

METRO

MEtalurgiczny TRening *On-line*



Model krystalizacji / mikrosegregacji w zastosowaniu do opisu złącz dyfuzyjnych nisko- / wysoko- temperaturowych

Waldemar Wołczyński

IMIM PAN



Edukacja i Kultura



Krystalizacja nierównowagowa

Teoria Scheil'a



Teoria **Scheil'a** dotycząca krystalizacji / mikrosegregacji nierównowagowej

stężenie składnika w fazie ciekłej



$$N_L(x;0) = N_0(1-x)^{k-1}$$

stężenie składnika w fazie stałej



$$N_S(x,0) = kN_0(1-x)^{k-1}$$

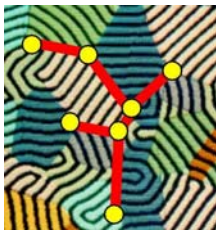
redystrybucja składnika w fazie stałej



$$N_B(x,0) = kN_0(1-x)^{k-1}$$

redystrybucja jest wynikiem dyfuzji wstecznej, ale zgodnie z teorią Scheil'a brak jest dyfuzji w fazie stałej, stąd $\alpha = 0$, oraz $N_B(x,0) = N_S(x,0)$

E. Scheil, Zeitschrift fur Metallkunde, 34, (1942), 70-80

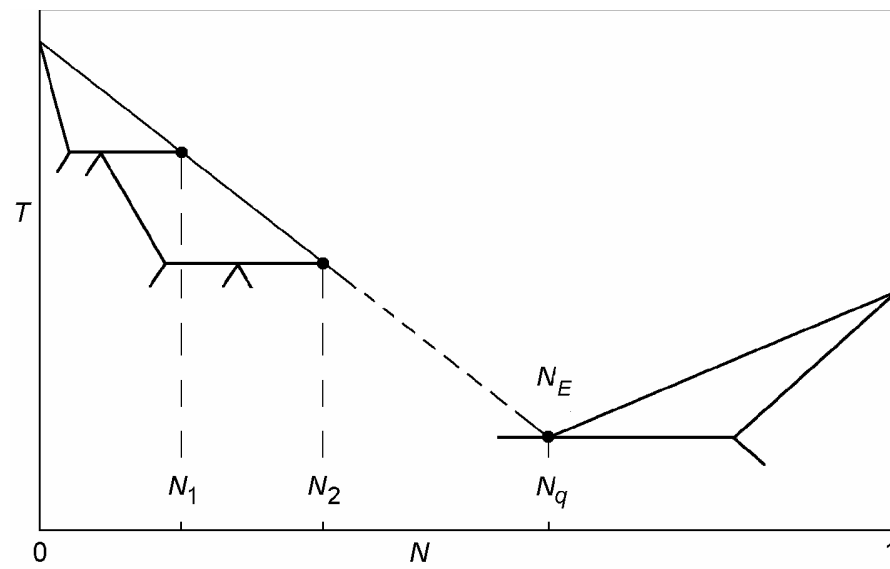
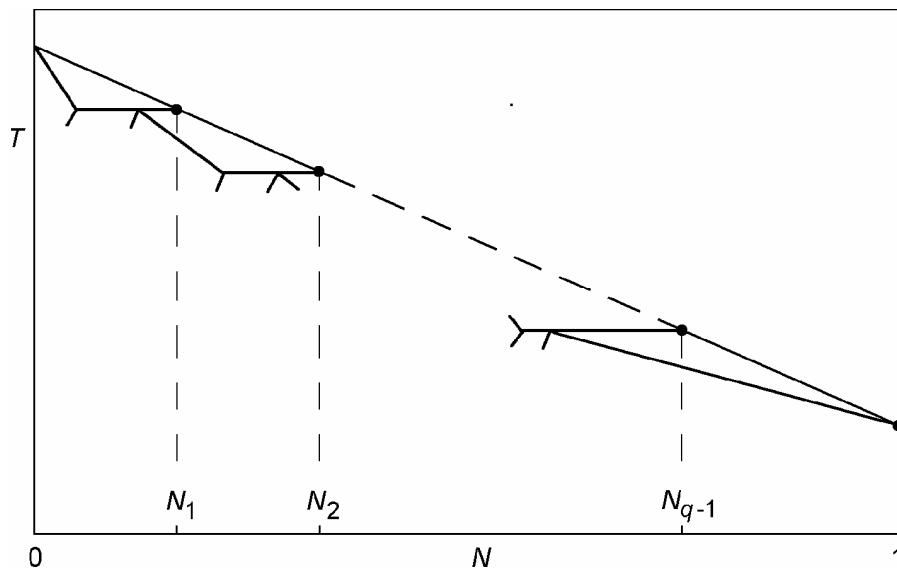


Krystalizacja nierównowagowa

Systemy wielo-perytektyczne



Model Scheil'a dla krystalizacji/mikrosegregacji nierównowagowej może być rozwinięty w zastosowaniu do systemów wielo-perytektycznych, lub wielo-perytektyczno/eutektycznych



RYS. 1

RYS. 2

przykładowy diagram fazowy: wielo-perytektyczny, RYS. 1;
wielo-perytektyczno / eutektyczny, RYS. 2



Krystalizacja nierównowagowa

Zachowanie składnika stopowego



Model **Scheil'a** dla krystalizacji / mikrosegregacji nierównowagowej jest teraz rozwinięty w zastosowaniu do systemów wielo-perytektycznych, lub wielo-perytektyczno / eutektycznych

stężenie składnika w fazie ciekłej



$$N_L(x;0) = N_{i-1} \left(\frac{1-x}{1-x_{i-1}} \right)^{k_{i-1}}$$

stężenie składnika na froncie krystalizacji



$$N_S(x;0) = k_i N_{i-1} \left(\frac{1-x}{1-x_{i-1}} \right)^{k_{i-1}}$$

redystrybucja składnika w fazie stałej



$$N_B(x;0) = k_i N_{i-1} \left(\frac{1-x}{1-x_{i-1}} \right)^{k_{i-1}}$$

x ilość rosnącej fazy stałej, bezwymiarowa

$$x \in [x_{i-1}, x_i]$$

$$i = 1, \dots, q$$



Krystalizacja nierównowagowa

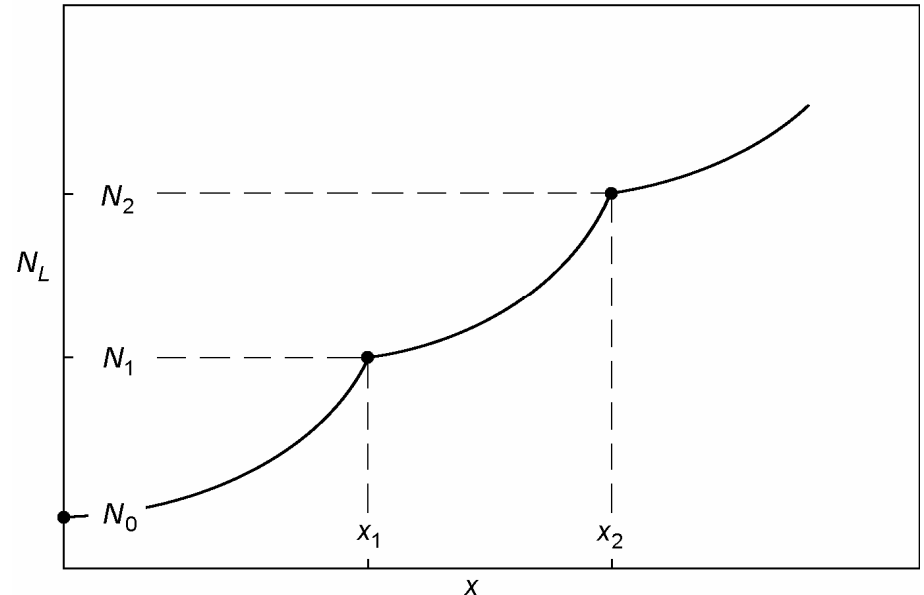
Warunki początkowe

Model **Scheil'a** dla krystalizacji / mikrosegregacji nierównowagowej jest teraz rozwinięty w zastosowaniu do systemów wielo-perytektycznych, lub wielo-perytektyczno / eutektycznych

$$\frac{dN_L(x,0)}{dx} = N_L(x,0) \frac{1-k}{1-x}$$

wędrujący warunek początkowy
 $N_0(x_0)$, $N_1(x_1)$...
zastosowano w powyższym
równaniu różniczkowym

RYS. 3



W.Wołączyński, Chapter 2 in: Modelling of Transport Phenomena in Crystal Growth, eds. J.Szmyd & K.Suzuki, ed. WIT Press, Southampton, Boston, (2000), p. 19-59



Krystalizacja nierównowagowa

Ilość fazy stałej



Model **Scheil'a** dla krystalizacji / mikrosegregacji nierównowagowej jest teraz rozwinięty w zastosowaniu do systemów wielo-perytektycznych, lub wielo-perytektyczno / eutektycznych

$$x_i = 1 - (N_0)^{\frac{1}{1-k_1}} (N_i)^{\frac{1}{k_i-1}} \prod_{j=1}^{i-1} (N_j)^{\frac{1}{k_j-1} - \frac{1}{k_{j+1}-1}}$$

$$i = 2, \dots, q$$

$$k = \frac{N_S(x;0)}{N_L(x;0)}$$

współczynnik rozdziału dla $q = 1$

$$k_i \quad i = 1, \dots, q$$

współczynnik rozdziału, ogólnie

$$x_i \quad i = 1, \dots, q$$

ilość fazy pierwotnej, dla danej reakcji perytektycznej



Krystalizacja równowagowa



stężenie składnika w fazie ciekłej



$$N_L(x;1) = N_0(1 + kx - x)^{-1}$$

stężenie składnika na froncie krystalizacji



$$N_S(x;1) = kN_0(1 + kx - x)^{-1}$$

redystrybucja składnika w fazie stałej



$$N_B(1;1) = N_0$$

poszukiwany jest ogólny opis krystalizacji / mikrosegregacji!



Ogólna teoria krystalizacji / mikrosegregacji Teoria Brody-Flemings'a



ogólna teoria została już opracowana przez Brody i Flemings'a, ale zgodnie z nią parametr dyfuzji wstecznej zmierza do nieskończoności: $\alpha \rightarrow \infty$
co więcej, nie zaproponowano opisu redystrybucji składnika w fazie stałej
więc, bilans masy nie jest spełniony

tymczasem, parametr dyfuzji wstecznej powinien zdążać do jedności: $\alpha \rightarrow 1$

$$\alpha = \frac{D_s t_f}{L^2}$$



$$\alpha = \frac{t_f}{t_d}$$

przy

$$t_d = \frac{L^2}{D_s}$$

rzeczywiście, **kiedy $t_f = t_d$ wtedy $\alpha = 1$,**

t_f lokalny czas krystalizacji, t_d czas niezbędny dla pełnej homogenizacji

WYNIK - ogólny opis krystalizacji / mikrosegregacji jest nadal poszukiwany !



Ogólna teoria krystalizacji / mikrosegregacji



stężenie składnika w fazie ciekłej



$$N_L(x; \alpha) = N_0 (1 + \alpha k x - x)^{\frac{k-1}{1-\alpha k}}$$

stężenie składnika na froncie krystalizacji



$$N_S(x; \alpha) = k N_0 (1 + \alpha k x - x)^{\frac{k-1}{1-\alpha k}}$$

redystrybucja w fazie stałej

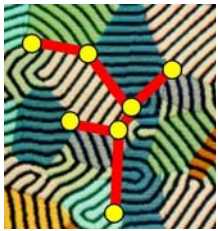
$$N_B(x; x_0, \alpha) = N_S(x; \alpha) + \beta_{ex}(x; x_0) \beta_{in}(x_0, \alpha) N_L(x; \alpha)$$

$$x \in [0, x_K] \quad x_0 \in [0, x_K] \quad \beta(x; x_0, \alpha) = \beta_{ex}(x; x_0) \beta_{in}(x_0, \alpha)$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

x_0 parametr reprezentujący mrożenie \equiv ilość fazy stałej, gdy krystalizacja jest zatrzymana

W.Wołczyński, Chapter 2 in: Modelling of Transport Phenomena in Crystal Growth, eds. J.Szmyd & K.Suzuki, ed. WIT Press, Southampton, Boston, (2000), p. 19-59



