2 — stvarna temperatura na frontu kristalizacije, K.

Komponenta B očvršćava i njena koncentracija ispred fronta kristalizacije se povećava. Pri tome dolazi do smanjenja ravnotežne temperature. Podhlađivanje se smanjuje. Brzina kristalizacije se smanjuje u saglasnosti sa jednačinom (1). Brzina odvajanje toplote ostaje praktički ne promenjena, pošto smanjenje temperature na frontu kristalizacije nije veliko. Tada se snižava i temperatura T_2 , jer je izdvajanje toplote smanjeno zbog sniženje brzine kristalizacije i, zbog toga je smanjeno izdvajanje latentne toplote kristalizacije. U skladu sa tim, ako se odvod toplote praktički ne menja podhlađivanje raste, što povlači povećanje brzine kristalizacije. Ciklus se ponavlja.

Matematički zadatak se formuliše na sledeći način:

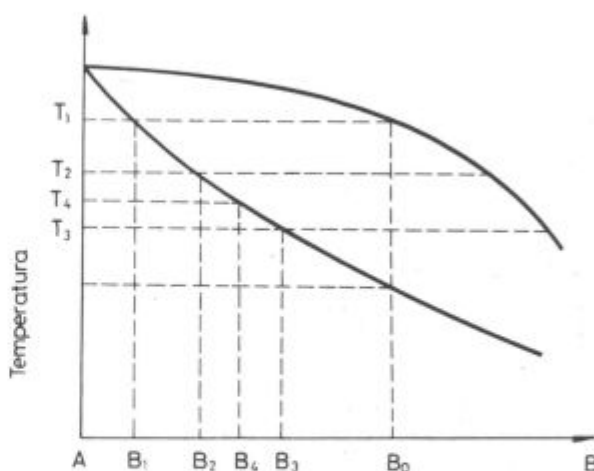
$$\frac{\partial T(x_1, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T(x_1, \tau)}{\partial x^2} \quad (\tau > 0; 0 < x < \infty); \quad (2)$$

$$T_1(\tau_1) = \text{const}; \quad (3)$$

$$T_3(\tau, \epsilon) = \text{const}. \quad (4)$$

Na granici raspodele faza je:

$$q_0 - q_1 - q_n = 0; \quad (5)$$



Slika 1. Šema promene sastava i temperature fronta kristalizacije

Fig. 1

Schematic presentation of the composition and the temperature variation at the crystallization front

gdje je:

q_0 — količina izdvojene toplote pri kristalizaciji;

q_i — količina toplote odvedena toplotnom provodljivošću;

q_a — količina toplote akumulirana u očvrslom sloju;

T_3 — ravnotežna temperatura očvršćavanja;

T_1 — temperatura površine odlivka.

U poznatoj pretpostavci zadatka Stefana granični uslov se formuliše na sledeći način:

$$q_0 - q_i = 0. \quad (6)$$

Količina toplote izdvojena kao rezultat kristalizacije, odvodi se toplotnom provodljivošću na granici raspodele faza. U pretpostavci zadatka od koga se polazi u ovom radu, predviđa se, da se izdvojena toplota u celosti ne odvodi preko kristalisanog sloja, nego da se jedan deo akumulira i u tom sloju. Količina toplote akumulirana u tečnom rastopu se zanemaruje.

Posmatra se sloj u ravni normalnoj na front kristalizacije. Količina izdvojene toplote pri kristalizaciji je proporcionalna brzini kristalizacije:

$$q_0 = s\rho\gamma(d\varepsilon/d\tau), \quad (7)$$

gde je:

s — površina sloja, m^2 ;

ρ — toplota kristalizacije, J/kg ;

τ — vreme kristalizacije, s ;

ε — debljina kristalisanog sloja, m ;

ϑ — specifična težina metala, kg/m^3 .

