

**UNIVERZITET CRNE GORE
MAŠINSKI FAKULTET U PODGORICI**

Mr. Igor Vušanović, dipl. ing.

**ANALIZA FENOMENA FAZNOG PRELAZA U VIŠEKOMPONENTNIM
SISTEMIMA SA ASPEKTIMA TEHNIČKE PRIMJENE**

- Doktorska disertacija -

PODGORICA, 2001.

536.132 : 519.6 (043.3)



№ 645

Abstrakt:

ANALIZA FENOMENA FAZNOG PRELAZA U VIŠEKOMPONENTNIM SISTEMIMA SA ASPEKTIMA TEHNIČKE PRIMJENE

Tokom solidifikacije legura metala dolazi do stvaranja određenih nepravilnosti u strukturi metala koji su direktna posljedica transportnih procesa koji se odigravaju tokom procesa livenja legure. Kao jedan od najvažnijih nepovoljnih fenomena koji se odigrava može se navesti redistribucija (segregacija) legirajućih elemenata, koja je posljedica strujanja u fluidu tokom procesa očvršćavanja sa jedne strane, i fizike procesa očvršćavanja koje je praćeno promjenom masenog sastava legirajućih elemenata u čvrstim fazama i u tečnosti. Kao početna osnova za istraživanje poslužili su razvijeni kontinuum modeli za binarne strukture, koji su prošireni uključivanjem u razmatranje treće komponente. Fazni dijagram trokomponentne legure Al-Cu-Mg koji je opisan trostranom pravilnom prizmom sa temperaturom kao aksijalnom koordinatom i osnovom koju čine binarni dijagrami elemenata legure, opisan je posebnim setom jednačina kojima se opisuju procesi u primarnoj, sekundarnoj i eutektičkoj reakciji. Srednje vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama sračunavaju se računanjem integralnih vrijednosti iz dobijenih profila masenih sastava bakra i magnezijuma u fazama.

Sa razvijenim mikrosegregacionim i makrosegregacionim modelom sproveden je niz numeričkih eksperimenata u cilju sagledavanja razlika između različitih pristupa u tretiranju difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Rezultati mikrosegregacionih analiza upoređeni su sa rezultatima eksperimenta dostupnim iz literature, i prikazane su dobre i loše strane modela. Numerički eksperimenti sa kojima je opisan fenomen makrosegregacije za četiri odabrane legure pokazali su razlike između različitih pristupa u tretiranju fenomena difuzije u primarnoj fazi. Eksperimentalnim istraživanjem određeni su elementi tenzora difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu. Analize su pokazale da koeficijenti difuzije nisu konstantne vrijednosti već da zavise od atomskih koncentracija legirajućih elemenata.

Ključne riječi : fazni prelaz, mikrosegregacija, makrosegregacija, kontinuum model, "*mushy*" region, Darcy-ev zakon, legura Al-Cu-Mg, fazni dijagram legure Al-Cu-Mg, difuzija u primarnoj fazi, tenzor difuzije, primarna solidifikacija, binarna dolina, eutektička reakcija.

Abstract:

ANALYSIS OF PHASE CHANGE PHENOMENA IN MULTICOMPONENT SYSTEMS WITH ASPECTS OF TECHNICAL APPLYING

During solidification of alloys some defects can arise influenced by transport phenomena, which occurs in process. On such defect is the redistribution (segregation) of alloying elements, which is followed by changing of compositions in solid and liquid phase. Using the continuum model as a basis approach, existing continuum model was extended in order to include third component. Phase diagram of Al-Cu-Mg three component alloy which is described as regular triangular prism with temperature as axial coordinate and base which is contained from three different binary diagrams, was described with different sets of equations for primary, secondary and ternary reaction. Average compositions of copper and magnesium in all phases was calculated using the values from the composition profiles, which are generated during the solidification.

With microsegregation and macrosegregation codes couple of calculations are performed in order to considering different approaches in treatment of diffusion of copper and magnesium in solids. Results of microsegregation analysis are compared with existing experimental results and some disadvantages of exposed model are shown. Numerical experiments for chosen four alloys shows differences between equilibrium approach and approach with and without diffusion in primary phase. Experimental analysis has performed in order to determine elements of diffusion tensor of copper and magnesium in primary aluminum. Experimental result shows there is a some influence on diffusion coefficients from atomic concentration of alloying elements.

Key words : phase change, microsegregation, macrosegregation, continuum model, "*mushy*" region, Darcy law, alloy Al-Cu-Mg, ternary phase diagram of Al-Cu-Mg, diffusion in primary phase, diffusion tensor, primary solidification, binary trough, eutectic reaction.

SPISAK OZNAKA

A - površina, m^2 ;

A - faktor u empirijskom izrazu za makroskopski koeficijent difuzije, cm^2/s ;

a_i - koeficijenti u diskretizovanoj formi transportne jednačine ($i=E, W, S, N$);

a, b, c, d, e, f, u, v - konstante u tzv. error rješenju jednačine difuzije,

C - broj komponenti u sistemu, -;

C_i - zapreminska koncentracija komponente "i" $i=(Cu, Mg)$, $kg "i"/m^3$;

E, W, S, N - orijentacije u indeksima za kontrolisanu zapreminu, -;

c - specifični toplotni kapacitet, J/kgK ;

D - koeficijent difuzije, m^2/s ;

\bar{D} - srednji kvadratni koeficijent difuzije, m^2/s ;

$\bar{D}_{11}, \bar{D}_{12}, \bar{D}_{21}, \bar{D}_{22}$ - srednje vrijednosti komponenti tenzora difuzije, m^2/s ;

D_k^A - makroskopski koeficijent difuzije komponente A u fazi "k", m^2/s ;

D^A - srednji koeficijent difuzije komponente A u smješi, m^2/s ;

g - ubrzanje zemljine teže, m/s^2 ;

T - temperatura, $^{\circ}C, K$;

F - broj stepeni slobode u sistemu, -;

[K] - matrica koeficijenata,

{Φ} - matrica kolona nepoznatih funkcija;

{F} - matrica kolona slobodnih članova;

k_jⁱ - parcijalni koeficijent komponente "j" u fazi "i" ($j=Cu, Mg$ $i=\alpha, \beta, \delta$), -;

f_i - maseni udio komponente "i" u smješi, -;

f_i^T - maseni udio faze "i" u očvrstnutom sloju prema pravilu trougla ($i=\alpha, \beta, \delta$), -;

\bar{f}_i - srednje maseno učešće faze "i" u ukupnoj masi, -;

\bar{f}_i^j - srednje maseno učešće komponente "j" u fazi "i", -;

f_i^{*} - lokalno maseno učešće faze "i" u sloju čvrste faze, -;

(f_i^j)^{*} - lokalno (ravnotežno) maseno učešće komponente "j" u fazi "i", -;

f_jⁱ - maseni udio komponente "j" u masi "i", ($kg "j"/kg "i"$);

f^A - maseni udio komponente A u smješi, -;

g_i - zapreminski udio komponente "i" u zapremini, -;
 V - zapremina, m^3 ;
 V_k - zapremina komponente k, m^3 ;
 M - masa, kg;
 M_k - masa komponente k, kg;
 p - pritisak, Pa;
 ρ - gustina smješe, kg/m^3 ;
 ρ_k - gustina faze k, kg/m^3 ;
 $\bar{\rho}_k$ - osrednjena gustina, ($kg "k"/m^3$);
 τ - vrijeme, s;
 Φ - broj faza u sistemu,-;
 Φ_k - generalisana transportna funkcija,
 \vec{V} - vektor brzine $\vec{V} = (u,v)$, m/s;
 \vec{V}_k - vektor brzine komponente k $\vec{V}_k = (u_k,v_k)$, m/s;
 u,v - skalarne brzine u x i y pravcu, m/s;
 u_k,v_k - skalarne brzine faze "k" u x i y pravcu, m/s;
 J_i - difuzioni fluks komponente "i" $i = (Cu, Mg)$, $kg "i"/m^2s$;
 J_k - difuzioni fluks veličine Φ_k ,
 S_k - zapreminski izvorni član faze "k",
 S_ϕ - srednji zapreminski izvorni član transportne veličine " Φ ",
 h - specifična entalpija smješe, J/kg;
 h_k - specifična entalpija faze "k", J/kg;
 h_f - latentna toplota faznog prelaza, J/kg;
 λ - koeficijent toplotne provodljivosti smješe, W/mK;
 λ_k - koeficijent toplotne provodljivosti faze "k", W/mK;
 η - bezdimenzijsko rastojanje u rješenju 1-D jednačine difuzije, -;
 δ - polurastojanje penetracione zone tokom eksperimenta difuzije, m;
 σ_{kx} - makroskopski napon faze "k" u x pravcu,
 $\bar{\sigma}_i$ - pritisak u fluidu,
 B_{kx} - izvorni član komponente "k" u jednačini o održanju količine kretanja;
 B_x - izvorni član smješe u jednačini o održanju količine kretanja;
 $g_k G_{kx}$ - mikroskopski napon faze "k" u x pravcu;

μ_l - dinamička vizkoznost tečnosti, kg/ms;

x, y - Kartezijanske koordinate, m;

K, K_x, K_y - konstante u izrazu za Darcy -ev pad pritiska, m^2 ;

k - univerzalna gasna konstanta, J/molK;

κ_0 - permeabilnost u izrazu za Darcy -ev pad pritiska, m^2 ;

Γ - generalisani koeficijent difuzije,

Γ - bezdimenzijsko rješenje 1-D jednačine difuzije,-;

Q - energija aktivacije, J/mol;

β_T - temperaturski koeficijent zapreminskog širenja tečnosti, K^{-1} ;

β_S - koncentracioni koeficijent zapreminskog širenja tečnosti, K^{-1} ;

SADRŽAJ

1. UVODNA RAZMATRANJA	1
1.1 Značaj izučavanja fenomena faznog prelaza u višekomponentnim sistemima	1
1.2 Fenomenologija procesa faznog prelaza u višekomponentnim sistemima	6
2. PREGLED DOSADAŠNJIH TEORIJSKIH, NUMERIČKIH I EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	16
2.1 Teorijski rezultati u jednokomponentnim sistemima	16
2.2 Numerički rezultati u jednokomponentnim sistemima	17
2.3 Numerički rezultati i modeli u dvokomponentnim sistemima	20
2.4 Eksperimentalni rezultati u dvokomponentnim sistemima	24
2.5 Pregled istraživanja u višekomponentnim (više od dva elementa) sistemima	27
2.6 Pregled istraživanja fenomena mikrosegregacije	31
3. KRITIČKA ANALIZA I POSTAVKE AKTUELNE PROBLEMATIKE IZABRANIH ISTRAŽIVANJA	37
3.1 Polazne pretpostavke za nova istraživanja	37
3.2 Izbor problema za istraživanje	40

4. MATEMATIČKO - FIZIČKO MODELIRANJE SPECIFIČNIH	
POJAVA FAZNOG PRELAZA ZA IZABRANE PROCESSE	41
4.1 Matematičko modeliranje faznog prelaza u	
dvokomponentnim sistemima	41
4.1.1 Jednačina kontinuiteta	42
4.1.2 Jednačina o održanju energije i održanju	
masenog sastava legirajućeg elementa	43
4.1.3 Jednačina o održanju količine kretanja	45
4.1.3.1 Jednačina o održanju količine kretanja.	
Nepokretna i stacionarna čvrsta faza	46
4.1.3.2 Jednačina o održanju količine kretanja.	
Dispergovani i rasuti djelići čvrste faze	49
4.1.4 Termodinamički model za dvokomponentni	
binarni sistem	50
4.2. Matematičko modeliranje faznog prelaza u	
trokomponentnim sistemima	52
4.2.1 Termodinamički model za trokomponentni	
sistem Al-Cu-Mg	54
4.2.1.1 Primarna solidifikacija	56
4.2.1.2 Sekundarna solidifikacija	58
4.2.1.3 Eutektička solidifikacija	60
4.2.2 Rješavanje jednačina postavljenog termodinamičkog	
modela	62
4.2.2.1 Primarna solidifikacija (rješavanje	
sistema jednačina)	63
4.2.2.2 Sekundarna solidifikacija (rješavanje	
sistema jednačina)	63
4.2.2.3 Eutektička solidifikacija (rješavanje	

sistema jednačina)	64
4.2.3 Zaključci i zapažanja o predloženom termodinamičkom modelu	65
4.3. Numeričke metode za rješavanje jednačina postavljenog modela	65
5. EKSPERIMENTALNE ANALIZE I PROCEDURE	68
5.1 Fenomenologija difuzije legirajućih elemenata u čvrstoj fazi	68
5.2 Boltzmann - Mattano analiza za određivanje koeficijenata difuzije	69
5.3 Opis eksperimentalne aparature i parametara od značaja za izvodjenje eksperimenata	71
5.4 Opis i analiza rezultata mikroskopske probe nakon izvršenog eksperimenta	82
5.5 Generisanje profila koncentracija na osnovu tzv. error rješenja jednačina difuzije	88
6. FENOMENI MIKROSEGREGACIJE U Al-Cu-Mg LEGURI BEZ DIFUZIJE U ČVRSTOJ FAZI	93
6.1 Matematički model mikrosegregacije sa opisom geometrije za koju je postavljen	94
6.2 Rezultati numeričkih eksperimenata sa kritičkim osvrtom i analizom	95
7. MIKROSEGREGACIJA U Al-Cu-Mg LEGURI SA DIFUZIJOM U PRIMARNOJ FAZI	112
7.1 Matematički model difuzije bakra i magnezijuma u primarnoj fazi	113

7.2 Rezultati sprovedenih numeričkih eksperimenata	
mikrosegregacionim modelom sa difuzijom u primarnoj fazi	116
7.2.1 Algoritam za rješavanje jednačina mikrosegregacionog	
modela sa difuzijom u primarnoj fazi	117
7.2.2 Uslovi i odabrane sastavi legura Al-Cu-Mg za	
sprovedene numeričke eksperimente sa	
difuzijom u primarnoj fazi	118
8. NUMERIČKA ANALIZA FENOMENA MAKROSEGREGACIJE	
U Al - Cu - Mg TROKOMPONENTNOJ LEGURI	131
8.1. Opisivanje faznog dijagrama Al-Cu-Mg legure	131
8.2. Fizički i matematički model za slučajeve izabrane	
za istraživanje	134
8.3. Rezultati numeričkih simulacija makrosegregacije	
za odabrane sastave legura bez difuzije u primarnoj fazi	139
8.4. Analiza sastava očvrnutih legura sa aspekta različitih	
pristupa pri opisivanju procesa mikrosegregacije	152
9. ZAKLJUČAK	190
LITERATURA	200

1. UVODNA RAZMATRANJA

1.1 Značaj izučavanja fenomena faznog prelaza u višekomponentnim sistemima

Fenomeni faznog prelaza tečno-čvrsto koji se odigravaju tokom otapanja ili očvršćavanja različitih materija predstavljaju jedne od najznačajnijih i najzastupljenijih u tehničkoj praksi. Kao primjeri se mogu navesti procesi livenja metala i legura u kalupima, zatim procesi u akumulatorima energije baziranim na energiji faznog prelaza, zatim zavarivanje, lemljenje i mnogi drugi. Značaj izučavanja ovih fenomena se ogleda u tome što je industrija u kojoj se oni pojavljuju jedna od najvećih potrošača primarne energije u svijetu danas. Sa druge strane nove tehnologije i njihovi zahtjevi za dobijanjem što kvalitetnijih materijala i legura danas su jedni od najznačajnijih imperativa u inženjerskoj praksi. To predstavlja jedan od ključnih razloga koji traži što bolje poznavanje svih fenomena koji se odigravaju tokom faznog prelaza u višekomponentnim sistemima.