Uogólnienie

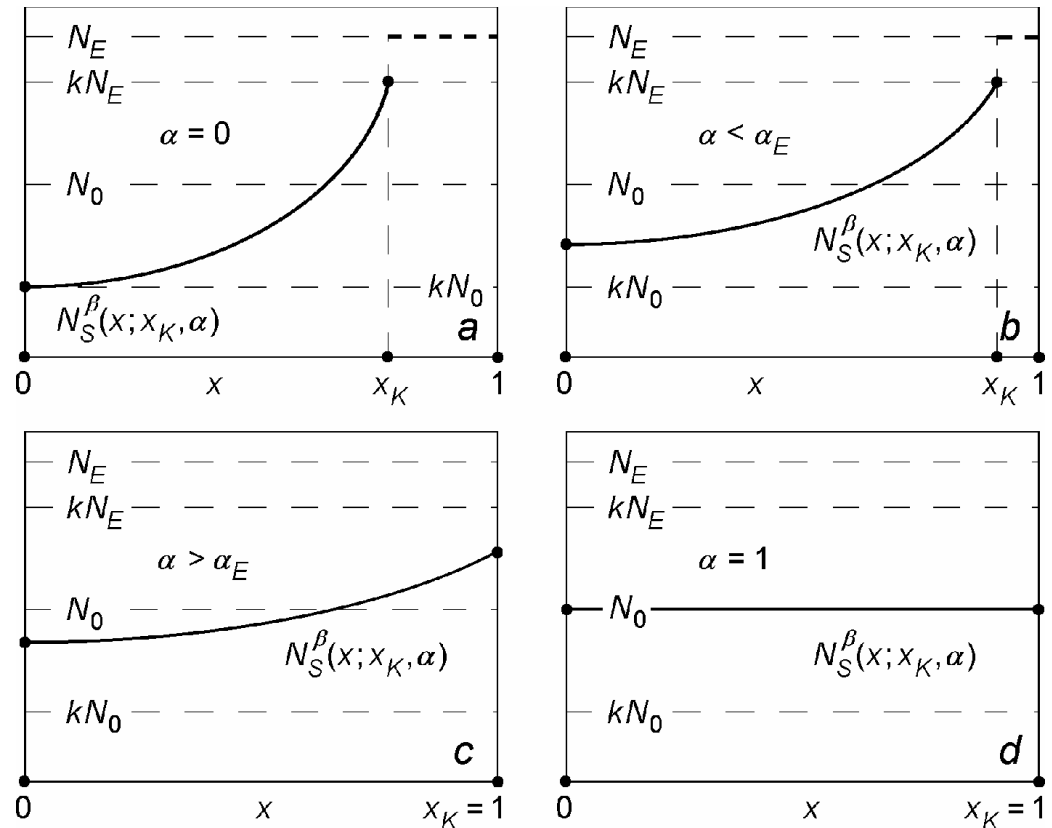
proponowane równania są redukowalne do: równania Scheil'a dla $\alpha = 0$ oraz opisu krystalizacji równowagowej dla $\alpha = 1$

$$N_S^\beta(x; x_K, \alpha) \equiv N_B(x; x_K, \alpha)$$

RYS. 4

$$(\alpha_E k)^{\frac{k-1}{1-\alpha_E k}} = \frac{N_E}{N_0}$$

schematyczny wykres redystrybucji składnika dla czterech reprezentatywnych wartości parametru dyfuzji wstecznej





Spajanie dyfuzyjne nisko- / wysoko- temperaturowe Zjawiska



rozpuszczanie
krystalizacja
transformacje
w fazie stałej

rozpuszczanie przygotowuje stężenie początkowe
w strefie, dx , dla krystalizacji

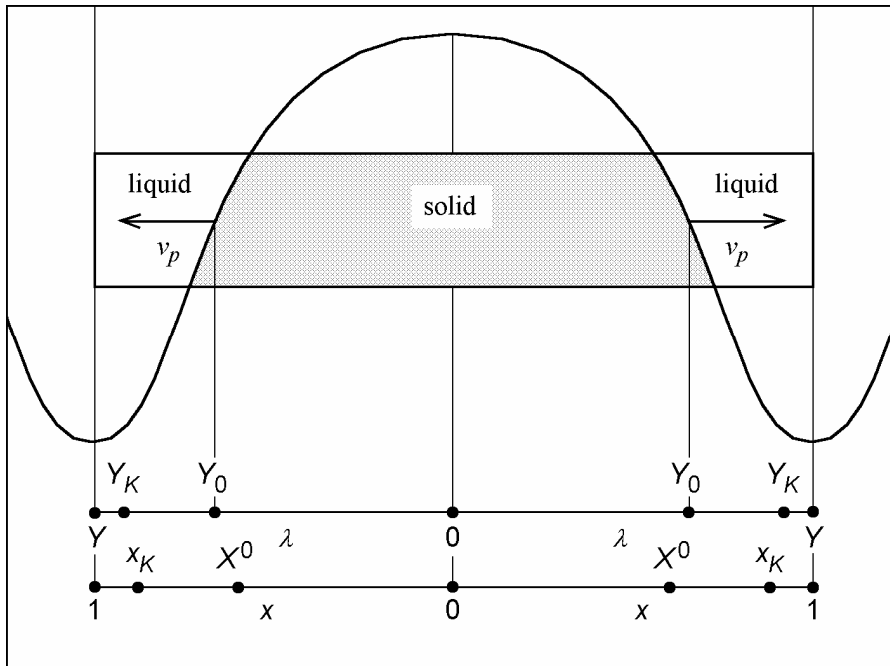
krystalizacja formuje podwarstwy w złączy

transformacje w fazie stałej zwykle zachodzą po
zakończeniu obu zjawisk: rozpuszczanie + krystalizacja

- stężenie składnika w roztworze początkowym wynosi: N_0
- dx jest formowane przez rozpuszczanie, dokładnie pod powierzchnią podłoża, w sposób ciągły
- następnie, oczekiwana jest krystalizacja danego dx
- pewne reakcje zachodzą podczas krystalizacji !!!



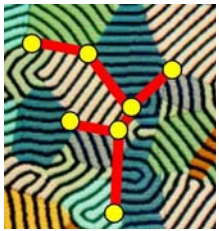
Front krystalizacji



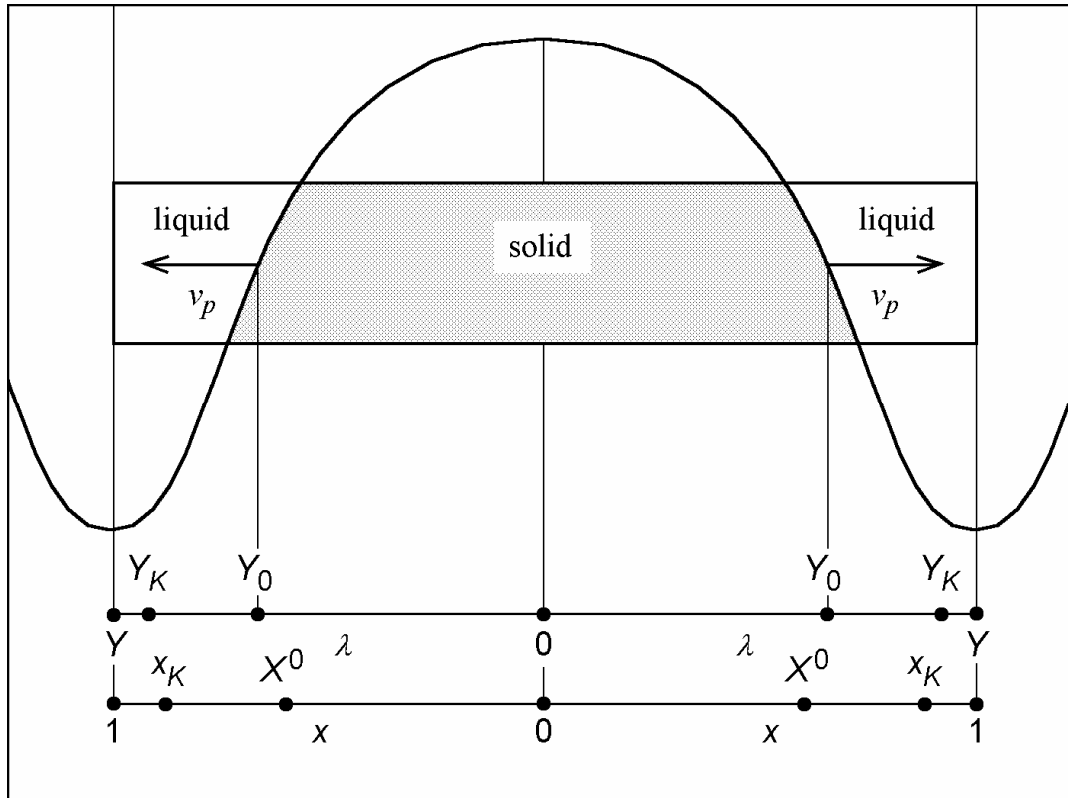
krystalizacja 2D
formowanie struktury komórkowej

RYS. 5

- x bieżąca ilość **rosnącej fazy stałej** (warstwy) $0 < x < x_K$
- X^0 ilość fazy stałej (warstwy) przy której krystalizację zatrzymano a struktura uległa **zamrożeniu**
- x_K ilość fazy stałej (warstwy) tuż przed wydzielaniem **tzw. ostatniej kropli fazy ciekłej (eutektyki)**



Dystans



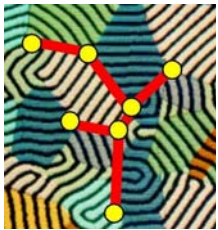
*krystalizacja 2D
formowanie
struktury komórkowej*

RYS. 6

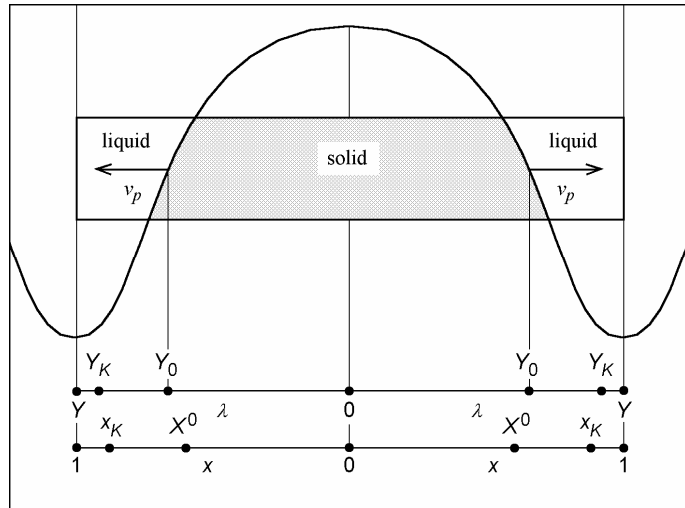
λ dystans od osi symetrii danej komórki

Y^0 dystans przy którym krystalizacja jest zatrzymana a struktura zamrożona

Y_K granica faza stała / wydzielenie



Wykorzystanie modelu 2D w modelu 1D formowania wielo-warstwy

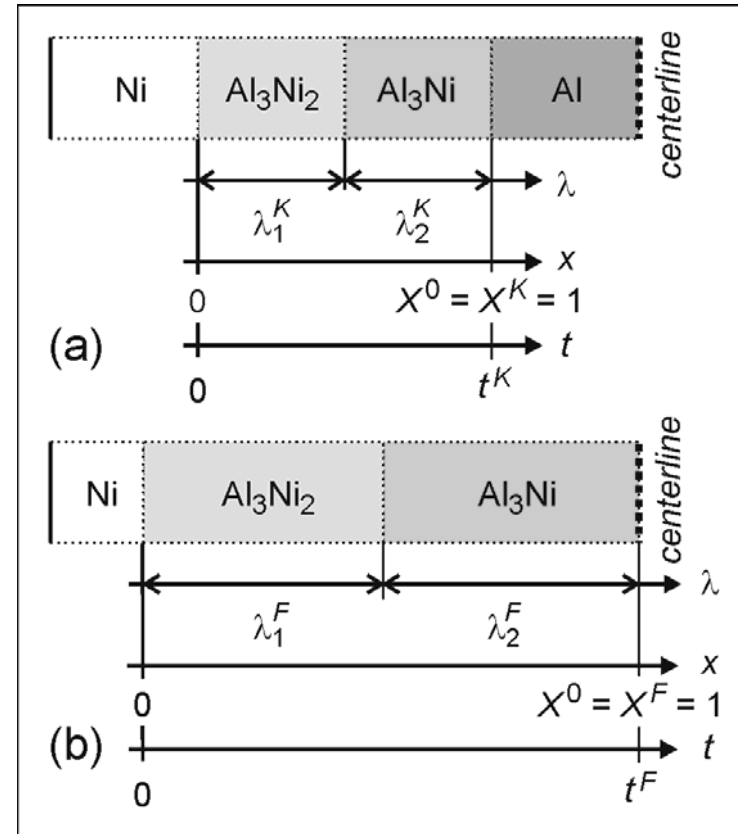


RYS. 8

RYS. 7

krystalizacja 2D
formowanie struktury komórkowej

- λ dystans od powierzchni podłoża
- $X^0 = 1$ ilość wielo-warstwy przy której krystalizację zatrzymano a struktura uległa zamrożeniu
- t^F czas potrzebny do zakończenia krystalizacji



krystalizacja 1D prowadząca do formowania wielo-warstwy

 X^0, L^0

Model 2D



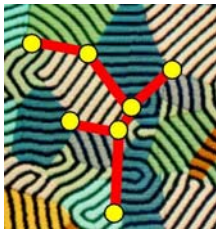
ilość zatrzymanej fazy stałej w i - zakresie krystalizacji, podczas spajania dyfuzyjnego nisko- / wysoko-temperaturowego

$$x_i^0 = \begin{cases} X^0, & i = 1; \\ X^0 - \sum_{j=1}^{i-1} x_j^{max}, & i = 2, \dots, n; \end{cases}$$

$$l_i^0 = \begin{cases} L^0, & i = 1; \\ L^0 - \sum_{j=1}^{i-1} x_j^{max}, & i = 2, \dots, n; \end{cases}$$

ilość fazy ciekłej na początku i – zakresu krystalizacji, podczas spajania dyfuzyjnego nisko- / wysoko-temperaturowego

reakcje perytektyczne zachodzą na końcu danego zakresu krystalizacji (zgodnie z modelem opartym na diagramie równowagi stabilnej)