Iz metala koji kristališe, toplota se odvodi preko očvrslom sloja:

$$q_i = s\lambda(dT/d\varepsilon). \quad (8)$$

Količina toplote koja se troši za zagrevanje sloja male debljine, jednaka je količini akumulirane toplote:

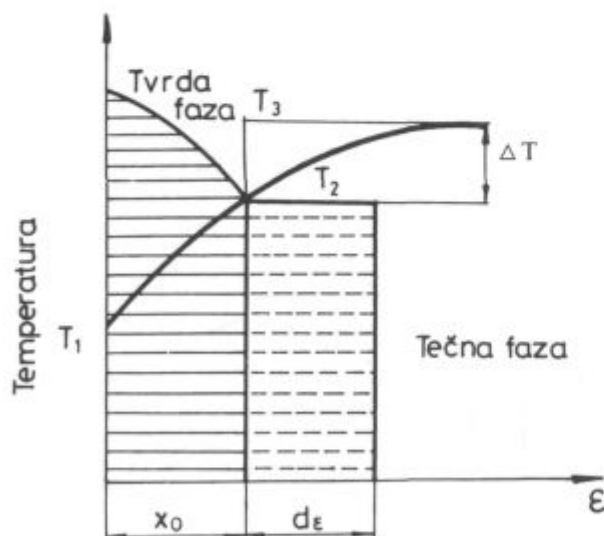
$$q_a = s c \gamma x_0 (dT/d\tau), \quad (9)$$

gde je:

c — toplotni kapacitet, $J/(kg \cdot K)$;

λ — koeficijent toplotne provodljivosti, $W/(m \cdot K)$.

Pri proračunu q_a , uzima se, da se temperatura u sloju x_0 menja linearno (slika 2). Ako se indeks »0« odnosi na početak zagrevanja, a indeks »2« na kraju, tada je,



Slika 2.

Ilustracija izvođenja jednačine brzine kristalizacije

Fig. 2

Presentation of the deduction of the crystallization-rate equation

uzimajući u obzir jednačinu (3), srednje povećanje temperature:

$$\Delta t = (T_{22} + T_{12})/2 - (T_{20} + T_{10})/2 = (T_{22} - T_{20})/2. \quad (10)$$

Zamenom jednačina (7), (8) i (9) u jednačini (5) dobija se:

$$\rho\gamma(d\varepsilon/d\tau) - \lambda(dT/d\varepsilon) - c\gamma x_0(\partial T/\partial\tau) = 0. \quad (11)$$

Sve promenljive veličine koje ulaze u jednačinu (11) se odnose na granicu raspodele tečne i tvrde faze.

Na granici raspodele faza, je temperaturni gradijent:

$$\Delta T = T_3 - T_2, \quad (12)$$

gde je T_2 promenljiva veličina.

U slučaju kada funkcija $f(T)$ zavisi od dve promenljive τ i ε , onda je njen totalni diferencijal:

$$dT = (\partial T/\partial\tau)d\tau + (\partial T/\partial\varepsilon)d\varepsilon. \quad (13)$$

Za uprošćavanje rešenja isključuje se jedna od promenljivih τ .

Zavisnost između brzine kristalizacije V_k , debljine kristalisanog sloja ε i vremena τ određuje se iz zavisnosti:

$$V_k d\tau = d\varepsilon, \quad d\tau = d\varepsilon/V_k. \quad (14)$$

Iz jednačine (1) vidi se, da brzina kristalizacije zavisi od podhlađivanja, t. j.

$$V_k = f(T). \quad (15)$$

Zamenom jednačine (15) u (14) se dobija

$$d\tau = d\varepsilon/f(T). \quad (16)$$

Iz jednačine (16) se vidi, da zavisnost od τ može biti zamenjena sa zavisnosti (13). Na taj način, u jednačini (13) zavisnost od vremena se isključuje i jednačina (13) može se zapisati kao:

$$dT = (\partial T/\partial\varepsilon)d\varepsilon \quad (17)$$

i

$$dT/d\varepsilon = \partial T/\partial\varepsilon, \quad (18)$$

$$d^2T/d\varepsilon^2 = \partial^2 T/\partial\varepsilon^2. \quad (19)$$

Uzimajući u obzir jednačine (17), (18) i (19), jednačina (5) dobija oblik:

$$\rho\gamma(d\varepsilon/d\tau) - \lambda(dT/d\varepsilon) - c\gamma x_0 a (d^2T/d\varepsilon^2) = 0. \quad (20)$$

Pošto je $a = \lambda/c\gamma = > c\gamma a = \lambda$, onda jednačina (20) dobija sledeći oblik:

$$\rho\gamma k (T_3 - T_2) - \lambda(dT/d\varepsilon) - \lambda x_0 (d^2T/d\varepsilon^2) = 0. \quad (21)$$

Promenljive u ovoj jednačini (21) su temperatura na frontu kristalizacije T_2 i debljina kristalisanog sloja ε . Na taj način trodimenzionalni zadatak je sveden na dvodimenzionalni. Početna debljina kristalisanog sloja x_0 može se računati kao konstantna veličina, jer je u tom vremenu podhlađivanje na frontu kristalizacije jednako nula.