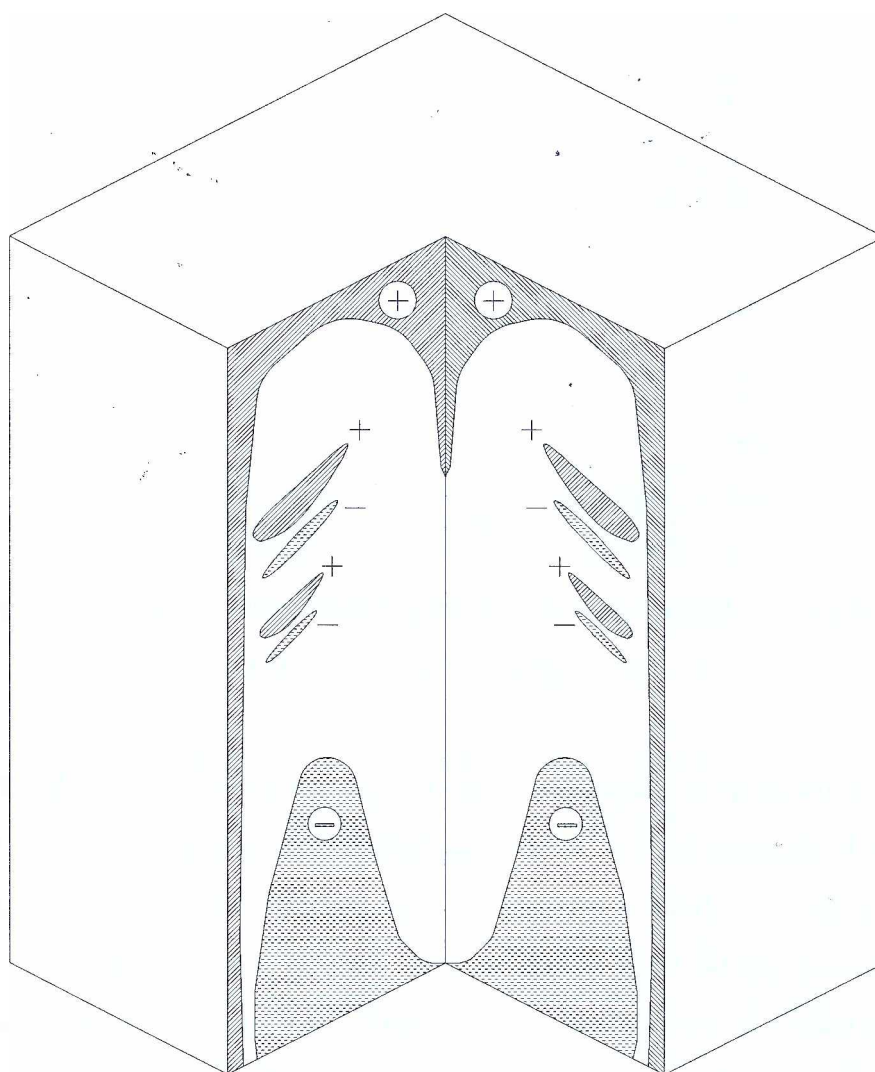
Tokom očvršćavanja (solidifikacije) u višekomponentnim sistemima čiji su najzastupljeniji reprezentivi različite legure, pojavljuju se razni nepoželjni efekti koji su direktno povezani ili su izazvani procesima razmjene materije, energije i količine kretanja tokom faznog prelaza. Solidifikacija se najčešće odvija pri značajnim gradijentima temperatura i koncentracija u tečnosti koji najčešće imaju negativan efekat na mehaničke karakteristike dobijene legure, a mogu i značajno povećati troškove energije za njeno dobijanje. Često je u praksi primjer da pri livenju određenih legura dolazi do stvaranja zaostalih napona u materijalu, zatim pojave mikrošupljina kao i stvaranja nepoželjne mikrostrukture sa aspekta buduće primjene legure. Zbog veoma male propustljivosti (permeabilnosti) u tzv. "*mushy*" regionu (smješi tečne i čvrste faze) tokom očvršćavanja javljaju se veoma veliki gradijenti pritiska u tzv. "*mushy*" regionu da bi bila zadovoljena jednačina kontinuiteta. Uslijed toga najčešće dolazi do oslobađanja rastvorenih zaostalih gasova koji izazivaju pojave šupljina u materijalu. Takođe, različita gustina tečne i čvrste faze (najčešće $\rho_s > \rho_l$) može izazvati efekte ulijeganja legure, pri visokim toplotnim fluksevima tokom hlađenja kalupa. Sa druge strane strujno polje koje postoji u tečnoj fazi i koje je posledica temperaturnih i koncentracijskih gradijenata u tečnosti i njihovih

uticaja na neuniformnost polja gustina, izaziva tzv. segregaciju (razdvajanje) komponenti od kojih je sastavljena određena legura. Tako se pri određenom režimu hlađenja događa da u strukturi očvrsnute legure formiraju oblasti sa veoma visokim srednjim masenim sastavima legirajućih elemenata, kao i oblasti sa niskom srednjim masenim sastavima legirajućih elemenata. Segregacija kao fenomen generalno izaziva neuniformnost fizičkih i hemijskih karakteristika materijala, koje ekstremno zavise od mikrostrukture i sastava materijala. Takođe, u legurama čija se eksploatacija odvija u procesima sa visokim temperaturama neuniformnost u sastavu (masenom udjelu legirajućih elemenata) može izazvati pojavu loma, krtosti i ostale nepoželjne efekte. Ovaj tip nehomogenosti koji je posledica tzv. makrosegregacije može imati značajan uticaj na otpor materijala koroziji, zatim na kvalitet pri zavarivanju, mehaničke karakteristike kao što su čvrstoća, krtost i slično.

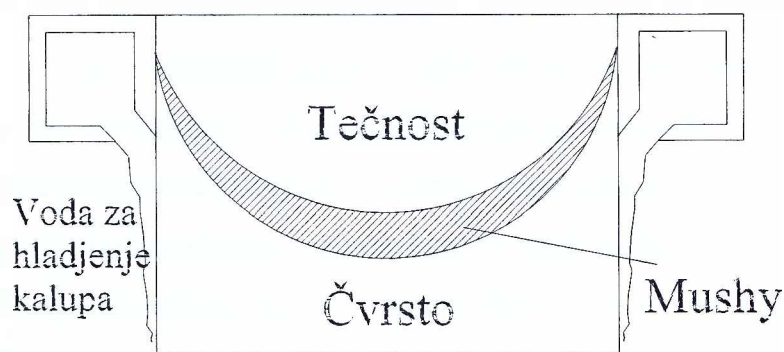
U praksi su poznati nekoliko tipičnih načina hlađenja kalupa za dobijanje čvrstih odlivaka. Na slici 1.1 prikazan je kalup oblika paralelopipeda koji je hlađen sa bočnih strana. U donjem dijelu kalupa obično se formiraju velike zone nalik šišarkama sa masenim udjelima legirajućih elemenata ispod početne nominalne vrijednosti, dok se na vrhu odlivka obično formiraju zone sa bogatim sastavom legirajućih elemenata. Odstupanja od nominalnih vrijednosti u ovim zonama mogu biti značajna, ali su gradijenti masenih sastava legirajućih elemenata u njima obično mali. Znatno veći gradijenti masenih sastava legirajućih elemenata pojavljuju se u središnjoj zoni kalupa gdje se naizmjenično formiraju kanali oblika olovke koji naizmjenično imaju velike i male vrijednosti masenog sastava legirajućeg elementa. Na tako malom rastojanju javljaju se veoma veliki gradijenti, kao i mikrošupljine koje su posledica ulijeganja ili pak zaostalih gasova tokom livenja. Pojava ovih kanala kao i mikropora ukazuje da se tečna legura poslednja očvršćava baš na ovim mjestima i da ova mjesta predstavljaju mehanički gledano najslabija mjesta u odlivenoj leguri.

Jedan od veoma čestih slučajeva hlađenja aluminijumskih legura u kalupima poznat kao direktno hlađenje ili livenje, odigrava se tako što se tečna legura lije u cilindričan kalup koji je obodom hlađen tečnošću odgovarajuće temperature. Nakon formiranja očvrsnutog omotača u dodiru sa kalupom tečni metal ostaje zarobljen u centralnom dijelu kalupa. Nakon čišćenja kalupa i odvajanja odlivka dodatna solidifikacija vrši

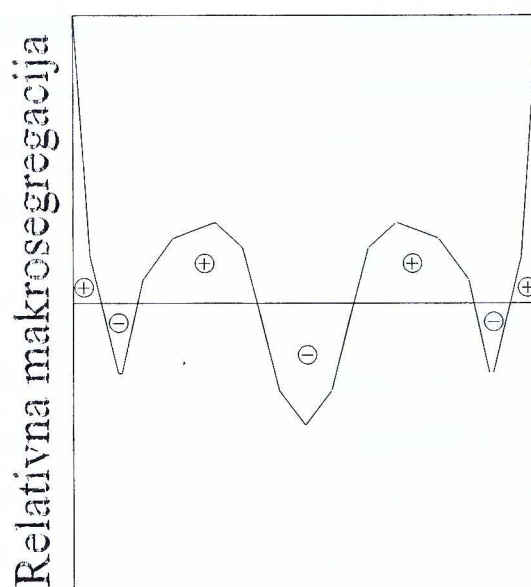
se snažnim mlazevima vode kako bi se očvršćavanje kompletiralo. Šematski prikaz koncentracionih zona prikazan je na slici 1.2. Zone sa znakom "+" predstavljaju zone sa povećanim masenim sastavom legirajućeg elementa u odnosu na početnu uniformnu vrijednost, dok su zone sa znakom "-" zone sa masenim sastavom nižom od početne nominalne. Sa slike 1.2 jasno se vidi snažna centralna zona sa smanjenim masenim sastavom legirajućeg elementa i skoro simetrične zone sa povećanim odnosno smanjenim sastavom legirajućeg elementa. Takođe je poznato da ovakav tip segregacionih zona ima veoma značajan uticaj na pojavu zaostalih napona u materijalu koje mogu dovesti do pojave mikrošupljina vremenom, kao i smanjenu sposobnost materijala na izvlačenje što je od značaja pri izradi šipkastih elemenata.



*Slika 1.1 Shematski prikaz segregacionih zona za odlivak
dobijen iz kalupa koji je hlađen sa bočnih strana*



(a)



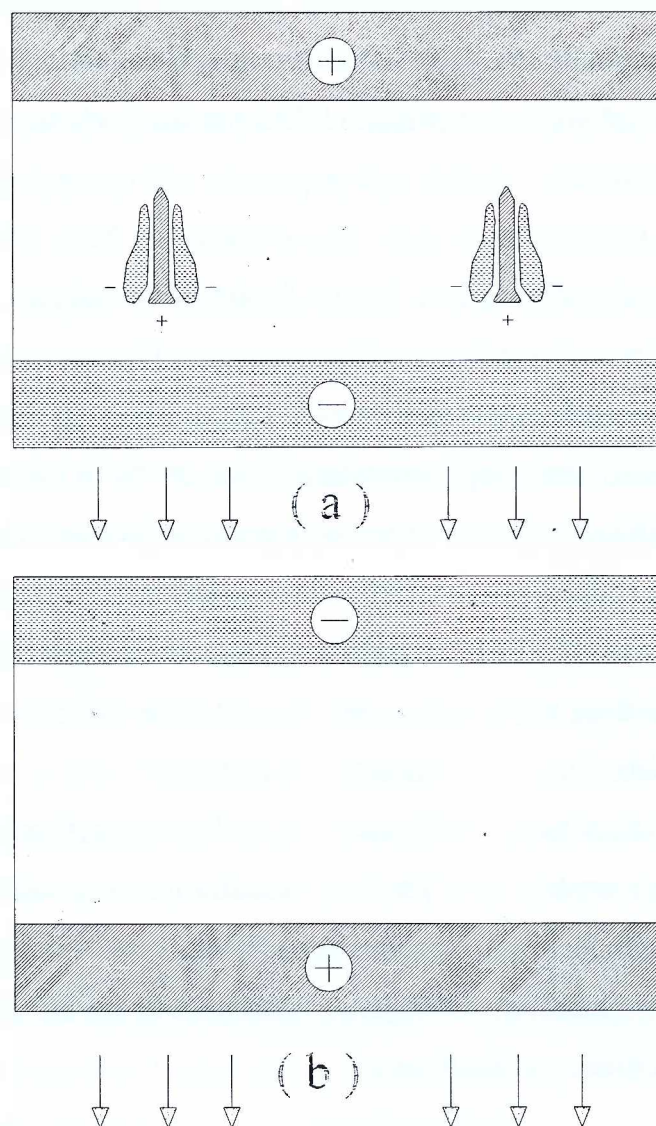
(b)

Slika 1.2 (a) Shematski prikaz direktnog hladnjenja kalupa sa vodom

(b) Uobičajena segregaciona slika za Al-Cu leguru

Potpuno drugačija segregaciona makro mapa dobija se u slučaju hlađenja kalupa tzv. indirektnim hlađenjem kada se odvođenje toplote vrši sa donje ili gornje strane koje je prikazano na slici 1.3. Ovdje se generalno mogu pojaviti dva različita slučaja: prvi kada dolazi do stvaranja kanala nalik olovci sa jako visokim masenim sastavom legirajućeg elementa, opkoljenih sa omotačima u vidu šišarke sa niskim masenim sastavom legirajućeg elementa slično kao i kod livenja sa bočnim hlađenjem, i drugi kada dolazi do stvaranja slojevitih trakastih segregacionih slojeva sa visokim i niskim masenim sastavom legirajućeg elementa. Takođe, prvi slučaj se karakteriše stvaranjem slojevitih trakastih

slojeva sa razlikom da u njima postoje kanali sa jako izraženim gradijentima masenih sastava legirajućeg elementa, slično kao i kod livenja sa bočnim hlađenjem.



*Slika 1.3 Shematski prikaz makrosegregacione slike za ingote hladene sa donje strane
a) termički nestabilna legura b) termički stabilna legura*

Procese očvršćavanja materije obično karakterišu gradijenti temperature, gustine i masenog sastava legirajućih elemenata u tečnoj fazi, uslijed čega dolazi do pojave zapreminskih sila koje izazivaju strujanje u tečnoj fazi tokom procesa očvršćavanja. Izgled strujnog polja tokom procesa očvršćavanja dominantno utiče na raspored mikrostrukture kristala u čvrstoj fazi, pa je stoga njegovo tačno opisivanje od velikog značaja. Za-

preminske sile koje su odgovorne za strujanje generalno gledano su posledica razlike u gustinama u tečnoj fazi. Ove razlike mogu nastati uslijed temperaturskih i gradijenata masenih sastava legirajućih elemenata pa se na taj način obično i klasifikuju. U zavisnosti od legirajućih elemenata ove dvije vrste zapreminskih sila mogu se superponirati ili poništavati u zavisnosti od odnosa specifičnih težina sastavnih elemenata legure.

