https://doi.org/10.62753/ctp.2003.22.6.6 KOMPOZYTY (COMPOSITES) 3(2003)6

Edward Guzik[1], Dariusz Kopyciński[2]
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

ANALIZA WZROSTU EUTEKTYCZNEGO KOMPOZYTU (α)Al-Al_3Fe

W ramach badań własnych przedstawiono kształt frontu krystalizacji eutektyki nieregularnej Al-Al_3Fe, w którym uwzględniono zasadniczą rolę fazy ścianowej, jako fazy wiodącej w procesie krystalizacji tego rodzaju eutektyki. Założony i opisany odpowiednią funkcją kształt nieizotermicznego frontu krystalizacji eutektyki umożliwia obliczenie parametrów geometrycznych eutektyki. Obliczoną odległość międzyfazową eutektyki nieregularnej λ zweryfikowano doświadczalnie. Doświadczalną weryfikację założonego kształtu frontu krystalizacji eutektyki nieregularnej przeprowadzono, opierając się na wynikach badań kierunkowej krystalizacji i obserwacji zamrożonego kształtu frontu kompozytu *in-situ* Al-Al_3Fe. Wykorzystując urządzenie do kierunkowej krystalizacji typu Bridgmana, określono strukturę zorientowanej eutektyki Al-Al_3Fe w zakresie małych prędkości wzrostu v, tj. od $9{,}03 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

W badaniach wykorzystano poznane struktury kompozytu *in situ* Al-1,8%Fe oraz Al-2,8%Fe z dodatkiem wanadu, prezentowane w pracy [8]. Dla dwóch powyższych składów chemicznych otrzymano dwa rodzaje eutektyk, tj. nieregularną płytkową z charakterystycznym rozgałęzieniem i regularną włóknistą. Dla kompozytu o składzie pierwszym zwiększenie prędkości wzrostu spowodowało przejście z eutektyki nieregularnej płytkowej typu Eu1 do morfologii z równoległymi wydzieleniami Al_3Fe w eutektyce. Wyjściowa struktura charakteryzowała się tym, że oprócz eutektyki Eu1 obserwuje się wydzielenia dendrytów fazy αAl. Zwiększenie zawartości żelaza o 1% spowodowało zmianę morfologii eutektyki z Eu1 na Eu2. Wprowadzenie wanadu zahamowało przemianę eutektyki nieregularnej w regularną dla wyższych badanych prędkości wzrostu v.

W badaniach wykazano, że w miarę zwiększania prędkości wzrostu v maleje odległość międzypłytkowa λ struktury eutektycznego kompozytu *in situ* Al-Fe, a w badanym zakresie prędkości wzrostu v eutektyki, odległość międzypłytkowa λ omawianego kompozytu *in situ* jest związana z prędkością v według odpowiednich zależności.

Słowa kluczowe: eutektyka nieregularna, odległość międzypłytkowa, wyprzedzenie fazy ścianowej, front krystalizacji

ANALYSIS OF GROWTH (α)Al-Al_3Fe EUTECTIC COMPOSITE *IN SITU*

In the part comprising the author's own investigations of a shape of the solid-liquid interface irregular eutectic Al-Al_3Fe, has been presented. The model takes into consideration the essential role of the faceted phase as the leading phase in the crystallization of such eutectic kind. The proposed shape of the crystallization front, characterized by a suitable function as well as applying the non-isothermal solid-liquid interface for modeling purposes allows calculation of the characteristic depression in the nonfaceted phase (e.g. α(Al)) and the protrusion of the leading phase Al_3Fe. For the experimental verification of the elaborated shape of the solid-liquid interface the results of the unidirectional crystallization front of the eutectic under question as well as observations of the „freezed" crystallization of the eutectic in the Al-Fe alloys were utilized. Using a Bridgman apparatus for directional solidification, the structure of an oriented equilibrium Al-Al_3Fe eutectic was determined over a range of low growth rate v, i.e. from $9.03 \cdot 10^{-5}$ to $1.11 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

