

Krystalizacja dendrytyczna ze stanu ciekłego (cz. II)

Waldemar Wołczyński*

Transformacje strukturalne w prążkach monokryształu

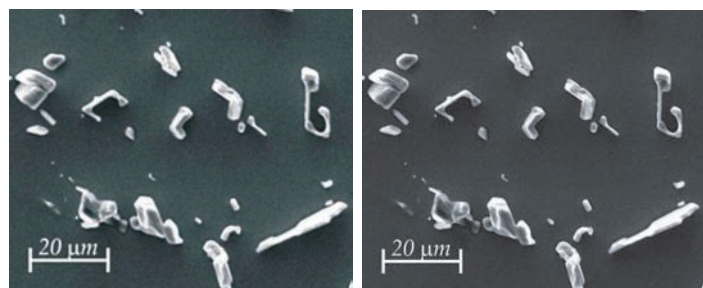
Wydzielenie umacniające monokryształ (Zn) może mieć różną morfologię zależnie od prędkości krystalizacji, przy której zostało wygenerowane. Stopy eutektyczne zwykle przejawiają strukturę płytkową lub włóknistą.

Przykładem takiego materiału jest stop Al-Si, w którym obserwuje się transformację struktury płytkowej nieregularnej w nieregularną włóknistą, Wołczyński [18]. Podobne transformacje zachodzą w wydzieleniu umacniającym monokryształ (Zn), Wołczyński [19]. W zakresie prędkości krystalizacji, $v < v_1$ pojawiają się nieregularne włókna związku międzymetalicznego $Zn_{16}Ti$, o przekroju zbliżonym do litery L (Rys. 6a). Przy prędkości v_1 , włókna zaczynają tracić rozgałęzienia i stają się stopniowo regularne, a następnie włókna te zamieniają się w regularne płytki.

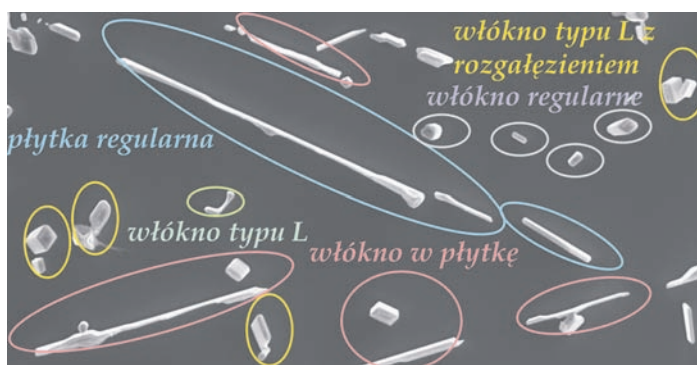
Ta złożona transformacja strukturalna odbywa się w zakresie prędkości $v_1 < v < v'_1$, (Rys. 6b). Następnie, przy prędkości v_2 , regularne płytki zamieniają się w regularne włókna. Powyżej prędkości v_2 istnieją wyłącznie włókna (Rys. 6d). Analogicznie, w zakresie prędkości $v'_1 < v < v_2$ obserwuje się wyłącznie strukturę płytkową regularną, (Rys. 6c).

Transformacje strukturalne obserwuje się podczas krystalizacji w układzie *Bridgmana*, gdzie narzuca się odpowiednie prędkości krystalizacji (prędkość ruchu pola temperatury). Istnieje jednak pewien udział gradientu temperatury w tych przemianach, zwłaszcza w odniesieniu do wzrostu struktury nieregularnej.

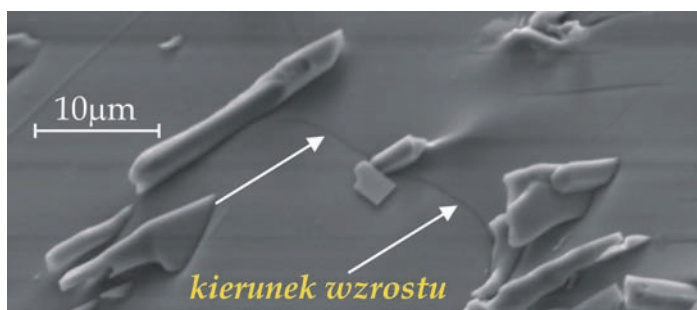
O ile złożona transformacja struktury (wieloetapowa: istnienie włókien rozgałęzionych, utrata rozgałęzień, istnienie włókien



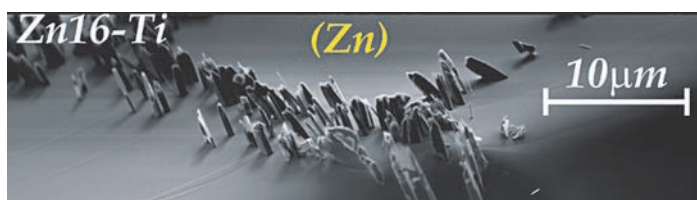
Rys. 6a. Nieregularna struktura włóknista o przekroju w kształcie litery L, obserwowana w zakresie prędkości $0 < v < v_1$; po prawej uwidocznione rozgałęzienia włókien; (obrazy prezentowane dzięki uprzejmości dr. Grzegorza Boczkala z AGH)



Rys. 6b. Transformacje strukturalne dla zakresu prędkości $v_1 < v < v'_1$; widoczne: włókna z rozgałęzieniami o przekroju w kształcie litery L, włókna regularne, przemiana włókien regularnych w płytki regularne oraz płytki regularne, (obraz prezentowany dzięki uprzejmości dr. Grzegorza Boczkala z AGH)



Rys. 6c. Płytki związku międzymetalicznego $Zn_{16}Ti$ w prążku wydzieleniowym, zarejestrowane dla prędkości krystalizacji $v'_1 < v < v_2$; paraboliczny kształt zamrożonego frontu krystalizacji (strzałki) dowodzi regularności struktury eutektyki, (obraz prezentowany dzięki uprzejmości dr. Grzegorza Boczkala z AGH)



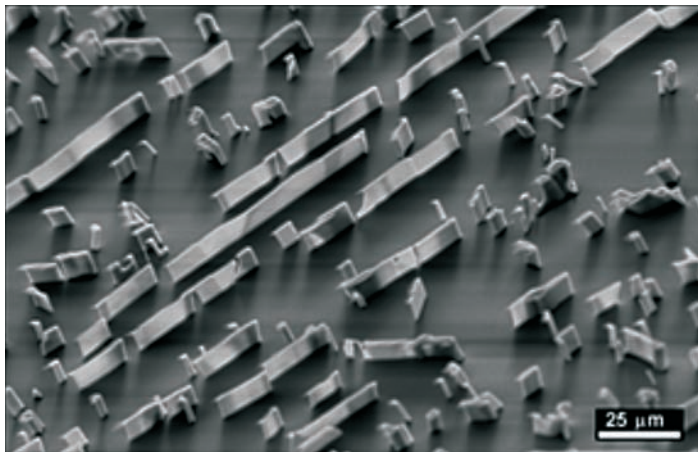
Rys. 6d. Regularna struktura włóknista wydzielenia eutektycznego w prążku umacniającym monokryształ (Zn) obserwowana dla prędkości $v > v_2$, (obraz prezentowany dzięki uprzejmości dr. Grzegorza Boczkala z AGH)



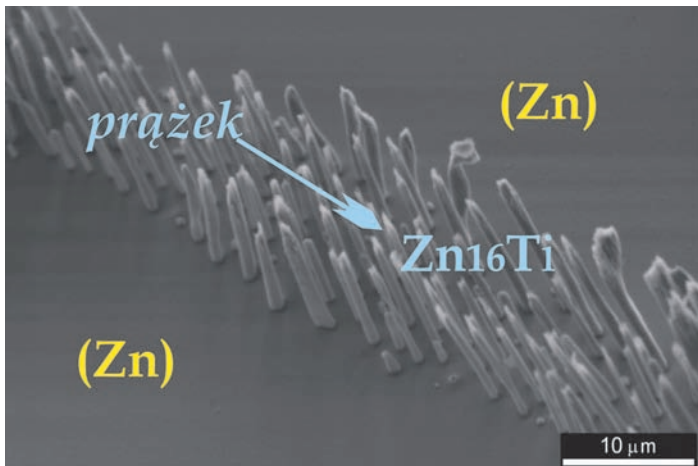
regularnych, przemiana włókien regularnych w płytki, istnienie płytek regularnych) pokazana na Rys. 6b odbywa się w zakresie prędkości krystalizacji $v_1 < v < v'_1$, o tyle pojedyncze przejście od regularnych płytek do regularnych włókien odbywa się przy jednej prędkości v_2 , progowej dla tej przemiany. Transformacja ta zarejestrowana jest na Rys. 7.