Podstawy modelu „strefa dx ”



rozpuszczanie prowadzi do zapewnienia stężenia N_0 w każdej strefie dx

ścieżka rozpuszczania:



krystalizacja przebiega w każdym dx

ścieżka krystalizacji:



WNIOSKI:

- niemożliwe jest mrożenie w trakcie krystalizacji każdego dx !
- dlatego też, $X^0 = 1$, dla każdego dx
- kiedy krystalizacja jest zatrzymana, $X^0 = 1$, dla sumy wszystkich stref dx zakrzepłych przed zatrzymaniem

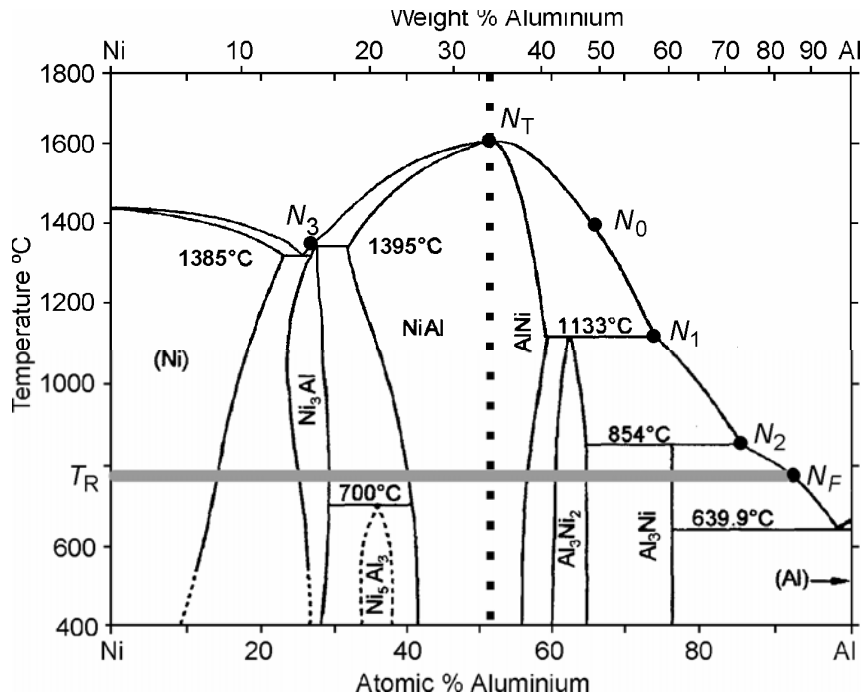
- spajanie dyfuzyjne przebiega przy stałej temperaturze, T_R
- roztwór ciekły, N^F nie jest przechłodzony
- roztwór ciekły, N_0 jest silnie przechłodzony

WNIOSEK !

reakcje perytektyczne są przechłodzonymi reakcjami perytektycznymi



Temperatura rzeczywista spajania, T_R Temperatura równowagowa, T_L



RYS. 9

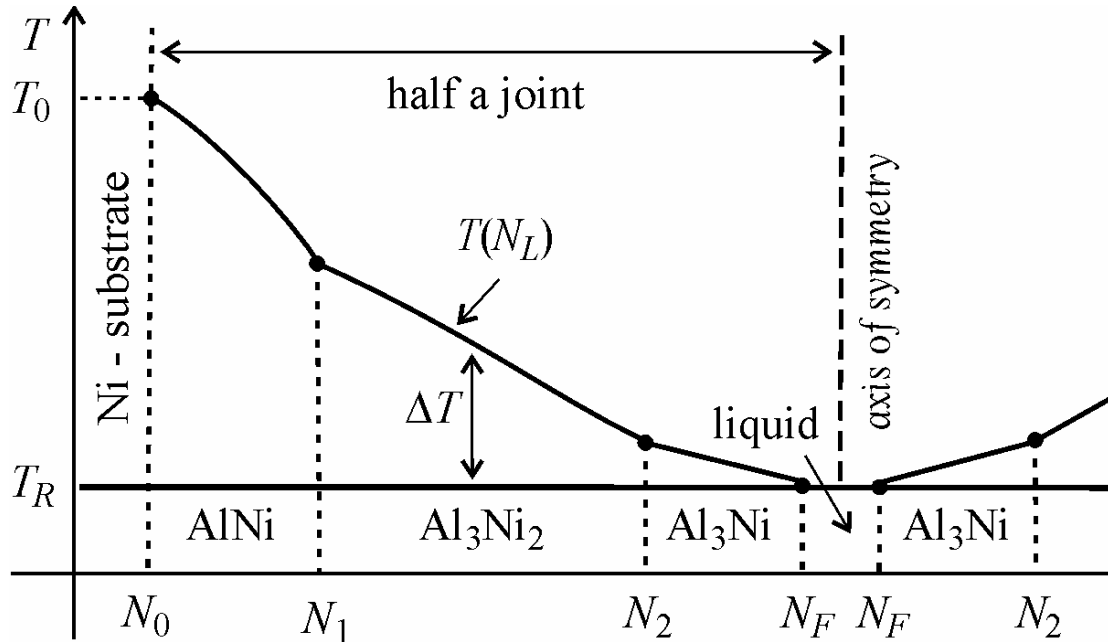
parametry odgrywające
istotną rolę
w modelu opartym na
diagramie fazowym
równowagi stabilnej

- N_0 – początkowe stężenie składnika w przechłodzonej fazie ciekłej
- N_1 – stężenie składnika dla pierwszej reakcji perytektycznej
- N_2 – stężenie składnika dla drugiej reakcji perytektycznej
- N_F – końcowe stężenie składnika w fazie ciekłej



Miara siły pędnej dla krystalizacji

Model Równowaga stabilna



RYS. 10

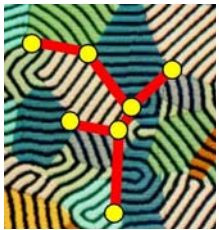
miara siły pędnej
zgodnie z modelem
opartym na
równowadze stabilnej

schemat ważny dla każdej
strefy dx
wykreowanej podczas
krystalizacji

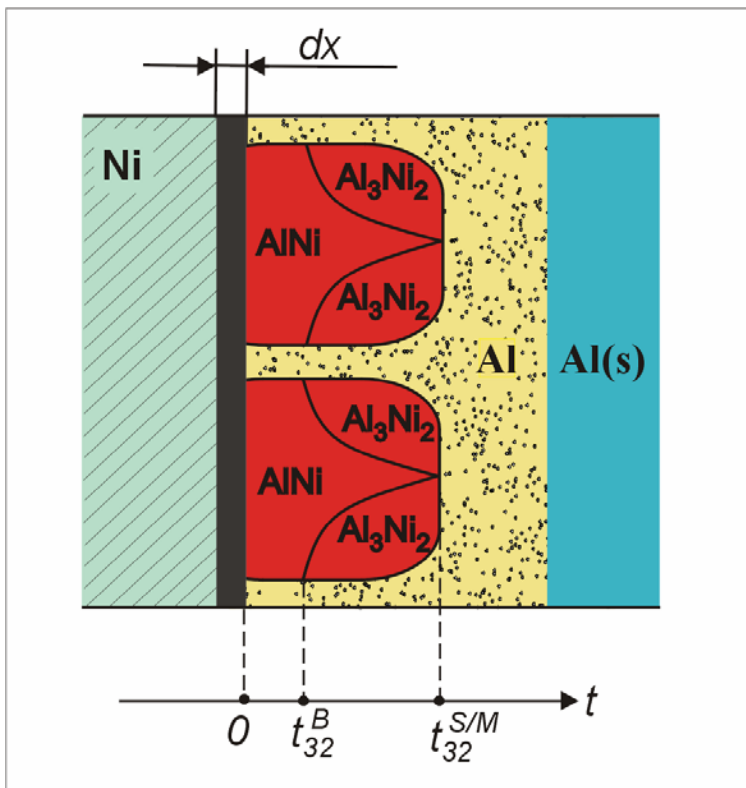
$$\Delta T = T_L - T_R = T(N_L) - T_R$$

przy stężeniu składnika w fazie ciekłej, N_F
proces krystalizacji jest zakończony, wtedy:

$$\Delta T = 0$$



Początkowe, przejściowe stabilne formowanie faz



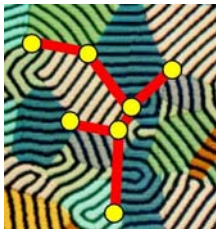
RYS. 11

początkowy,
przejściowy
okres
procesu

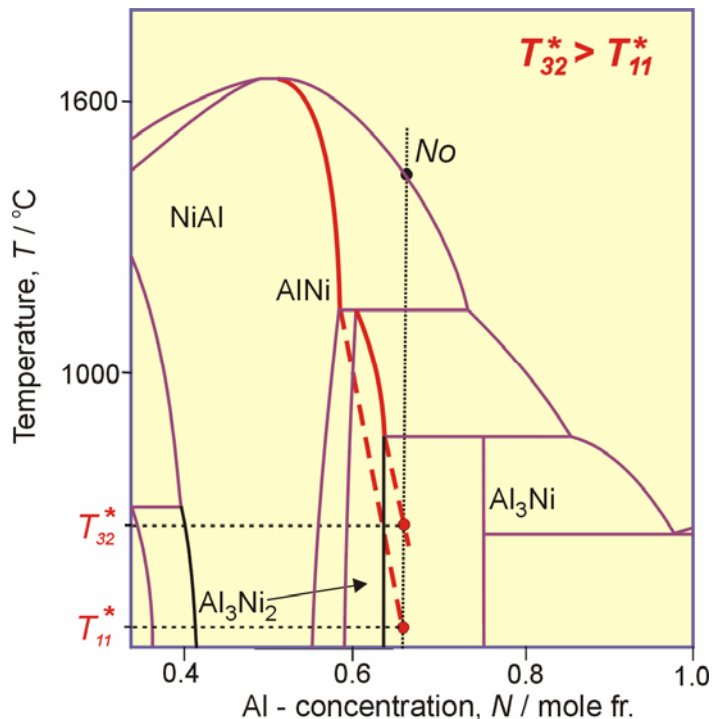
w czasie $t_{32}^{S/M}$ krystalizacja stabilna przekształca się w proces metastabilny

strefa dx, jest właśnie uformowana i początkowa, przejściowa, stabilna krystalizacja może startować

- folia Al (s) zaczyna się topić: Al (s) → ciekłe Al
- oczekiwana jest krystalizacja (narodziny) fazy pierwotnej AlNi w czasie $t_{11}^B = 0$
- w czasie t_{32}^B mają miejsce narodziny fazy Al_3Ni_2 a stabilna faza AlNi doznaje stopniowej transformacji w dominującą fazę Al_3Ni_2



Konkurencja



faza Al_3Ni_2
rośnie
zamiast
fazy AlNi

RYS. 12

liczba stopni swobody

$$f = 0$$

zgodnie z Regułą Faz Gibbs'a

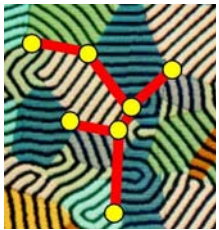
$$f = c - p + 1 = 0$$

ponieważ

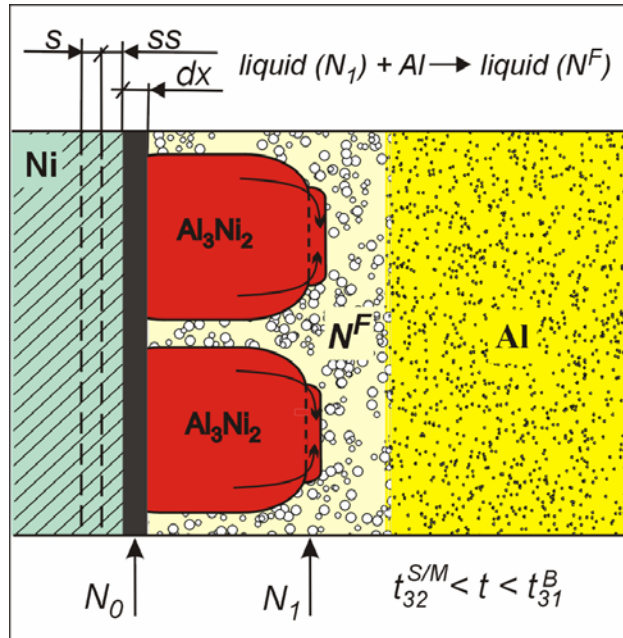
$$c = 2 \text{ Ni, Al}$$

$p = 3$ przechłodzona faza ciekła
w strefie dx , AlNi, Al_3Ni_2

w czasie $t_{32}^{S/M}$ konkurencja między krystalizacją początkową, przejściową, stabilną a krystalizacją metastabilną jest zakończona i zaczyna się proces metastabilny zgodnie z kryterium maksymalnej temperatury frontu krystalizacji: $T_{32}^* > T_{11}^*$ dla $N_0 = \text{const.}$