The results of research on the directional solidification of eutectic Al-1.8% Fe alloy and Al-2.8% Fe alloy with addition of 0.1% V were described in [8]. For the two chemical compositions, i.e. Al-1.8% Fe and Al-2.8% Fe (with 0.1% V added) two types of eutectic were obtained, i.e. an irregular lamellar eutectic with typical branching and a regular rod-like eutectic. In composite of the first type an increase in the growth rate changed the irregular lamellar eutectic of the Eu1 type to a morphology characterized by the presence of parallel precipitates of Al_3Fe in eutectic. The characteristic feature of the base structure was that, apart from Eu1 eutectic, it also contained precipitated dendrites of αAl phase. An increase in iron content by 1% changed the eutectic morphology from Eu1 to Eu2 of the rod-like type. Introducing vanadium hindered the transition from irregular eutectic to a regular one in the range of high growth velocities. In general terms it can be said that with increasing growth rate v the interlamellar spacing λ decreases in the eutectic structure of an Al-Fe composite *in situ*. Within the investigated range of eutectic growth rate v, the interlamellar spacing λ of the examined composite in situ and the velocity v follow the statistical relationships.

Key words: irregular eutectic, interlamellar spacing, protrusion of faceted phase, solid-liquid interface

WPROWADZENIE

Wyznaczenie rzeczywistej odległości międzyfazowej λ eutektyki zależy w istotnym stopniu od danego modelu wzrostu eutektyki. Ogólnie znane modele wzrostu eutektyki regularnej [1, 2] dość dokładnie wyznaczają parametr geometryczny λ bądź wartość stopnia przechłodzenia ΔT, co zostało potwierdzone na przykładzie stopów eutektycznych, takich jak np. Pb-Sn i Al-Cu. Zatem, dla tego rodzaju eutektyki regularnej uzyskano dobrą zgodność teorii z danymi doświadczalnymi.

[1] prof. dr hab. inż., [2] dr inż.

Modelowanie wzrostu eutektyki nieregularnej napotyka trudności związane z krystalizacją dwóch faz: ścianowej i nieścianowej. Faza ścianowa wzrasta silnie anizotropowo z błędami wzrostu (np. występują liczne jej rozgałęzienia), stąd w przypadku eutektyki nieregularnej (występującej w żeliwie z grafitem płatkowym czy w siluminie) obserwuje się duże różnice w wynikach obliczonych i doświadczalnych parametrów geometrycznych.

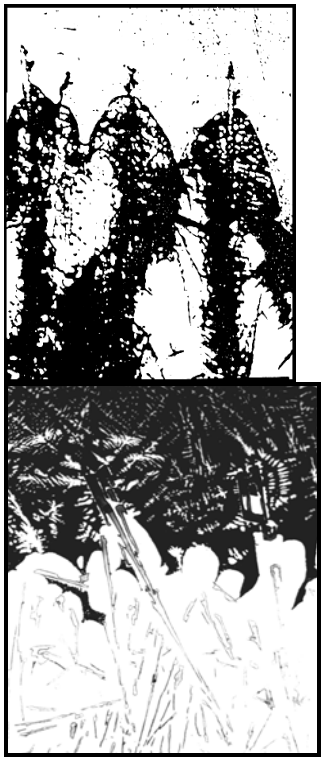
W modelowaniu wzrostu eutektyki zakłada się określone kształty frontu krystalizacji. W wielu przypadkach przyjęta do rozważań morfologia frontu krystalizacji wyraźnie odbiega od warunków rzeczywistych krystalizacji stopu, a pionierskie prace z tego zakresu zostały wykonane przez Jacksona i Hunta (J-H) [2]. W odniesieniu do eutektyki regularnej dopiero w 1974 roku [3] zaproponowano w modelu wzrostu eutektyki nieregularnej niewielkie zagłębienia w fazie nieścianowej, które dopiero w latach 80. wykorzystano w pełni na całej długości tej fazy [4]. Kolejny etap w modelowaniu [5] (model Magnina i Kurza (M-K)) wzrostu eutektyki nieregularnej obejmuje założenie pewnego zakresu operatywnego charakteryzowanego przez tzw. dwa „punkty operatywne", związane z czasowo pojawiającą się pewną wielkością zagłębienia w fazie ścianowej. Przyjęcie takiego założenia pozwoliło na sformułowanie zapisu prawa wzrostu eutektyki nieregularnej między innymi w postaci równania

$$\lambda^2 \cdot v = \phi^2 \cdot K_2/K_1 \qquad (1)$$

gdzie: K_1, K_2 - stałe zdefiniowane w modelu J-H, ϕ - średni „punkt operatywny" zdefiniowany w modelu M-K [5].

