

ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΗΣΗ

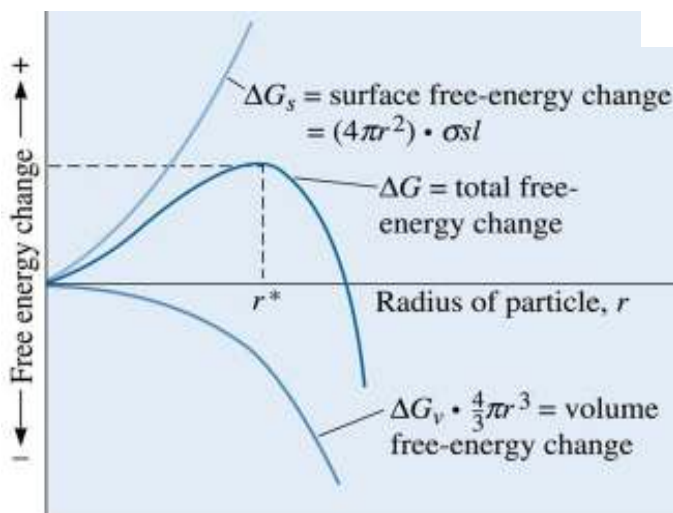
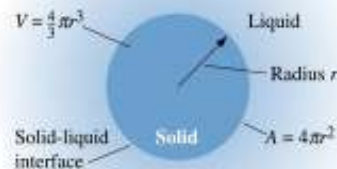
1. Πυρηννοποίηση

Κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης συμβαίνει μια διευθέτηση ατόμων στην αρχή σε μικρό χώρο λίγων ατόμων και μετά σε ακόμη μεγαλύτερο καταλήγοντας στη κρυσταλική δομή. Η πυρηννοποίηση συμβαίνει όταν δημιουργείται ένα μικρό στερεό μέσα στο υγρό μέταλλο. Τα στερεό πρέπει να φτάσει ένα ελάχιστο κρίσιμο μέγεθος για να γίνει σταθερό. Η ανάπτυξη του γίνεται καθώς άτομα από το υγρό προσκολλώνται στο στερεό μέχρι ολοκλήρωσης της στερεοποίησης. Η στερεοποίηση γίνεται όταν το υγρό ψύχεται σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία τήξης, οπότε η ενέργεια της κρυσταλλικής δομής είναι χαμηλότερη από την ενέργεια του υγρού. Καθώς η θερμοκρασία πέφτει ακόμη περισσότερο το στερεό γίνεται ακόμη πιο σταθερό και η διαφορά ενέργειας (ανάμεσα στο πρώτο στερεό και στο στερεό κάθε στιγμή αργότερα) στο στερεό γίνεται ακόμη πιο μεγάλη. Αυτή η διαφορά ενέργειας είναι η **ελεύθερη ενέργεια όγκου ΔG_v** (η τιμή της είναι αρνητική).

Προκειμένου να σχηματιστεί ένα στερεό πρέπει να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια που να ξεχωρίζει το υγρό από το στερεό. Με την διεπιφάνεια αυτή συνδέεται η **ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια σ** (όσο αυξάνεται η διεπιφάνεια, τόσο περισσότερο αυξάνεται και η ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια). Όταν το υγρό ψύχεται στο σημείο τήξης διάφορα άτομα του μετάλλου συνενώνονται και σχηματίζουν ένα μικρό όγκο. Αυτός ο όγκος καλείται **embryo**.

Η συνολική μεταβολή της **ελεύθερης ενέργειας ΔG** καθώς σχηματίζεται το embryo είναι το άθροισμα της μείωσης της **ελεύθερης ενέργειας όγκου ΔG_v** και της αύξησης της **ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας σ** .

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$



Η συνολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το μέγεθος του **embryo**. Εάν το **embryo** είναι πολύ μικρό περαιτέρω ανάπτυξη του θα προκαλούσε αύξηση της **ελεύθερης ενέργειας ΔG** . Έτσι το embryo δεν αναπτύσσεται και επαναδιαλύεται στο υγρό

μειώνοντας την **ελεύθερη ενέργεια ΔG** . Έτσι το μέταλλο παραμένει υγρό. Η πυρηνοποίηση δεν έχει συμβεί και δεν μπορεί να γίνει και ανάπτυξη. Το μέταλλο παραμένει σε υγρή κατάσταση ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης λόγω υπέρτηξης.

Εάν το **embryo** είναι αρκετά μεγάλο η συνολική ελεύθερη ενέργεια μειώνεται καθώς αυξάνει το μέγεθος του **embryo**. Το στερεό που σχηματίζεται είναι πλέον σταθερό, είναι ένας πυρήνας και μπορεί πλέον να αναπτυχθεί.