Transformacja w ciekłej folii

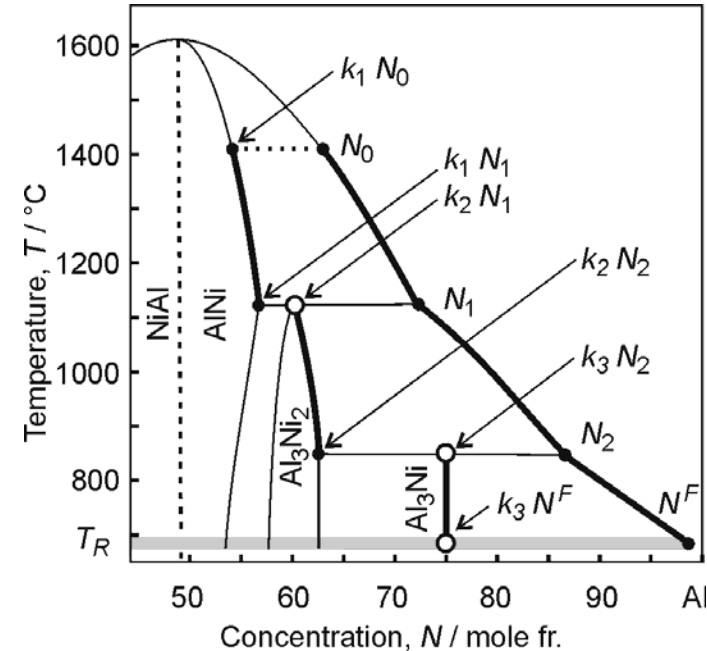


RYS. 13

RYS. 14

schemat transformacji

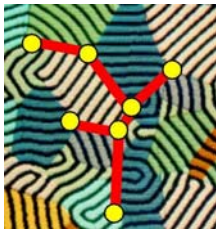
definicja $N^F \rightarrow$



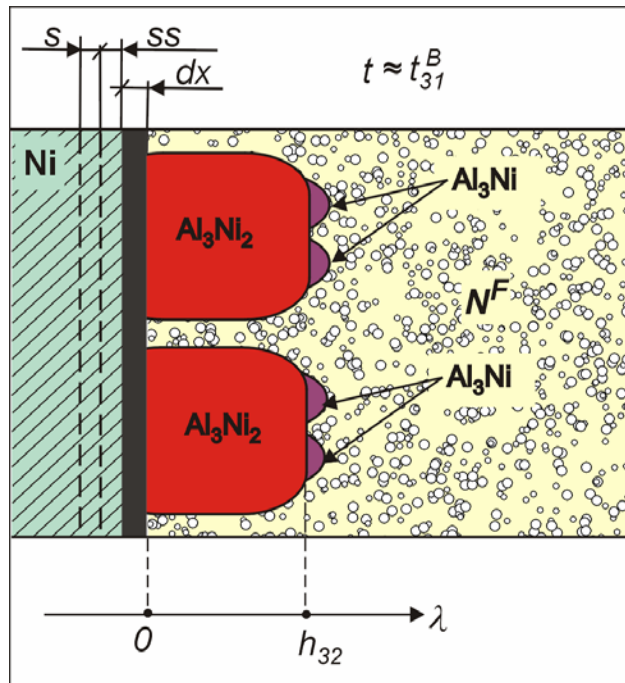
ciekła faza (N_1) pozostaje po krystalizacji fazy dominującej Al_3Ni_2

$f = c - p + 1 = 0$
 ponieważ
 $c = 2$ Ni, Al
 $p = 3$ faza dx , Al_3Ni_2 , N^F

TRANSFORMACJA:
 faza ciekła (N_1)
 + ciekłe Al
 \rightarrow faza ciekła (N^F)



Narodziny fazy sprzężonej



RYS. 15

schemat
narodzin fazy
sprzężonej

liczba stopni swobody

$$f = 0$$

zgodnie z Regułą Faz Gibbs'a

$$f = c - p + 1 = 0$$

ponieważ

$$c = 2 \text{ Ni, Al}$$

$p = 3$ przechłodzona faza
ciekła w strefie dx , (N_0),
 Al_3Ni_2 oraz Al_3Ni

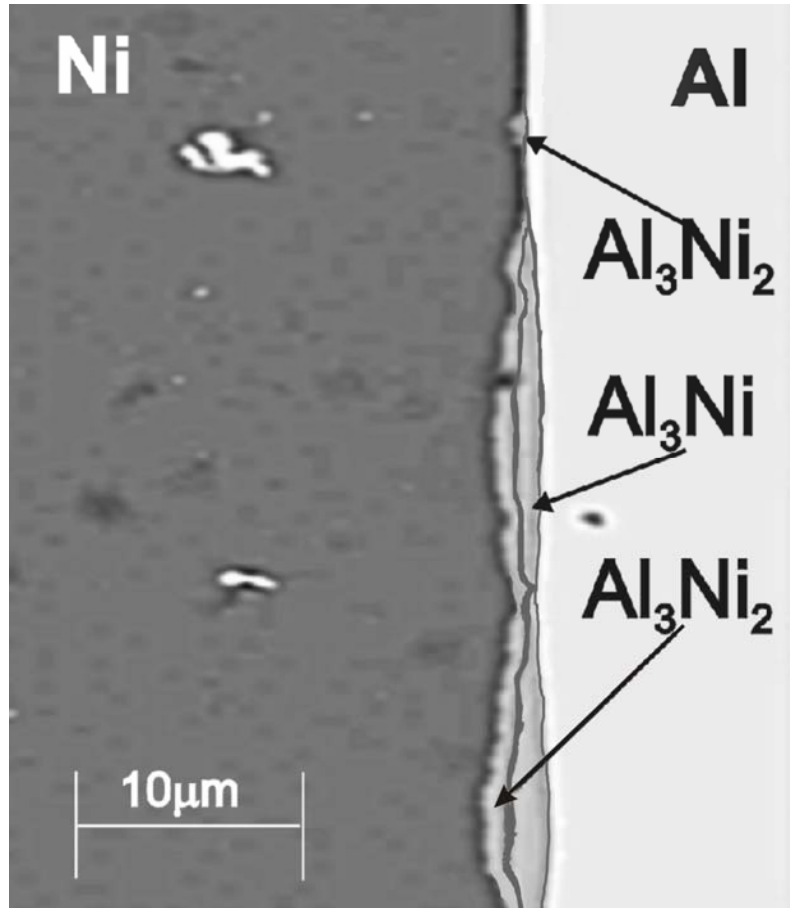
pierwsza faza perytektyczna
to znaczy, faza dominująca ma już
swoją grubość (wysokość), h_{32}

w czasie t_{31}^B obserwowane są
narodziny fazy Al_3Ni



Narodziny fazy sprzężonej

Potwierdzenie eksperymentalne



RYS. 16

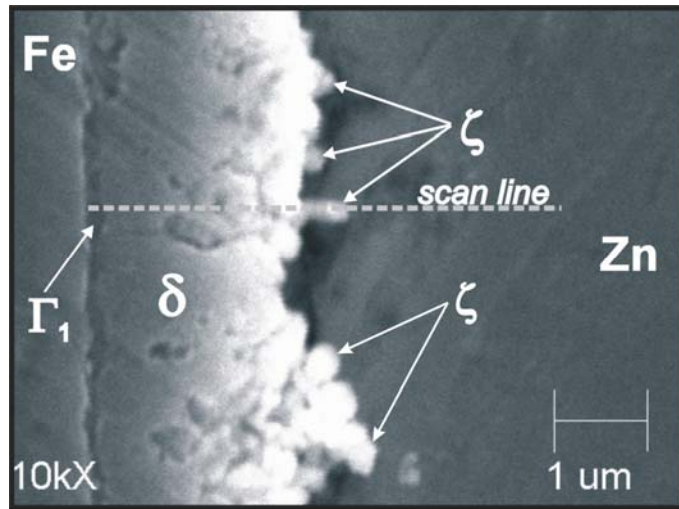
narodziny sprzężonej fazy Al_3Ni na powierzchni fazy dominującej Al_3Ni_2 ;
obserwacja eksperymentalna

krystalizacja jest szybsza lub wolniejsza; zależy to od lokalnej orientacji krystalograficznej

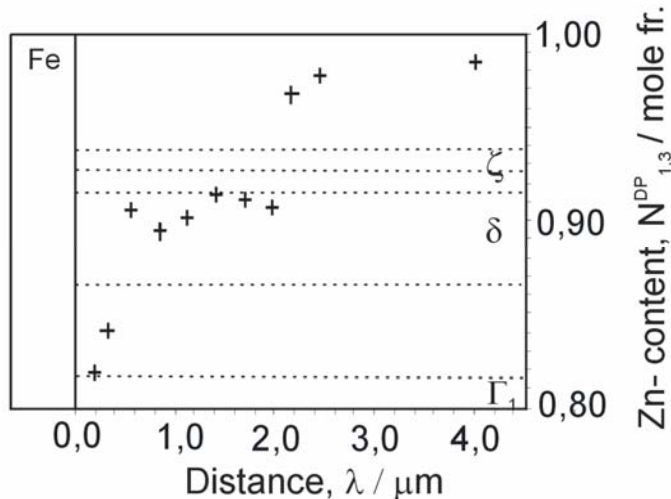
← dzięki uprzejmości Dr J. Janczak-Rusch, EMPA, Dübendorf – Szwajcaria



Narodziny fazy sprężonej Potwierdzenie eksperymentalne



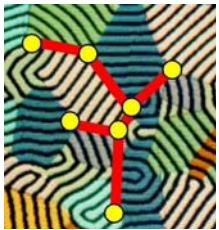
narodziny fazy sprężonej ζ
na powierzchni
fazy dominującej δ
obserwacja eksperymentalna



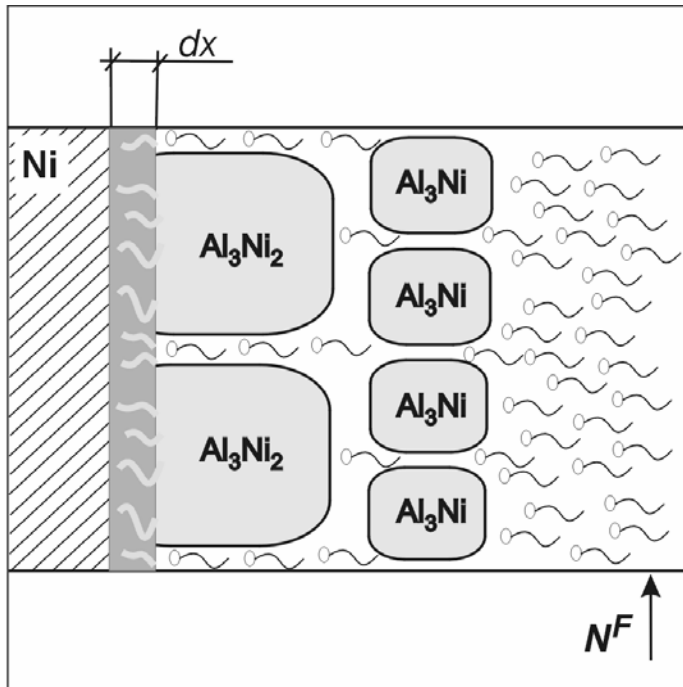
RYS. 17

krystalizacja jest
szybsza lub wolniejsza
zależy to od lokalnej orientacji
krystalograficznej

← dzięki uprzejmości
Prof. E.Guzika oraz Dr D. Kopycińskiego,
Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków, Polska



Ciągłe formowanie strefy, dx przez fazę ciekłą, N^F



strefa dx jest formowana tuż pod powierzchnią podłoża

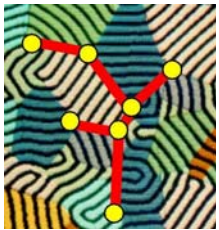
faza ciekła N^F reaguje z podłożem Ni do czasu aż strefa, dx , stanie się ciekłą reakcja prowadzi do wykreowania stężenia składnika, równego N_0 wielkość (wartość) N_0 zależy od wartości liczbowej temperatury rzeczywistej, T_R , narzuconej technologią