Opracowane dotychczas modele, aczkolwiek dają pewien obraz kształtowania się struktury nieregularnej, wykorzystują jednak zasadnicze uproszczenie, nie uwzględniają bowiem wyprzedzenia jednej fazy przez drugą.

a) b)



Rys. 1. Kształt frontu krystalizacji zorientowanej eutektyki nieregularnej występującej w stopie Fe-C (a) oraz Al-Si (b)

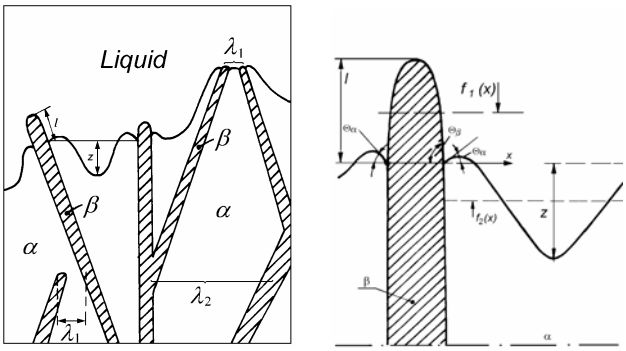
Fig. 1. The shape of solid-liquid interface obtained in irregular oriented graphite eutectic (a) and α(Al)-Si eutectic (b)

W modelu zbliżonym do rzeczywistości [6] uwzględniono obok charakterystycznego zagłębienia, długość *l*, o którą zostaje wyprzedzona faza nieścianowa przez fazę ścianową. Takie założenia kształtu frontu krystalizacji umożliwia kolejne udoskonalanie zapisu prawa wzrostu eutektyki nieregularnej i jest najbardziej zbliżone do warunków rzeczywistych. Badanie wzrostu tego rodzaju eutektyki ma szczególne znaczenie, gdyż występuje ona w tak znanych i stosowanych stopach odlewniczych, jak Fe-C, Al-Si. Przykłady kształtów frontu krystalizacji eutektyk nieregularnych pokazano na rysunku 1.

Do weryfikacji różnych zapisów prawa wzrostu eutektyki nieregularnej wykorzystuje się najczęściej wyniki badań kierunkowej krystalizacji stopów eutektycznych, otrzymując zorientowane struktury, zwane kompozytami *in situ.* Realizacja badań w ten sposób umożliwia świadome sterowanie procesem krystalizacji przy znajomości prędkości wzrostu *v* (utożsamianej z prędkością przemieszczania frontu krystalizacji) oraz gradientu temperatury w cieczy na froncie krystalizacji G. Znajomość rzeczywistej temperatury frontu krystalizacji pozwala na określenie stopnia przechłodzenia ΔT. Ponadto technika ta, przy odpowiednio przeprowadzonym zabiegu zamrażania próbek, pozwala na wyeksponowanie kształtu frontu krystalizacji danej eutektyki.

KSZTAŁT FRONTU KRYSTALIZACJI

W modelowaniu wzrostu zorientowanej eutektyki nieregularnej należy przyjąć odpowiedni kształt frontu krystalizacji, charakteryzujący się wyprzedzeniem jednej fazy przez drugą oraz zagłębieniem w fazie nieścianowej (np. w (α)Al). Założono uproszczony kształt frontu krystalizacji (rys. 2) dla obszaru pary płytek fazy α i β w oparciu o przesłanki teoretyczne wskazujące na konieczność uwzględnienia wyprzedzenia fazy ścianowej β i charakterystycznego zagłębienia w fazie nieścianowej α oraz wyniki fragmentarycznych obserwacji zamrożonego frontu krystalizacji eutektyki w stopach technicznych (rys. 1): Fe-C i Al-Si [6, 7].