Η πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί όταν αρκετά άτομα αυθόρμητα συνενωθούν και σχηματίσουν ένα στερεό με ακτίνα μεγαλύτερη από μια **κρίσιμη ακτίνα r^*** που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης της συνολικής ελεύθερης ενέργειας.

1.1 Ομογενής πυρηνοποίηση.

Καθώς η θερμοκρασία του υγρού χαμηλώνει ακόμη περισσότερο κάτω από την θερμοκρασία τήξης, υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα κάποια άτομα να συνενωθούν και να σχηματίσουν ένα **embryo** με ακτίνα μεγαλύτερη από την κρίσιμη. Επιπλέον σε μεγάλη υπέρτηξη η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας όγκου ΔF_v είναι ακόμη μεγαλύτερη (λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας). Αυτό μειώνει την **κρίσιμη ακτίνα r^*** πυρηνοποίησης. Τελικά η ομογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν η υπέρτηξη γίνει αρκετά μεγάλη ώστε να επιτρέπει στο **embryo** που σχηματίζεται να έχει ακτίνα μεγαλύτερη από την **κρίσιμη ακτίνα r^*** .

Μπορούμε να υπολογίσουμε την **κρίσιμη ακτίνα r^*** αν παραγωγίσουμε την εξίσωση της **συνολικής ελεύθερης ενέργειας ΔG** ως προς r . Η παράγωγος μηδενίζεται όταν $r = r^*$ καθώς η καμπύλη της **ελεύθερης ενέργειας ΔG** είναι στο μέγιστο.

$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \right) = 0$$

$$4 \pi r^2 \Delta G_v + 8 \pi r \sigma = 0$$

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v}$$

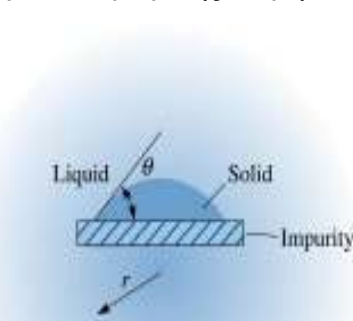
Η ελεύθερη ενέργεια όγκου ΔG_v δίνεται από την εξίσωση $\Delta G_v = \frac{-\Delta H_f \Delta T}{T_m}$

Όπου ΔH_f η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, T_m η θερμοκρασία τήξης σε K^0 , και $\Delta T = T_m - T$ η λανθάνουσα θερμότητα σε θερμοκρασία T . Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης είναι η θερμότητα που αποδίδεται κατά την στερεοποίηση. Από τις δύο τελευταίες εξισώσεις έχουμε:

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T}$$

Καθώς η υπέρτηξη αυξάνει, η κρίσιμη ακτίνα που απαιτείται για την πυρηνοποίηση μειώνεται. Προσεγγιστικά μπορούμε να πούμε ότι η ομογενής πυρηνοποίηση συμβαίνει όταν $\Delta T = 0,2 T_m$ (K^0)

Στην πραγματικότητα εκτός σπανίων εργαστηριακών περιπτώσεων ποτέ δεν συμβαίνει ομογενής πυρηνοποίηση σε υγρά μέταλλα.



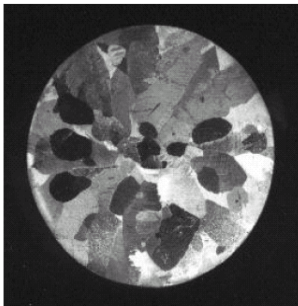
1.2 Ετερογενής πυρηνοποίηση. Ξένα σωματίδια σε επαφή με το υγρό μέταλλο, είτε έχουν βρεθεί μέσα στο υγρό ή ακόμη και στα τοιχώματα του δοχείου που βρίσκεται το υγρό μέταλλο προσφέρουν μια επιφάνεια πάνω στην οποία μπορεί να σχηματισθεί στερεό.

Σε αυτή τη περίπτωση συνένωση ατόμων, πάνω στο ξένο σωματίδιο, με ακτίνα μεγαλύτερη από την κρίσιμη, επιτυγχάνεται με πολύ μικρότερη διεπιφάνεια υγρού στερεού. Πολύ λιγότερα άτομα χρειάζονται για να σχηματίσουν ένα στερεό με ακτίνα μεγαλύτερη από την κρίσιμη. Πολύ λιγότερη υπέρτηξη απαιτείται ώστε να σχηματισθούν στερεά με κρίσιμη ακτίνα, οπότε η πυρηνοποίηση συμβαίνει πολύ ταχύτερα. Αυτή η

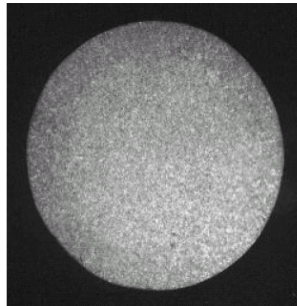
πυρηνοποίηση πάνω σε ξένα σωματίδια είναι η ετερογενής πυρηνοποίηση.