Jednačina (21) se razmatra kao homogena linearna diferencijalna jednačina drugog reda se konstantnim koeficijentima. Jednačina (21) može se napisati u sledećem obliku:

$$(d^2T/d\varepsilon^2) + (1/x_0)(dT/d\varepsilon) - (\rho\gamma k/\lambda x_0)(T_3 - T_2) = 0. \quad (22)$$

Uvode se smene:

$$\Delta T = T_3 - T_2 = y; \quad T_3 = \text{const} \quad (23)$$

$$-\frac{d\Delta T}{d\varepsilon} = -\frac{dT}{d\varepsilon} = \frac{dy}{d\varepsilon}; \quad \frac{dT}{d\varepsilon} = \frac{dy}{d\varepsilon}; \quad \frac{d^2y}{d\varepsilon^2} = \frac{d^2T}{d\varepsilon^2}. \quad (24)$$

Uzimanjem u obzir jednačine (24) jednačina (22) dobija oblik:

$$-\frac{d^2y}{d\varepsilon^2} - \frac{1}{x_0} \frac{dy}{d\varepsilon} - \frac{\rho\gamma k}{\lambda x_0} y = 0 \quad (25)$$

ili

$$\frac{d^2y}{d\varepsilon^2} + \frac{1}{x_0} \frac{dy}{d\varepsilon} + \frac{\rho\gamma k}{\lambda x_0} y = 0. \quad (26)$$

Rešenje homogene linearne diferencijalne jednačine drugog reda (26) dato je u literaturi¹³.

Originalno partikularno rešenje diferencijalne jednačine oblika:

$$a_0 y + a_1 y' + \dots + a_n y^{(n)} = \sum_{v=0}^m c_v x^v,$$

dao je autor ovog rada u literaturi¹⁴.

Uvode se smene:

$$y = e^{n\varepsilon}, \quad dy/d\varepsilon = ne^{n\varepsilon}, \quad d^2y/d\varepsilon^2 = n^2e^{n\varepsilon}. \quad (27)$$

Zamenom (27) u (26) se dobija:

$$e^{n\varepsilon} \left(n^2 + \frac{1}{x_0} n + \frac{\rho\gamma k}{\lambda x_0} \right) = 0 \quad (28)$$

$$e^{n\varepsilon} \neq 0, \quad \forall n \wedge \varepsilon \neq -\infty$$

$$n^2 + (1/x_0)n + (\rho\gamma k/\lambda x_0) = 0. \quad (29)$$

Pošto je x_0 realan pozitivan broj, t. j. $x_0 > 0$, onda se jednačina (29) može rešiti kao kvadratna jednačina po n :

$$n_{1,2} = -\frac{1}{2x_0} \pm \sqrt{\frac{1}{4x_0^2} - \frac{\rho\gamma k}{\lambda x_0}}. \quad (30)$$

Koreni mogu da budu realni samo pri uslovu da je:

$$1/4x_0^2 > \rho\gamma k/\lambda x_0. \quad (31)$$

Uzima se granični uslov

$$1/4x_0 = \rho\gamma k/\lambda \text{ ili } x_0 = \lambda/4\rho\gamma k. \quad (32)$$

Ocenimo značenja veličine koje ulaze u jednačini (32).

Za čelik važe koeficijenti $\lambda = 23,26 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\rho = 272,14 \cdot 10^3 \text{ J}/\text{kg}$, $\gamma = 7400 \text{ kg}/\text{m}^3$. Za sistem galijum-indijum značenja koeficijenta k u jednačini (1) prema merenjima⁹ za difuzionu oblast ($V_k = 0 \div 0,02 \text{ m}/\text{s}$) kada brzina kristalizacije limitira difuziju u tečnoj fazi je $k_1 = 10^{-4} \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{K})$, a za kinematsku oblast ($V_k > 0,013 \text{ m}/\text{s}$) je $k_2 = 0,05 \text{ m}/(\text{s} \cdot \text{K})$.

Zamenom datih veličina u jednačini (32), dobija se:

$$x'_0 = 2,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}; \quad x''_0 = 5,77 \cdot 10^{-8} \text{ m}.$$

Na taj način, samo pri veoma malim debljinama kristalisanog sloja koren jednačine (29) može biti pozitivan.