Rys. 2. Uproszczony schemat frontu krystalizacji eutektyki nieregularnej wraz z oznaczeniem charakterystycznych wielkości

Fig. 2. Schematic of irregular eutectic growth and solid-liquid interface; Θ_β and Θ_α are the contacting angles of phases at the conjunction point

Do opisu tak przyjętego kształtu frontu krystalizacji w obszarze faz α i β zastosowano funkcję parzystą dwukwadratową [6]

$$f(x) = ax^4 + bx^2 + c \tag{2}$$

Dla określonych warunków brzegowych związanych z wielkością wyprzedzenia l oraz z przyjętego kształtu frontu krystalizacji można wyznaczyć funkcję dla fazy ścianowej - $f_1(x)$

$$f_1(x) = \left[\frac{16l}{\lambda^4 f_\beta^4} - \frac{4\tan\Theta_\beta}{\lambda^3 f_\beta^3}\right]\cdot\left(x+S_\beta\right)^4 + \\ + \left(\frac{\tan\Theta_\beta}{\lambda f_\beta} - \frac{8l}{\lambda^2 f_\beta^2}\right)\left(x+S_\beta\right)^2 + l \tag{3}$$

gdzie parametr l pokazano na rysunku 1 oraz zdefiniowano równaniem (4) [6]

$$l = \frac{15 f_\beta^2}{7G\lambda^2 f_\beta^2 + 240\Gamma_\beta}\left[\left(\frac{m_\beta C_o \nu}{D}\left(\Pi\Theta_\beta - \frac{P}{f_\beta}\right) + \right.\right. \\ \left.\left. + \frac{G f_\beta tg\Theta_\beta}{30}\right)\lambda^3 + \frac{2\Gamma_\beta\lambda}{f_\beta}\left(tg\Theta_\beta + \sin\Theta_\beta\right)\right] \tag{4}$$

Ostateczny zapis prawa wzrostu zorientowanej eutektyki nieregularnej (eutektycznego kompozytu *in situ*) przyjmuje postać

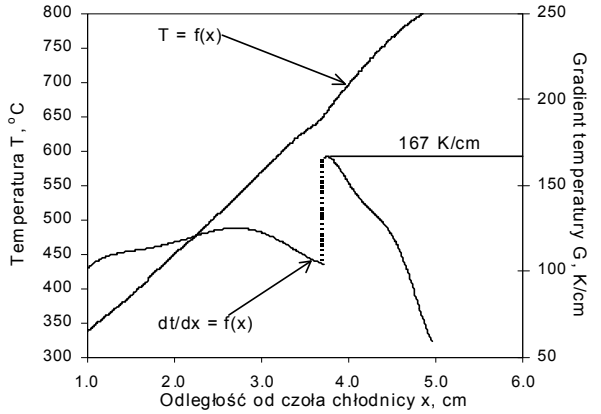
$$3\langle\lambda\rangle^4\left(G^2E'' + GE'''\nu\right) + \phi'^2\langle\lambda\rangle^2\left(K_1\nu + GE'\right) = K_2\phi'^4 \tag{5}$$

gdzie: E', E'', E''', ϕ' - stałe materiałowe - zdefiniowano w pracy [6], G - gradient temperatury.

Do doświadczalnej weryfikacji zapisu prawa wzrostu przedstawionego równaniami (1) oraz (5) wykorzystano technikę kierunkowej krystalizacji metodą Brydg-mana z pionowym gradientem temperatury. Metodykę badań w tym zakresie oraz technikę zamrażania frontu krystalizacji opisano w pracy [6-8].

WYZNACZENIE GRADIENTU TEMPERATURY NA FRONCIE KRYSTALIZACJI

Sposób wyznaczenia gradientu temperatury G w cieczy na froncie krystalizacji, przy temperaturze w komorze roboczej pieca wynoszącej 1000ºC, był następujący: w górnej części rurki korundowej, w której znajduje się ciekły stop o składzie eutektycznym, zamocowano dwuotworową rurkę z Al_2O_3 o zewnętrznej średnicy 1,5 mm, w której umieszczono termoelement PtRh10-Pt, a spoinę zabezpieczono przed reakcją z ciekłym metalem, pokrywając ją cienką warstwą cementu Morgana. Zamontowany termoelement w ciekłym stopie pozwolił zarejestrować zmianę temperatury ciekłego metalu wzdłuż drogi jego przemieszczania, czyli wyznaczono funkcję $T(x)$ (gdzie: x - odległość od poziomu chłodnicy). Po numerycznym zróżniczkowaniu krzywej $T(x)$ otrzymano krzywą przebiegu dT/dx, czyli rozkładu gradientu temperatury G w badanym stopie. Na podstawie izotermy, która rozdziela fazę stałą od ciekłej (temperatura topnienia eutektyki), wyznaczono z krzywej dT/dx wartość gradientu temperatury w cieczy na froncie krystalizacji wynoszącą 167 K/cm. Na rysunku 3 pokazano uzyskany rozkład temperatury oraz gradient temperatury w cieczy na froncie krystalizacji G. Na podstawie pracy [7] należy podkreślić, że zmiana prędkości wzrostu eutektyki v nie wpływa na wartość gradientu G dla stałej temperatury w komorze roboczej pieca.