Jeśli przykładowo ocenić odległość między włóknami w prążku umacniającym, jak na Rys. 8, to można zauważyć, że dystans ten jest w przybliżeniu stały. Dowodzi to, że struktura formowana była w warunkach stacjonarnych, czyli przy stałej prędkości krystalizacji oraz stałym gradientie temperatury, mierzonym na froncie krystalizacji. Stan stacjonarny procesu jest matematycznie uzasadniony w teorii termodynamiki procesów nieodwracalnych poprzez kryterium minimalnej produkcji entropii, sformułowane przez Prigogine [20].

Aby dokonać selekcji struktury w prążku zawierającym wydzielenie eutektyczne należy wyznaczyć produkcję entropii $P_S^D, S = R, L$ [udz.mol.²/(m²s)], dla każdej z nich. Wyznacza się ją



Rys. 7. Współistnienie regularnych płytek i włókien przy prędkości krystalizacji, v_2



Rys. 8. Regularna struktura włóknista w prążku umacniającym monokryształ [21]

jako całkę objętościową, [22], z produkcji entropii w jednostce czasu i jednostce objętości, $\sigma = R^* \epsilon C^{-1}(1 - C)^{-1} D \nabla^2 C$

$$P_S^D = \int_V \sigma dV \quad (45)$$

gdzie, R^* – stała gazowa [J/(molK)]; ϵ – faktor termodynamiczny [bez wymiaru]; C – stężenie składnika [%at.]; σ – jednostkowa produkcja entropii [udz.mol.²/(m³s)].

Jak łatwo zauważyć, rozwiązanie równania (45) wymaga uprzedniego rozwiązania równania dyfuzji:

$$\nabla^2 C + \frac{g}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

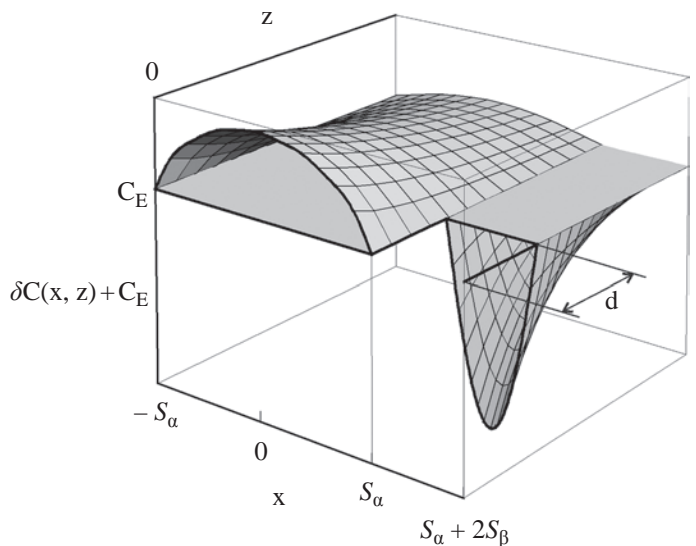
dla określenia mikro-pola stężenia w fazie ciekłej przed frontem krystalizującej eutektyki. Takie rozwiązanie jest znane [23] i dowodzi ono, że bilans masy w systemie faza ciekła / faza stała jest spełniony, jedynie przy uwzględnieniu wyprzedzenia fazy zwilżającej przez fazę wiodącą.

$$\int_0^{S_\alpha} \delta C(x, 0) dx + \int_{S_\alpha}^{S_\alpha + S_\beta} \delta C(x, d) dx = 0 \quad (46)$$

gdzie, d , [m], jest wyprzedzeniem fazy zwilżającej, α , przez wiodącą β , (Rys. 9).

Wyprzedzenie fazowe przewidziane teoretycznie w modelu [23], potwierdzone zostało obserwacjami strukturalnymi w prążku eutektycznym (Rys. 10).

Ponieważ krystalizacja została zatrzymana, to można było zarejestrować kształt frontu krystalizacji jaki istniał w tym momencie



Rys. 9. Lokalny bilans masy określony równaniem (46), dla mikro-pola stężenia składnika w niejednorodnej fazie ciekłej, $\delta C(x, z) + C_E$ [at.%] tuż przed frontem krystalizacji eutektyki regularnej płytkowej [23]; zaznaczono wyprzedzenie fazowe, d [m], fazy zwilżającej, α , przez fazę wiodącą, β , S_α, S_β [m] to odpowiednio połowy szerokości płytek fazy α lub fazy β .

na powierzchni generowanego prążka wydzielenia eutektycznego (Rys. 11), (ciemna linia frontu między dwoma włóknami). Obliczenia produkcji entropii $P_S^D, S = R, L$ doprowadziły do określenia równań:

a/ dla formowania się regularnej struktury włóknistej w warunkach stacjonarnych,

$$P_R^D = V_1 v (r_\alpha + r_\beta)^{-1} + V_2 v (r_\alpha + r_\beta)^{-2} + V_3 v^2 + V_4 v^2 (r_\alpha + r_\beta) + V_5 v^3 (r_\alpha + r_\beta)^2 \quad (47a)$$

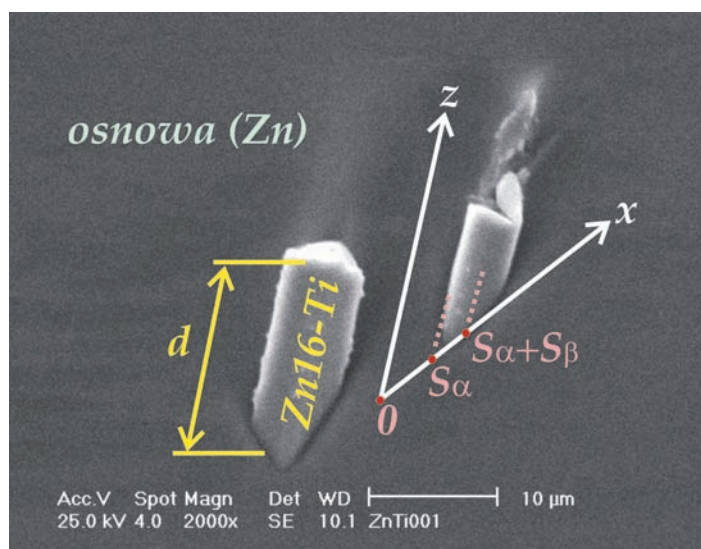
b/ dla formowania się regularnej struktury płytkowej w warunkach stacjonarnych,

$$P_L^D = W_1 v (S_\alpha + S_\beta)^{-1} + W_2 v (S_\alpha + S_\beta)^{-2} + W_3 v^2 + W_4 v^2 (S_\alpha + S_\beta) + W_5 v^3 (S_\alpha + S_\beta)^2 \quad (47b)$$