RYS. 18

morfologia komórkowa obu podwarstw

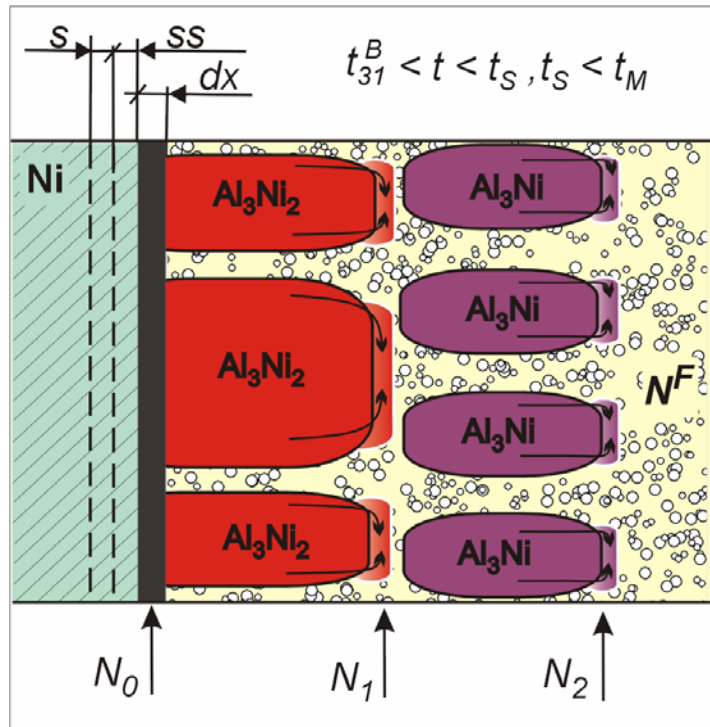
faza ciekła (N^F) + podłoże (Ni) \rightarrow przechłodzona faza ciekła (N_0)

faza ciekła (N^F) dyfunduje kanałami między komórkami



Przechłodzone reakcje perytektyczne

Warunki metastabilne



przechłodzona faza ciekła (N_0) dyfunduje kanałami wewnętrznymi w kierunku frontu krystalizacji komórek (**podwarstw**) faza dominująca krystalizuje wg pierwszej **przechłodzonej reakcji perytektycznej** faza sprzężona krystalizuje wg drugiej **przechłodzonej reakcji perytektycznej**

krystalizacja jest zakończona w czasie, t_S

w czasie, t_M , zachodzi pierwsza transformacja w fazie stałej

RYS. 19

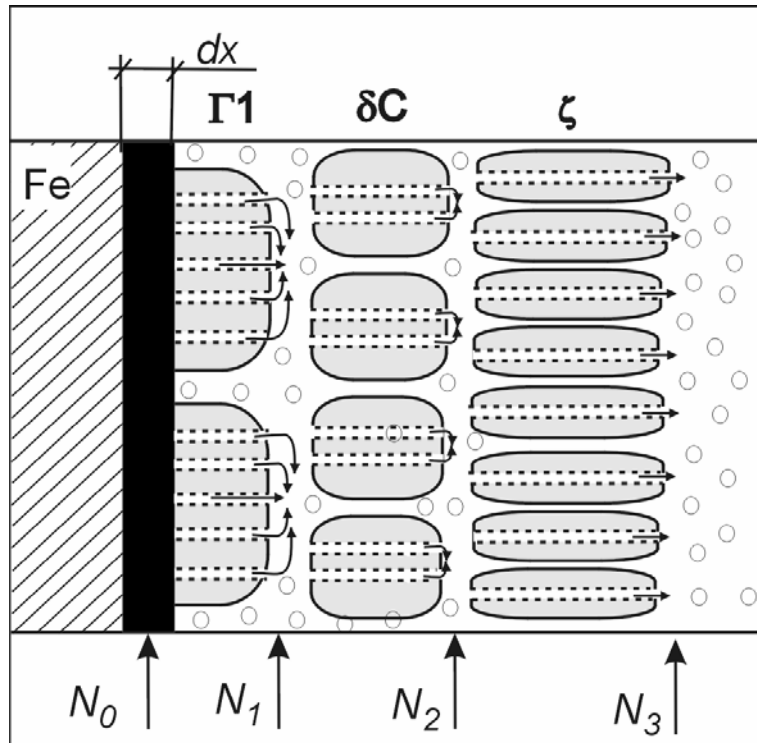
reakcje perytektyczne

przechłodzona reakcja perytektyczna zachodząca w warunkach metastabilnych może być również opisana poprzez reakcję perytektyczną wynikającą z diagramu fazowego równowagi stabilnej: **faza pierwotna + faza ciekła** → **faza perytektyczna**



Przechłodzone reakcje perytektyczne

Warunki metastabilne

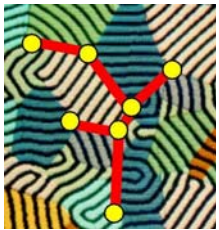


przechłodzona faza ciekła (N_0)
dyfunduje kanałami wewnętrznymi
w kierunku frontu krystalizacji
komórek (podwarstw)

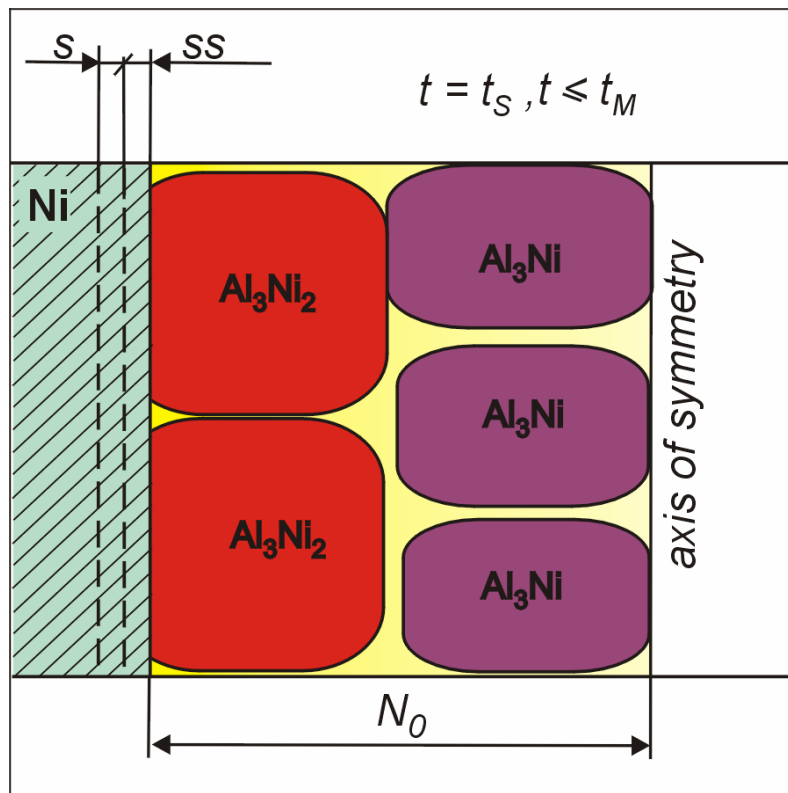
reakcje perytektyczne
złącze Fe/Zn/Fe

RYS. 20

przechłodzona reakcja perytektyczna zachodząca w warunkach metastabilnych może być również opisana reakcją perytektyczną wynikającą z diagramu fazowego równowagi stabilnej: **faza pierwotna + faza ciekła** → **faza perytektyczna**



Koniec procesu krystalizacji

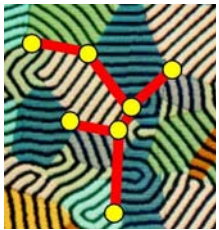


RYS. 21

każda podwarstwa zawiera komórki

- brak strefy, dx
- pozostaje strefa, ss
- pozostaje strefa, s
- obydwie podwarstwy są w pełni uformowane
- stężenie składnika, N_0 jest zachowane, stosownie do bilansu masy
- kanały jeszcze istnieją wewnętrzne i zewnętrzne
- brak fazy ciekłej, N^F

WNIOSEK: czas, t_s zależy od grubości folii zastosowanej w spajaniu



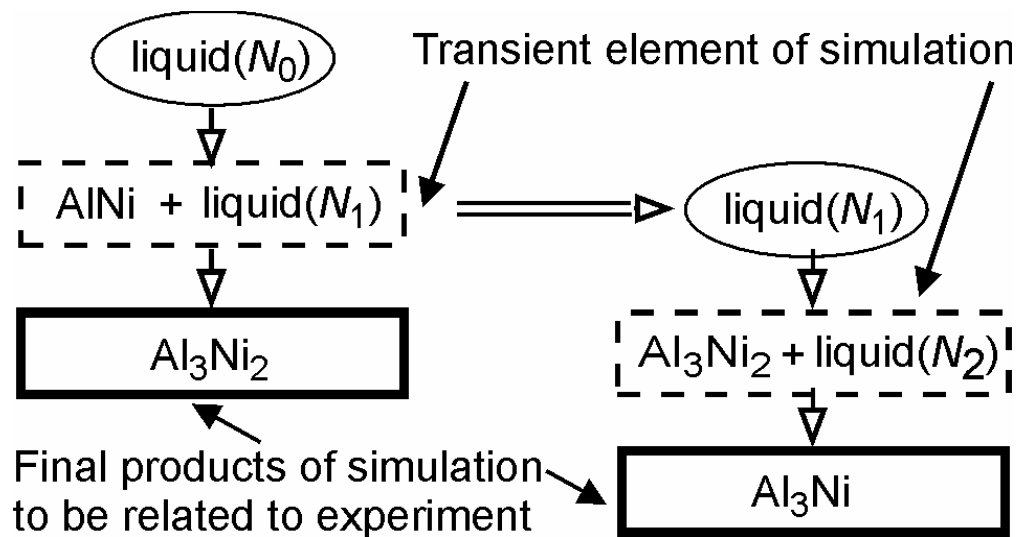
Zakres operacyjny dla krystalizacji



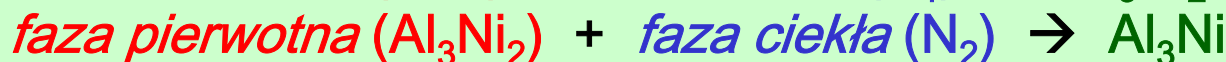
zakres operacyjny

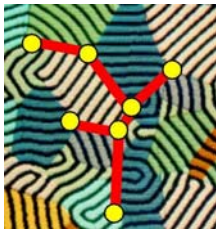
model oparty na diagramie fazowym równowagi stabilnej

RYS. 22

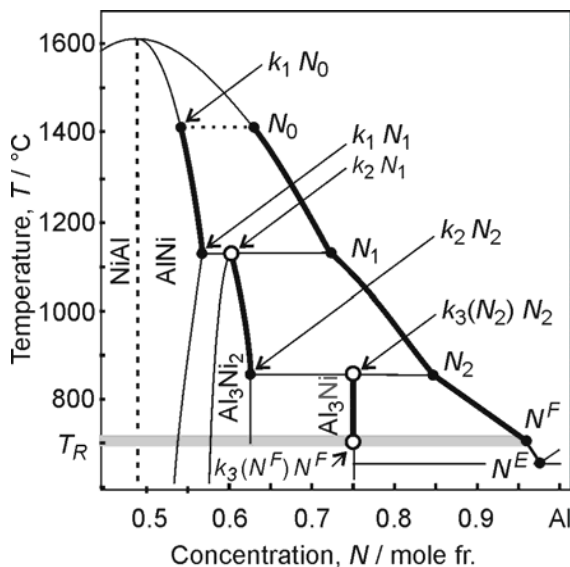


formowanie wielo-warstwy Al_3Ni_2 - Al_3Ni na podłożu Ni
formowanie wielo-warstwy przebiega według mechanizmu
przechłodzonych reakcji perytektycznych w temperaturze T_R
zgodnie z diagramem fazowym równowagi stabilnej





Ścieżka krystalizacji

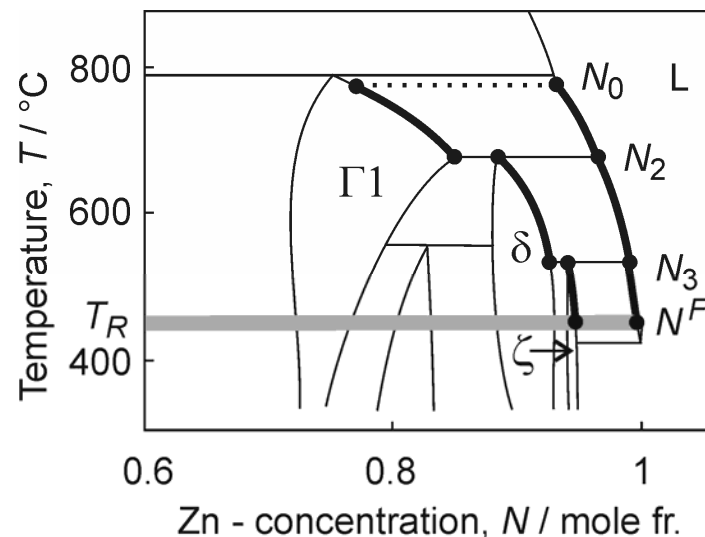


RYS. 23

diagram
fazowy Ni-Al

RYS. 24

diagram
fazowy Fe-Zn



ścieżka krystalizacji: zredukowana $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2$ i pełna $N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N^F$

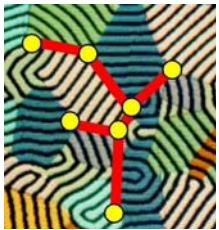
historyczna ścieżka frontu krystalizacji:

zredukowana $k_1 N_0 \rightarrow k_1 N_1 \rightarrow k_2 N_1 \rightarrow k_2 N_2$