Rys. 3. Pole rozkładu temperatury $T(x)$ wzdłuż badanej próbki oraz gradient temperatury $G(x)$ na froncie krystalizacji

Fig. 3. The field of temperature profile $T(x)$ and temperature gradient of solid-liquid interface

WYNIKI BADAŃ

W wyniku kierunkowej krystalizacji wytworzono kompozyt *in situ* Al-Fe o strukturze pokazanej w pracy [8]. Dla dwóch składów chemicznych Al-1,8%Fe i Al-2,8%Fe (z dod. 0,1%V) otrzymano dwa rodzaje eutektyk, tj. nieregularną płytkową z charakterystycznym rozgałęzieniem i eutektykę regularną włóknistą. Dla kompozytu o składzie pierwszym zwiększenie prędkości wzrostu spowodowało przejście z eutektyki nieregularnej płytkowej typu Eu1 do morfologii z równoległymi wydzieleniami Al_3Fe w tej eutektyce.

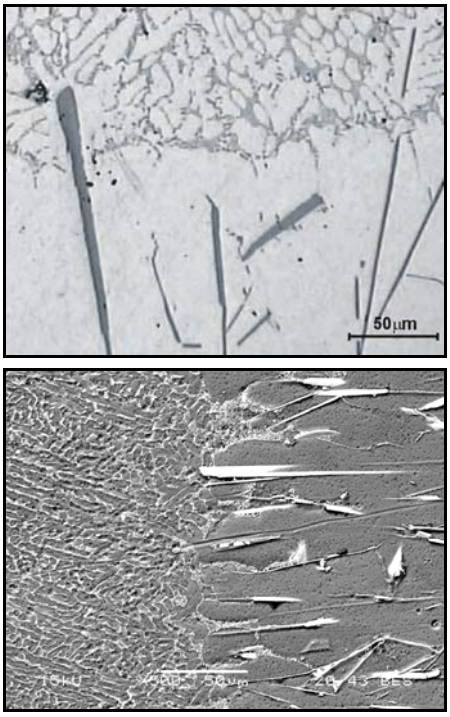
Zwiększenie zawartości żelaza o 1% spowodowało zmianę morfologii eutektyki z Eu1 na Eu2. Wprowadzenie wanadu zahamowało przemianę eutektyki nieregularnej w regularną przy wyższych badanych prędkościach wzrostu v [8]. W miarę zwiększania prędkości wzrostu v maleje odległość międzyfazowa λ struktury eutektycznego kompozytu *in situ* Al-Fe.

W badanym zakresie prędkości wzrostu v eutektyki (od $9{,}03 \cdot 10^{-5}$ do $1{,}11 \cdot 10^{-3}$ cm/s) odległość międzyfazowa λ badanego kompozytu *in situ* jest związana z prędkością v według następującej zależności statystycznej:

– dla stopu Al-Fe $\lambda = 7{,}0 \cdot 10^{-5} \cdot v^{-0{,}44}$ (6)

– dla stopu Al-Fe-V $\lambda = 1{,}78 \cdot 10^{-4} \cdot v^{-0{,}35}$ (7)

Na rysunku 4 pokazano dla przykładu utrwalony (po zabiegu zamrażania) kształt frontu krystalizacji eutektyki Al-Al_3Fe, gdzie uchwycono wyprzedzenie fazy Al_3Fe względem roztworu α(Al). Niekiedy na froncie krystalizacji obserwuje się także charakterystyczne zagłębienie w fazie nieścianowej, tj. w α(Al).