Za razliku od makrosegregacije koja je posledica strujnog polja u tečnoj fazi, na mikro nivou takode je prisutna segregacija koja je posledica fizike procesa očvršćavanja, a koja je definisana faznim dijagramom legure. Struktura kristala na mikro nivou nema uniforman maseni sastav već i u njima postoje gradijenti. Gradijenti masenih sastava legirajućih elemenata na mikro nivou izazivaju difuziju legirajućih elemenata, koja zbog malih dimenzija na mikro nivou nije zanemarljiva kao što je to slučaj na makro nivou. Uslijed postojanja gradijenata na mikro nivou, srednja vrijednost masenih sastava legirajućih elemenata nije jednaka vrijednosti koja je definisana faznim dijagramom materije. Za jednokomponentne legure sa jednim legirajućim elementom fazni dijagram je predstavljen u ravni dok za višekomponentne legure (više od jednog elementa) fazni dijagram materije predstavlja složenu geometrijsku strukturu.

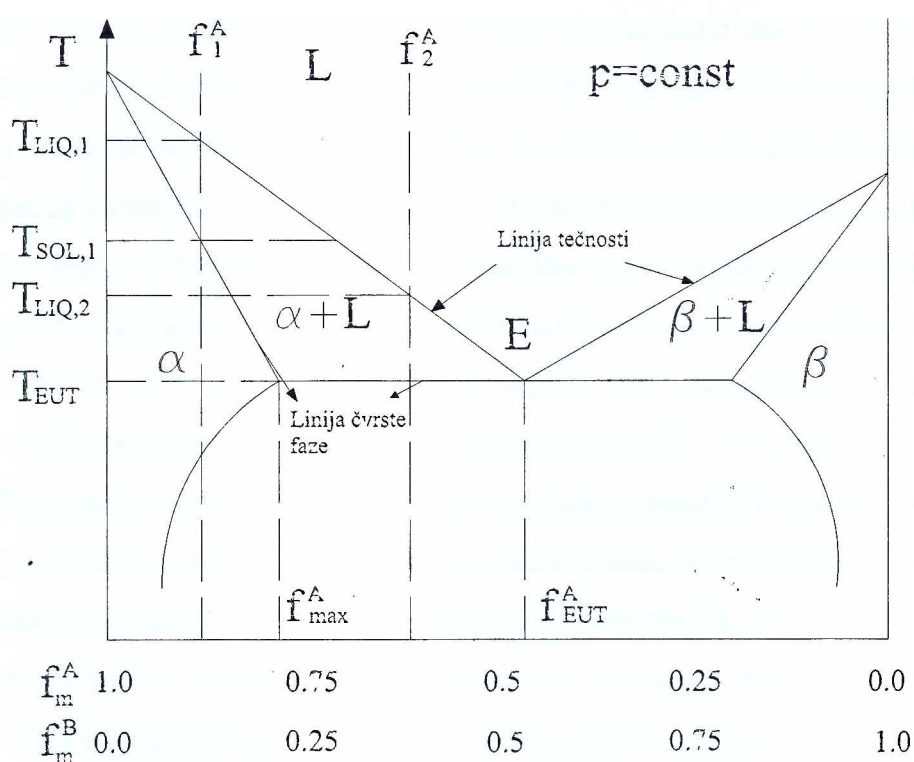
Problemi makrosegregacije i mikrosegregacije koji su prethodno opisani kao i fenomeni koji ih izazivaju predstavljaju predmet istraživanja ovog rada. Kao što se može vidjeti makro i mikrosegregacija značajno utiču na fizičke karakteristike livene legure, pa je njihovo poznavanje od značaja za dobijanje materijala sa što boljim karakteristikama kao i za poboljšanje metoda i načina livenja.

1.2 Fenomenologija procesa faznog prelaza u višekomponentnim sistemima

Osnovni fenomeni koji su predmet istraživanja ovog rada su makrosegregacija koja je posledica strujanja u tečnosti tokom procesa očvršćavanja i mikrosegregacija koja je posledica fizike procesa očvršćavanja definisana faznim dijagramom materije. Faznim dijagramom materije definisane su vrijednosti masenih sastava legirajućih elemenata u pojedinim čvrstim fazama kao i u tečnosti tokom procesa očvršćavanja. Za razliku od

monofaznih sistema kod kojih je temperatura konstantna tokom faznog prelaza, u višekomponentnim sistemima ona se mijenja u nekom konačnom intervalu. Na slici 1.4. predstavljen je binarni fazni dijagram za dvokomponentnu materiju koja se sastoji iz komponenti A i B. Zavisno sa koje strane apscisne ose se posmatra elementi A ili B su glavni ili pak legirajući elementi legure. Posmatrano sa lijeve na desnu stranu komponenta A je osnovni element, a komponenta B je legirajući element legure. Na apscisi je maseni udio komponente B u smješi (leguri) dok je temperatura na ordinatnoj osi. Na dijagramu su predstavljene tzv. linije "tečnosti" i linije "čvrste" faze, koje dijele oblast dijagrama na one sa samo tečnom fazom, tečnom i čvrstom fazom i samo čvrstom fazom. Ove linije imaju nekoliko zajedničkih tačaka a to su temperature topljenja elemenata A i B kao i eutektička tačka "E". Za ove tri tačke je karakteristično da je u njima proces faznog prelaza tečno-čvrsto ili obrnuto izotermiski. Mnogo interesantniji slučajevi za istraživanje makrosegregacije su oni kada se tokom faznog prelaza temperatura mijenja u nekom konačnom temperaturskom intervalu, kada početni maseni sastav legure leži lijevo ili desno od eutektičke tačke. Iznad linije tečnosti sva materija se nalazi u tečnom stanju, a ispod linije čvrste faze nema tečnosti. Linija čvrste faze određuje maksimalnu rastvorljivost legirajuće komponente B u čvrstoj fazi dok linija tečnosti za određenu temperaturu daje vrijednosti maksimalne rastvorljivosti komponente B u tečnoj fazi. Sa dijagrama je vidljivo da te vrijednosti značajno odstupaju od srednjeg masenog sastava elementa B u smješi. Sa dijagrama se vidi da linije čvrste faze formiraju oblasti alfa (α) i beta (β) faze. Alfa fazu čine kristali čistog elementa A sa pojedinim malim količinama rastvorenog elementa B, dok beta fazu čine kristali elementa B sa malom neznatnom količinom rastvorenog elementa A. Oblasti između linije tečnosti i linije čvrste faze čini smjesa tečnosti i pojedine od faza koje se nalaze u termodinamičkoj ravnoteži. Koristeći fazni ravnotežni dijagram proces očvršćavanja legure koja se sastoji od primarnog A elementa i B legirajućeg elementa, mogu se opisati dva tipična slučaja solidifikacije sa početnim masenim sastavima legure f_1^A i f_2^A . Očvršćavanje legure sastava f_1^A počinje iz oblasti tečnosti kada temperatura dostigne vrijednost sa linije tečnosti $T_{LIQ,1}$. Maseni udio elementa B u čvrstoj (alfa) fazi koja se prva izdvaja dobija se u presjeku izoterme $T_{LIQ,1}$ sa linijom čvrste faze. Kao što se vidi sa dijagrama ova vrijednost je znatno manja od nominalne početne vrijednosti. Kako se temperatura dalje smanjuje uslijed

odvođenja toplote hlađenjem, maseni udjeli elementa B u tečnoj i čvrstoj fazi rastu postepeno, dok maseni udio elementa B u tečnoj fazi ne dostigne svoj maksimum kada temperatura dostigne vrijednost $T_{\text{SOL},1}$. U tom trenutku sva tečna faza je skoro prevedena u čvrsto stanje α kristala koji ima početni sastav f_1^A . Daljim hlađenjem i snižavanjem temperature dolazi do smanjenja rastvorljivosti komponente B u alfa fazi i ona na kraju biva "izbačena" kao zasebna β faza koja je u ravnoteži sa izdvojenom α fazom.



Slika 1.4 Ravnotežni fazni dijagram za binarnu leguru od elemenata A i B

Očvršćavanje legure masenog sastava f_2^A je po mnogo čemu drugačije od prvog slučaja. Solidifikacija počinje kada temperatura tečnosti dostigne vrijednost sa linije tečnosti $T_{\text{LIQ},2}$. Prvi kristali koji se izdvajaju imaju maseni udio elementa A u primarnoj fazi određen sa presjekom izoterme $T_{\text{LIQ},2}$ sa linijom čvrste faze. Sa dijagrama se vidi da je ta vrijednost znatno manja od početne vrijednosti. Daljim hlađenjem legure temperatura se smanjuje u intervalu između $T_{\text{LIQ},2}$ i T_{EUT} kada su stalno u ravnoteži tečna faza masenog sastava određenog sa linije tečnosti, i alfa (α) faza masenog udjela elementa B određenog sa linijom čvrste faze. Kada temperatura dostigne vrijednost T_{EUT}

dolazi do izdvajanja alfa (α) kristala konstatne maksimalne koncentracije i beta (β) faze takođe definisanog masenog sastava. Maseno učešće pojedinih faza u očvrnutom materijalu određuju se pravilom poluge koje se može uzeti za slučaj ravnotežne solidifikacije.

Slučajevi solidifikacije koji su naprijed opisani su najčešći koji se dešavaju u praksi mada pored njih treba istaći i slučajeve kada postoje tzv. peritektičke reakcije kada se iz čvrste faze izdvajaju dvije zasebne čvrste faze. Međutim takve legure neće biti predmet ovog istraživanja. Opisani fenomeni se karakteristišu sa dvije bitne stvari ilustrativne za ponašanje legura generalno gledano. Prvo, solidifikacija se najčešće odigrava pri konačnim temperaturskim razlikama u određenom intervalu temperatura, za razliku od jednokomponentnih materija kod kojih je proces očvršćavanja izotermni. Tokom procesa očvršćavanja maseni udjeli legirajućih elemenata u tečnosti i čvrstim fazama se mijenjaju i znatno se razlikuju od početne vrijednosti, što dovodi do pojave gradijenata masenih udjela legirajućeg elementa u čvrstoj fazi na mikro nivou, i gradijenata masenih udjela legirajućih elemenata u tečnosti na makro nivou. Ovi fenomeni su glavni uzročnici mikrosegregacije i makrosegregacije redom gledano.

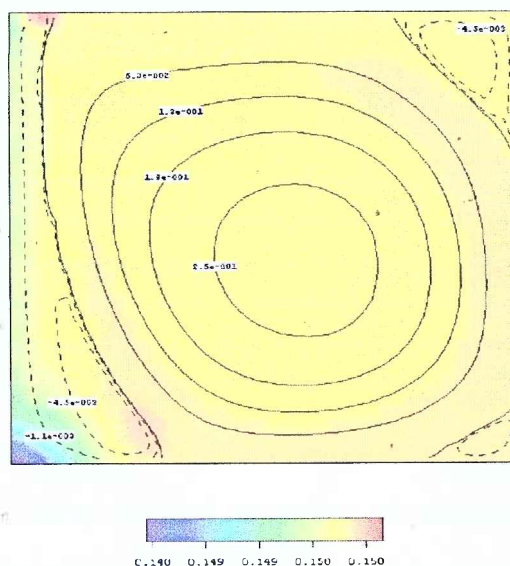
Pored fenomena koji se mogu objasniti ravnotežnim faznim dijagramom postojanje različitih strujnih slika za različite slučajeve očvršćavanja takođe zahtijeva fenomenološko objašnjenje. Sa binarnog faznog dijagrama na slici 1.4 vidljivo je da postoje značajne razlike između masenih udjela legirajućeg elementa u čvrstoj fazi i u tečnosti. Pored toga, temperaturni gradijenti su takođe prisutni uslijed odvođenja toplote tokom procesa hlađenja. Gradijenti masenih udjela legirajućeg elementa u tečnosti uzrokuju i difuziju u njoj, ali je on znatno veća od difuzije u čvrstoj fazi. Međutim, ranije numeričke analize [41] a posebno bezdimenzione analize [74] za mnoge slučajeve solidifikacija legura, ne pridaju veliki uticaj procesu difuzije u tečnoj fazi i njen uticaj na makrosegregaciju. Znatno veći uticaj na makrosegregaciju ima konvektivno raznošenje fluidnih djelića većeg ili manjeg masenog udjela legirajućeg elementa u tečnosti. Kako su konvektivni procesi znatno brži od procesa difuzije to se uticaj ovih drugih najčešće može zanemariti u mnogim slučajevima koji su od značaja za istraživanje.

Osnovno pitanje koje se postavlja je šta izaziva strujanje u tečnoj fazi koje je glavni uzrok za raznošenje legirajuće komponente po zapremini kalupa za livenje? Gra-

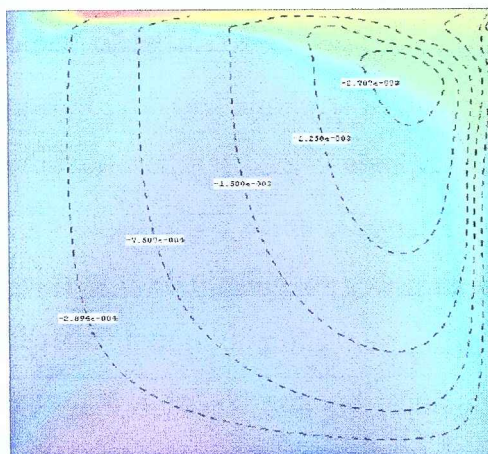
dijenti masenih udjela legirajućeg elementa u tečnosti koji su posledica fizike očvršćavanja višekomponentne materije, zajedno sa gradijentima temperatura u tečnosti koji su posledica procesa hlađenja izazivaju gradijente gustine u tečnoj fazi. Gradijenti gustine u gravitacionom polju dovode do pojave zapreminskih sila koje izazivaju strujanje. Pored zapreminskih sila izazvanih temperaturskim i koncentracionim gradijentima, postoje i tzv. sile uslijed ulijeganja materije koje su posledica nejednakih gustina tečnosti i čvrstog materijala. Pored ovih sila tokom livenja legura u kalupima mogu biti prisutne i druge sile kao što su elektromagnetne, zatim sile uslijed kretanja ili rotacije kalupa koje se vještački izazivaju u cilju dobijanja legure određene unutrašnje strukture i sastava. U daljim analizama samo zapreminske sile uslijed koncentracionih i temperaturskih gradijenata će biti predmet razmatranja.