Ako jednačina (30) ima kompleksne korene, onda je opšti integral jednačine, kako sledi iz rešenja¹²:

$$y = e^{-\varepsilon/2x_0} (C_1 \cos \omega\varepsilon + C_2 \sin \omega\varepsilon), \quad (33)$$

gde je:

$$C_1 = A \sin \varphi, \quad a \quad C_2 = A \cos \varphi. \quad (34)$$

Uz uslov $\varepsilon_0 = 0$ jednačina (33) dobija nov oblik:

$$y = Ae^{-\varepsilon/2x_0} (\sin \omega\varepsilon + \varphi), \quad 0 < \omega\varepsilon < \pi \quad (35)$$

gde je:

$A = \Delta T_{\max}$ — amplitudno značenje podhlađivanja.

Zamenom jednačine (35) u jednačini (1) za $\varphi_0 = 0$, dobija se:

$$V_k = e^{-\varepsilon/2x_0} k \Delta T_{\max} \sin(\omega\varepsilon + \varphi), \quad 0 < \omega\varepsilon < \pi. \quad (36)$$

Kružna učestalost je:

$$\omega = 2\pi f = \sqrt{\rho\gamma k/\lambda x_0}. \quad (37)$$

gde je:

$$f = (1/2\pi) \sqrt{\rho\gamma k/\lambda x_0} \text{ — frekvencija,}$$

$$p = 2\pi \sqrt{\lambda x_0/\rho\gamma k} \text{ — perioda, m.} \quad (38)$$

Iz jednačine (38) se vidi, da se sa udaljšavanjem od površine perioda povećava. Sa povećanjem količine toplote predhodno oduvedene iz metala, na primer za proračun podhlađivanja, perioda se isto tako povećava (pri $p_0 \rightarrow 0$, $p \rightarrow \infty$). Ne menjajući suštinu razmišljanja datih u jednačini (26) mogu se uvesti neke izmene u postavci zadatka, uzimajući u obzir početne uslove.

Može se pretpostaviti da je x promenljiva. U tom slučaju jednačina (26) dobija oblik:

$$(d^2y/dx^2) + (1/x)(dy/dx) + (\rho\gamma k/\lambda x)y = 0 \quad (39)$$

ili

$$xy'' + y' + Ny = 0, \quad (40)$$

gde je:

$$N = \rho\gamma k/\lambda > 0. \quad (41)$$

Pomoću smene:

$$y = u(x)z = zu \quad (42)$$

jednačina (39), se transformiše u novi oblik.

Funkcija $u(x)$ se bira na taj način što koeficijent ispred z' je jednak nuli. Diferenciranjem jednačine (42) i zamenom dobijenih značenja u jednačini (40) dobije se:

$$u = x^{-1/2}. \quad (43)$$

Korišćenjem jednačine (43) nakon transformacije, dobija se:

$$x^2 z'' + (1/4 + Nx)z = 0. \quad (44)$$

Jednačina (44) javlja se kao parcijalni slučaj jednačine Bessela, za čije rešenje postoji opširna literatura¹⁵. Rešenjem jednačine (44) i zamenom rezultata u (42) dobija se izraz:

$$y = (Nx)^{-1/4} \left[C_1 \cos(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4}) + C_2 \sin(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4}) \right], \quad (45)$$

gde je:

$$C_1 = A \sin \varphi_0, \quad a \quad C_2 = A \cos \varphi_0.$$

Znači onda (45) ima oblik:

$$y = (Nx)^{-1/4}$$

$$\left[A \sin \varphi_0 \cos(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4}) + A \cos \varphi_0 \sin(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4}) \right] =$$

$$= A(Nx)^{-1/4} \sin(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4} + \varphi_0). \quad (46)$$

Ako se izraz (46) zameni u izrazu (1), onda je brzina kristalizacije:

$$V_k = kA(Nx)^{-1/4} \sin(2\sqrt{Nx} - \frac{\pi}{4} + \varphi_0). \quad (47)$$

Ako je

$$B = kA(N)^{-1/4}, \quad \alpha_0 = -\frac{\pi}{4} + \varphi_0 \quad (48)$$

onda je

$$V_k = Bx^{-1/4} \sin(2\sqrt{Nx} + \alpha_0), \quad 0 < 2(Nx)^{1/2} < \pi. \quad (49)$$