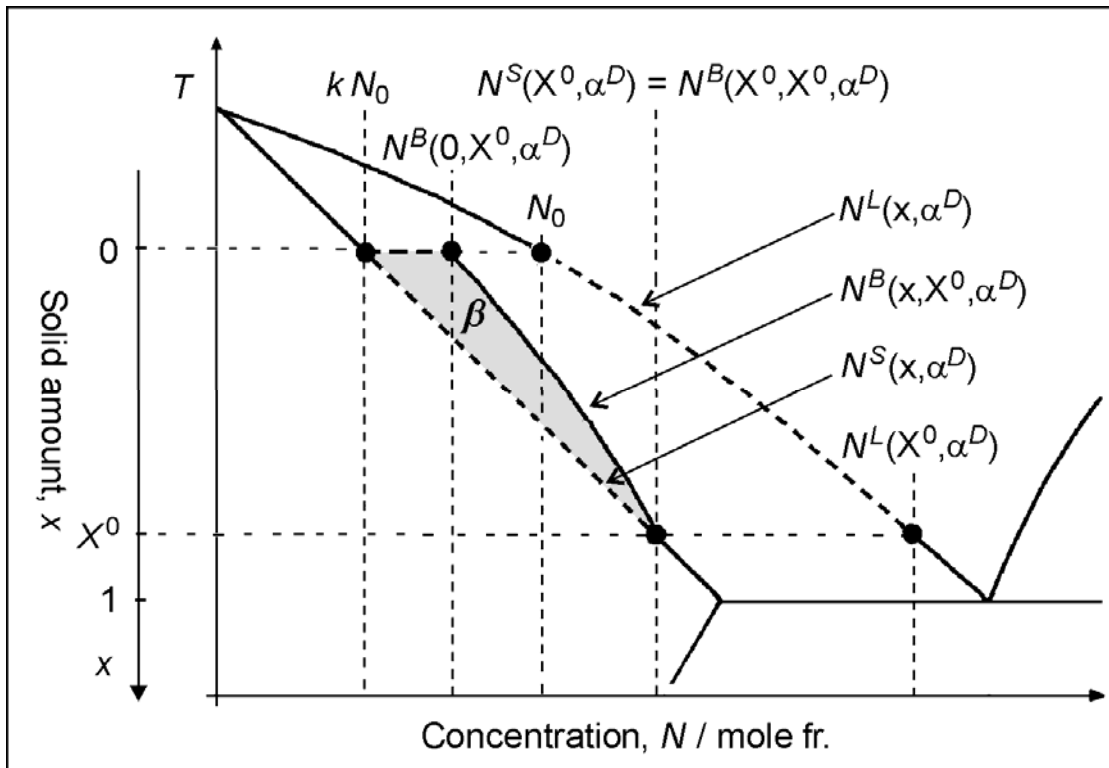
oraz pełna $k_1 N_0 \rightarrow k_1 N_1 \rightarrow k_2 N_1 \rightarrow k_2 N_2 \rightarrow k_3 N_2 \rightarrow k_3 N^F$

Ni/Al/Ni

reakcja perytektyczna przebiega przy końcu danego zakresu krystalizacji



Współczynnik redystrybucji, β



przykładowy
diagram fazowy

RYS. 25

N^L stężenie składnika stopowego w fazie ciekłej

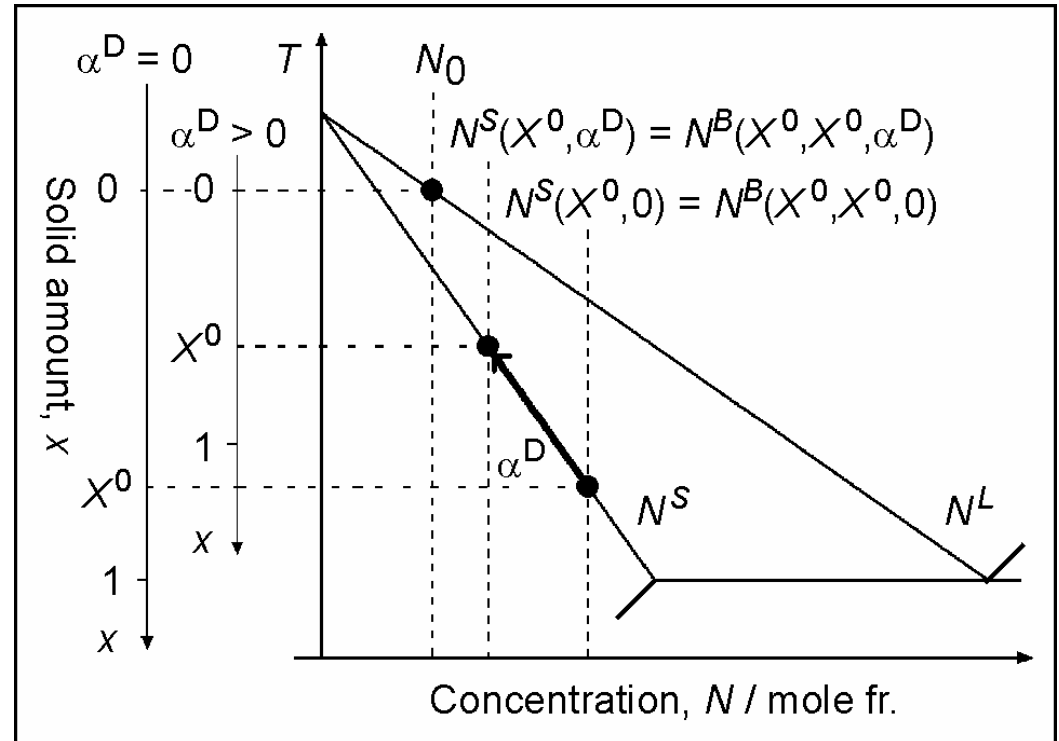
N^S stężenie składnika stopowego na froncie krystalizacji

N^B redystrybucja składnika stopowego po dyfuzji wstecznej



Parametr dyfuzji wstecznej, α

parametr dyfuzji wstecznej
przykładowy
diagram fazowy



RYS. 26

$\alpha^D = 0$

oś współrzędnych odpowiadająca teorii Scheil'a

$\alpha^D > 0$

oś współrzędnych odpowiadająca
ogólnemu modelowi krystalizacji / mikrosegregacji



Równania



$$k_i(N_i^L) = k_i^0 + k_i^L \frac{N_{i-1}}{N_i^L}$$

uniwersalna definicja współczynnika rozdziału

$$x_i + liquid(N_i) \Rightarrow \left[x_i^{\max} - x_i^{\min} \right]$$

ilość fazy perytektycznej stosownie do reakcji z diagramu fazowego równowagi stabilnej

$$x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i) = l_i^0 \left[1 - \alpha_i^D k_i \right]^{-1} \left[1 - \left(N_i / N_{i-1} \right)^{\frac{1 - \alpha_i^D k_i}{k_i - 1}} \right]$$

ilość fazy pierwotnej

$$\frac{dN_i^L}{dx} = \frac{(1 - k_i^0) N_i^L - k_i^L N_{i-1}}{l_i^0 + \alpha_i^D k_i^0 x - x}$$

równanie różniczkowe opisujące krystalizację / mikrosegregację

$$N_i^L(0, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0) = N_{i-1}$$

warunek początkowy



Równania



$$N_i^L(x, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i) = \frac{N_{i-1}}{1 - k_i^0} \left\{ k_i^L + (1 - k_i^0 - k_i^L) \left[(l_i^0 + \alpha_i^D k_i^0 x - x) / l_i^0 \right]^{\frac{k_i^0 - 1}{1 - \alpha_i^D k_i^0}} \right\}$$

$$N_i^S(x, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i) = k_i^0 N_i^L(x, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i) + k_i^L N_{i-1}$$

$$N_i^B(x, x_i^0, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0) = [1 + \beta_i^{ex}(x, x_i^0, l_i^0, k_i^0) \beta_i^{in}(x_i^0, \alpha_i^D, l_i^0, k_i^0)] N_i^S(x, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0)$$



Równania



$$\beta_i^{ex}(x, x_i^0, l_i^0, k_i) = \frac{k_i^0 l_i^0 (1 - k_i^0 - k_i^L) (x_i^0 - x)}{(l_i^0 + k_i^0 x_i^0 - x_i^0)(k_i^0 l_i^0 + k_i^L l_i^0 - k_i^L x)}$$

$$\beta_i^{in}(x_i^0, \alpha_i^D, l_i^0, k_i) = [a_3 k_i^L (1 - k_i^0) (a_4 - l_i^0 N_{i-1} + x_i^0) (l_i^0 + k_i^0 x_i^0 - x_i^0) (\alpha_i^D - 1)] \times \\ [a_2 a_3 l_i^0 k_i^0 N_{i-1} (a_2 l_i^0 + k_i^L x_i^0 (\alpha_i^D - 1) + a_5 (k_i^0 l_i^0 + k_i^L l_i^0 - k_i^L x_i^0) (\alpha_i^D - 1)) + \\ a_1 a_2^2 N_{i-1} (a_6 f_2 - a_3 l_i^0 k_i^0) (l_i^0 + \alpha_i^D k_i^0 x_i^0 - x_i^0) - a_2^2 a_6 f_1 l_i^0 N_{i-1}]^{-1}$$

β^{ex} współczynnik rozprzestrzenienia redystrybucji

β^{in} współczynnik intensywności redystrybucji



Równania



$${}_2F_1(a, b, c, x) = 1 + \frac{abx}{1!c} + \frac{a(a+1)b(b+1)x^2}{2!c(c+1)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k (b)_k x^k}{(c)_k k!}$$

$$f_1 = {}_2F_1 \left(\frac{\alpha_i^D k_i^0 - k_i^0}{\alpha_i^D k_i^0 - 1}, 1; \frac{2\alpha_i^D k_i^0 - k_i^0 - 1}{\alpha_i^D k_i^0 - 1}; \frac{k_i^L}{k_i^0 (\alpha_i^D k_i^0 + \alpha_i^D k_i^L - 1)} \right)$$

$$f_2 = {}_2F_1 \left(\frac{\alpha_i^D k_i^0 - k_i^0}{\alpha_i^D k_i^0 - 1}, 1; \frac{2\alpha_i^D k_i^0 - k_i^0 - 1}{\alpha_i^D k_i^0 - 1}; \frac{k_i^L (l_i^0 + \alpha_i^D k_i^0 x_i^0 - x_i^0)}{k_i^0 l_i^0 (\alpha_i^D k_i^0 + \alpha_i^D k_i^L - 1)} \right)$$



Równania



$$a_1 = \left[(l_i^0 + \alpha_i^D k_i^0 x_i^0 - x_i^0) / l_i^0 \right] \frac{k_i^0 - 1}{1 - \alpha_i^D k_i^0}$$

$$a_2 = k_i^0 + k_i^L - 1$$

$$a_3 = k_i^0 \alpha_i^D + k_i^L \alpha_i^D - 1$$

$$a_4 = \frac{N_{i-1} (l_i^0 - x_i^0) (k_i^L - a_1 a_2)}{1 - k_i^0}$$

$$a_5 = \ln \frac{k_i^0 l_i^0 + k_i^L l_i^0 - k_i^L x_i^0}{k_i^0 l_i^0 + k_i^L l_i^0}$$

$$a_6 = (k_i^0 l_i^0 + k_i^L l_i^0 - k_i^L x_i^0) (\alpha_i^D k_i^0 - 1)$$



Równania



dla

$$k_i^L = 0$$

$$x_i^{max}(x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) = x_i^{mem}(x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0);$$

$$\text{when } r_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) > (N_i - k_{i+1}^0) N_i \times$$

$$[x_i^{mem}(x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) - x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0)]$$

przy

$$r_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) = k_{i+1}^0 N_i x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0) - \int_0^{x_i} N_i^B(x, x_i, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0) dx$$

oraz



Równania

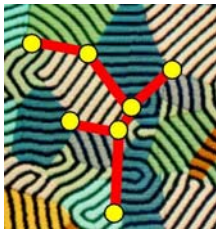


$$x_i^{mem} (x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) = \min \left\{ x_i^0; x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0) + [x_i(\alpha_i^P, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_{i+1}^0) - x_i(\alpha_i^P, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_i^0)] \times [x_i(\alpha_i^P, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_i^0) - x_i(0, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_i^0)] \times [x_i(1, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_i^0) - x_i(0, l_i^0, k_{i+1}^0 N_i, N_i, k_i^0)]^{-1} \right\}$$

otrzymuje się wynik

$$x_i^{max} (x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) = x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0) + r_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) / (N_i - k_{i+1}^0 N_i);$$

when $r_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) \leq (N_i - k_{i+1}^0 N_i) \times [x_i^{mem} (x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) - x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0)]$



Równania



oraz

$$\int_0^{x_i^{min}} [N_i^B(x + x_i - x_i^{min}, x_i, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0) - N_i^B(x, x_i, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0)] dx +$$
$$\int_{x_i^{min}}^{x_i} [k_{i+1}^0 N_i - N_i^B(x, x_i, \alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, k_i^0)] dx =$$
$$(N_i - k_{i+1}^0 N_i) [x_i^{max}(x_i^0, \alpha_i^D, \alpha_i^P, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0, k_{i+1}^0) - x_i(\alpha_i^D, l_i^0, N_{i-1}, N_i, k_i^0)]$$