Kada se kalup hladi sa donje strane kako je to slučaj na slici 1.3. makrosegregaciona slika je uglavnom ista za slučajeve a i b. U oba slučaja legura je tzv. termički stabilna (gustina tečnosti opada sa rastom temperature). Međutim, da bi neka legura bila tzv. globalno stabilna neto efekat zapreminskih sila uslijed gradijenata temperature i koncentracija mora dati da gustina na dnu kalupa bude veća od one na vrhu. Makrosegregaciona slika na slici 1.3 (a) je primjer globalno nestabilne legure. U početku procesa očvršćavanja temperaturno polje i polje masenih sastava legirajućeg elementa je skoro jednodimenzijско. Ali tečnost koja se nalazi u tzv. "mushy" regionu je često lakša od one u dijelu kalupa sa tečnošću koja ima sastav približan početnom. Uslijed toga dolazi do formiranja kanalića u tzv. "mushy" regionu blizu međufazne granice između tečne faze i tzv. "mushy" regiona. Zbog povećane vrijednosti masenog udjela legirajućeg elementa u tečnosti ovaj međukristalni fluid izaziva tzv. reotapanje, koje je glavni uzrok pojave kanala u čvrstoj tek očvrsnutoj fazi. U zavisnosti od legure spajanjem ovih kanala moguće je značajno odnošenje fluida bogatog legirajućim elementom ka vrhu kalupa, jer je se njegova gustina uslijed bogatog sastava legirajućeg elementa smanjila. Što je važnije uticaj povećanog masenog udjela legirajućeg elementa u tečnosti prevazilazi uticaj temperature na gustinu fluida. Kanali izazvani reotapanjem zamrzavaju se među posljednjima zbog niske temperature na liniji tečnosti u faznom dijagramu. Tečnost koja se oslobađa u kanalima i transportuje u više zone formirana je iz "mushy" regiona blizu međufazne granice u kanalićima, a njeno mjesto je zauzela tečnost manjeg masenog ud-

jela legirajućeg elementa, bliskog početnoj nominalnoj vrijednosti. Uslijed toga na veoma malom rastojanju postoje oblasti sa visokom i niskom vrijednošću masenog sastava legirajućeg elementa, što formira visoke gradijente u čvrstoj fazi. Slučaj kada promjene gustine izazvane promjenom koncentracije ne mogu da prevaziđu uticaj temperature na gustinu je znatno lakši za analizu. Uslijed nedostatka strujanja izazvanog zapreminskim silama jedino strujanje koje se može javiti je ono uslijed kontrakcija izazvanih razlikom u gustinama tečne i čvrste faze. Uslijed solidifikacije dolazi do izdvajanja tečnosti sa povećanim masenim sastavom legirajućih elemenata.



a)



b)

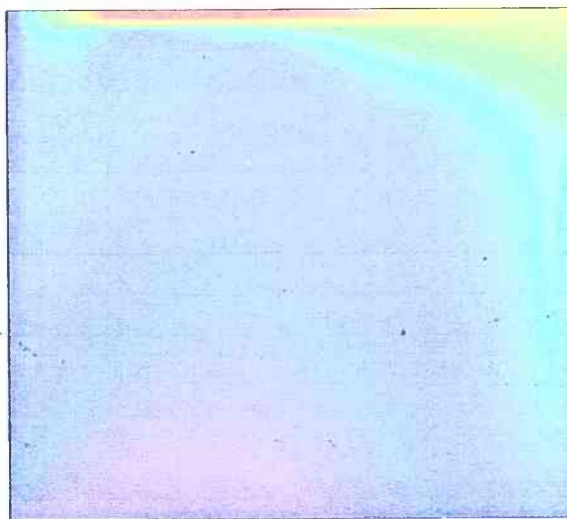
Slika 1.5 Strujno polje i polje srednjih sastava f_m^{Mg} tokom bočnog hlađenja legure Al-Mg

a) početna faza solidifikacije; b) krajnja faza solidifikacije

Međutim, umjesto da ti djelići budu odnešeni u tečni dio kalupa oni padaju na očvršnutu fazu da bi popunili šupljine nastale "skupljanjem" tj. ulijeganjem čvrste faze (obično je $\rho_s > \rho_l$). Primjer ovakve solidifikacije i globalna makrosegregaciona slika data je na slici 1.3b. Strujanje uslijed ulijeganja takode se može javiti i u slučajevima tzv. globalno nestabilne legure ali je njegov uticaj mali i zanemarljiv za mnoge slučajeve od praktičnog interesa za nas [74].

Mnogo interesantniji slučajevi makrosegregacije su oni kada je prisutno hlađenje kalupa sa bočne strane sa maksimalnim temperaturskim gradijentima upravno na pravac gravitacionog polja i na najdužu stranu kalupa. Zapreminske sile uslijed temperaturskih i koncentracionih gradijenata mogu se superponirati ili pak biti suprotstavljene u zavisnosti od fizičkih osobina elemenata koji čine leguru. Na slici 1.5 a) prikazano je polje srednjih masenih sastava magnezijuma f_m^{Mg} sa strujnicama formiranog strujnog polja, u početnoj fazi solidifikacije legure Al-Mg. Strujanje tečnosti ima smjer suprotan smjeru kazaljki na satu i izazvano je zapreminskim silama uslijed temperaturskih gradijenata u tečnosti. Tečnost koja se izdvaja u početnoj fazi solidifikacije uz lijevu vertikalnu površinu i koja je bogata legirajućim magnezijumom biva odnešena strujom u donje djelove posmatrane zapremine, kao što se vidi sa slike 1.5 a). Na njeno mjesto dolazi tečnost iz zona sa početnim masenim sastavom, tako da se u donjim djelovima uz lijevu površinu formira sloj čvrste faze bogat primarnim aluminijumom. Izdvajanjem tečnosti bogatom legirajućim magnezijumom a koji je lakši od primarnog aluminijuma, dolazi do stvaranja zapreminskih sila u fluidu koje teže da lakšu tečnost bogatu magnezijumom "izbace" ka vrhu kalupa. Vremenom strujanje izazvano koncentracionim gradijentima u tečnosti nadvladava početno strujanje uslijed temperaturskih gradijenata, pa se formira strujno polje u smjeru kretanja kazaljki na satu kao na slici 1.5 b). Uslijed ovakvog strujanja dolazi do odnošenja legirajućeg magnezijuma u gornje djelove kalupa dok se pri dnu formira oblast bogata primarnim aluminijumom. Na slici 1.6 prikazana je finalna makrosegregaciona mapa za slučaj bočnog hlađenja legure Al-Mg, nakon kompletnog očvršćavanja kalupa. Kao što se sa mape vidi zone sa bogatim sastavom legirajućeg magnezijuma nalaze se pri vrhu kalupa, dok su zone bogate primarnim aluminijumom na dnu kalupa. Takode je primjetno da nema nekih značajnijih promjena u odnosu na sliku 1.5 b), jer se uslijed pojave čestica čvrste faze u fluidu formiraju veliki padovi pritiska koji

praktično onemogućavaju strujanje fluida kroz pseudo - porozni medijum. To je u skladu sa fizikom fenomena strujanja koji se odigrava tokom procesa solidifikacije i koji je prethodno opisan. Kanali koji postoje u ovakvoj strukturi o kojima je prethodno bilo riječi ne vide se na slici zbog male rezolucije tokom numeričke simulacije, ali se na osnovu slike može predvidjeti njihov pravac. Strujanje u tzv. "mushy" regionu opisano je Darcy-evim zakonom strujanja u pseudo-poroznom medijumu [47].

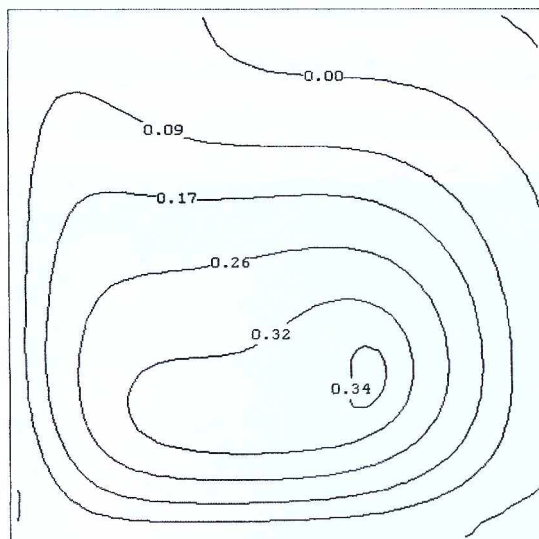


Slika 1.6 Finalna makrosegregaciona mapa za slučaj bočnog hlađenja legure Al-Mg

Tokom procesa solidifikacije dolazi do formiranja tzv. "mushy" zone sa tečnom i čvrstom fazom istovremeno. Strujanje u toj oblasti uspješno se opisuje Darcy-evim zakonom strujanja u pseudo poroznom medijumu. U tom zakonu kao konstanta figuriše permeabilnost (propustljivost) smješe tečno-čvrsto. Ona je generalno gledano funkcija mikro rastojanja između bočnih dendrita u mikrostrukturi materijala, i opisuje se danas manje ili više uspješno sa različitim modelima. Makrosegregacione mape koje su prikazane na slikama 1.5 i 1.6 su veoma zavisne od strujnog polja u tečnoj fazi, a ono opet veoma zavisi od pravilnog odabira koeficijenta propustljivosti (permeabilnosti) za posmatranu leguru.

Drugi slučaj solidifikacije legure kada je legirajući element teži od primarnog elementa u leguri dovodi do superponiranja zapreminskih sila uslijed koncentracionih i temperaturnih gradijenata. Kao primjer takve legure može se navesti Al-Cu legura čija

je makrosegregaciona mapa sa strujnim poljem prikazana na slici 1.7. Kao i kod prethodnog slučaja i ovdje dolazi do formiranja kanala čak i više nego u prethodnom slučaju jer sada postoji znatno jače strujno polje koje se dobija superponiranjem polja efekata temperaturskih i gradijenata masenih sastava legirajućih elemenata u tečnoj fazi.



(a)



(b)

Slika 1.7 Strujno polje i polje srednjih sastava f_m^{Cu} tokom bočnog hlađenja legure Al-Cu

a) Strujno polje; b) Srednji maseni sastavi

Pored fenomena makrosegregacije koja je izazvana strujanjem u tečnoj fazi, posebna pažnja mnogih istraživača je usmjerena i na fenomen mikrosegregacije koja se odvija na mikro nivou (veliĉine kristala) a direktno zavisi od fizike procesa očvršćavanja.

Ako se pogleda fazni dijagram za dvokomponentni sistem prikazan na slici 1.4. vidi se da za obje legure sa masenim koncentracijama f_1^A i f_2^A početak kristalizacije karakteriše stvaranje čvrste faze sa masenim udjelom legirajućeg elementa znatno nižom od početne vrijednosti. Novoformirani slojevi čvrste faze tokom procesa očvršćavanja imaju veću vrijednost masenog udjela legirajućeg elementa u njoj od prethodno formiranog, što se vidi iz nagiba linije čvrste faze na dijagramu 1.4. To znači da struktura kristala koji se formira tokom primarne solidifikacije nema uniforman maseni sastav kako je to određeno faznim dijagramom. Jedino u ravnotežnom slučaju kada bi proces solidifikacije tekao beskonačno sporo, mogla bi se formirati struktura sa uniformnim masenim sastavom, ali su ti primjeri solidifikacije tehnički neizvodljivi. Za tečnu fazu pretpostavka o uniformnosti polja masenog sastava u tečnosti može se uzeti kao približno realistična zbog strujanja fluida i znatno većeg koeficijenta difuzije u tečnosti, dok se za čvrstu fazu to ne može reći. Proces difuzije u čvrstoj fazi je dosta spor i odigrava se u znatno većoj vremenskoj skali od procesa solidifikacije, pa se uslijed toga kao srednji maseni udio legirajućeg elementa u čvrstoj fazi ne može uzeti vrijednost sa dijagrama već je potrebno integraljenje poznatih vrijednosti iz prethodnih vremenskih trenutaka. Kada bi difuzija legirajućih elemenata u čvrstoj fazi bila beskonačno brza tada bi pretpostavka o ravnotežnoj solidifikaciji bila na mjestu. Međutim, za većinu komercijanih legura ova pretpostavka nije realna. Uslijed konačnosti procesa difuzije u čvrstoj fazi, očvršćavanje legure koja ima sastav f_1^A ne završava se prosto samo sa kristalima primarne α faze kao što je to prikazano na slici 1.4., već eutektičkom reakcijom jer je stvarna linija čvrste faze pomjerena u odnosu na onu sa dijagrama 1.4 u lijevo. Pojava pomjeranja stvarne linije čvrste faze u faznom dijagramu poznat je u literaturi kao "*corring*" problem [75].

Pored pristupa koji podrazumijeva beskonačno brzu difuziju u čvrstoj fazi, (ravnotežni pristup) postoji i pristup koji zanemaruje difuziju u čvrstoj fazi jer je smatra dovoljno sporom u odnosu na proces očvršćavanja. Moglo bi se reći da ova dva pristupa predstavljaju ekstremne slučajeve, jer se proces očvršćavanja često odvija dovoljno sporo da realni slučaj leži negdje između ova dva. Poznavanje procesa na mikro nivou je od značaja za proces makrosegregacije jer se tako mogu dobiti precizne informacije o količinama i sadržaju pojedinih faza u svakoj tački dobijene legure što ekstremno utiče na fizičke karakteristike dobijene legure.

2.PREGLED DOSADAŠNJIH TEORIJSKIH, NUMERIČKIH I EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

2.1. Teorijski rezultati u jednokomponentnim sistemima

Fenomeni faznog prelaza predstavljaju po svojoj prirodi složenu pojavu, i kao takvi su predmet istraživanja mnogih istraživača. Pri tome se problemi mogu posmatrati kao višedimenzionalni i nestacionarni, što bitno usložnjava proces njihovog rešavanja. Matematički gledano procesi faznog prelaza pripadaju klasi problema sa pokretnom granicom između faza. Da bi se odredilo temperaturno polje u fazama kao i brzinsko polje u tečnoj fazi potrebno je napisati bilansne jednačine mase, energije i količine kretanja za obje faze, i uz njih postaviti bilans na međufaznoj granici. Postojanje međufazne granice čiji je položaj nepoznat u vremenu i prostoru dodatno usložnjava proces rešavanja jednačina bilansa za tečnu i čvrstu fazu. Matematički gledano problem je usled toga nelinearan jer je međufazna granica promjenljiva u prostoru i vremenu.

Analitička rešenja za ovakve klase problema moguća su samo za jako pojednostavljene slučajeve kao što su 1-D stacionarni problemi. Kao jedan od prvih problema koji je riješen analitički je tzv. Neuman-ov problem [1]. U njemu se rješavaju standardne jednačine provođenja toplote u čvrstoj i tečnoj fazi za 1-D geometriju, sa uključenim energetske bilansom na međufaznoj granici. Granični uslovi su zadati na granicama domena i na međufaznoj granici, dok su početni uslovi definisani i vezani za tečnu fazu. Neuman - ovo rješenje ipak nije primjenljivo za ograničene domene gdje dolazi do izražaja uticaj krajeva domena. Kada se fluid u početnom trenutku nalazi na temperaturi faznog prelaza problem je poznat u literaturi kao Stefan-ov problem [2]. Rathjen i Jiji [3] su razvili prošireni tzv. Lightfoot-ov metod [4] za rješavanje jednodimenzionalnih problema sa pokretnom granicom faznog prelaza. Rješenja uključuju superpoziciju rješenja dva problema: običnog provođenja toplote sa zadatom početnom temperaturom za obje faze i prostiranje fronta faznog prelaza. Rathjen i Jiji [3] bavili su se rješavanjem dvodimenzionalnog smrzavanja vode u uglu četvorostrane prizme. Dobijeni rezultati pokazuju dobra slaganja sa numeričkim rješenjima dobijenim metodom konačnih razlika. Budhia i Kreith [5] bavili su se problemima faznog prelaza u klinastim

zapreminama. Boley [6] je rješavao jednodimenzione probleme faznog prelaza simultanim rješavanjem i kombinacijom integralnog i diferencijalnog oblika energijske jednačine. Pri tome je položaj fronta međufaznog prelaza i međufazni fluks razmatrao kao nepoznatu veličinu. Pedroso i Domoto [7] bavili su se rješavanjem problema narastanja čvrste faze u fluidu koji se nalazi na temperaturi faznog prelaza, u okolini sfere konstantne temperature. Emerman i Turcotte [8] bavili su se prodiranjem tijela sfernog oblika čija je temperatura veća od temperature faznog prelaza, kroz sredinu niže temperature. Hill i Kucera [9] bavili su se poluanalitičkim metodama za rješavanje problema smrzavanja vode u zatvorenoj sferi koja se nalazi na početnoj temperaturi faznog prelaza.