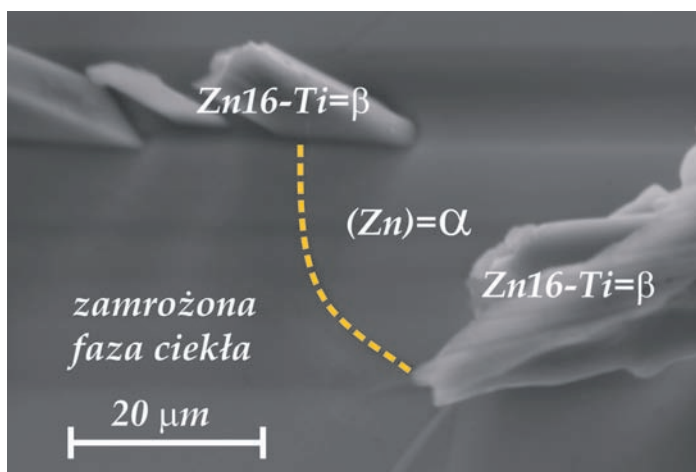
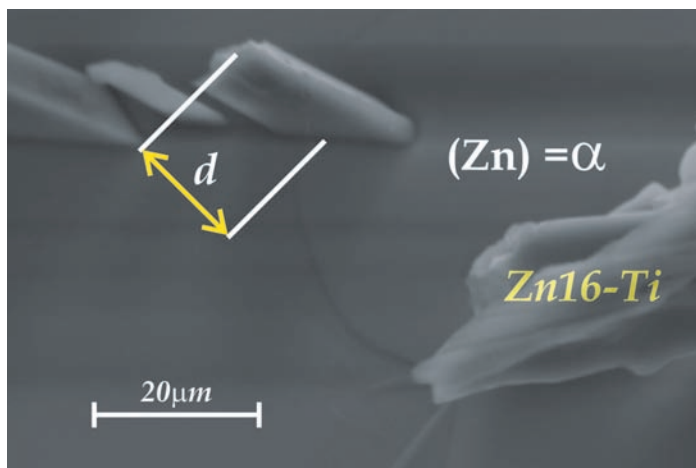
gdzie, $V_n; W_n, n=1, \dots, 5$ zawierają stałe materiałowe, Wołczyński & Billia, [24].

W obliczeniach z użyciem równania (47) uwzględniono fakt istnienia równowagi mechanicznej w potrójnym punkcie frontu krystalizacji oraz zjawisko anizotropii napięć międzyfazowych występujących w zapisie równowagi mechanicznej. Wiąże się to z faktem, iż pod wpływem zmian prędkości krystalizacji orientacje krystalograficzne doznają rotacji. W efekcie, rotuje również równowaga mechaniczna, (Rys. 12), a wektory napięć odpowiednio się skracają/wydłużają, tak aby spełniony był równoległobok opisujący tę równowagę, (Rys. 12).

Zmiany wartości napięć międzyfazowych zastosowane w obliczeniach sprecyzowane są na Rys. 13. Obliczona produkcja



Rys. 10. Wyprzedzenie fazowe d , fazy zwilżającej (Zn), przez fazę wiodącą $Zn_{16}Ti$, w prążku eutektyki regularnej $[(Zn)+Zn_{16}Ti]$, zaobserwowane dzięki zatrzymaniu procesu krystalizacji przy jednoczesnym zamrożeniu struktury prążka; dodatkowo naniesiono układ współrzędnych (x, z) taki sam, jaki zastosowano w rozwiązaniu równania dyfuzji [23]; obserwacja techniką spektrometrii promieniowania X z dyspersją energii

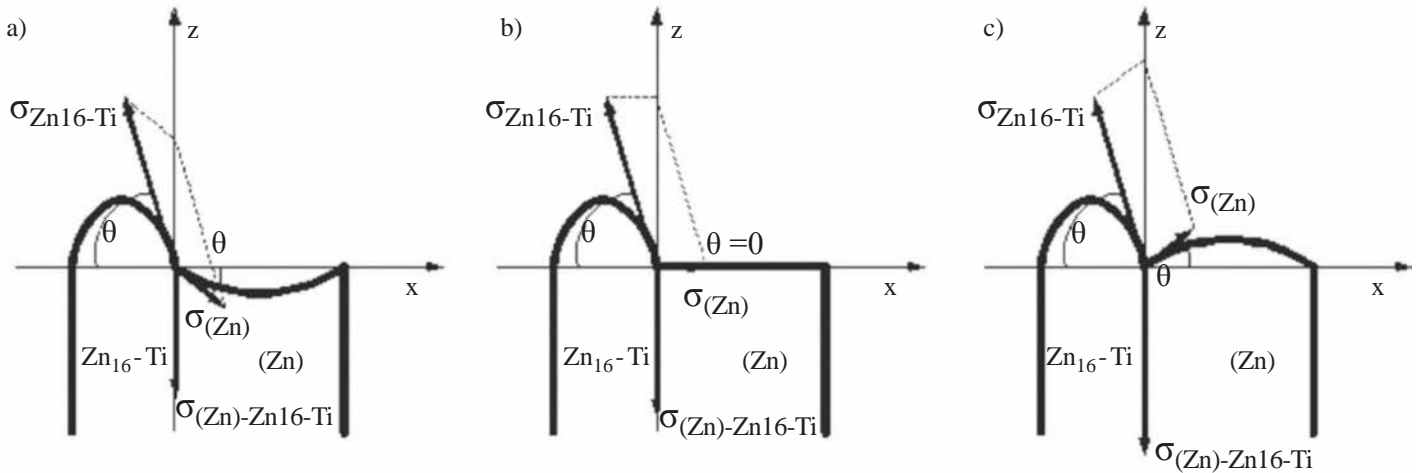


Rys. 11. Front krystalizacji eutektyki: $[(Zn) + Zn_{16}Ti]$ w prążku; obserwacja metodą EDS; a/ ujawnienie wyprzedzenia fazowego, d , wiodącej fazy związku $Zn_{16}Ti$ oraz parabolicznego kształtu frontu krystalizacji (po jego zamrożeniu podczas zatrzymania procesu krystalizacji), b/ identyfikacja: fazy ścianowej $Zn_{16}Ti = \beta$ oraz nieścianowej (Zn); obwiednia paraboliczna (linia żółta) nałożona jest na zamrożony front nieścianowej fazy (Zn)

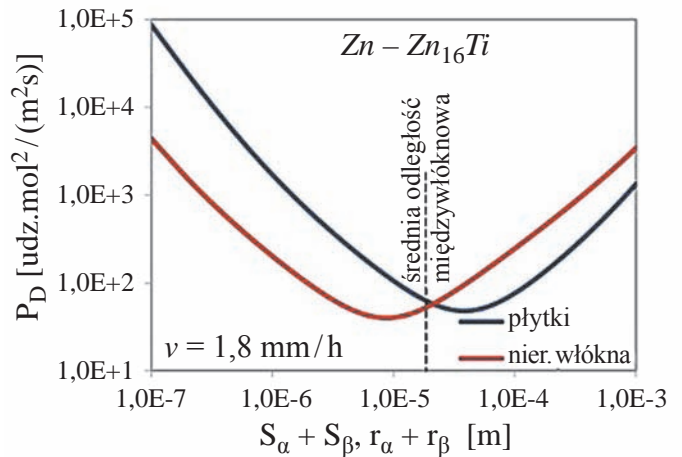
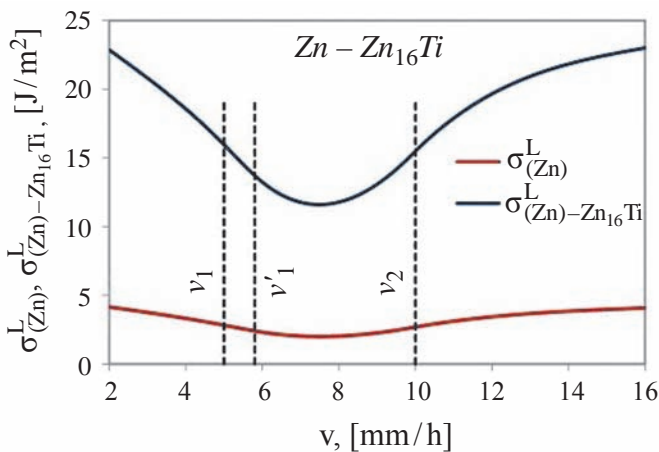
entropii: $P_S^D, S = R, L$, uwzględniająca anizotropię napięć międzyfazowych wykazuje minimum (dla danej prędkości krystalizacji, v) w funkcji odległości międzyfazowej, $S_\alpha + S_\beta$ lub $r_\alpha + r_\beta$. Dowodzi to, że struktura regularna przejawia jedną i tylko jedną odległość międzyfazową, jeśli prędkość krystalizacji nie zmienia się w trakcie trwania procesu. Parametr struktury odpowiada minimum produkcji entropii, bo takiej właśnie selekcji dokonuje analizowany system faza ciekła / fazy eutektyczne.

Produkcja entropii (w funkcji prędkości krystalizacji i dla odpowiednich wartości napięć międzyfazowych, (Rys. 13) pokazana jest na Rys. 14.