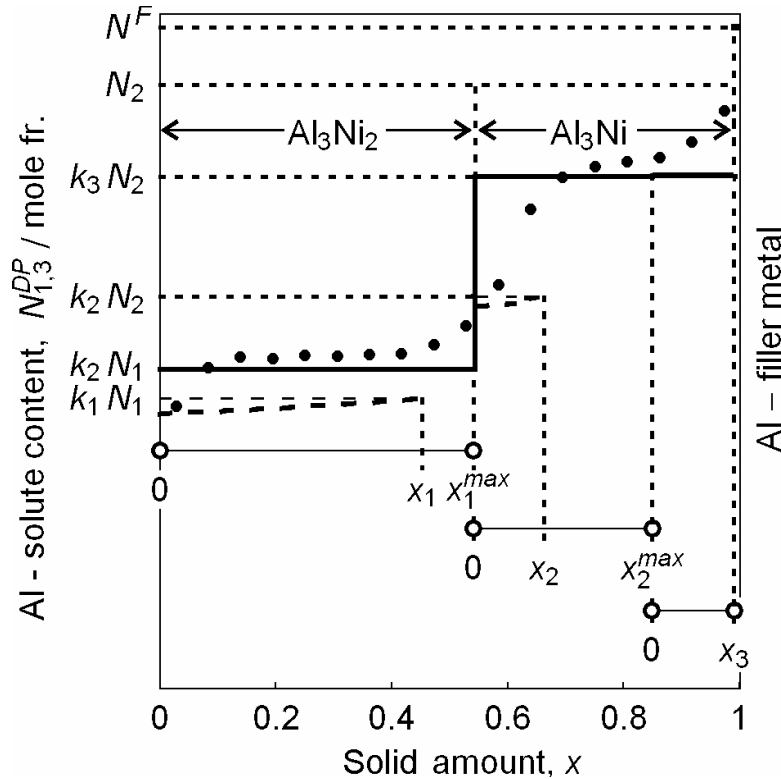
a wtedy

$$\lambda_1^K / \lambda_2^K = \lambda_{32}^K / \lambda_{31}^K \cong (x_1^{max} - x_1^{min}) / (x_2^{max} - x_2^{min} + x_3)$$

powyższe równanie związane jest ze schematem pokazanym na RYS. 8a



Symulacja



RYS. 27

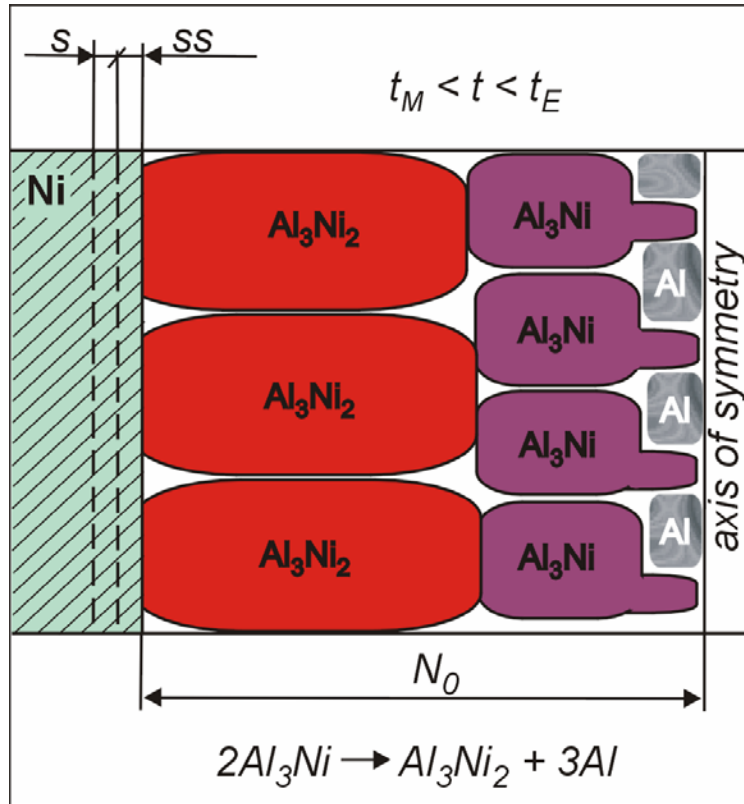
odtworzony płaski (stały) profil stężenia składnika (redystrybucji) oraz proporcji grubości podwarstw zgodnie z zakresem operacyjnym pokazanym na RYS. 22 a także z pełną ścieżką krystalizacji (diagram fazowy równowagi stabilnej)

punkty pochodzą z pomiarów EDS krystalizację zatrzymano po 121 s

$$\lambda_1^K / \lambda_2^K = \lambda_{32}^K / \lambda_{31}^K \cong \left(x_1^{\max} - x_1^{\min} \right) / \left(x_2^{\max} - x_2^{\min} + x_3 \right)$$



Pierwsza transformacja w fazie stałej



pierwsza transformacja w fazie stałej:
 $2 \text{Al}_3\text{Ni} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{ciekłe (3Al)}$

ciekłe (Al) wydziela się i dyfunduje
 w kierunku osi symetrii złącza

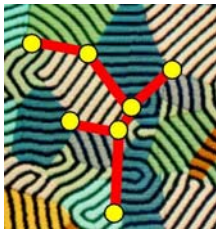
N_0 jest zachowane podczas
 pierwszej transformacji
 w fazie stałej

RYS. 28

kiedy przemiana jest zatrzymana a wtedy
 ciekłe (Al) kurczy się i powstają pory

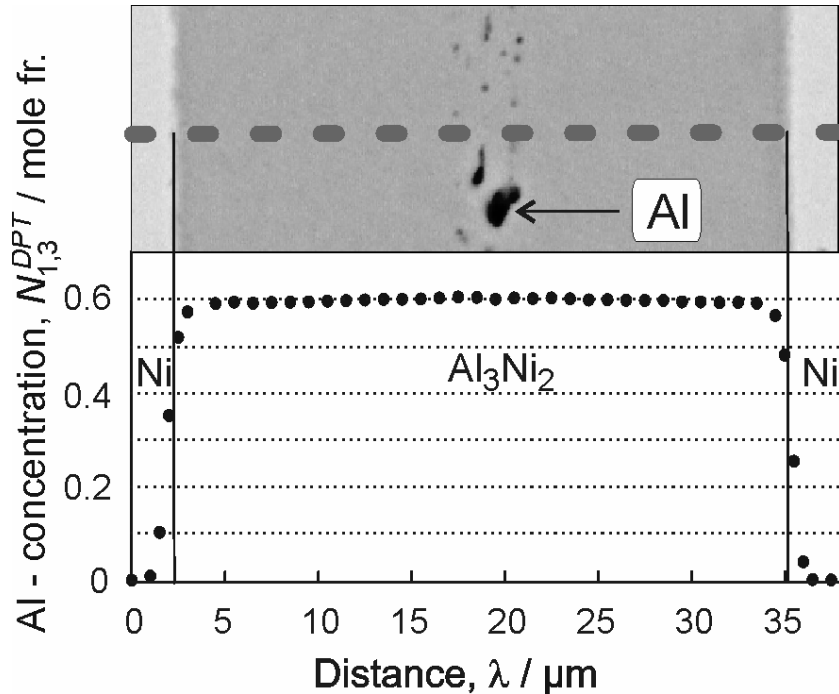
pierwsza transformacja w fazie stałej
 nazwana jest efektem „modliszki”

WYNIK - wydaje się, że czas t_M jest
 charakterystyczny dla danego systemu



Pierwsza transformacja w fazie stałej

Potwierdzenie eksperymentalne



RYS. 29

pierwsza transformacja
w fazie stałej

złącze Ni/Al/Ni

- ← dzięki uprzejmości Dr J. Janczak-Rusch,
- ← EMPA, Dübendorf, Szwajcaria

liczba stopni swobody: $f = 0$
stosownie do Reguły Faz Gibbs'a

$$f = c - p + 1 = 0$$

ponieważ

$c = 2$ Ni, Al

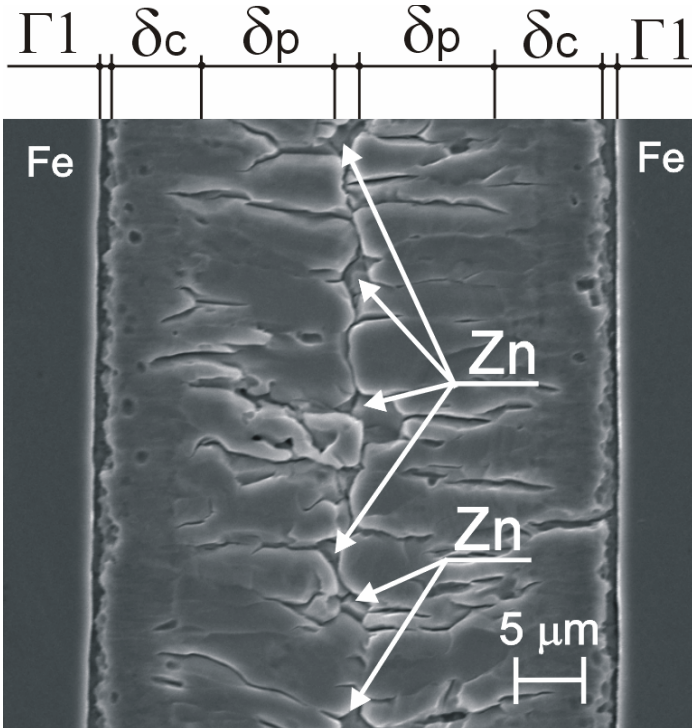
$p = 3$ wydzielone (Al), Al_3Ni_2 , Al_3Ni

ciekły składnik (Al) wydzielony
wzdłuż osi symetrii złącza
obserwacje eksperymentalne



Pierwsza transformacja w fazie stałej

Potwierdzenie eksperymentalne

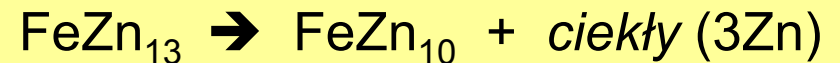


RYS. 30

pierwsza transformacja
w fazie stałej

złącze Fe/Zn/Fe

← dzięki uprzejmości
Prof. E. Guzika oraz Dr D. Kopycińskiego,
Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków, Polska



ciekły składnik (Zn) wydzielony
wzdłuż osi symetrii złącza
obserwacje eksperymentalne

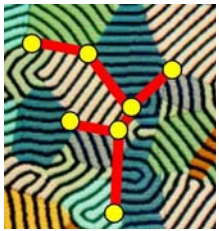
liczba stopni swobody

$$f = c - p + 1 = 0$$

ponieważ

$$c = 2 \text{ Fe, Zn}$$

$$p = 3 \text{ wydzielony (Zn), } \delta, \zeta$$

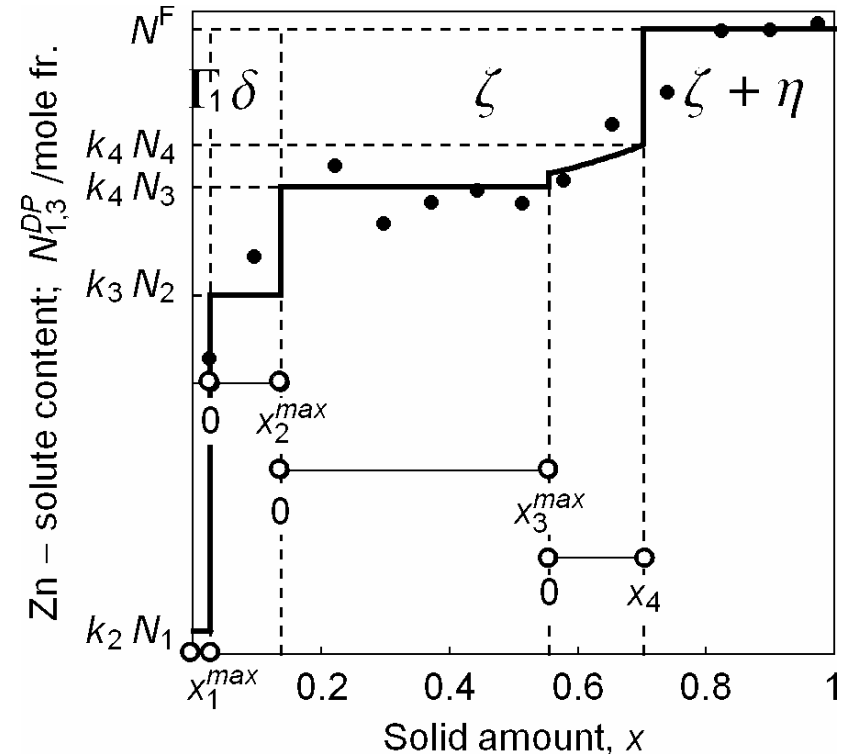


Symulacja

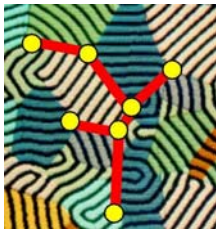


RYS. 31

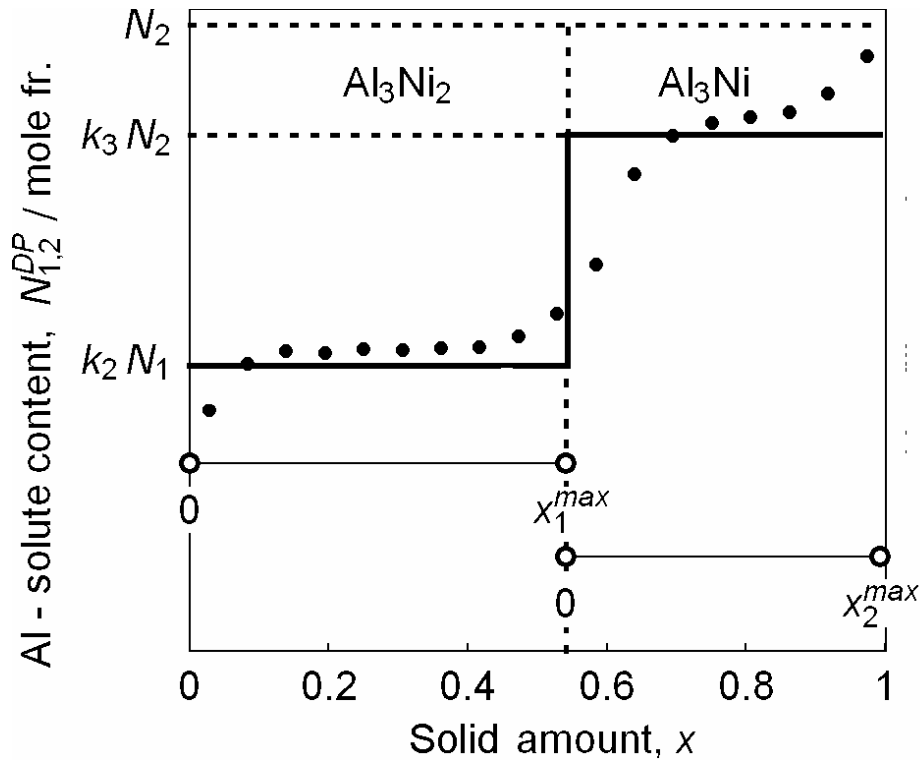
odtworzona redystrybucja składnika Zn na grubości wielo-warstwy δ - ζ będącej w kontakcie z podłożem ($\Gamma_1 + \text{Fe}$)
pełna ścieżka krystalizacji
model – diagram fazowy
równowagi stabilnej