Opšti zaključak koji se može reći o analitičkim i poluanalitičkim metodama za opisivanje fenomena faznog prelaza je da one mogu dati samo kvalitativnu ocjenu o procesima i da osim toga nemaju neki veći značaj. Njihova primjena može biti i u potvrdi nekih numeričkih modela svedenih na proste geometrije. Jedan od najvećih nedostataka analitičkih metoda je zanemarivanje brzinskog polja u tečnoj fazi, koje u određenim slučajevima ima značajan uticaj na položaj i oblik fronta faznog prelaza.

2.2. Numerički rezultati u jednokomponentnim sistemima

Razvojem računara u poslednje vrijeme omogućeno je numeričko rješavanje pojedinih matematičkih problema. Ovakav način rješavanja problema obezbjeđuje značajno realniju sliku o procesima i pojavama, jer se jednačine koje se rješavaju pišu bez većih uprošćenja. Procesi faznog prelaza se obično tretiraju kao višedimenzioni i nestacionarni. Diskretizacijom bilansnih jednačina moguće je odrediti i brzinsko i temperaturno polje u tečnoj fazi, što predstavlja veliki napredak u odnosu na uprošćene analitičke modele.

Jedan od glavnih problema kod rešavanja jednačina kojima se opisuje proces faznog prelaza je određivanje položaja međufazne granice tokom vremena. Prevazilaženje ovog problema moguće je na više načina. Jedan od njih je i modifikovana Murray - Landisova metoda za jednodimenzione slučajeve [10]. Springer i Olson [11] su bili prvi koji su primijenili metod fiksne numeričke mreže na dvodimenzijski problem u



osnosimetričnoj konfiguraciji. Kasnije, Lazaridis [12] prikazali su detaljnu formulaciju metoda fiksne numeričke mreže za multidimenzionalne probleme prostiranja fronta faznog prelaza, rešavajući pri tom temperaturno polje u čvrstoj i tečnoj fazi. Prilikom rešavanja koristili su standardni oblik energijske jednačine za tečnu i čvrstu fazu, kao i energetski bilans na međufaznoj granici. Cheung, Chawla i Pedersen [13] rešavali su numerički problem narastanja čvrste faze na zidu konačne debljine. Pri tome su rešavali temperaturno polje u fazama kao i u zidu.

Jedan od najuspješnijih načina za prevazilaženje problema određivanja pozicije fronta faznog prelaza u vremenu je posmatranje materije u kojoj se odigrava fazni prelaz kao kontinuuma. Pri tome se u razmatranje uvodi kao fizička karakteristika materije toplota faznog prelaza. Od metoda koje su razvijane na ovom principu najpoznatija je tzv. "entalpijska" metoda. Potpuni opis ove metode dali su Katayama i Hatori [14] kao i Shamsuder i Sparrow [15] skoro jednovremeno. Crowley [16] se bavio problemom ovrščavanja tečne faze u pravougaonoj konturi koja se nalazi na temperaturi faznog prelaza, i gdje se granice konture nalaze na konstantnoj temperaturi tokom vremena. Za metod rešavanja je izabrao "entalpijsku" metodu. Voleer i Prakash [17] su se bavili problemom očvrščavanja materije u zatvorenoj pravougaonoj konturi. Koristeći takođe "entalpijsku" metodu oni su razvili specifičan prilaz za prevazilaženje problema izotermnog karaktera procesa faznog prelaza. Pri tome su koristili fiksnu numeričku mrežu čime je njihov doprinos značajniji. Pored toga rešavanjem jednačine o održanju količine kretanja uspješno su odredili strujno polje u tečnoj i tzv. "mushy" oblasti. Rezultati njihovog rada pokazuju značajan uticaj brzinskog polja na formu i izgled fronta faznog prelaza. Shyy i Chen [18] su se bavili problemom očvrščavanja metala u zatvorenoj konturi sa nepromijenjenim graničnim uslovima. Oni su vršili prilagođavanje "entalpijske" metode za neortogonalne krivolinijske koordinate, a u razmatranje su uključili efekte prirodne kovekcije u tečnoj fazi. Burke i Shumann [19] su na osnovu "entalpijske" metode razvili postupak za rešavanje problema difuzije u plamenu cilindričnih cijevi. Tu se rešavaju problemi prostiranja toplote i materije u smješi goriva i gasa za sagorijevanje. Radi prevazilaženja problema pokretnosti granice između faza tokom vremena razvijena je i metoda tzv. prilagodljive mape koju su razradili Kroeger i Ostrach [20] za probleme

livenja metala i legura u kalupima. Metoda je međutim primjenjiva na probleme koji se mogu smatrati simetričnima.

Jedna od metoda za rješavanje problema faznog prelaza je i metoda tzv. "izotermne migracije" fronta faznog prelaza. Ova metoda je prvi put predstavljena u radovima Rose-a [21], Chernous - a [22] i Dix - a i Cizek - a [23]. Kasnije je metoda razrađivana za dvodimenzijske probleme u radovima Crank-a i Gupt-a [24], kao i Crank-a i Crowley-a [25]. Većina metoda ovakvog tipa koje se bave problemima faznog prelaza zasnovane su na Euler - ovoj transformaciji koordinata. Temperatura ili prostorni korak se uzimaju kao zavisne ili nezavisne veličine respektivno. Kao primjer se može navesti metoda "izotermne migracije" bazirana na Lagranžovoj formulaciji. Temperatura se uzima kao nezavisno promjenljiva, dok je prostorni korak zavisno promjenljiva veličina. Transformišući jednačinu $T=T(x,y,\tau)$ u $y=y(T,x,\tau)$, moguće je transformisati energijsku jednačinu faznog prelaza radi određivanja brzine fronta faznog prelaza. Koristeći ovakve metode Crank i Gupta [24] su rješavali problem očvršćavanja tečne faze u zatvorenoj konturi prizme. Pri tome su tretirali problem kao dvodimenzijski. Koristeći transformaciju koordinata kao osnovu metode "izotermne migracije", razvijene su multidimenzionalne metode koje su prezentovane u radovima Saitoh-a [26]. Koristeći "entalpijsku" metodu u opisu energijske jednačine kao i pogodnu transformaciju koordinata, autor je rešavao probleme očvršćavanja vode u zatvorenim krivolinijskim konturama različitog oblika. Pri tome je određivao položaj fronta faznog prelaza i temperaturno polje, sa unaprijed zadatim početnim i graničnim uslovima koji su konstantni tokom vremena. Duda, Malone i Notter [27] su razrađivali istu metodu za rješavanje problema faznog prelaza u cilindričnoj cijevi koja je napunjena fluidom na određenoj temperaturi. Transformisane jednačine su diskretizovane metodom konačnih razlika i pripremljene za numeričko rješavanje. Problemima otapanja čvrste faze u obliku cilindrične površine koja se nalazi oko cilindra konstantne temperature, bavili su se Sparrow, Ramadhyani i Patankar [28]. Oni su koristili metodu fiksiranja granice faznog prelaza pogodnom transformacijom koordinata. Sparrow i Patankar [29] dali su doprinos u primjeni metode kontrolisane zapremine (CV) na transformisani oblik energijske jednačine, kojom se opisuju fenomeni u fazama. Charn-Jung Kim i Kaviani [30] su takođe rješavali probleme višedimenzionog prostiranja fronta faznog prelaza koristeći pogodnu transformaciju koordinata, i metod

kontrolisane zapremine (CV) za diskretizaciju transformisanih jednačina. Najveće prednosti ove metode je u njenoj primjenljivosti na različite geometrije domena integracije. Bez obzira na sve prednosti metode sa fiksiranjem granice faznog prelaza korišćenjem transformacije koordinata imaju dva glavna nedostatka. Prvo, granica faznog prelaza treba da bude glatka funkcija što zahtijeva postojanje izvoda drugog reda. Drugo, ova metoda se ne može primijenjivati za tzv. multiplicirano spregnute domene, gdje postoji više granica koje mogu biti jedna u drugoj.

Efekti prirodne konvekcije u tečnoj fazi tokom faznog prelaza značajno utiču na formu i dinamiku prostiranja fronta faznog prelaza. U mnogim radovima radi uprošćenja ova se činjenica zanemaruje. Viskanta [31] je među prvima istraživao uticaj konvektivnog transfera energije i materije na međufaznoj površini, na formu i oblik fronta faznog prelaza. Bathler i Viskanta [32] su vršili upoređenja dobijenih numeričkih rezultata sa rezultatima dobijenim mjerenjima.

2.3 Numerički rezultati i modeli u dvokomponentnim sistemima

U brojnim fizičkim sistemima koji se sastoje iz dvije ili više komponenti fazni prelaz (solidifikacija) karakteriše pojava više fenomena međusobno spregnutih. Bilansne jednačine kojima se opisuje višekomponentni sistem potrebno je pisati za svaku fazu posebno sa jednačinama međufazne interakcije. Osnovna razlika u odnosu na monofazne sisteme je što temperatura tokom faznog prelaza nije konstantna već se mijenja u određenom temperaturskom intervalu kao na slici 1.4. Takođe, maseni udjeli legirajućih elemenata u čvrstoj i tečnoj fazi znatno odstupaju od srednjeg početnog sastava, što dovodi do pojave gradijenata u tečnoj i čvrstoj fazi. Pored gradijenata masenih udjela legirajućih elemenata u čvrstoj i tečnoj fazi koji su posledica fizike procesa očvršćavanja, postoje i temperaturski gradijenti koji su posledica odvođenja toplote. Ovi gradijenti su izvor zapreminskih sila koje su odgovorne za strujanje tečne faze. Kao što se vidi iz mnogih istraživanja do sada strujanje u tečnoj fazi ima veliki uticaj na formu fronta faznog prelaza kao i makrosegregacionu sliku očvrsnute legure.

Jedan od prvih istraživača koji se bavio modeliranjem fenomena očvršćavanja legura je Flemings [33]. Flemings i Nero [34] su izveli jednačinu kojom se opisuje lo-

kalna redistribucija rastvora. Pri tome su u rešavanje uključili jednačinu kontinuiteta, jednačinu o održanju sastava i tzv. Scheil-ovu jednačinu. Razvijeni model su koristili za rešavanje problema kristalizacije legure Al-Cu u kalupu koji je hlađen sa donje strane. Problem je razmatran kao 1-D problem, a brzinsko polje koje postoji u tečnoj fazi je izazvano zapreminskim silama uslijed razlike gustina i silama uslijed razlike gustina tečne i čvrste faze (tzv. sile kontrakcije). Model daje sliku o temperaturnom polju u domenu, pri čemu se smatra da nema fluidne interakcije između tečne faze i smješe tečne i čvrste faze (tzv. *"mushy"* regiona). Analize njihovih istraživanja pokazuju da uticaj razlike gustina između faza, kao i početni sastav rastvorene komponente nekada imaju a nekada nemaju značajniji uticaj na unutrašnju mikrostrukturu legure.

Model koji su postavili Flemings i koautori je proširen modelom Mehrabian-a [35], koji uzima u obzir zapreminske sile uslijed razlike i gustina i koncentracija, na mjestima gdje dolazi do kristalizacije. Strujno polje i polje koncentracija računati su na osnovu unaprijed nametnutog gradijenta temperatura, i uglavnom je posljedica zapreminskih sila uslijed razlike gustina i sile kontrakcije. Fujii i koautori [36] se bavio rešavanjem energijske jednačine simultano sa jednačinom o redistribuciji rastvora, umjesto zadavanja polja temperatura.

Interakcije između pojedinih regiona (najčešće tzv. *"mushy"* regiona i tečne faze) među prvima su istraživali Szekely i Jassal [37]. U njihovom modelu posebno su izvedene bilansne jednačine za tečnu i čvrstu fazu kao i za tzv. *"mushy"* region. Jednačine za sve tri faze su rješavane iterativno uz uzastopno podešavanje temperaturnog polja, polja brzina i polja pritiska. Takođe, međufazne granice su se mijenjale radi prilagođavanja diskretizovanih domena integracije u fazama. Sličan model naprijed navedenom razvijen je od strane Ridder-a i koautora [38], za istraživanje fenomena hlađenja legura u kalupima sa donje strane. Sve u svemu multidomenalni modeli imaju značajan nedostatak u tome što je nu njima potrebno predviđanje nepravilne granice između faza, kao i brzinskog polja u tečnoj fazi.

Teškoće koje se javljaju prilikom numeričke integracije u tzv. multidomenalnim modelima uspješno se mogu izbjeći uvođenjem u razmatranje tzv. modela smješe. U njima se rješavaju jednačine koje su jedinstvene za cijeli domen integracije, bez potrebe da se zadaje položaj međufaznih granica. Prve ovakve modele su izveli Prantil i Dawson

[39], kao i Hills i koautori [40]. Zavisno promjenljive veličine su fizičke karakteristike smješe kao što su gusina, brzina (količina kretanja), entalpija i sastav komponente. Sve ove veličine se računaju kao linerane kombinacije vrijednosti za tečnu i čvrstu fazu, u funkciji masenih i zapreminskih učešća čvrste faze. Osnovni nedostatak ovih modela je njihova neprilagodljivost postojećim numeričkim algoritmima za rješavanje transportnih jednačina koji su dostupni u literaturi i komercijalnoj upotrebi.

Bennon i Incropera [41] izvršili su pojednostavljenje tzv. modela smješe definišući tzv. kontinuum model čije su jednačine prilagođene numeričkoj integraciji metodom kontrolisane zapremine (CV) razvijenoj i poznatoj u literaturi [42]. Za zatvaranje sistema jednačina tzv. kontinuum modela koristi se binarni dijagram dvokomponentne materije koji je na specifičan način izražen u obliku linearnih jednačina. Ovako razvijeni model je veoma značajno uprostio način za rješavanje problema u dvokomponentnim sredinama i omogućio simulaciju veoma velikog broja problema. Kontinuum model za opisivanje fenomena faznog prelaza u dvokomponentnim sistemima daje potpunu sliku o procesima koji se odigravaju u dvokomponentnim sredinama. Ostali modeli bazirani na kontinuum principu razvijani su nezavisno i uključuju koncentracionu neravnotežu u čvrstoj fazi kao što je model Voller-a i Prakash-a [17], zatim model Beckermann-a i Viskante [43], Ganesan-a i Poirier-a [44], zatim dvofazni model Prakash-a [45] i Ni-a i Beckermann-a [46].

Međutim, dimenziona analiza može dati neke od odgovora koji su parametri procesa od značaja i koji se za određene uslove mogu zanemariti. Bejan [47] je u svojem radu prvi put postavio principe za bezdimenzionu analizu koja se uspješno može primijeniti na matematički model radi njegovog uprošćavanja. Danas u literaturi je dostupno nekoliko primjena bezdimenzione analize radi utvrđivanja značaja pojedinih parametara procesa, a jedina studija koja daje punu sliku za kompletan model smješa (kontinuum model) je data u radu Amberg-a [48]. U svom radu on je razmatrao solidifikaciju sistema čelik - ugljenik, koji je hlađen konstantnim toplotnim fluksom sa bočnih zidova. Sve jednačine modela su napisane u bezdimenzionom obliku i zatim su vršene različite procjene pojedinih parametara procesa kao što su vrijeme očvršćavanja, stepen segregacije i način smrazavanja materije. Pri tome je uzeto da je pothlađenje u tečnoj fazi determinisano unaprijed.