Jak widać na podstawie przedstawionych przewidywań teoretycznych, Rys. 14, w każdym przypadku, struktura obserwowana doświadczalnie, (Rys. 6), została także wyselekcjonowana teoretycznie a to dzięki zastosowaniu termodynamicznego kryterium minimalnej produkcji entropii.



Rys. 12. Anizotropia napięć międzyfazowych (właściwej energii swobodnej powierzchni frontu oraz energii międzyfazowej) wyrażona rotacją równoległoboku opisującego równowagę mechaniczną w potrójnym punkcie frontu krystalizacji; w opisie przyjęto: $\sigma_{(Zn)} \equiv \sigma_{(Zn)}^L$, $\sigma_{Zn16-Ti} \equiv \sigma_{Zn16-Ti}^L$, oraz $\sigma_{(Zn)-Zn16-Ti}$ [J/m^2], jako energię granicy między fazami eutektyki $j=(Zn)$, $[(Zn) \downarrow 16Ti] \equiv \alpha, \beta$, a θ_j [°], to kąty styku



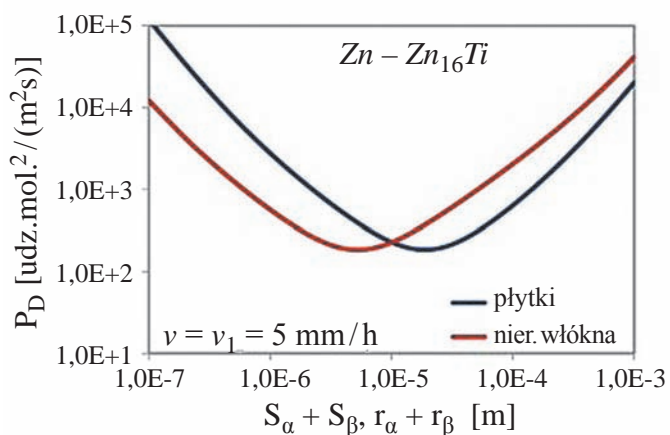
Rys. 13. Zmiany napięć między-fazowych (czyli właściwej energii swobodnej powierzchni frontu) w potrójnym punkcie frontu krystalizacji spowodowane zmianami prędkości krystalizacji narzuconymi w układzie Bridgmana (w którym prowadzono proces krystalizacji (2D)) przy jednoczesnym spełnieniu równowagi mechanicznej (zdefiniowanej jak na Rys. 12)

Rys. 14a. Współzawodnictwo między formowaniem się struktury regularnej włóknistej o przekroju L , (wewnątrz struktury włóknistej nieregularnej, czyli rozgałęzionej) a formowaniem się regularnej struktury płytkowej, przedstawione teoretycznie przez lokalizację minimum produkcji entropii dla prędkości krystalizacji $v = 1,8$ [mm/h] kiedy to $0 < v < v_1$

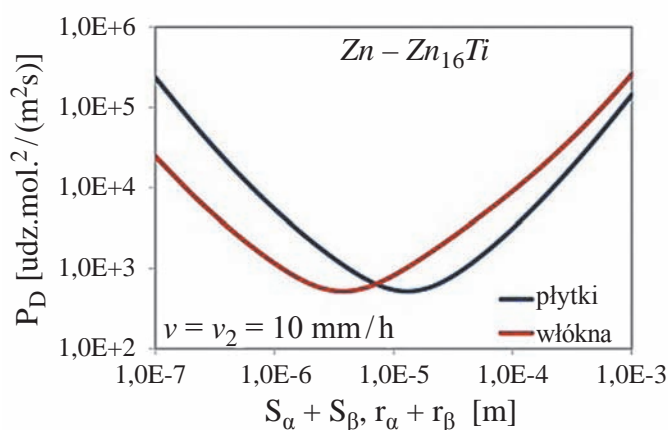
Dołącz do nas na facebooku



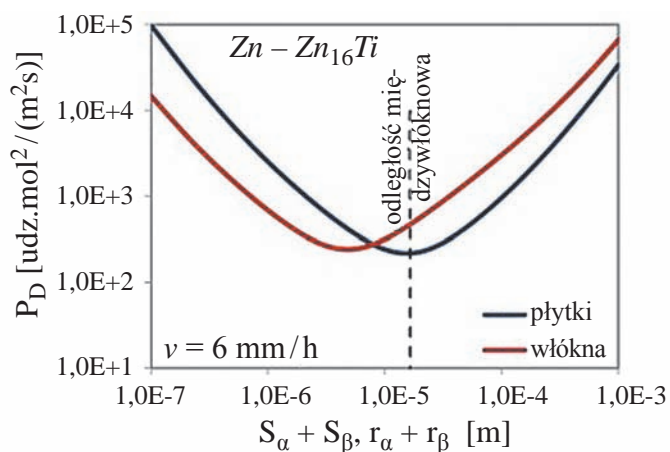
LABportal.pl



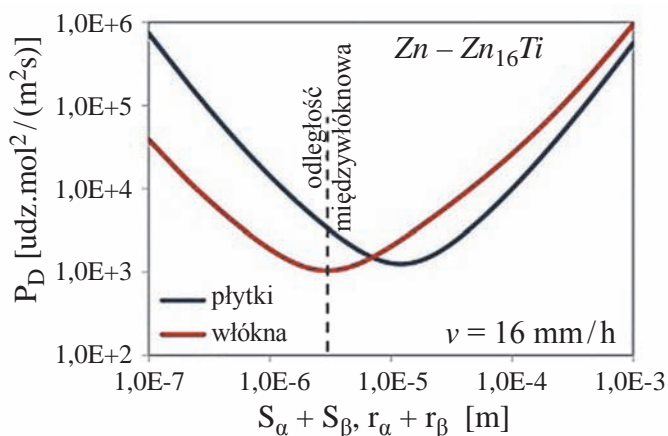
Rys. 14b. Współzawodnictwo między formowaniem się struktury regularnej włóknistej (wewnątrz nieregularnej), a formowaniem się regularnej struktury płytkowej, przedstawione teoretycznie przez lokalizację minimów produkcji entropii dla $v = 5,0$ [mm/h] kiedy to zarejestrowano (eksperymentalnie) początek transformacji włókna $L \rightarrow$ płytki regularne



Rys. 14d. Współzawodnictwo między formowaniem się regularnych płytek i regularnych włókien wydzielenia eutektyki w prążku umacniającym monokryształ (Zn), przedstawione teoretycznie przez lokalizację minimów produkcji entropii dla prędkości krystalizacji $v_2 = 10,0$ [mm/h]



Rys. 14c. Współzawodnictwo między formowaniem się regularnych płytek i regularnych włókien wydzielenia eutektyki w prążku umacniającym monokryształ (Zn), przedstawione teoretycznie przez lokalizację minimów produkcji entropii dla prędkości krystalizacji $v = 6,0$ [mm/h] kiedy to $v'_1 < v < v_2$ a w prążku wydzielenia eutektycznego powstają wyłącznie płytki, $v'_1 = 5,8$ [mm/h]



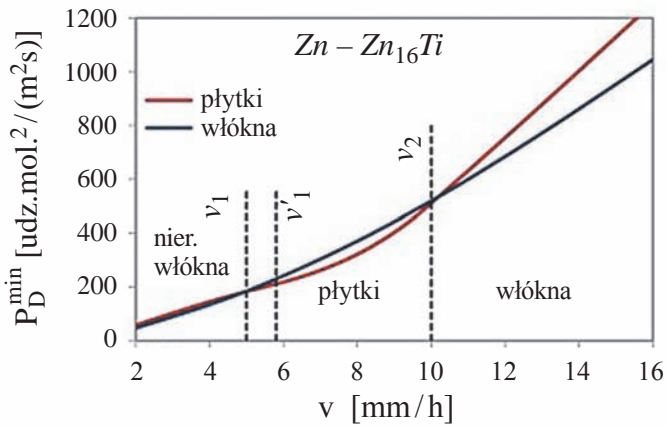
Rys. 14e. Współzawodnictwo między formowaniem się regularnych włókien i regularnych płytek wydzielenia eutektyki w prążku monokryształu (Zn), przedstawione teoretycznie przez lokalizację minimów produkcji entropii dla prędkości krystalizacji $v_2 = 16,0$ [mm/h] kiedy to $v > v_2$ i powstają wyłącznie włókna regularne (bez rozgałęzień)

Efekty opisanego współzawodnictwa prezentuje wykres na Rys. 15, gdzie zebrano wszystkie minima produkcji entropii. Na Rys. 15 można zauważyć, że w zakresie prędkości $v_1 \div v_2$, dla którego minima produkcji entropii dla formowania się płytek leżą niżej niż minima dla formowania się włókien rzeczywiście obserwuje się powstawanie płytek (doświadczalnie). Odwrotna sytuacja zachodzi w zakresach: $0 \div v_1$ oraz $v > v_2$, gdy powstają włókna regularne. Jednak w zakresie prędkości $0 \div v_1$ włókna regularne o przekroju zbliżonym do litery L występują lokalnie wewnątrz ogólnie nieregularnej struktury włóknistej,

natomiast w zakresie prędkości $v > v_2$ włókna są wyłącznie regularne czyli pozbawione rozgałęzień.