WYNIK – jedynie płaski profil odtwarzanej redystrybucji, $k_{i+1} N_i$, jest możliwy do uzyskania



Symulacja



odtworzona redystrybucja składnika Al na grubości wielo-warstwy $Al_3Ni_2-Al_3Ni$ będącej w kontakcie z podłożem Ni
zredukowana ścieżka krystalizacji
model – diagram fazowy równowagi stabilnej

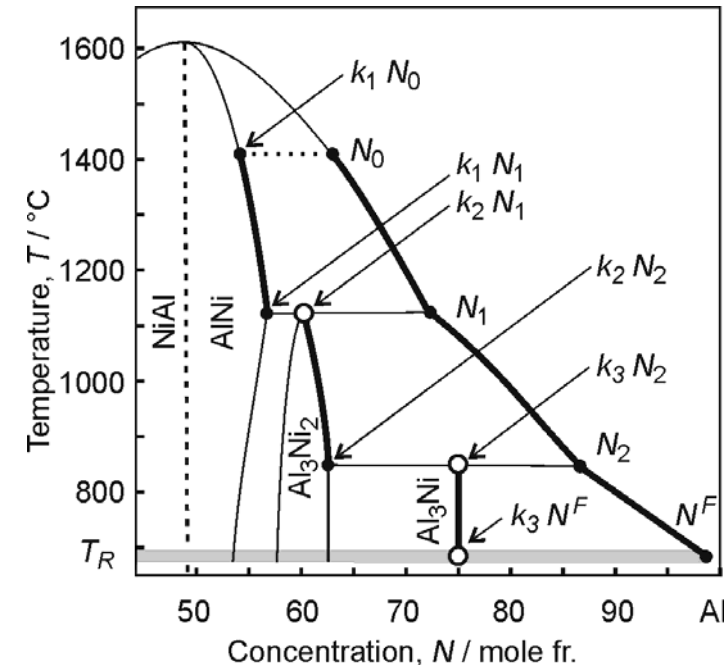
WYNIK – jedynie płaski profil odtwarzanej redystrybucji, $k_{i+1}N_i$, jest możliwy do uzyskania



Sekwencja

sekwencja pojawiania się faz podczas krystalizacji, zgodnie z:

- 1/ model strefy dx (symulacja):
pierwsza Al_3Ni_2 druga Al_3Ni
- 2/ diagram fazowy równowagi stabilnej (reakcje perytektyczne):
pierwsza Al_3Ni_2 druga Al_3Ni
- 3/ narodziny: RYS. 16
pierwsza Al_3Ni_2 druga Al_3Ni
- 4/ kryterium maksymalnej temperatury frontu krystalizacji (warunki metastabilne):
pierwsza Al_3Ni_2 druga Al_3Ni



RYS. 33

pełna ścieżka krystalizacji
diagram fazowy równowagi stabilnej
formowanie faz perytektycznych



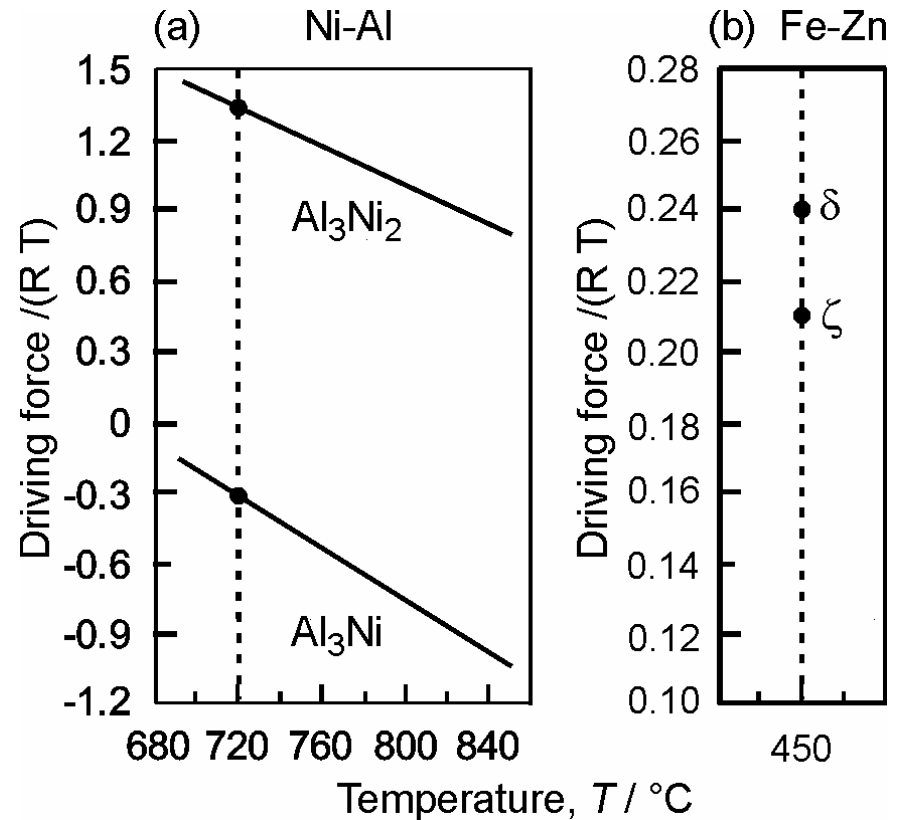
Sekwencja Maksymalna siła pędna



faza sprzężona Al_3Ni
jest konsumowana
przez
fazę dominującą
podczas pierwszej
transformacji

RYS. 34

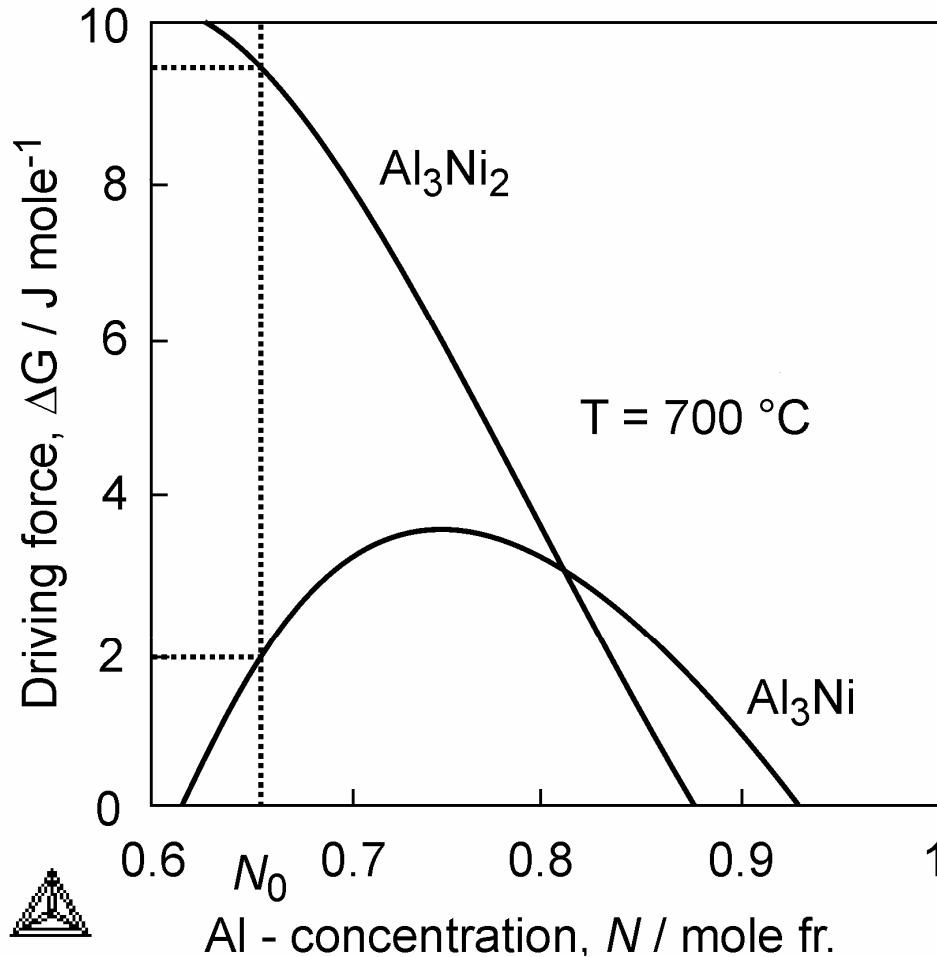
a/ pierwsza
transformacja
b/ krystalizacja;
faza dominująca δ
pojawia się pierwsza



dzięki uprzejmości Prof. Hyuck-Mo Lee
Advanced Institute of Science and Technology, Yuseung-Gu, Taejon, Korea



Sekwencja Maksymalna siła pędna



RYS. 35

**faza dominująca Al_3Ni_2
pojawia się pierwsza
podczas krystalizacji
RYS. 35**

← dzięki uprzejmości
Dr J. Golczewskiego,
Max-Planck
Institut für Metallforschung,
Stuttgart, Niemcy



Zatrzymana krystalizacja Zamrożona morfologia



krystalizacja zatrzymana podczas formowania złącza Ni-Al-Ni

pogrubianie warstwy związku międzymetalicznego Al_3Ni jest kontynuowane (z powodu zatrzymania) wzdłuż ścieżki krystalizacji:

$\text{N}^F \rightarrow \text{N}^E$, (RYS. 23)

towarzyszy temu pojawienie się zamrożonej między-warstwy $(\text{Al})^M$

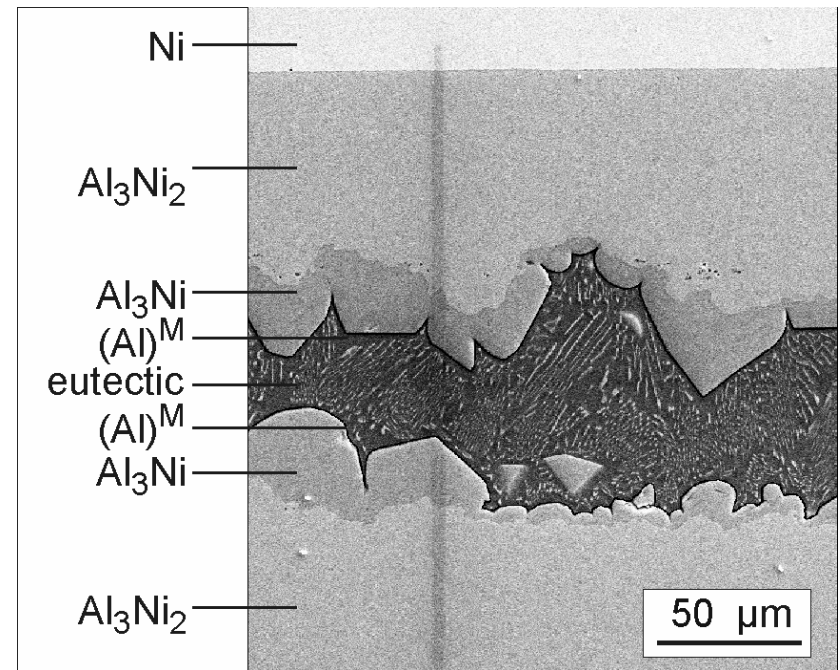
w środku widoczna eutektyka: $[\text{Al}_3\text{Ni}+(\text{Al})^S]$

faza $(\text{Al})^M$ oraz faza $(\text{Al})^S$ to odpowiednio metastabilna

oraz stabilna faza eutektyczna

RYS. 36

prędkość pogrubiania zależy od orientacji krystalograficznej danej komórki



dzięki uprzejmości Dr J. Janczak-Rusch,
EMPA, Dübendorf, Szwajcaria →



Uwagi końcowe



**równania prezentowanego modelu mogłyby być z powodzeniem zastosowane do symulacji z użyciem diagramu równowagi metastabilnej symulowane profile byłyby bardziej giętkie aby się dać dopasować do punktów pomiarowych
każde nachylenie profilu zmierzonego byłoby odtwarzalne**

**prezentowany opis daje możliwość dostarczenia informacji o wartości współczynnika dyfuzji, D_s
ale konieczna jest analiza definicji parametru dyfuzji wstecznej**

**proponowany model mógłby być poszerzony o zastosowanie dla systemów wielo-składnikowych
ale określenie ścieżki krystalizacji staje się bardziej skomplikowane, jak to pokazuje sposób obliczeń podany w pracy H-W**

**H-W → T. Himemiya, W. Wołczyński,
Materials Transactions, The Japan Institute of Metals, 43, (2002), 2890-2896**



METRO
MEtalurgiczny TRening *On-line*



Model krystalizacji/mikrosegregacji
w zastosowaniu do opisu złącz dyfuzyjnych
nisko- / wysoko- temperaturowych

Koniec wykładu



Edukacja i Kultura