2. Ενίσχυση με μείωση του μεγέθους του κόκκου λόγω ετερογενούς πυρηνοποίησης.

Μερικές φορές επιδιώκουμε την ετερογενή πυρηνοποίηση εισάγοντας ξένα σωματίδια στο υγρό. Αυτή η εισαγωγή ξένων σωματιδίων λέγεται **εκλέπτυνση κόκκου ή εμβολιασμός**. Π.χ. εισάγοντας Ti και B σε



Μεγέθυνση: 1,5x. 99,9%Al χωρίς εκλέπτυνση κόκκου. Μέγεθος κόκκου 4500 μm



Μεγέθυνση: 1,5x. 99,9%Al μετά από εκλέπτυνση κόκκου με ράβδο Al5%Ti1%B (H2252). Μέγεθος κόκκου 120 μm .

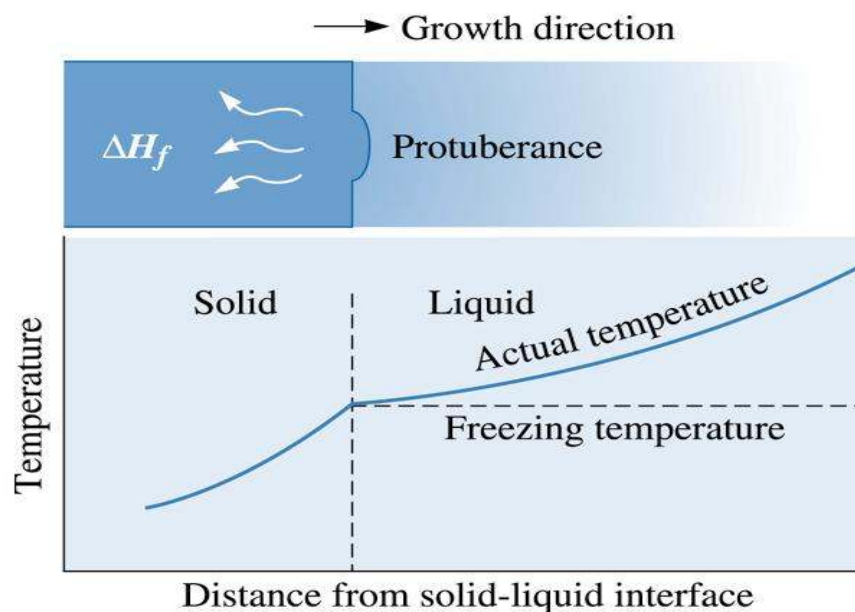
Τα δύο δείγματα ψύχθηκαν με την ίδια μέθοδο

αναλογία 0,02% με την μορφή κράματος αλουμινίου, προκαλείται μια μεγάλη διασπορά σωματιδίων TiB πάνω στα οποία ξεκινά ετερογενής πυρηνοποίηση. Ως αποτέλεσμα έχουμε στερεοποίηση με πολύ μικρότερο μέγεθος κόκκου. Το κράμα αυτό θα έχει μεγαλύτερη αντοχή από το ίδιο στο οποίο δεν έχουμε κάνει την εκλέπτυνση.

3. Ανάπτυξη

Μόλις σχηματισθεί ο πυρήνας η ανάπτυξη εξελίσσεται καθώς άτομα του μετάλλου προσκολώνται στην στερεά επιφάνεια. Στα καθαρά μέταλλα ο τρόπος ανάπτυξης του στερεού κατά την στερεοποίηση εξαρτάται από το πώς απάγεται

η θερμότητα από το σύστημα. Δύο τύποι θερμότητας πρέπει να απαχθούν: Η ειδικά θερμότητα του υγρού και η λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Η ειδική θερμότητα είναι η θερμότητα που απαιτείται ώστε να αλλάξει η θερμοκρασία μιάς μονάδας βάρους του υγρού κατά ένα βαθμό. Η ειδική θερμότητα πρέπει να απαχθεί πρώτα, είτε με ακτινοβολία στη περιβάλλουσα ατμόσφαιρα είτε μέσω του καλούπιού μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει στο σημείο τήξης. Η λανθάνουσα θερμότητα πρέπει να απαχθεί μέσω της διεπιφάνειας υγρού στερεού μέχρι να ολοκληρωθεί η στερεοποίηση. Ο τρόπος με τον οποίο απάγεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης καθορίζει τον τρόπο ανάπτυξης και την τελική δομή του στερεού



3.1 Επίπεδη ανάπτυξη.