Termodynamika transformacji strukturalnych w eutektyce nieregularnej

Wyjątkowo, dla zakresu prędkości krystalizacji $0 < v < v_1$ kiedy to w prążku powstaje struktura włóknista nieregularna (z odgałęzieniami), termodynamicznej selekcji doznają trzy parametry struktury: $R_i = r_\alpha + r_\beta$ definiujący strukturę włóknistą regularną, r_i^β definiujący rozmiar włókien o nadmiarowym wyprzedzeniu,

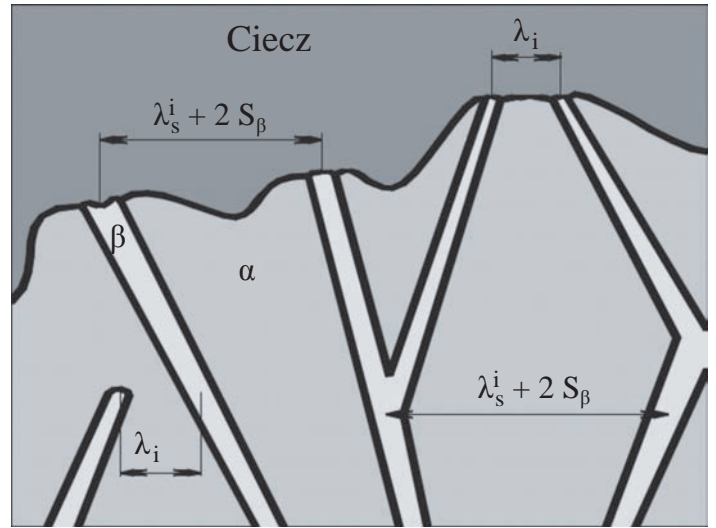


Rys. 15. Zestawienie minimów produkcji entropii wyznaczonej dla prędkości krystalizacji możliwych do zastosowania w układzie Bridgmana, dla wzrostu monokryształu (Zn), w którego prążkach formują się regularne włókna i płytki

d_e oraz λ_s^i , definiujący maksymalną destabilizację frontu krystalizacji fazy nieścianowej.

W miarę wzrostu monokryształu struktura prążka zawierająca eutektykę nieregularną zmienia się ujawniając strukturę regularną oraz skrajnie nieregularną, o najbardziej wykształconych rozgałęzieniach oraz skrajnej destabilizacji frontu krystalizacji fazy nieścianowej. Takie zmiany struktury pokazuje schemat struktury nieregularnej zaproponowany przez Fishera & Kurza [25] (Rys. 16).

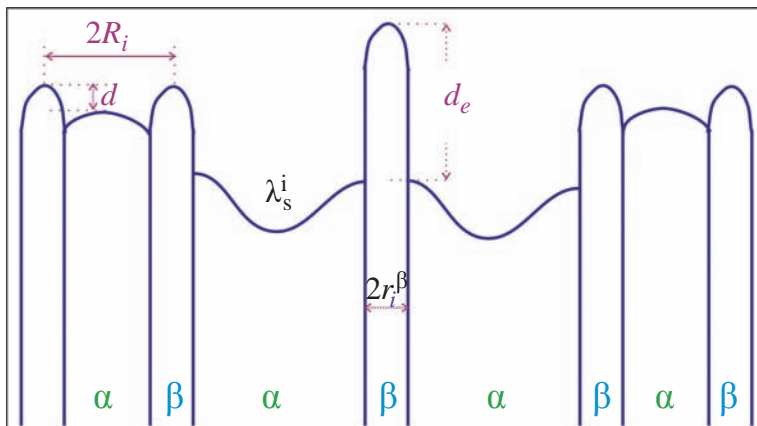
Parametr struktury regularnej, λ_i (gdy powstają płytki) lub R_i (gdy powstają włókna) odpowiada minimalnej produkcji entropii. Natomiast długość fali perturbacyjnej, którą można utożsamić z długością frontu fazy nieścianowej, przy jego skrajnej destabilizacji proponuje się opisać równaniem:



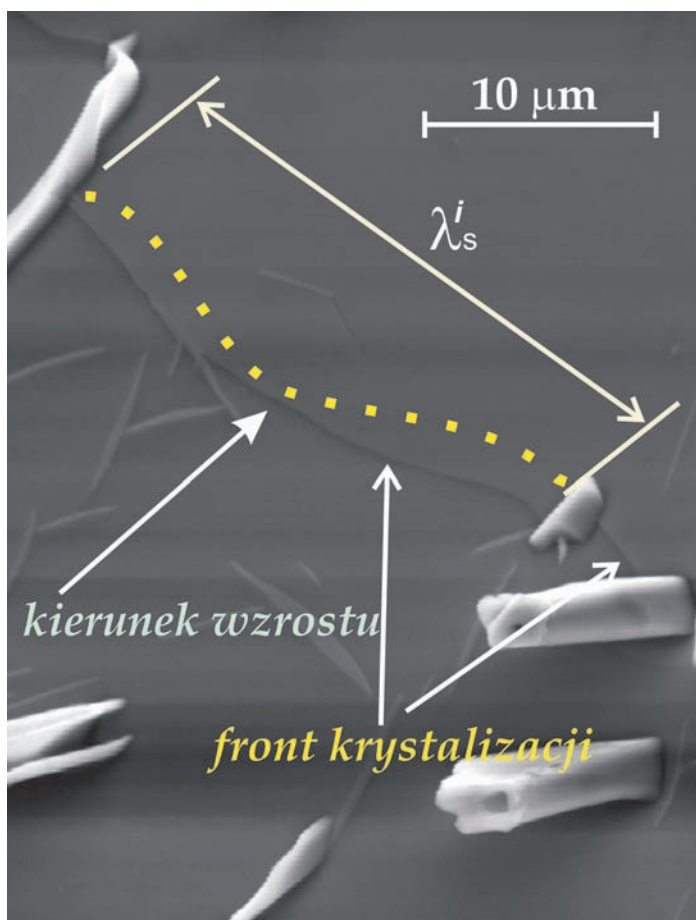
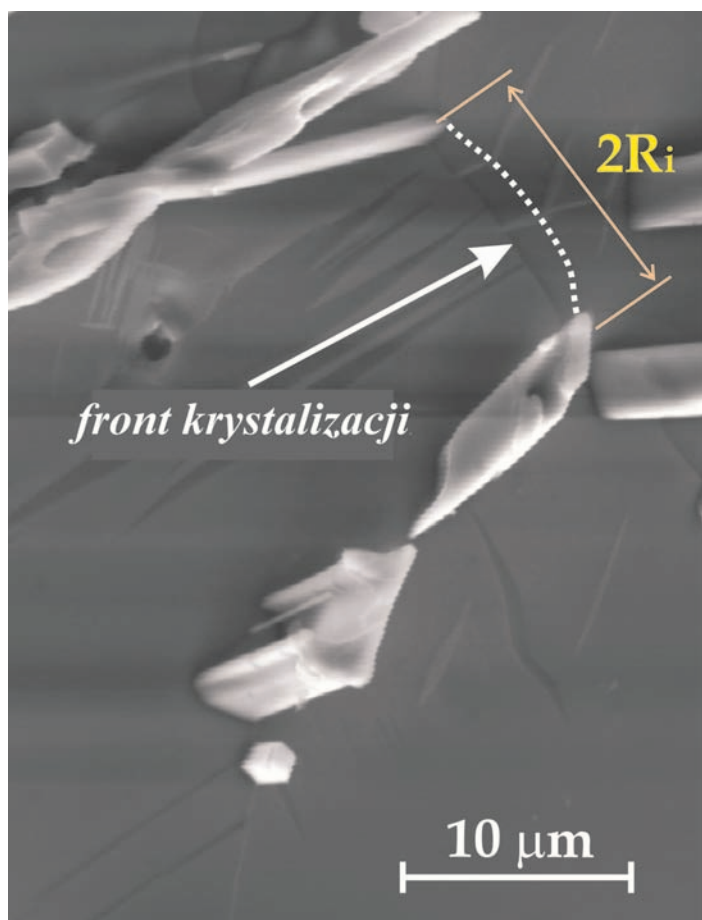
Rys. 16. Definicje dwu typowych parametrów struktury nieregularnej, charakterystycznych dla zachodzących zmian morfologicznych: λ_i (lub R_i), dla struktury regularnej, λ_s^i , długość fali perturbacyjnej dla maksymalnej destabilizacji frontu fazy nieścianowej, (fazy (Zn) w prążku monokryształu); koncepcja Fishera & Kurza [25], nie przewiduje wyprzedzenia fazowego d jak też nadmiarowego d_e