Jedan od značajnijih efekata za analizu očvršćavanja dvokomponentne materije a to je tzv. strujanje uslijed skupljanja nije obuhvaćeno originalnim kontinuum modelom Bennon-a i Incroper-e [41]. Jedan od prvih koji je uočio značaj tzv. strujanja uslijed skupljanja bio je Mehrabian [35]. On je izvršio proširivanje jednačina redistribucije iz modela Flemings-a i Nereo-a [34]. On je predvidio da pri kristalizaciji legure Al-Cu koja se hladi sa bočnih zidova i koja se odigrava sa visokim toplotnim fluksom, tzv. strujanje uslijed skupljanja ima dominantan uticaj na strujno polje. Za manje vrijednosti toplotnog fluksa ovaj je uticaj zanemarljiv. Uticaj tzv. strujanja uslijed skupljanja istraživali su Chang i Tsai [49], koji su numerički rješavali glavne jednačine postavljene za 1-D problem u čistoj jednokomponentnoj materiji.

Koristeći postojeći kontinuum model za simulaciju očvršćavanja izazvanu temperaturom sa bočne strane u kalupu, Xu i Li [48a] su bili prvi koji su adaptirali kontinuum model za istraživanje uticaja tzv. strujanja uslijed skupljanja u sistemu Cu-Al. Gradijenti pritiska koji se pojavljuju u tzv. "*mushy*" zoni su za red veličine veći od gradijenata koji bi se mogli indukovati od zapreminskih sila, pa je uticaj tzv. strujanja uslijed skupljanja veoma značajan u zonama u blizini čvrste faze.

Koristeći kontinuum model Bennon-a i Incroper-e [41], Chiang i Tsai [49] su se bavili izučavanjem tzv. strujanja uslijed skupljanja u leguri čelika i hroma (Fe-Cr). U svojim prvim analizama oni su izračunavali brzine i temperaturno polje, dok su zanemarivali redistribuciju komponenti iz sastava. Oni su dobili neznatnu razliku između temperaturnog polja dobijenog u slučaju kada su dominantni fenomeni kondukcije, i temperaturnog polja u slučaju kada se uzimaju u obzir i efekti konvekcije u tečnoj fazi. Chiang i Tsai [49] su u sledećim istraživanjima uključili i efekte prirodne konvekcije u razmatranje. Oni su izvršili simulacije za tri različita slučaja: sa tzv. strujanjem uslijed skupljanja, sa zapreminskim silama i na kraju sa jednim i drugim zajedno. U zaključcima rada je utvrđeno da izoterme u prvom i drugom slučaju iste ali da se strujne slike razlikuju. Drugo, efekti uslijed promjene zapremine su značajni za strujnu sliku u tečnoj fazi u ranoj i najkasnijoj fazi očvršćavanja. Treće, strujanje u tzv. "*mushy*" zoni je izazvano zapreminskim silama uslijed tzv. skupljanja ($\rho_s/\rho_l - 1 \neq 0$), dok je uticaj prirodne konvekcije zanemarljiv.

U sličnoj studiji Diao i Tsai [50] razmatrali su očvršćavanje 4.1% legure bakar - aluminijum koja je konvektivno hlađena u kalupu sa donje strane. Oni su koristili takođe adaptirani model koji su postavili Chiang i Tsai [49], ali je njihov primarni cilj u razmatranju bila redistribucija legirajućih elemenata i samim tim i makrosegregacija u leguri. Geometrija kalupa i izabrani materijali diktiraju stabilnost uslova pri kojima se odigrava proces očvršćavanja u kalupima. Rezultati koji su dobili ovi autori veoma se dobro slažu sa rezultatima postojećih eksperimenata.

2.4 Eksperimentalni rezultati u dvokomponentnim sistemima

U poslednje vrijeme razvojem računara došlo je do značajnog napretka u modeliranju raznih vrsta fenomena u prirodnim naukama. Mogućnost numeričke integracije obezbjeđuje bolju predstavu o procesima i pojavama jer u modelima ne dolazi do značajnih uprošćenja u jednačinama koje ih čine. Sa druge strane matematičko modeliranje je znatno jeftinije nego sprovođenje realnog eksperimenta. Ali da bi se određeni modeli i pretpostavke koje su u njima provjerili potrebna je i eksperimentalna potvrda.

U zadnje vrijeme eksperimentalna istraživanja znatno zaostaju za razvojem modela pa će ovdje biti dat kratak pregled dosadašnjih rezultata u istraživanjima fenomena faznog prelaza u dvokomponentnim sredinama. Eksperimenti sprovedeni u ovim istraživanjima generalno se mogu podijeliti u dvije grupe: eksperimente sa legurama i eksperimente sa vodenim rastvorima (metalna analogija). Flemings i njegova grupa bili su prvi koji su sprovodili eksperimente radi potvrde njihovih analitičkih modela koji su naprijed navedeni. Fleming i Nereo [51], [52] su vršili hlađenje legure Al-Cu (4.5%Al) i rezultati mjerenja su pokazali dobra slaganja sa njihovim modelom. Pri tome je kao ulazni parametar modela korišćeno temperaturno polje koje je dobijeno mjerenjima. Različiti kalupi koji su hlađeni sa donje strane su istraživani radi ispitivanja efekta naglih promjena u djelovima kalupa gdje dolazi do redistribucije jedne od komponenti smješe. Rezultati eksperimenata pokazuju dobra slaganja sa predloženim modelima. U skoro svim eksperimentima dominantan uticaj na strujanje u tečnoj fazi imaju tzv. sile uslijed skupljanja fluida, jer su termički uslovi u kojima se odigrava proces očvršćavanja legure stabilni. Mehrabian i koautori [53] su sprovodili eksperimente radi

ispitivanja uticaja zapreminskih sila generalno na proces makrosegregacije. Oni su odredili redistribuciju u sistemu Al-Cu sastava u horizontalnim kalupima koji su hlađeni po jednom pravcu. Eksperimenti su pokazali zadovoljavajuće slaganje sa rezultatima modela za slučajeve kada je početno učešće bakra u smješi 4.4% i 9.5%. Konstanta kojom se zadaje permeabilnost (propustljivost) u tzv. "mushy" regionu je određivana pogadanjem dok nije određena zadovoljavajuća sličnost rezultata eksperimenta i modela. Za određivanje sastava komponenti u kalupima korišćeni su X - zraci.

Kou [54] je dodao u već postojeći model Mehrabian-a drugu prostornu koordinatu i centrifugalnu silu, da bi se ispitao uticaj centrifugalnih sila na redistribuciju sastava u kalupima. Zatim su sprovedeni eksperimenti za leguru Pb-Sn (olovo-kalaj) koja je rotirana u kalupu sa određeno brzinom radi ispitivanja makrosegregacije sastava.

Ridder [55] je sproveo teorijsku i eksperimentalnu analizu očvršćavanja legure olovo-kalaj pri čemu je razmatrao takvu geometriju i uslove hlađenja da se dobijeni rezultati mogu primijeniti na kontinuirano livenje. Rezultati istraživanja pokazuju da interakcija između tečne faze i tzv. mushy regiona nema neki značajniji uticaj na fenomen makrosegregacije tj. raznošenja određene komponente kroz kalup. Unutrašnja struktura je određivana na osnovu mjerenja koja su izvršena sa X zracima i pokazuje dobra slaganja sa rezultatima odgovarajućeg modela.

Veoma mali broj eksperimenata je sproveden radi verifikacije modela koji materiju u kojoj se odigrava fazni prelaz tretiraju kao kontinuum. Jedan od prvih koji se bavio eksperimentalnim analizama je bio Shanani [56], koji je vršio eksperimente očvršćavanja legure kalaj-olovo. Tečna legura je hlađena u četvorougao kalupu i hlađena je u jednom pravcu. Između hladnog i vrućeg zida je održavana konstantna temperatura sve dok cijela zapremina nije očvrsnula. U eksperimentu su mjerene temperature zidova, koje su kasnije služile kao ulazni podatak za model koji je baziran na radovima Hills-a i koautora [41]. Temperaturno polje nije određivano ali je sastav legure određivan hemijskom analizom u diskretno određenim tačkama. Zadovoljavajući rezultati su dobijeni za distribuciju sastava komponenti.

Prescott [57] je sprovodio eksperimente radi verifikacije kontinuum modela Bennon-a i Incroper-e [41], koji je primijenjen na osnosimetrični kalup sa legurom olovo (19.2%)-kalaj. Interesantno je reći da iako kontinuum model ne uzima u obzir nera-

varirajući temperaturne granične uslove i početni sastav rastvora, u zatvorenoj četvorougaoj zapremini. Bennon i Incropera [62] vršili su smrzavanje rastvora soli u vertikalnom otvoru sa nametnutim strujanjem na dolje. Oni su pokazali su da ako je strujanje dovoljno jako broj i čvrstina kanala koji se javljaju u tzv. mushy regionu tokom smrzavanja mogu biti smanjeni. Svi naprijed navedeni eksperimenti sa rastvorima soli pokazuju dobra slaganja između eksperimentalnih i numeričkih rezultata. Neilson [63] je vršio mjerenja u rastvorima soli koji su hlađeni oko horizontalnog cilindra. Kao jedan od nedostataka postojećeg kontinuum modela on je uočio da on ne može predvidjeti interakciju između pojedinih slojeva u tečnoj fazi. Takođe, za velike zapremine koje se razmatraju model ne može prepoznati fine detalje koji se dešavaju tokom procesa očvršćavanja. Međutim korišćenjem sitne numeričke mreže ovaj problem može biti prevaziđen.

Eksperimenti koje su sprovodili Magirl [64] i Montgomery [65] otkrili su još neke od nedostataka kontinuum modela. Oba eksperimenta su pokazala da se tokom horizontalnog očvršćavanja pojavljuju tzv. termalne ćelije koje ne dozvoljavaju formiranje dendrita u njihovoj ranoj fazi već vrše njihovo skraćivanje. Usled toga dolazi do formiranja oblaka čestica čvrste faze koje slobodno plivaju u tečnosti. Kada je proces očvršćavanja materije dovoljno brz tada dolazi do brzog vezivanja slobodno plivajućih čestica čvrste faze u tzv. mushy zonu, pa su efekti izdvajanja komponenti dvokomponentne materije zanemarljivi.

2.5 Pregled istraživanja u višekomponentnim

(više od dva elementa) sistemima

Na osnovu tzv. kontinuum modela koji je razvijen i razrađen u zadnjih desetak godina vršene su mnoge analize i istraživanja uglavnom dvokomponentnih binarnih sistema (legura). Dok je početna faza u istraživanjima makrosegregacije u legurama razumljivo bila fokusirana na modele kojima se opisuju dvokomponentni sistemi, treba reći da većina komercijalnih legura koje se danas koriste sadrže obično više od dva elementa. Nekada se legirajući elementi nalaze samo u tragovima kao posledica ne-

savršenosti primarnog procesa dobijanja nekog od elemenata, a nekada sa značajnim masenim koncentracijama, radi dobijanja određenog fizičkog svojstva legure neophodnog za njenu finalnu eksploataciju. Kao primjeri takvih legura mogu se navesti mnogi čelici, zatim tzv. super legure na bazi nikla (Ni) kao i mnoge aluminijumske (Al) legure sa magnezijumom (Mg) i bakrom (Cu) kao legirajućim elementima. Makrosegregacija legirajućih elemenata je takođe posledica strujanja u tečnoj fazi izazvanog zapreminskim silama uslije temperaturnih i sada koncentracionih gradijenata od više legirajućih elemenata. Postojanje više od dvije komponente znatno usložnjava proces opisivanja procesa makrosegregacije, a naročito faznog dijagrama legure. Fazni dijagram je u ovom slučaju oblika složene prizme, koja je međusobno izdijeljena određenim površinama koje razdvajaju određene faze koje se mogu pojaviti tokom procesa solidifikacije.

Prva analitička studija makrosegregacije tokom solidifikacije višekomponentne legure bila je sprovedena od Mehrabian-a i Flemings-a [66]. Njihova analiza se sastojala u opisivanju trokomponentnog sistema, polazeći od tzv. Scheil-ove jednačine (nema difuzije u čvrstoj fazi) sa određenim uprošćenjima i pretpostavkama kao što su: pretpostavljanje količine čvrste faze koja se stvara u jedinici vremena, pretpostavljanje distribucije zapremine čvrste faze i konačno površinskih izoterma. Takođe oni su zanemarili solidifikaciju u invarijantnim tačkama kao što je eutektička, modelirajući samo primarnu i sekundarnu solidifikaciju duž eutektičke doline. Brzinsko polje računato je iz jednačine kontinuiteta od fluida koji je oslobođen tokom procesa solidifikacije. Oni su razmatrali Al-Cu-Ni leguru, i uticaj početnog sastava i rastojanja od hlađenog zida na formiranje kristala u primarnoj fazi. Uzimajući sastave legura blizu Al ugla sa malim sadržajem legirajućih elemenata autori su računali pozitivnu i negativnu segregaciju legirajućih komponenti blizu hlađenog zida kalupa. Zato što je tečnost u ovom slučaju globalno stabilna (negativne zapremisne sile uslijed oslobađanja bakra nadjačavaju pozitivne sile uslijed oslobađanja nikla), strujanje je kontrolisano u glavnom silama uslijed ulijeganja (tzv. "*shrinkage induced flow*") što dovodi do stvaranja makrosegregacione slike koju je lako predvidjeti. Makrosegregacione šeme su potpuno suprotne za nikal i bakar, što je potvrđeno eksperimentima sa ingotima koji su hlađeni sa donje strane.

Poboljšanje u modeliranju fenomena makrosegregacije u višekomponentnim legurama dali su Fujii i koautori [67]. Njihova istraživanja bavila su se čelicima sa malim

sadržajem ugljenika i bila su ograničena na tzv. "mushy" zonu i podrazumijevala su planarne izopovršine, sa neuzimanjem u obzire reakciju između tečne faze i "mushy" regionu. Kako bilo njihova istraživanja su obuhvatala razmatranje interakcije između temperatrskog i koncentracionog polja. Brzinsko polje je računato iz momentne jednačine na osnovu Darcy-evog zakona strujanja za pseudo-porozni medijum, i uključivalo je u sebi efekte ulijeganja (tzv. "shrinkage") i zapreminske sile.

Postoje i nekoliko istraživanja koja su se bavila pojavom kanala tokom procesa očvršćavanja u višekomponentnim legurama. Uslijed zapreminskih sila i pojave tzv reotapanja izazvanog lokalnom pojavom tečnosti povećane koncentracije koja se razlikuje od lokalne ravnotežne vrijednosti, dolazi do formiranja kanala koji očvršćavaju poslednji i u kojima su značajni koncentracioni gradijenti. Uslijed toga u strukturi materijala ova mjesta predstavljaju slabe tačke sa stanovišta mehaničkih karakteristika legure. Ovim istraživanjima bavili su se Fellicelli i koautori [68], zatin Neilson i Incropera [69] i drugi. Fujii i koautori [36] bavili su se istraživanjem fenomena reotapanja i predviđanjem mjesta na kojima se pojavlju kanali u tzv. "mushy" regionu. Oni su svoje prepostavke potvrđivali i eksperimentom.