Υποθέτουμε ότι ένα υγρό ψύχεται σε συνθήκες ισορροπίας. Η θερμοκρασία στο υγρό είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία τήξης (και με θετική βάρθρωση) ενώ στο στερεό είναι χαμηλότερη. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης

πρέπει να απαχθεί μέσω της διεπιφάνειας υγρού- στερεού προς το στερεό και μετά προς το καλούπι.

Υποθέτουμε ότι μια προεξοχή σχηματίζεται στη διεπιφάνεια. Η προεξοχή θα βρεθεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία στο υγρό με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας ανάπτυξής της, σε σχέση με της διπλανής διεπιφάνειας. Η προεξοχή θα εξαφανιστεί και η διεπιφάνεια S/L θα παραμείνει επίπεδη οπότε η στερεοποίηση θα προχωρήσει σε όλη τη διεπιφάνεια. Αυτός ο μηχανισμός ανάπτυξης λέγεται επίπεδη ανάπτυξη.

3.2 Δενδριτική ανάπτυξη.

Όταν η πυρηνοποίηση είναι φτωχή το υγρό ψύχεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας τήξης (υπέρτηξη) οπότε ξεκινά ο σχηματισμός στερεού. Η θερμοκρασία στο υγρό είναι χαμηλότερη από την T_m ενώ στο στερεό ίση με αυτή.

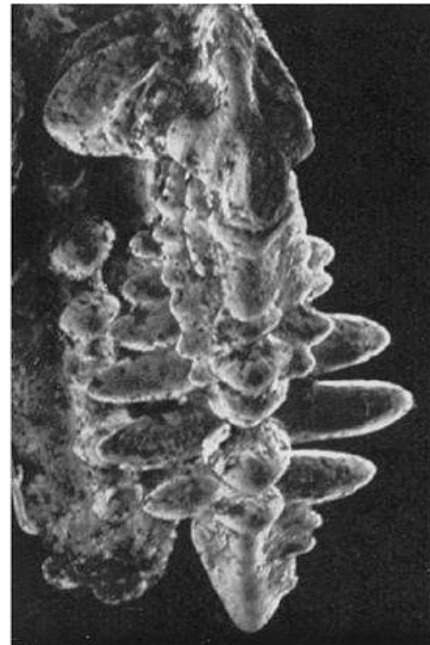
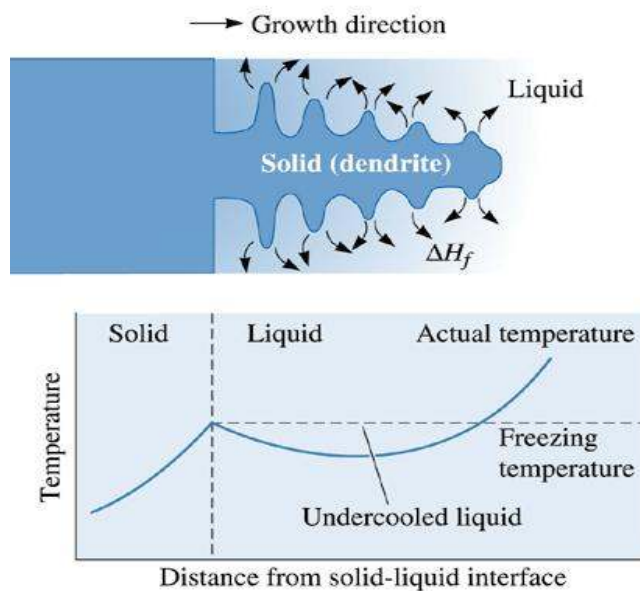
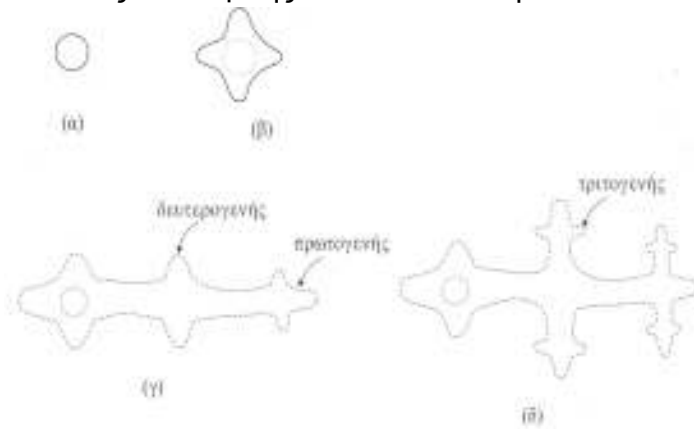
Εάν σχηματιστεί μια προεξοχή στη διεπιφάνεια S/L αυτή θα βρεθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία και η θερμότητα θα απάγεται πιο αποδοτικά από της διπλανής διεπιφάνειας. Η ταχύτητα ανάπτυξης της προεξοχής θα αυξηθεί και η

προεξοχή θα επιμηκυνθεί. Αυτή η προεξοχή λέγεται δενδρίτης.