$$\lambda_s^i = 2\pi \left(\Gamma_{(Zn)} / (G - m_{(Zn)} G_C) \right) \quad (48)$$

gdzie: λ_s^i – długość fali perturbacyjnej na froncie fazy (Zn), [m], $\Gamma_{(Zn)}$ – parametr kapilarności (tzw. parametr Gibbsa-Thomsona); G – gradient temperatury w fazie ciekłej na froncie krystalizacji, [K/m]; $m_{(Zn)}$ – nachylenie linii likwidus dla fazy (Zn), [K/%at.]; G_C to gradient stężenia przed frontem krystalizacji fazy (Zn), [%at./m].



Rys. 17. Struktura włóknista nieregularna; a/ schemat struktury uwzględniający istnienie obszarów regularnych, gdzie istnieje wyprzedzenie fazowe d oraz ze skrajnie zdestabilizowanym frontem gdzie istnieje wyprzedzenie fazowe nadmiarowe d_e ; dla uproszczenia pominięto rozgałęzienia włókien fazy wiodącej, b/ wyprzedzenie fazowe nadmiarowe d_e widoczne w zamrożonej eutektyce Al-Si



Rys. 18. Struktura eutektyki nieregularnej $[(Zn)+Zn_{16}Ti]$, a/ dla stanu stacjonarnego, (front fazy nieścianowej jest paraboliczny – kropkowana linia ilustruje zamrożony front krystalizacji widoczny jako linia ciemna a bifurkacja fazy ścianowej zatrzymuje się – rozgałęzienie nie powiększa się), b/ dla stanu marginalnego, (front fazy nieścianowej jest maksymalnie zdestabilizowany – żółta linia naniesiona na zamrożony front krystalizacji widoczny jako linia ciemna a bifurkacja fazy ścianowej bierze swój początek – rozgałęzienie się pojawia, jak na Rys. 16)

Rozwiązanie równania dyfuzji dla stacjonarnego wzrostu struktury regularnej podane przez Wołczyńskiego [23] przewidywało istnienie wyprzedzenia fazowego dla eutektyki regularnej. Dlatego schemat struktury nieregularnej podany przez Fishera & Kurza [25], został poddany modyfikacji i uwzględnia takie wyprzedzenie (Rys. 17).

Schematy z Rys. 16 i Rys. 17 są komplementarne wobec siebie ale ten ostatni pozwala na łatwe zdefiniowanie średniej odległości międzyfazowej. Inaczej mówiąc, schemat z Rys. 17, bazuje na dwu stanach termodynamicznych: stacjonarnym i stabilnym marginalnie [26].

Kiedy struktura nieregularna zmierza do stanu stacjonarnego to parametry definiujące stan maksymalnej destabilizacji zmierzają (matematycznie) do wartości liczbowych parametrów opisujących stan stacjonarny. Można to zinterpretować w oparciu o definicję średniej odległości między-włóknowej, \bar{R} .

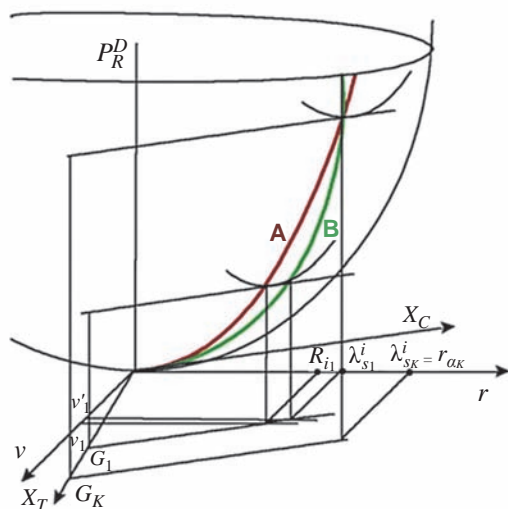
$$\bar{R} = 0.5(R_i + r_i^\beta + \lambda_s^i) \quad (49)$$

Kiedy obszar struktury skrajnie zdestabilizowanej zmierza do struktury regularnej, (dzięki zanikowi bifurkacji włókna fazy ścianowej) (Rys. 18a), wówczas odpowiedniej redukcji doznają parametry w definicji (49). I tak, $r_i^\beta \rightarrow r_\beta$, $\lambda_s^i \rightarrow r_\alpha$, przy $d_\theta \rightarrow d$, co daje $\bar{R} \rightarrow 0.5(R_i + r_\beta + r_\alpha) = R_i$ i oznacza przejście od stanu, przy którym front jest zdestabilizowany (Rys. 18b), do stanu stacjonarnego (Rys. 18a). Analogicznie, można sformułować definicję średniej odległości między-płytkowej dla struktury eutektycznej nieregularnej.

$$\bar{\lambda} = 0.5(\lambda_i + S_i^\beta + \lambda_s^i) \quad (50)$$

Również, w przypadku transformacji struktur płytkowych średnia odległość redukuje się do tej, jaką przypisano płytkom regularnym $\bar{\lambda} \rightarrow 0.5(\lambda_i + S_\beta + S_\alpha) = \lambda_i$, co oznacza przejście od stanu ze skrajną destabilizacją frontu do stanu stacjonarnego.

W obydwu sytuacjach kiedy struktura staje się stacjonarna dochodzi automatycznie do zaniku rozgałęzień (zaniku bifurkacji).



Rys. 19. Paraboloida produkcji entropii (przedstawiona schematycznie) dla działania dwu uogólnionych sił termodynamicznych, (X_C, X_T)

Można przyjąć, że nieustannie, w analizowanym systemie podczas krystalizacji, dochodzi do współzawodnictwa między powstawaniem struktury regularnej zlokalizowanej wewnątrz struktury ogólnie nieregularnej a powstawaniem struktury skrajnie nieregularnej z charakterystycznymi rozgałęzieniami fazy wiodącej (wyprzedzającej).

Wołczyński [26] przyjął, że stan termodynamiczny, w którym obserwuje się maksymalną destabilizację frontu (czyli dla struktury o skrajnej nieregularności, kiedy to rodzi się rozgałęzienie) jest stanem marginalnym.

Oscylacja strukturalna zarejestrowana na Rys. 18 może być zinterpretowana na paraboloidzie produkcji entropii, wykreślonej dla działania dwu uogólnionych sił termodynamicznych, $X_T \equiv G$, $X_C \equiv G_C$, w systemie faza ciekła / faza stała (Rys. 19).

Paraboloida produkcji entropii przedstawiona na Rys. 19, obowiązuje również dla nowego układu współrzędnych związanego z krystalizacją (v, r) (lub (v, λ)), który użyty został przy wyznaczaniu produkcji entropii według równania (45).

Dzieje się tak, gdyż dla ułatwienia przyjęto, że mimo transformacji produkcji entropii do układu (v, r) , paraboloida nie zmienia swego kształtu. Linia czerwona jest trajektorią minimów produkcji entropii natomiast linia zielona trajektorią stanów marginalnych.