Mori i Ogi [70] su se bavili istraživanjima pojave kanala u strukturi materijala, upoređujući kanale u ingotima dobijenim laboratorijskom solidifikacijom i to: za legure Al-Cu, Al-Mg i Al-Mg-Ni. Oni su odredili gornju granicu mase koja očvršćava u vremenu da ne dođe do pojave kanala u strukturi. Uslijed suprotnog dejstva bakra i magnezijuma što se tiče zapreminskih sila uslijed koncentracionih gradijenata, kao i malih temperaturskih gradijenata između suprotnih zidova ingota, nađena je kritična vrijednost fluksa ispod kojega ne dolazi do formiranja kanala. Takođe je nađeno da je ta vrijednost manja od one koja se javlja kod dvokomponentnih legura. Sarazin i Hellawell [71] su vršili eksperimente radi utvrđivanja pojave kanala u Pb-Sb, Pb-Sn i Pb-Sb-Sn legurama. Zbog toga što su koncentracije legirajućih elemenata uzimane sa kvazibinarne linije za Pb-Sb-Sn leguru nisu pronađene velike razlike u odnosu na binarne sisteme.

Jedno od novijih istraživanja koja su se bavila fenomenima makrosegregacije u višekomponentnim legura su objavljena od strane Schneider-a i Beckermann-a [72], koji su vršili proračun brzinskog polja, temperaturskog polja i redistribuciju rastvora za dvokomponentne, petokomponentne i desetokomponentne legure čelika. Oni su izvršili

proširivanje baznog kontinuum modela koji je razvijen od strane Beckermann-a i Viskanta-e [43] u cilju da uključe više legirajućih elemenata u analizu koji su kombinovani tako da čine svega 1.8% od smješe. Ovako niska koncentracija legirajućih elemenata dozvoljava korišćenje termodinamičkog modela Fujii-ja i koautora [36] koji podrazumijava pojavu samo primarne faze tokom solidifikacije. Ovaj rad predstavlja prvi pokušaj računanja makrosegregacije uslijed strujanja izazvanog zapreminskim silama u fluidu. Ukupna makrosegraciona slika koja je dobijena ovim istraživanjima se poklapa sa profilima koncentracija dobijenih u određenim presjecima. Zbog toga što sve legirajuće komponente bivaju izbačene u tečnost tokom solidifikacije (samo čisti Fe ostaje u čvrstoj fazi jer se podrazumijeva samo primarna solidifikacija) sve komponente bivaju redistribuirane slično kao kod binarne solidifikacije koja je takođe razmatrana od Schneider-a i Beckermann-a [73]. Strujanje u tzv. "*mushy*" regionu je u pravcu gravitacije, i rezultat je negativne segregacije na vrhu kalupa i kanala koji se protežu naniže daleko od hlađenog zida. Ovi trendovi su suprotni od onih koji su zastupljeni kod Pb-Sn legura. Broj legirajućih elemenata pokazalo se ne utiče značajno na intezitet makrosegregacije, ali su autori takođe istakli značaj preciznog poznavanja podataka za fazni dijagram za što tačnije određivanje konačne makrosegregacione slike. Rezultati istraživanja za istu 10-komponentnu leguru čelika sa dva različita seta podataka i parcijalnim koeficijentima i temperaturama tečne faze posebno pokazuju suprotne trendove u makrosegregacionim slikama. Takođe su pokazali linearnu zavisnost makrosegregacione mape od parcijalnih koeficijenata, za slučajeve kada se očekuje očvršćavanje samo primarne faze.

Krane i Incropera [74] bavili su se istraživanjima makrosegregacije u legurama sa tri elementa, sa posebnim osvrtom na Pb-Sb-Sn leguru. Oni su postojeći kontinuum model proširili za treću komponentu uvodeći u razmatranje fazni dijagram trokomponentne legure. Pri tome su razmatrali ravnotežne uslove u čvrstoj fazi (beskonačno brza difuzija) što je sa aspekta mikrosegregacije približno dobra pretpostavka samo za veoma sporu solidifikaciju. Pored toga oni su se bavili istraživanjem usticaja efekta ulijeganja (posledica razlike gustina tečne i čvrste faze) na strujanje u tečnoj fazi. Autori su došli do zaključka da samo pri veoma brzim režimima očvršćavanja taj efekat ima uticaja dok je za sporu solidifikaciju on beznačajan. Sva numerička istraživanja su pokrivena odgovarajućim eksperimentom za dvokomponentne i trokomponentne legure. U ovom radu

po prvi put je predstavljen karakterističan model binarnog dijagrama trokomponentne legure sa reakcijama duž eutektičkih dolina i u eutektičkoj tački sa konstantnom temperaturom.

2.6 Pregled istraživanja fenomena mikrosegregacije

Istraživanje fenomena mikrosegregacije koji su posledica fizike procesa očvršćavanja je od posebnog značaja za proces optimizacije dobijanja i eksploatacije legura. Ovdje će biti prikazan kratak pregled razvijenih modela baziranih na analitičkom i numeričkom prilazu sa posebnim osvrtom na opisivanje faznog dijagrama materije, koji je ključna karika za što preciznije opisivanje procesa mikrosegregacije. Za razliku od makromodela koji daju grubu sliku o procesima segregacije legirajućih elemenata, modeli mikrosegregacije pružaju znatno precizniju sliku o tome šta se dešava na nivou kristala, koje se faze izdvajaju tokom procesa segregacije i u kojim količinama. Pokazalo se da je poznavanje ovih informacija od ključnog značaja za određivanje fizičkih i ostalih osobina legure tokom eksploatacije. Istraživanja mikrosegregacije dvokomponentnih legura su danas brojna zbog relativno lakog opisivanja binarnog dijagrama većine komercijalnih legura, dok su istraživanja višekomponentnih legura reda. Istraživanja mikrosegregacije dvokomponentnih legura sumirana su u nekoliko izdanja od kojih su najznačajnija Rappaz-a [75], Battle-a [76], Matsumiy-a [77], i Kraft-a i Chang-a [125]. Jedan od ključnih elemenata u istraživanju mikrosegregacije u višekomponentnim legurama je poznavanje preciznih podataka o faznom dijagramu materije. Linije tečnosti i čvrste faze koje su od izuzetne važnosti za određivanje putanje procesa solidifikacije su u glanom poznate za mnoge dvokomponentne legure. Ali, podaci za višekomponentne legure su veoma rijetki i jedino se mogu dobiti posebnim eksperimentalnim istraživanjima koja su veoma skupa i složena. Koeficijenti kojima se određuje odnos između koncentracije nekog legirajućeg elementa u čvrstoj fazi i koncentracije istog u tečnoj fazi se najčešće uzimaju za odgovarajuće binarne podsisteme što je veoma gruba i često neprecizna aproksimacija. Jedna od metodologija za određivanje termodinamičkog opisa faznog dijagrama legure je u literaturi poznata pod imenom CALPHAD metod [78], [79]. Na osnovu poznatih termodinamičkih osobina legure fazni dijagram legure se

izračunava. Rezultati ovako dobijeni ne mogu se koristiti za praktične aplikacije. Mehrabian i Flemings [66] su bili prvi koji su postavili mikrosegregacioni analitički model za trokomponentnu leguru. Oni su koristili Scheil-ovu jednačinu da predvide putanju solidifikacije za Ni-Al-Cu leguru, uzimajući parcijalne koeficijente (kojima se određuje koncentracija u čvrstoj fazi) iz odgovarajućih binarnih sistema. Scheil-ov model pretpostavlja da nema difuzije u čvrstoj fazi, u tečnoj fazi je beskonačno brza difuzija i na međufaznoj granici tečno-čvrsto postoji lokalna ravnoteža. Efekti pothlađenja su zanemareni. Sharp i Flemings [80], [81] kao i Dunn i koautori [82] su razrađivali dalje polazni pristup uvodeći u razmatranje pothlađivanje vrhova dendrita (kristala), koji su posledica bogatog sastava rastvora uslijed difuzije u "mushy" regionu. Lazare i Lesoult [83] su koristili postojeći razvijeni model Brody-a i Flemings-a [84] za istraživanje fenomena mikrosegregacije u Al-Cu-Mg-Si leguri. Kurz i Fisher [85] su razradili model razvijen od strane Clyne-a i Kurz-a [86] bez davanja nekih primjera proračuna. Aproximativna metoda za određivanje mikrosegregacije u legurama gvožđa razvijena je od strane Wolf-a i koautora [87], [88]. U ovoj studiji smatra se da je ugljenik u lokalnoj ravnoteži u čvrstoj fazi, a samo se vrši račun mikrosegregacije fosfora, koristeći prilaza Brody-a i Flemings-a [84], kao i Clyne-a i Kurz-a [86]. Analitičke metode za opisivanje mikrosegregacije nemaju neki praktični značaj, jer se njima ne mogu određivati profili koncentracija na mikronivou, kao i minimalne koncentracije kristala. Kao napredak u analitičkim metodama mogu se navesti one koje koriste fazni dijagram legure koji se sračunava. U tome cilju razvijeni su mnogi komercijalni softveri za račun faznih dijagrama kao što su Thermo-Calc [89], [90], Chemsage [91], PMLFKT [92] i drugi. Svi ovi komercijalni programi bazirani su na CALPHAD metodu [78], [79]. Saunders [75] je koristeći Thermo-Calc [89], [90] vršio proračune za različite vrste Al legura. Pretpostavljajući Scheil-ove uslove on je dobio dosta dobra slaganja sa krivom f_s -T dobijenom eksperimentalnim putem. Značajna odstupanja dobijena su na kraju procesa solidifikacije. Yamada i koautori [93] vršili su analize u leguri Fe-Cr-Ni koristeći mikrosegregacioni model Clyne-a i Kurz-a [86]. Fazna ravnoteža je računata koristeći program SOLGASMIX [94] i Thermo-Calc [89], [90]. Chen i koautori [95] su vršili analize super legura (legure na bazi nikla), vršeći ekstrapolaciju čak 36 binarnih podsistema. Oni su izvršili modifikaciju Scheil-ove jednačine da bi razmatrali efekte nepotpunog miješanja u

tečnoj fazi. Oni su takođe računali krivu $f_s - T$ za različite stepene miješanja. Boettinger i koautori [96] vršili su proračune za leguru sa osam komponenti uvodeći u razmatranje pravilo poluge za dobijanje količina pojedinih faza kao i Scheil-ove uslove.

Većina numeričkih prilaza koji obezbjeđuju znatno kompletniju sliku procesa mikrosegregacije je razvijena polazeći od pionirskog poduhvata Brody-a i Flemings-a [84] koji su razvijali model za dvokomponentnu leguru. Ogilvy i Kikwood [87] su koristili jednodimenzioni površinski pristup u modeliranju procesa mikrosegregacije za dobijanje profila koncentracija na nivou kristala. Element ima konstantnu dužinu koja se ne mijenja tokom procesa solidifikacije i obično se uzima kao polurastojanje između sekundarnih dendrita. Koncentracije u čvrstoj fazi na međufaznoj granici tečno-čvrsto uzimane su na osnovu parcijalnih koeficijenata koji su opet uzimani kao konstantni. Howe i Kirkwood [98] su proširili početni pristup u cilju simuliranja peritektičke reakcije uvodeći ugljenične ekvivalente za ostale elemente. Howe [99] je simulirao uslove gdje se razmatraju cilindrični i sferni pristup u opisivanju geometrije tokom rasta kristala. Kirkwood [98] je opisao neke od rezultata u legurama čelika koristeći prethodni prilaz Howe-a. Njegovi rezultati pokazali su dobra slaganja sa eksperimentalnim rezultatima za različite legure, pri čemu je došao do zaključka da mu trebaju mnogo precizniji podaci o faznom dijagramu legure u cilju dobijanja preciznijih rezultata. Matsumiy i koautori [100] su razvili model sa heksagonalnom geometrijom u cilju simuliranja rasta kristala. Rezultati su pokazali da je prepostavka o cilindričnoj geometriji za primarne dendrite dosta dobra. Parcijalni koeficijenti su dobijeni ekstrapolacijom iz binarnih sistema. Ovaj prilaz koji je predstavljen modelom Matsumiy-a je dalje razrađivan radi proučavanja δ - γ transformacije koja se odigrava tokom solidifikacije legura čelika. Znatno unapređeniji model je razvijen od strane Kobayashi-a i koautora [101] koji predviđa temperaturu tečne faze, ali još uvijek koristi konstantne parcijalne koeficijente radi određivanja koncentracije u čvrstoj fazi. Istraživanja vezana za proučavanje fenomena pothlađenja kristala vezana su za istraživanja Dons-a i koautora [102]. U cilju dobijanja rezultata koji će se slagati sa eksperimentalnim rezultatima oni su izvršili podešavanje parcijalnih koeficijenata i eutektičkih dolina. Ova podešavanja su bila striktno vezana za određenu leguru kao i uslove hlađenja. Ono i koautori [96], Combeau i Lazare [103], i Lazare i Lesoult [104] su se takođe bavili istraživanjima difuzije u tečnoj

fazi između dva dendrita i zaključili su da se ovaj efekat može zanemariti tokom normalnih režima hlađenja. U nastavku, Lazare i koautori [104] su se bavili istraživanjem pothlađenja na vrhu dendrita kod Al-Cu-Mg legura.

Dok su navedeni modeli i istraživanja navedeni naprijed vezani u glavnom za multikomponentne legure postoje i prilazi koji se bave binarnim legurama sa mogućnošću da se model proširi i na višekomponentne legure. Nastac i Stefanescu [105], [106] kao i Wang i Beckermann [107] su bili prvi koji su dali takve prilaze izučavanju mikrosegregacije. Roos i koautori [108] su vršili simulacije solidifikacije trokomponentne aluminijumske legure i razmatrali su fenomene bočnog rasta kristala, dok su za površ tečnosti u blizini Al čoška uzimali experimentalno određivani fazni dijagram. Parcijalni koeficijenti su ekstrapolirani iz binarnih sistema respektivno. Difuzija u primarnoj fazi nakon sekundarne solidifikacije je zanemarena što može biti dosta neprecizno ako je vrijeme za sekundarnu i eutektičku solidifikaciju značajno. Sve navedene studije prethodno razmatraju prostor između dendrita kao 1-D prostor, dok su one višedimenzijske kao što su sa cilindričnim, sfernim ili heksagonalnim prilazom rjeđe. Istraživanje i prilaz Matsud-e i koautora [109] predstavlja dalji produžetak istraživanja Matsumiy-a i koautora [100] za jednodimenzijski problem. Difuzija u čvrstoj fazi se razmatra kao dvodimenzijski problem koji se rešava metodom konačnih razlika (FDM).