Καθώς ο δενδρίτης αναπτύσσεται η λανθάνουσα θερμότητα απάγεται στο

υπέρψυκτο υγρό αυξάνοντας τη θερμοκρασία του.

Αρχίζουν και σχηματίζονται δευτερογενείς και τριτογενείς κλάδοι ώστε να απαχθεί η λανθάνουσα θερμότητα ταχύτερα



(a)

(b)

Η δενδριτική ανάπτυξη συνεχίζεται μέχρι που το υπέρψυκτο υγρό θερμαίνεται σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία τήξης. Τότε ότι υγρό έχει απομείνει στερεοποιείται με επίπεδη ανάπτυξη.

Η διαφορά μεταξύ επίπεδης και δενδριτικής ανάπτυξης οφείλεται στη διαφορετική απαγωγή της λανθάνουσας θερμότητας. Στην επίπεδη ανάπτυξη το καλούπι πρέπει να απορροφήσει την λανθάνουσα θερμότητα ενώ στην δενδριτική αυτή πρέπει να απαχθεί μέσα από το υπέρψυκτο υγρό.

Στα καθαρά μέταλλα η δενδριτική ανάπτυξη αντιπροσωπεύει μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ανάπτυξης

$$\text{Δενδριτικό ποσοστό} = f = \frac{c\Delta T}{\Delta H_f}$$

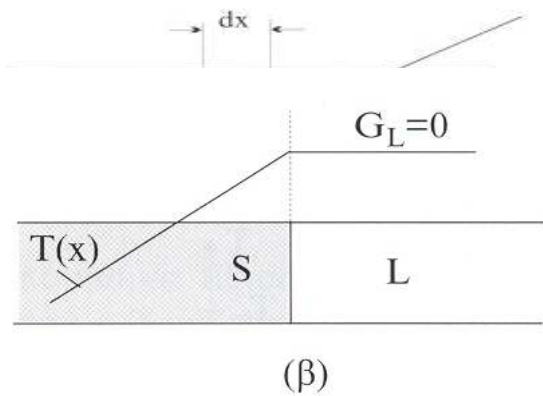
όπου c η ειδική θερμότητα του υγρού. Ο αριθμητής αντιπροσωπεύει την θερμότητα που το υπέρψυχρο υγρό μπορεί να απάγει και η λανθάνουσα θερμότητα στον παρανομαστή είναι η θερμότητα που πρέπει να απαχθεί κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η υπέρτηξη ΔT τόσο περισσότεροι δενδρίτες αναπτύσσονται.

Τρόπος ανάπτυξης	Χαρακτηριστικά
Δενδριτική ανάπτυξη	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλή υπέρτηξη • Χαμηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση • Υψηλή ταχύτητα ανάπτυξης • Υψηλή τιμή συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου
Κυψελοειδής ή κυτταρική ανάπτυξη	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλή υπέρτηξη • Υψηλές τιμές του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας στην υγρή φάση • Χαμηλή ταχύτητα ανάπτυξης • Χαμηλή τιμή συγκέντρωσης του διαλυόμενου στοιχείου

4. Ταχύτητα στερεοποίησης

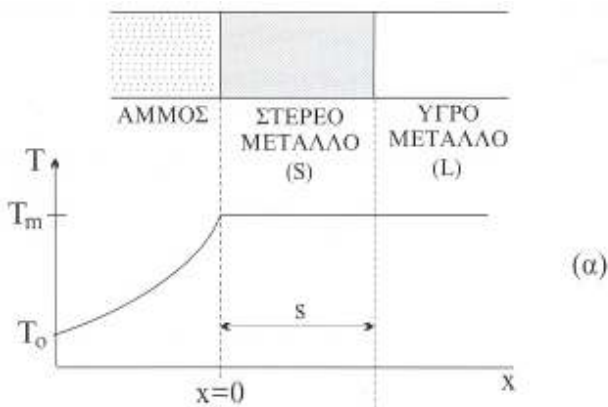
4.1 Στερεοποίηση καθαρού μετάλλου

Η ανάπτυξη της στερεάς φάσης πραγματοποιείται με τη μετατόπιση της



διεπιφάνειας στερεού υγρού.