Rys. 4. Kształt frontu krystalizacji kompozytu *in situ* Al-Al_3Fe: a) $v = 9{,}04 \cdot 10^{-5}$ cm/s, b) $v = 2{,}78 \cdot 10^{-4}$ cm/s

Fig. 4. Shape of solid-liquid interface of Al-Al_3Fe composite *in situ*: a) $v = 9.04 \cdot 10^{-5}$ cm/s, b) $v = 2.78 \cdot 10^{-4}$ cm/s

TABELA 1. **Zestawienie parametrów fizycznych i materiałowych stopu Al-Al_3Fe [9-14]**

TABLE 1. **Physical parameters used for the prediction of microstructures alloy**

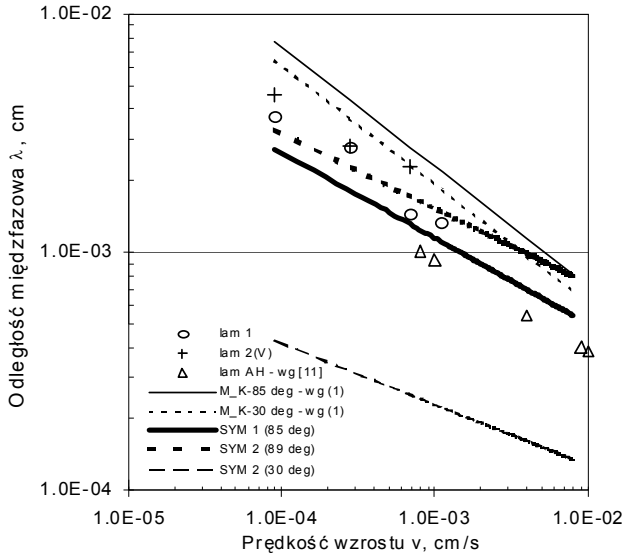
Parametr	Oznaczenie	Jednostka	Al_3Fe	α(Al)
Stężenie Fe w punkcie eutektycznym	C_{eut}	% mas.	1,8	
Stężenie składnika	C_o	% mas.	36,6*	
Temperatura przemiany eutektycznej	T_e	K	928	
Gradient temperatury	G	K/cm	167*	
Współczynnik kierunkowy linii likwidus	m_i	K/% mas.	40 19,1*	3 1,8*
Współczynnik dyfuzji krzemu w cieczy	D	cm^2/s	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	
Długość kapilarna	Γ_i	K·cm	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Ułamek objętości danej fazy w eutektyce	f_i	-	0,1	0,9
Kąt styku	Θ_i	deg	30 85*	65
Stała materiałowa stopu	P	–	$6{,}26 \cdot 10^{-3}$*	
Stała materiałowa stopu	π'	–	$6{,}87 \cdot 10^{-2}$*	$2{,}19 \cdot 10^{-2}$*
Punkt operatywny w modelu M-K	ϕ	–	5	–

(*) - wartości obliczone lub zmierzone proponowane przez autorów niniejszej pracy

Parametry fizyczne oraz stałe materiałowe niezbędne do obliczania odległości międzyfazowej λ z zależ-ności (1) oraz (5) oraz wyprzedzenia l z równania (4) zestawiono w tabeli 1 [9-14].

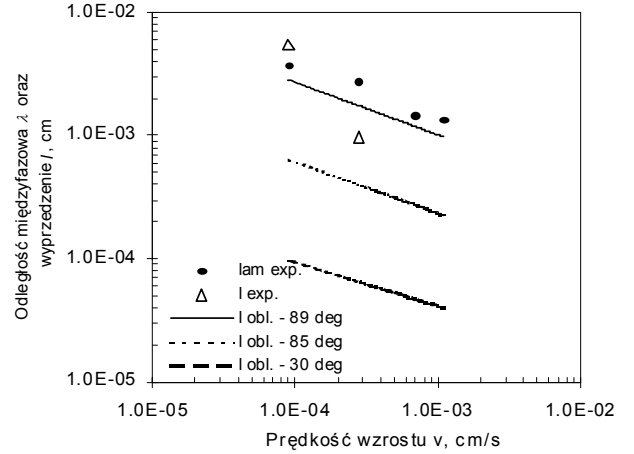
Wyniki obliczeń matematycznych parametru λ według zapisu prawa wzrostu Magnina i Kurza [5] i zależności (5) oraz parametru l, obliczonego według zależno-

ści (4), zmieszczono wraz z danymi doświadczalnymi na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Obliczona odległość międzyfazowa λ według modelu M-K [4] oraz zależności (5) (dla odpowiedniego kąta styku Θ) na tle własnych wyników doświadczalnych (lam 1, lam 2V) [8] oraz prezentowanych przez Adama i Hogana (lam A-H) [11]

Fig. 5. Interlamellar spacing λ calculated according to Magnin and Kurz model [4] and relationship (5) against the background of own experimental results and results presented by Adam and Hogan [11]