Iz jednačine (49) sledi da je:

$$2\pi\varphi x = 2(Nx)^{1/2} = \omega x$$

gde je:

$$\varphi = 2(Nx)^{1/2} / 2\pi x = (1/\pi(N/x))^{1/2},$$

$$p = \pi(x/N)^{1/2}.$$

Zamenom vrednosti N iz (41) se dobija:

$$p = \pi(\lambda x / \rho \gamma k)^{1/2}. \quad (50)$$

Upoređivanjem rešenja jednačine (26) in (40) sledi zaključak, da je u oba slučaja faktor koji određuje periodu isti. Vrednosti periode u prvom slučaju (jednačina (38)) razlikuje se od vrednosti periode u drugom slučaju (jednačina (50)) za veličinu konstantnog množitelja 2.

ZAKLJUČAK

U radu je posmatran proces kristalizacije metala sa višeg stanovišta. Formiran je fizički model kristalizacije. Istraživana je i analitički analizirana periodičnost procesa kristalizacije binarnog sistema, čije se komponente rastvaraju neograničeno u tečnom stanju a ograničeno u tvrdom. Teorijska razmatranja su vršena pomoću teorije homogenih linearnih diferencijalnih jednačina drugog reda.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel wird der Prozess der Kristallisation von Metallen aus mehreren Gesichtspunkten behandelt. Ein physisches Modell der Kristallisation ist ausgearbeitet worden. Untersucht und analytisch analysiert wird die Regelmässigkeit vom Kristallisationsprozess im binaren System, deren Komponenten

im flüssigen Zustand unbegrenzt und begrenzt im festen Zustand löslich sind.

Theoretische Untersuchung ist mit Hilfe der Theorie der homogenen linearen Differentialgleichungen zweiten Grades ausgearbeitet worden.

SUMMARY

The paper treats the crystallization process in metals from various viewpoints. A physical model of crystallization is proposed. Investigated and analytically analyzed is the periodicity of the crystallization process in a binary system with complete

solubility in liquid state and limited solubility in solid state. Theoretical investigation is based on the theory of homogeneous linear differential equations of the second order.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрен процесс кристаллизации металлов с нескольких точек зрения. Изготовлен физический модель кристаллизации. Исследована и аналитически проанализирована периодичность процесса кристаллизации бинарных систем, компоненты которых неограничимо плавки в

жидком состоянии и ограничено в твёрдом. Теоретические исследования были выполнены при помощи теории однородных линейных дифференциальных уравнений второго ряда.

LITERATURA

1. I. B. Risteski, V. Rajković, Z. Milinković: XVIII Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga, knjiga 3, Bor 1—2 oktobar 1986, Institut za bakar Bor i Tehnički fakultet Bor, s. 137—147.
2. A. V. L'kov: Teorija teploprovodnosti, Visšaja skola, Moskva, 1967.
3. B. B. Guljaev: Kristalizacija metallov, AN SSSR, Moskva 1960, s. 5—34.
4. D. A. Petrov: Žurnal fizičeskoj himii, 21, 1947, 13, 1449—1460.
5. B. N. Savelev, V. V. Dobrovenskij, V. S. Čudakov: Kristallografija, 15, 1970, 3, 560—563.
6. E. D. Dukova, E. V. Gavrilenko: Kristallografija, 14, 1969, 5, 856—866.
7. A. A. Černov, E. D. Dukova: Kristallografija, 5, 1960, 4, 655—661.
8. E. A. Demjanov: Kristallografija, 15, 1970, 4, 808—811.
9. Ju. E. Mateev, V. T. Borisov: Kristallografija, 20, 1975, 5, 1084—1088.
10. B. B. Guljaev: Zatverdevanie i neodnorodnost stali, Metalurgizdat, Moskva-Leningrad, 1950.
11. V. S. Bajkov, N. V. Nikitskij: Neprer'vnaja razlivka stali, sb. N° 2, Metalurgija, Moskva 1974, s. 67—75.
12. V. T. Borisov: Rost kristallov, t. 3, AN SSSR, Moskva 1966.
13. D. S. Mitrinović: Predavanja o diferencijalnim jednačinama, Građevinska knjiga, Beograd 1983.
14. I. B. Risteski: u knjizi—D. S. Mitrinović saradnik P. M. Vasić: Diferencijalne jednačine, zbornik zadatka i problema, Naučna knjiga, Beograd 1986, s. 282-283.
15. D. S. Mitrinović: Uvod u specijalne funkcije, Građevinska knjiga, Beograd 1986.