Η ταχύτητα μετατόπισης εκφράζει το ρυθμό στερεοποίησης και εξαρτάται από το ρυθμό απαγωγής της λανθάνουσας θερμότητας μέσω του υγρού ή του στερεού. Για μετατόπιση διεπιφάνειας κατά dx από το θερμοκρασιακό ισοζύγιο έχουμε: $R_{max}\rho_s L = K_s G_s - K_L G_L$ και για $G_L = 0$ έχουμε $R_{max} = K_s G_s / \rho_s L$ (R ταχύτητα ανάπτυξης διεπιφάνειας K_s θερμική αγωγιμότητα, G_s θερμοκρασιακή βάρθρωση στο στερεό, G_L θερμοκρασιακή βάρθρωση στο υγρό, ρ_s πυκνότητα στερεού, L λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Μεγάλη θερμοκρασιακή βάρθρωση (gradient) στο στερεό συνεπάγεται μεγάλη ταχύτητα στερεοποίησης

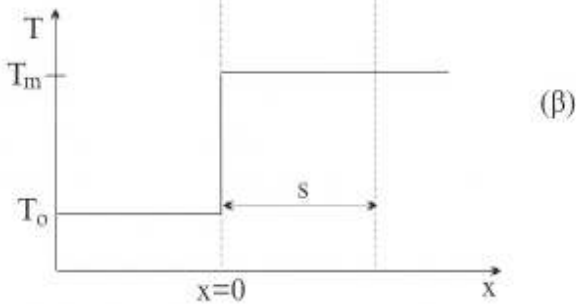


Όταν καθαρό μέταλλο στερεοποιείται σε καλούπι, τότε η θερμότητα ρέει από το υγρό προς στερεό, προς καλούπι, και περιβάλλον.

Η ταχύτητα στερεοποίησης εξαρτάται από μέγεθος θερμοροής

A Η θερμοροή περιορίζεται από θερμική αντίσταση καλουπιού (χύτευση σε άμμο (sand casting))

B Η θερμοροή περιορίζεται από θερμική αντίσταση διεπιφάνειας μεταλλικού καλουπιού- στερεού μετάλλου (permanent mold ή die casting)



Περίπτωση Α χύτευσης μετάλλου σε άμμο

$$s = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{K_M \rho_M C_M \left(\frac{T_M - T_0}{\rho_s L} \right)} \cdot \sqrt{t}$$

C_M = ειδική θερμότητα καλουπιού

K_M = θερμική αγωγιμότητα καλουπιού

ρ_M = πυκνότητα καλουπιού

ρ_s = πυκνότητα στερεού μετάλλου

L = λανθάνουσα θερμότητα πήξης

T_m = θερμοκρασία πήξης

T_0 = αρχική θερμοκρασία καλουπιού

Το πάχος s του μετάλλου που στερεοποιείται είναι παραβολική συνάρτηση του χρόνου
Στην αρχή η ταχύτητα στερεοποίησης είναι μεγάλη, αλλά στη συνέχεια μειώνεται καθώς το καλούπι θερμαίνεται
Υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή λανθάνουσα θερμότητα ευνοούν την ταχεία στερεοποίηση
Η σχέση έχει πολύ καλά αποτελέσματα για χύτευση σε άμμο των Al, Cu, Mg.
Αν $s = V/A$ τότε προκύπτει η σχέση Chvorinov $t_s = B (V/A)^2$

Περίπτωση Β χύτευσης μετάλλου σε μεταλλικό καλούπι

$$s = h \frac{T_m - T_0}{\rho_s L} t$$

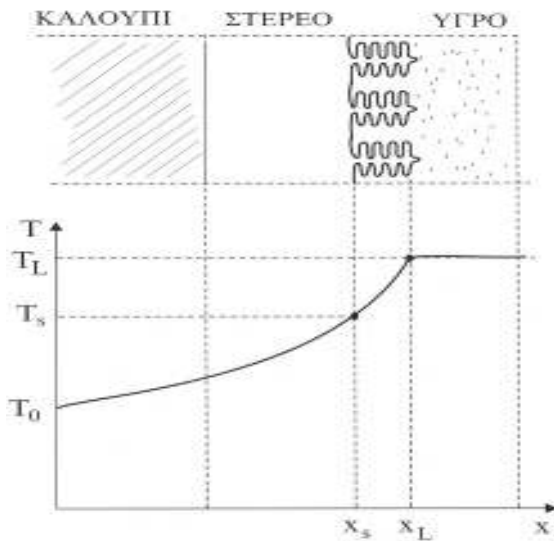
$$t_s = \frac{\rho_s L}{h(T_m - T_0)} \left(\frac{V}{A} \right)$$

Το πάχος s του μετάλλου που στερεοποιείται είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου (h ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας στη διεπιφάνεια)