Rys. 6. Obliczone wyprzedzenie fazy ścianowej l z zależności (4) w porównaniu z wielkością l zmierzoną (l exp) oraz odległością międzyfazową λ (λ exp)

Fig. 6. Protrusion l of faceted phase calculated from relationship (4) in comparison with measured value l and interlamellar spacing λ

Ustalono, iż w procesie kształtowania struktury frontu krystalizacji eutektyki Al-Al_3Fe, wyrażonej parametrem geometrycznym λ, pierwszoplanową rolę odgrywają następujące czynniki: kapilarny (kąt styku Θ - patrz oznaczenie na rys. 1) oraz dyfuzyjny (współczynnik dyfuzji D). Inne parametry materiałowe tego stopu, jak długość kapilarna Γ i współczynnik kierunkowy linii likwidus m wywierają mniej istotny wpływ na omawiany parametr.

Z przebiegu zależności pokazanych na rysunkach 5 i 6 wynika, że najkorzystniejszą wartością kąta styku Θ fazy ścianowej przy poprawnym obliczeniu parametru λ oraz l jest wartość zbliżona do kąta 90º. Wynik ten wydaje się być zgodny z pomiarami na prawie rzeczywistych kształtach frontu krystalizacji (rys. rys. 1 i 4 oraz prace [6, 7]).

Reasumując wyniki badań, można stwierdzić, iż zastosowana do opisu kształtu frontu krystalizacji eutektyki funkcja parzysta dwukwadratowa oraz przyjęty warunek nieizotermiczności umożliwiają wyznaczenie wielkości wyprzedzenia fazy ścianowej przez fazę wiodącą ścianową - Al_3Fe. Kształt frontu krystalizacji, wynikający z proponowanego modelu jest zbliżony do rzeczywistego kształtu, co wynika z obserwacji zamrożonego kształtu frontu krystalizacji eutektyki Al-Al_3Fe.

LITERATURA

[1] Tiller W.A., Liquid metals and solidification, AFS, Ohio, Cleveland 1958, 276.

[2] Jackson K.A., Hunt J.D., Lamellar and rod eutectic growth, Trans. Metall. Soc. AIME 1966, 236, 1129.

[3] Sato T., Sayama Y., Completely and partially cooperative growth of eutectics, J. Cryst. Growth 1974, 22, 259.

[4] Fisher D.J., Kurz W., A theory of branching limited growth of irregular eutectics, Acta Metall. 1980, 28, 777.

[5] Magnin P., Kurz W., An analytical model of irregular eutectic growth and its application to Fe-C, Acta Metall. 1987, 35, 1119.

[6] Guzik E., Model wzrostu eutektyki nieregularnej na przykładzie eutektyki grafitowej w stopach Fe-C, Rozprawy - Monografie AGH 1994, 15, 1-87.

[7] Kopyciński D., Kierunkowa krystalizacja stopu eutektycznego α(Al)-Si, Rozprawa doktorska, AGH, Kraków 1998, 1-101.

[8] Guzik E., Kopyciński D., The structure of eutectic Al-Fe in situ composites, Kompozyty (Composites) 2002, 2, 4, 139--142.

[9] Gilgen P., Zryd A., Kurz W., Microstructure selection maps for Al-Fe alloys, Acta Mettall. Mater. 1995, 43, 3477.

[10] Liang D., Korgul P., Jones H., Composition and solidification microstructure selection in the interdendritic matrix between primary Al_3Fe dendrites in hypereutectic Al-Fe alloys, Acta Mater. 1996, 44, 2999.

[11] Adam C., Hogan L.M., Crystallography of the Al-Al_3Fe eutectic, Acta Met. 1975, 23, 345.

[12] Hughes R., Jones H., Coupled eutectic growth in Al-Fe alloys, J. Mat. Sci. 1976, 11, 1781.

[13] Boettinger W., Bendersky L., Early J., An analysis of the microstructure of rapidly solidified Al-8wt pct Fe powder, Metall. and Mat. Trans. 1986, 17A, 781.

[14] Wang Y., Jones H., Effect of growth velocity on the growth temperature of the Al-Al_xFe eutectic in Al-2.85Fe-0.12V alloy, Metall. and Mat. Trans. 2001, 32A, 1251.

Recenzent

Józef Gawroński