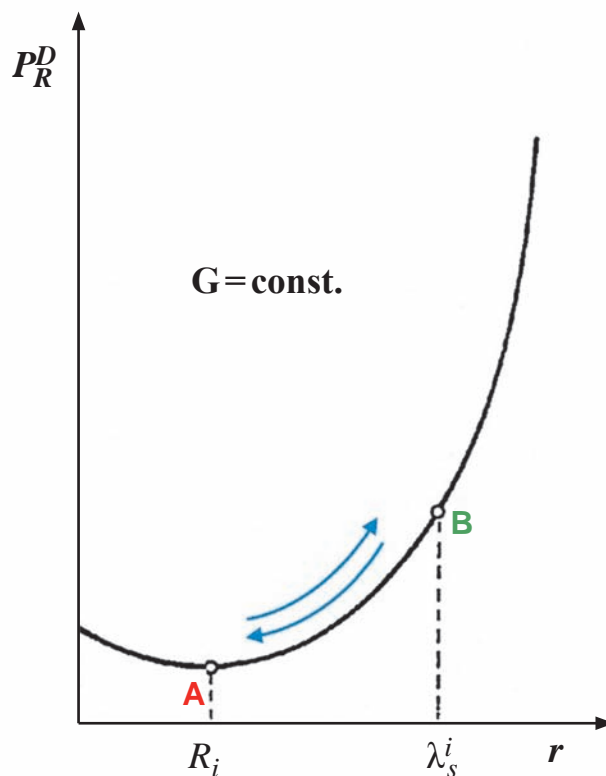
Produkcja entropii została wykreślona dla krystalizacji struktur włóknistych, gdzie siła X_C [at.%/m] jest związana z transportem masy, siła X_T [K/m], z transportem ciepła; v [m/s] jest prędkością krystalizacji natomiast r [m] ogólnie odległością między włóknami (Rys. 19).

Lokalna parabola zaznaczona na Rys. 19, dla wartości termodynamicznej siły pierwotnej, G_1 , pozwala na zinterpretowanie oscylacji strukturalnej zachodzącej podczas krystalizacji eu-

tektyk nieregularnych. Dla stanu stacjonarnego pokazanego na Rys. 17a i zarejestrowanego na Rys. 18a, proces formowania struktury ulokowany jest w minimum wyróżnionej paraboli, znajdującej się na przecięciu z trajektorią A, (Rys. 19). Dla stanu stabilnego marginalnie pokazanego na Rys. 17a i zarejestrowanego na Rys. 18b proces formowania struktury znajduje się na przecięciu wyróżnionej paraboli z trajektorią stanów marginalnych B (Rys. 19).

System, oscylując między tymi dwoma stanami termodynamicznymi produkuje wiele struktur pośrednich pomiędzy wyróżnionymi na Rys. 18. Dlatego poszukuje się średniego parametru struktury, którego definicja w najprostszej wersji może być dana równaniem (49) lub (50).

Trajektoria A zawierająca lokalne minima paraboloidy (minima produkcji entropii) oraz trajektoria stanów marginalnych B pokrywają się dla krytycznej wartości siły pierwotnej G_K . Oznacza to, że dla siły G_K , struktura nieregularna całkowicie zamienia się



Rys. 20. Interpretacja oscylacji strukturalnej włókien (zarejestrowanej doświadczalnie, na Rys. 18a dla stanu stacjonarnego, na Rys. 18b dla stanu stabilnego marginalnie), przy użyciu paraboli produkcji entropii (będącej wynikiem przecięcia paraboloidy na Rys. 19, płaszczyzną stałej wartości pierwotnej siły termodynamicznej $X_T \equiv G$) dla systemu faza stała / faza ciekła; stan stacjonarny A pełni rolę atraktora w analizowanym systemie, natomiast stan stabilny marginalnie B jest przypisany powstawaniu bifurkacji fazy ścianowej $Zn_{16}Ti$ (czyli inicjacji odgałęzienia, którego wzrost dąży do likwidacji danego stanu marginalnego).



w regularną tracąc rozgałęzienia, wyprzedzenie $d_\theta \rightarrow d$, a oscylacja zanika. Zastosowanie krytycznego gradientu temperatury G_K w eksperymencie również musi prowadzić do całkowitej przemiany struktury nieregularnej w regularną.

Nieco bardziej przejrzyste, oscylacja strukturalna może być pokazana dla wybranej wartości siły pierwotnej $G = const.$, na paraboli produkcji entropii (Rys. 20).

Uwagi końcowe

Opis wzrostu dendrytu i związanej z tym mikrosegregacji, zapoczątkowany przez Profesora Aleksandra Krupkowskiego, został istotnie rozwinięty teoretycznie w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, w latach 1996-2012.

Sformułowano nowe równanie mikrosegregacji (6) na podstawie teorii Scheila [1] i Krupkowskiego [2], dostosowując go do opisu krystalizacji stopów z diagramów z wieloma reakcjami perytektycznymi i jedną eutektyczną (lub bez niej) i rozwiązano go wykorzystując tzw. wędrujący warunek początkowy (Rys. 1b), Wołczyński [3].

Dalszy rozwój teorii krystalizacji powiązanej z mikrosegregacją doprowadził do zaproponowania nowej, nieznanej dotąd definicji redystrybucji po dyfuzji wstecznej, co pokazuje równanie (15), sformułowane dla krystalizacji stopów pochodzących z diagramów fazowych z jedną reakcją eutektyczną, Wołczyński [3]. Jednocześnie, w uzupełnieniu do opisu redystrybucji, wyznaczono definicje ilości wydzieleni eutektycznych; zarówno wydzieleni równowagowych, równanie (20), jak i nierównowagowych, równanie (21).

Konsekwentny rozwój teorii Scheila [1] i Krupkowskiego [2], doprowadził do zaproponowania analitycznego opisu mikrosegregacji i redystrybucji dla krystalizacji stopów z diagramów fazowych z wieloma reakcjami perytektycznymi i jedną eutektyczną, Wołczyński, [17].

Aby tego dokonać, zaproponowano nową definicję zmiennego współczynnika rozdziału, (23) i nowe równania różniczkowe dla mikrosegregacji, (24) oraz (35), których rozwiązanie również wymagało wykorzystania wędrującego warunku początkowego, (Rys. 1b).

Zaproponowana definicja współczynnika rozdziału ma sens fizyczny (nie jest równaniem formalnym) i jest szczególnie użyteczna, w przypadku wzrostu związków międzymetalicznych, w wyniku reakcji perytektycznej.

Powstała nowa, nieznana dotąd definicja redystrybucji dla wzrostu faz międzymetalicznych, równanie (28), a także nowa definicja mikrosegregacji (tu, wyjątkowo, tożsamej z redystrybucją) dla wzrostu związków międzymetalicznych, równanie (37) lub odpowiednio (38).

Zaproponowany opis redystrybucji w stopach z diagramów fazowych z wieloma reakcjami perytektycznymi i jedną eutektyczną jest uniwersalny i redukuje się do opisu redystrybucji dla stopów z diagramów z jedną reakcją eutektyczną pod warunkiem,

że parametr dyfuzji wstecznej dla reakcji perytektycznej α_i^p jest równy zero (co oznacza brak dyfuzji koniecznej dla zajścia reakcji perytektycznej).

Podobnie, uniwersalną jest zaproponowana teoria redystrybucji po dyfuzji wstecznej dla krystalizacji stopów z diagramów fazowych z jedną reakcją eutektyczną, Wołczyński [3].

Dowodzi tego fakt pełnej matematycznej redukcji równania redystrybucji (15) do równania opisującego krystalizację równowagową, gdy parametr dyfuzji wstecznej a osiągnie wartość równą jeden, oraz do równania opisującego krystalizację nierównowagową (bezdifuzyjną), gdy parametr dyfuzji wstecznej, a osiągnie wartość równą zero (jak w teorii Scheila [1]).

Szczegółowa analiza powstawania eutektyki płytkowej/włóknistej jako wydzielenia po redystrybucji (lub jako kompozytu *in situ*), w wyniku krystalizacji zorientowanej, 2D, (w układzie *Bridgmana*) pozwoliła na zaproponowanie nowego rozwiązania równania dyfuzji celem sformułowania mikro-pola stężenia w fazie ciekłej przed frontem krystalizacji eutektyki regularnej, Wołczyński [23].