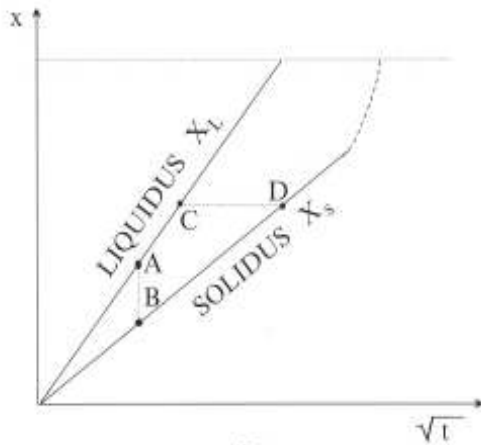
Το σχήμα του καλουπιού δεν επηρεάζει τη μετάδοση θερμότητας

Η σχέση έχει πολύ καλά αποτελέσματα για χύτευση σε χυτόπρεσσα κραμάτων Al, Cu, Mg με μέγιστο πάχος περίπου 30 mm. Για μεγαλύτερα πάχη εφαρμόζεται χύτευση βαρύτητας σε μεταλλικά καλούπια (permanent mold casting)

4.2 Στερεοποίηση κράματων



(α)



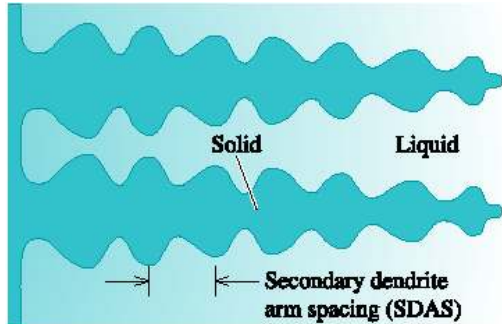
(β)

Τα κράματα στερεοποιούνται σε ένα εύρος θερμοκρασιών, που ορίζεται από τις θερμοκρασίες solidus και liquidus. Η θερμοκρασιακή κατανομή κατά την κατευθυντική στερεοποίηση ενός κράματος φαίνεται στο σχήμα, όπου T_L και T_S είναι οι θερμοκρασίες liquidus και solidus, ενώ x_L και x_S είναι οι θέσεις των ισόθερμων liquidus και solidus αντίστοιχα. Ο υπολογισμός της προόδου της στερεοποίησης, δηλαδή των $x_L(t)$ και $x_S(t)$, γίνεται με αριθμητικές μεθόδους

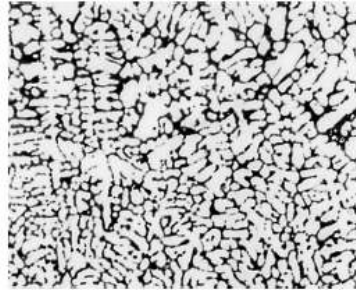
Τα αποτελέσματα τέτοιων υπολογισμών φαίνονται στο διπλανό σχήμα. Η μετατόπιση του μετώπου στερεοποίησης είναι γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Η κάθετη απόσταση AB μεταξύ liquidus και solidus αντιπροσωπεύει το εύρος της **πολτώδους ζώνης** (mushy zone), όπου υγρό και στερεό μέταλλο συνυπάρχουν κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Το εύρος της ζώνης αυτής επιδρά σημαντικά στην εμφάνιση θερμής ρωγματώσεως (hot cracking, hot tearing) και μακροδιαφορισμού σε χυτά. Η οριζόντια απόσταση CD μεταξύ liquidus και solidus αντιπροσωπεύει τον **τοπικό χρόνο στερεοποίησης**, που είναι ο χρόνος, που απαιτείται ώστε ένα συγκεκριμένο σημείο να περάσει από τη θερμοκρασία liquidus στη θερμοκρασία solidus.

4.3 Απόσταση δευτερογενών δενδριτών Secondary Dendrite Arm Spacing

Ο τοπικός χρόνος στερεοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του ρυθμού ψύξεως και επιδρά σημαντικά στα χαρακτηριστικά της μικροδομής, όπως η



(a)



(b)

απόσταση μεταξύ των δενδριτικών κλάδων (dendrite arm spacing, DAS) και η μορφολογία των εγκλεισμάτων. Μικρός