Rozwiązanie równania dyfuzji uwzględnia istnienie równowagi termodynamicznej i równowagi mechanicznej w potrójnym punkcie frontu krystalizacji, co pozwala na obliczenia produkcji entropii równaniem (45) w tego typu systemach: faza ciekła/dwie fazy eutektyczne (płytkowe lub faza włóknista w osnowie koncentrycznej).

Dodatkowo, uzyskane rozwiązanie równania dyfuzji spełnia bilans masy sformułowany równaniem (46) ale też, uwidacznia istnienie wyprzedzenia fazowego (tj. wyprzedzenia fazy zwilżającej przez fazę wiodącą).

Pokazuje to również, że wzrost eutektyk regularnych jest sprzężony, gdyż przy zadanej prędkości krystalizacji wyprzedzenie fazowe pozostaje niezmiennie w czasie, Wołczyński [23].

Rzeczony rozwój teorii Scheila [1] i Krupkowskiego [2], jaki miał miejsce w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, pozwolił także na dokonanie opisu transformacji strukturalnych jakie obserwuje się zarówno w eutektykach regularnych jak i nieregularnych.

Na podstawie analizy transformacji struktury płytkowej regularnej we włóknistą regularną w stopie eutektycznym Al-Si opracowano nowe, termodynamiczne kryterium selekcji struktur, Wołczyński [18].

Głosi ono, że w stopie eutektycznym powstaje w warunkach stacjonarnych ta struktura, dla której minimum produkcji entropii jest ułożone niżej niż minimum dla struktury konkurencyjnej.

Kryterium to z powodzeniem zostało zweryfikowane dla przypadku formowania się struktur eutektycznych w prążku umacniającym monokryształ cynku z nieznacznym dodatkiem tytanu, Wołczyński [19]. Wynik weryfikacji zaproponowanego kryterium uwidocznił się na Rys. 15.



Znacznie bardziej skomplikowane transformacje strukturalne, jakie zachodzą w eutektyce nieregularnej również zostały opisane, a to dzięki zaproponowaniu nowego termodynamicznego warunku dotyczącego maksymalnej destabilizacji frontu krystalizacji faz nieścianowych (zwilżających).

Zgodnie z tym warunkiem, tego typu destabilizacja, wywołana jest falą perturbacyjną powstałą na płaskim uprzednio froncie krystalizacji. Długość tej fali osiąga maksimum dla stanu termodynamicznego znanego jako stabilność marginalna, Wołczyński [26].

Ponadto pokazano, iż ulokowanie stabilności marginalnej na trajektorii paraboloidy produkcji entropii, (Rys. 19 i 20), (na co pozwala teoria termodynamiki procesów nieodwracalnych w ujęciu Glansdorffa & Prigogine [27]), pomaga wyjaśnić zachowanie oscylacji strukturalnych między atraktorem *A*, a punktem bifurkacji, *B*.

Literatura

- [1] E. Scheil: *Über die Eutektische Kristallisation*, Zeitschrift für Metallkunde, 34 (1942), 70
- [2] A. Krupkowski: *The General Solution of the Equation Characterizing Crystallization Process in Binary Alloys of Dendritic Type*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences, 13 (1965), 61
- [3] W. Wołczyński: *Back-Diffusion Phenomenon during the Crystal Growth by the Bridgman Method*, Chapter 2. in: Modelling of Transport Phenomena in Crystal Growth, eds J.Szmyd & K.Suzuki, WIT Press, Southampton (GB) – Boston (USA), 2000, 19
- [4] H.D. Brody, M.C. Flemings: *Solute Redistribution in Dendritic Solidification*, Transactions of the Metallurgical Society of the AIME, 236 (1966), 615
- [5] M. Solari, H. Biloni: *Microsegregation in Cellular and Cellular Dendritic Growth*, Journal of Crystal Growth, 49 (1980), 451
- [6] D.H. Kirkwood; *Microsegregation*. Materials Science and Engineering, 65 (1984), 101
- [7] T. Clyne, W. Kurz: *Solute Redistribution during Solidification with the Rapid Solid State Diffusion*, Metallurgical Transactions, 12A (1981), 965
- [8] I. Ohnaka; *Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Solidification with Diffusion in Solid Phase*, ISIJ Transactions, 26 (1986), 1045
- [9] A. Roosz, A. Gacsi, G. Fuchs: *Solute Redistribution during Solidification and Homogenization of Binary Solute Solid Solution*, Acta Metallurgica, 32 (1984), 1745
- [10] S. Kobayashi: *A Mathematical Model for Solute Redistribution during Dendritic Solidification*, ISIJ Transactions, 28 (1988), 728
- [11] S. Kobayashi: *Solute Redistribution during Solidification with Diffusion in Solid Phase*. Journal of Crystal Growth, 88 (1988), 87
- [12] T. Battle: *Mathematical Modelling of Solute Segregation in Solidifying Materials*, International Materials Reviews, 37 (1992), 249
- [13] S.W. Chen, Y.A. Chang: *Microsegregation in Solidification for Ternary Alloys*, Metallurgical Transactions, 23A (1992), 1038
- [14] L. Nastac, D. Stefanescu: *An Analytical Model for Solute Redistribution during Solidification of Planar, Columnar or Equiaxed Morphology*.
- [15] N. Dean, A. Mortensen, M.C. Flemings: *Microsegregation in Cellular Solidification*. Metallurgical Transactions, 25A (1994), 2295
- [16] T. Himemiya, T. Umeda: *Solute Redistribution Model of Dendritic Solidification Considering Diffusion in both the Liquid and Solid Phases*, ISIJ International, 38 (1998), 730
- [17] W. Wołczyński: *Theory of Solute Segregation – Application to Diffusion Soldering and to Ceramic Spraying on Metallic Substrate*, Chapter 4. in: Recent Research Developments in Materials Science, ed. S.G.Pandalai, Research Signpost, Trivandrum, Kerala (India), 2003, 541
- [18] W. Wołczyński: *Lamella / Rod Transformation as Described by Criterion of Minimum Entropy Production*. International Journal of Thermodynamics, 13 (2010), 35
- [19] W. Wołczyński: *Pattern Selection in Crystal Growth*, Chapter 9. in: Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation, ed. N.Kolesnikov & E.Borisenko, In Tech, Rijeka (Croatia), 2012, 187
- [20] I. Prigogine: *Introduction a la Thermodynamique des Processus Irreversibles*, ed. John Wiley & Sons, Monographies DUNOD, Paris (France), 1968, 160
- [21] G. Boczkal; *Controlling the Morphology and Distribution of an Intermetallic Zn₁₆Ti Phase in Single Crystals Zn-Ti-Cu* Chapter 7. in: Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation, ed. N.Kolesnikov & E.Borisenko, In Tech, Rijeka (Croatia), 2012, 141
- [22] S. Kjelstrup, D. Bedeaux: *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*, ed. M.Rasetti, World Scientific Publishing Co. Ltd., New Jersey (USA) – London (UK) – Singapore – Beijing (China) – Shanghai (China) – Hong Kong – Taipei (Taiwan) – Chennai (India), 2008, 434
- [23] W. Wołczyński; *Concentration Micro-Field for Lamellar Eutectic Growth*, Defect and Diffusion Forum, 272 (2007), 123
- [24] W. Wołczyński; B. Billia: *Influence of Control and Material Parameters on Regular Eutectic Growth and Inter-Lamellar Spacing Selection*, Materials Science Forum, 215-216 (1996), 313
- [25] D.J. Fisher, W. Kurz: *A Theory of Branching Limited Growth of Irregular Eutectics*, Acta Metallurgica, 28 (1980), 777
- [26] W. Wołczyński: *Thermodynamics of Irregular Eutectic Growth*, Materials Science Forum, 215-216, (1996), 303
- [27] P. Glansdorff, I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, ed. John Wiley & Sons, Wiley – Interscience, London (UK) – New York (USA) – Sydney (Australia) – Toronto (Canada), 1971, 306

* Prof. dr hab. inż. Waldemar Wołczyński, IMIM Kraków