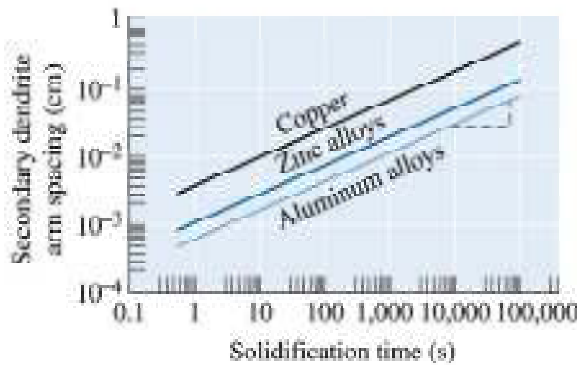
τοπικός χρόνος στερεοποίησης ευνοεί το σχηματισμό λεπτών μικροδομών (με μικρό DAS). Υπάρχει πολύ λιγότερος χρόνος για τη μεταφορά της θερμότητας, οπότε αναπτύσσονται περισσότεροι δενδρίτες ώστε να βοηθήσουν στην απαγωγή της λανθάνουσας θερμότητας. Οι λεπτότεροι δενδρίτες και το πιο εκτεταμένο

δίκτυο τους απάγουν την λανθάνουσα θερμότητα προς το υπέρψυχρο υγρό πιο αποδοτικά.

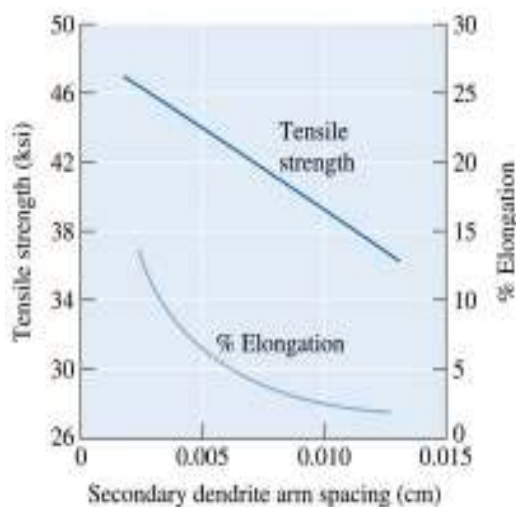
Το SDAS συνδέεται με το χρόνο στερεοποίησης με τη σχέση

$$SDAS = Kt_s^n$$

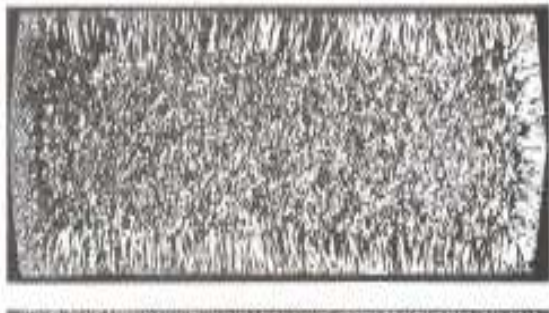
η, K σταθερές εξαρτώμενες από τη σύσταση του κράματος



Η μεταβολή του SDAS συναρτῆσει του t



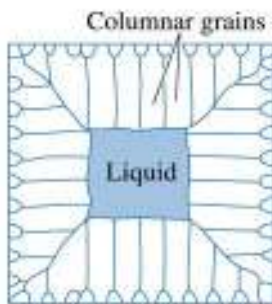
Πως επιδρά το SDAS στην αντοχή



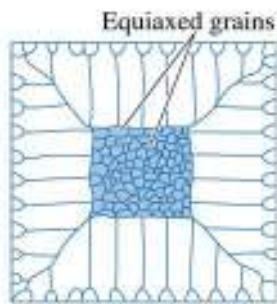
(a)



(b)



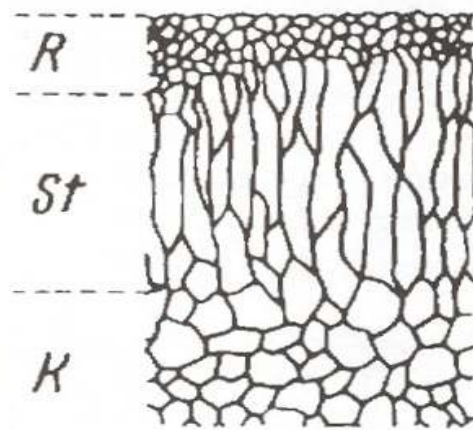
(c)



(d)

5. Δομή χυτού

Μικροί τέλειοι κρύσταλλοι στην επιφάνεια
 Επιμηκυμένοι κρύσταλλοι
 Μεγάλοι κρύσταλλοι στο κέντρο



Ανάπτυξη της δομής ενός χυτού κατά την στερεοποίηση:

- α) Η πυρηνοποίηση ξεκινά.
- β) Σχηματίζεται η ζώνη ταχείας ψύξης.
- γ) Αναπτύσσονται επιμήκεις κόκκοι.
- δ) Αναπτύσσονται κόκκοι κυτταρικής μορφής