Prvi pokušaj numeričkog rješavanja fenomena mikrosegregacije sa faznim dijagramom koji je dobijen računanjima je urađen od strane Miettien-a [110]. Autor je vršio numeričku simulaciju za nisko legirane čelike, razmatrajući jedino difuziju u austenitu, ali uzimajući kao uniformnu koncentraciju u feritu i tečnoj fazi. Dok je u početnoj fazi zanemarivanja koja su uvedena bila radi jednostavnosti modela, kasnije su i ona uzeta u razmatranje. Simulacije sa legurama gvožđa takođe su vršene od strane mnogih autora. Koseki i koautori [111] zajedno sa sa prilazom predstavljenim od strane Ueshim-e i koautora [112] izvršili su kalkulacije mikrosegregacije koristeći i program Thermo-Calc [89]. Transformacija u čvrstoj fazi od δ faze u γ fazu je modelirana analizom koja je data od strane Clyne-a i Kurz-a [86]. Mjerene koncentracije i količine pojedinih faza se dobro slažu sa rezultatima dobijenim modelom. Takođe je zaključeno da je su podaci o faznom dijagramu od ključnog značaja za što tačnije rezultate. Ohsasa i koautori [112] vršili su istraživanja Fe-Cr-Ni legure uzimajući sastav legure koji odgovara

nerđajućim čelicima. Transformacija δ - γ je kontrolisana difuzijom a fazna ravnoteža je sračunavana koristeći poluregularni model rastvora. Upoređujući svoje rezultate sa rezultatima dobijenim korišćenje Scheil-ove jednačine, autori su zaključili da je difuzija zanemarljiva za konkretan slučaj koji su oni istraživali. Polazeći od činjenice da kod aluminijumskih legura u glavnom nema peritektičkih reakcija, ove sisteme čini manje komplikovanim. Rettenmayr [113] je predstavio model koji se sastoji zajedno od sračunavanja podataka za fazni dijagram i mikrosegregacije za nekoliko trokomponentnih Al legura. On je razmatrao difuziju i u tečnoj i čvrstoj fazi sa pothlađivanjem vrha dendrita. Takođe, on je demonstrirao da mali dodaci pojedinih elemenata mogu značajno uticati na proces mikrosegregacije. Chang i koautori [114] su takođe vršili kompjuterske simulacije mikrosegregacije u aluminijumskim legurama, koristeći kompletan termodinamički model. U prvom pokušaju simulirani su Scheil-ovi uslovi a kasnije je razmatrana difuzija u čvrstoj fazi ali samo tokom primarne kristalizacije. Najnoviji radovi od pomenutih autora razmatraju difuziju i tokom kasnijih faza solidifikacije (sekundarna i tercijarna solidifikacija). Eksperimentalni rezultati koji su predstavljeni od strane Moon-a i koautora [115] potvrđuju rezultate simulacija Chang-a. U numeričkim simulacijama od strane Moon-a i koautora [115], zanemareni su uticaj bočnog rasta kristala, i pothlađivanja. Kraft i koautori [116] su razvili prošireni model koji razmatra kinetiku procesa kao i termodinamičke efekte koji mogu biti od značaja tokom dendritske i tzv. celularne solidifikacije. Difuzija u primarnoj fazi je rješavana metodom konačnih razlika uzimajući u obzir elongaciju jednodimenzionog elementa koja nastaje uslijed rasta bočnog kristala. Slično kao i kod prilaza Roosz-a i Exner-a [117], rast bočnih kristala je računat koristeći poluempirijske jednačine za elemente koji imaju najmanji bočni rast. Tečnost koja ostaje poslije primarne solidifikacije dalje se zamrzava prema pravilu poluge. Pothlađivanje vrha dendrita i formiranje eutektičkog materijala je razmatrano u cilju određivanja njihovog uticaja na mikrosegregaciju. Pronađeno je da je ovaj uticaj minoran na proces mikrosegregacije bez obzira na različite pristupe i pretpostavke o veličini i brzini rasta bočnih kristala. U najnovijim istraživanjima model za simulaciju rasta bočnih kristala predstavljen od strane Roosz-a i Exner-a [117] je zamenjen multikomponentnim modelom Beaverstock-a [118]. Ovaj model razmatra uticaj legirajućih elemenata na brzinu rasta bočnih kristala. Dalje produbljivanje modela

Kraft-a i koautora [116] razmatra neravnotežnu solidifikaciju (Scheil-ovi uslovi i limitirana difuzija u primarnoj fazi) nakon dostizanja binarnih dolina na sličan način kako je opisano u radovima Chen-a i koautora [95]. Ovaj model takođe je vezan inrefejksom sa Thermo-Calc-om [79] za sračunavanje faznog dijagrama legure. Dore i koautori [119], kao i Rappaz i koautori [120] su razvijali jednodimenzione i dvodimenzione modele. Jednodimenzionalni model predstavlja nastavak prilaza koji je dat od strane Combeau-a i koautora [103] za binarne legure. Kada je završena primarna solidifikacija ostatak tečnosti se očvršćava prema Scheil-ovoj jednačini. Autori su takođe određivali površinu tečnosti i površinu čvrste faze u Al uglu od Al-Mg-Si legure, koristeći Thermo-Calc [79]. Dvodimenzijски model Doore-a i koautora [119] je dobijen razradom modela Jacot-a i Rappaz-a [121]. Dvodimenzijske ćelije su zamijenje heksagonalnim sistemom koji može biti tečnost, čvrsto ili pak "mushy" što znači da sadrži i tečnu i čvrstu fazu. Difuziona jednačina je rješavana koristeći metod konačne zapremine. Kao jedan od priloga u istraživanju fenomena mikrosegregacije mogu se navesti i radovi koji se bave legurama na bazi nikla. Jedna od glavnih istraživačkih tema Kagawa-e i koautora [125] je bilo eksperimentalno određivanje parcijalnih koeficijenata, ali su usput oni određivali i profile koncentracija razmatrajući i Scheil-ove uslove i uslove kada postoji limitirana difuzija u primarnoj fazi kod Ni trokomponentnih legura. Boettinger i koautori [96] su istraživali mikrosegregaciju u osmocomponentnoj leguri nikla sa osvrtom na difuziju u primarnoj fazi. Pored prepostavke o uniformnosti tečne faze oni su zanemarivali uticaj bočnog rasta kristala i pothlađivanja vrha kristala. Kalkulacije za dva različita slučaja (različite dimenzije između dva bočna kristala) pokazuju značajne razlike između profila temperatura u funkciji masenog učešća čvrste faze (f_s-T). U najnovijim radovima Kattner i koautori [122] su uključili uticaj bočnog rasta kristala i pothlađivanja vrha dendrita u razmatranje. Rezultati simulacije pokazuju da temperaturni gradijenti imaju mali uticaj na pothlađivanje vrha dendrita. Konačno, Banerjee i koautori [123] su povezali zajedno prethodni pristup sa simulacijom transfera toplote. U cilju smanjenja vremena simulacije aproksimativni metod za račun gradijenata koncentracije u čvrstoj fazi je razvijen od strane Wang-a i Beckermann-a [124].

3. KRITIČKA ANALIZA I POSTAVKE AKTUELNE PROBLEMATIKE IZABRANIH ISTRAŽIVANJA

3.1 Polazne pretpostavke za nova istraživanja

Iz izloženog pregleda istraživanja koja se bave problematikom faznog prelaza u jednokomponentnim i višekomponentnim sistemima se vidi da se danas posebna pažnja posvećuje razvoju matematičkih modela, pomoću kojih se na relativno lakši način vrši opisivanje pojedinih fenomena a koji su od interesa za istraživanje. Takođe se može reći da je poznavanje fenomena makrosegregacije izazvane strujanjem tečnosti tokom očvršćavanja legure, kao i mikrosegregacije koja je posledica fizike procesa očvršćavanja legura od ključnog značaja za dobijanje materijala boljih fizičkih i eksploatacionih karakteristika kao i optimizacije dobijanja legura. Eksperimentalna istraživanja u ovoj oblasti su u glavnom ređa i u glavnom služe za provjeru razvijenih modela i uspjehnosti određenih uvedenih pretpostavki. Takođe, eksperimentalna istraživanja su u glavnom usmjerena na dobijanje što preciznijih podataka za fazni dijagram legure jer se pokazalo da je to od ključnog značaja za dobijanje što preciznijih rezultata. Razvojem računara dolazi do stvaranja boljih uslova za razvijanje što kompleksnijih modela koji zahtijevaju značajne računarske resurse za simulacije. Kao što se iz izloženog pregleda istraživanja može vidjeti, osnovni problem kod opisivanja fenomena makrosegregacije predstavlja postojanje dvije različite faze (tečne i čvrste) sa tzv. prelaznom oblašću ("*mushy*" regionom) koje su u međusobnoj interakciji. Poznavanje fizičkih mehanizama koji kontrolišu procese na međufaznoj granici zahtijeva poznavanje procesa koji se odigravaju na mikro nivou samog materijala.

Danas se uglavnom za opisivanje fenomena faznog prelaza u jednokomponentnim i višekomponentnim sredinama koriste tzv. kontinuum modeli koji materiju razmatraju kao monofaznu bez posebne informacije o frontu faznog prelaza. Detaljan opis dobijanja jednačina kontinuum modela može se naći u radovima Bennon-a i Incropera-e [41] i one su poznate u literaturi. Pri tome se najčešće jednačine koje čine model ne pišu posebno za faze, jer bi to zahtijevalo poznavanje interakcionih procesa na međufaznoj granici (razmjena mase, energije i količine kretanja). Rješavanjem jednačina kontinuum

modela dobijaju se vrijednosti srednjih brzina, entalpija i masenih sastava legirajućih elemenata. U jednačini o održanju količine kretanja u postojećim modelima figuriše srednja brzina, koja u sebi sadrži brzinu tečne i čvrste faze. U određenim sistemima brzina čvrste faze je jednaka nuli, a kod nekih je jednaka brzini tečne faze.

Dok su modeli kojima se opisuje ponašanje binarnog sistema danas u glavnom detaljno opisani modeli za opisivanje makrosegregacije u višekomponentnim sistemima su znatno rjeđi. S obzirom na entalpijski prilaz koji predstavlja srž kontinuum modela, matematički model kojim se opisuje fenomen mikrosegregacije mora takođe biti baziran takođe na entalpijskom prilazu, jer je potrebno spregnuti makro i mikro segregacioni model u jednu cjelinu. To znači da se na osnovu poznate entalpije smješe i srednjih masenih učešća legirajućih elemenata odredi temperatura i maseni udio čvrste faze u smješi tečno-čvrsto. Pored ova dva podatka koja su potrebna za zatvaranje sistema transportnih jednačina makro modela, matematički model mikrosegregacije treba da da i detaljnije informacije o količini i sastavu pojedinih faza u očvrstnutom materijalu, kao i masenom udjelu legirajućih elemenata u tečnosti.

Kod mikrosegregacionih modela mogu se generalno gledano uočiti nekoliko pristupa u tretiranju difuzije u čvrstoj primarnoj fazi: prvi, ravnotežni koji podrazumijeva beskonačno brzu difuziju u čvrstoj fazi koja kao takva obezbjeđuje ravnotežnu solidifikaciju, drugi koji zanemaruje difuziju u čvrstoj fazi jer se odigrava u znatno dužoj vremenskoj skali od samog procesa solidifikacije (Scheil-ov pristup), i treći koji tretira difuziju u čvrstoj fazi sa manje ili više složenim višedimenzionim nestacionarnim modelima. Svaka od tri pomenuta pristupa imaju manje ili više realna uporišta za određene slučajeve solidifikacije. Iz dosadašnjih istraživanja poznato je da se korišćenjem ravnotežnog mikrosegregacionog modela spregnutog sa makrosegregacionim modelom može uspješno opisati redistribucija legirajućih elemenata u makro domenu, ali se njegovom primjenom za račun količine i sastava pojedinih faza prave ozbiljne greške. U zavisnosti od brzine solidifikacije, druga dva pristupa (bez difuzije i sa limitiranom difuzijom) su znatno bliži realnom stanju, dok za proračun količine i sastava pojedinih faza daju znatno bolje rezultate u poređenju sa ravnotežnim modelom.

Tokom procesa strujanja u tečnoj fazi dolazi do konvektivnog raznošenja tečnosti manje ili više bogatom legirajućim elementima. Na ovaj način srednji maseni sastav legi-

rajućih elemenata je promjenljiv u vremenu što sistem na mikro nivou čini otvorenim. Porast srednjih masenih sastava legirajućih elemenata u vremenu može dovesti do procesa reotapanja (tzv. *"remelting"* problem) već formiranog sloja čvrste faze, dok se smanjenjem srednjih masenih sastava u vremenu proces solidifikacije ubrzava. Fenomeni reotapanja realno se odigravaju u mnogim višekomponentnim sistemima, a kao posledicu imaju pojavu kanala sa visokim lokalnim gradijentom srednjih masenih sastava legirajućih elemenata u strukturi očvrstnutog materijala.

Za precizno opisivanje procesa mikrosegregacije potrebni su veoma precizni podaci o faznom dijagramu višekomponentnog sistema, što predstavlja jedan od najvećih problema za veliki broj komercijalnih legura danas. Dok se binarni sistemi kod ravnotežnih modela mogu opisati jednostavnim setom algebarskih jednačina [41], opisivanje višekomponentnih sistema zahtijeva znatno složenije matematičke modele. Kao jedan od osnovnih problema u poznavanju višekomponentnih sistema predstavlja jednačina površi tečnosti, kao i jednačine površi čvrste faze. Precizne informacije o ovim površima moguće je dobiti samo komplikovanim eksperimentalnim istraživanjima.

Kao što je naprijed već rečeno uslijed mikrosegregacije u kristalima primarne faze koji se formiraju tokom procesa solidifikacije, difuzija u čvrstoj fazi je fenomen koji može biti od značaja. Za matematičko opisivanje ovog fenomena potrebno je poznavanje tenzora difuzije na mikro nivou. Određivanje elemenata tenzora difuzije na mikro nivou moguće je izvršiti eksperimentalnim putem određenom metodologijom.

Istraživanja u kojima se spregnuto posmatraju fenomeni makrosegregacije i mikrosegregacije su manje zastupljena od pojedinačnih razmatranja ovih fenomena. Mikrosegregacija se veoma često izučava u tzv. zatvorenim sistemima gdje nema promjene srednjih masenih sastava legirajućih elemenata u vremenu, dok se pri opisivanju makromodela kao konstitutivna korelacija koriste tzv. ravnotežni mikrosegregacioni modeli kojima se uspješno opisuje makrosegregaciona slika srednjih masenih sastava legirajućih elemenata.

3.2 Izbor problema za istraživanje

Kao predmet istraživanja u ovom radu biće razmatrana legura Al-Cu-Mg, koja je danas jedna od najaktuelnijih sa aspekta njene primjene u tehničkoj praksi. Imajući u vidu naprijed navedena zapažanja, osnovi ciljevi istraživanja koji se nameću su:

1. Razvoj odgovarajućeg matematičkog modela za opisivanje makrosegregacije u sistemu Al-Cu-Mg;
2. Razvoj odgovarajućeg mikrosegregacionog modela za opisanje procesa mikrosegregacije Al-bogate legure Al-Cu-Mg, koji će uzeti u obzir postojanje otvorenog sistema (fenomene reotapanja i ubrzane solidifikacije) i koji će biti spregnut sa već razvijenim makrosegregacionim modelom. Takođe, mikrosegregacioni model treba da uzme u razmatranje difuziju u primarnoj fazi;
3. Eksperimentalno određivanje tenzora difuzije u sistemu Al-Cu-Mg, sa posebnim osvrtom na tzv. unakrsne koeficijente difuzije koji nisu mjereni za leguru Al-Cu-Mg;
4. Istraživanje uticaja otvorenosti sistema (promjenljivost srednjih masenih sastava legirajućih elemenata u vremenu) na profile masenih udjela magnezijuma i bakra u primarnoj fazi, kao i na konačni sastav očvsnute legure;
5. Istraživanje uticaja tzv. unakrsnih koeficijenata tenzora difuzije na profile masenih udjela legirajućih elemenata u primarnoj fazi, i samog procesa difuzije na konačan izgled profila masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi;
6. Opisivanje spregnutih fenomena makro i mikro segregacije, za posebno odabrane početne sastave legura. Ovdje se očekuju jasne razlike koje postoje u određivanju sastava legure i masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi između ravnotežnog modela, i modela koji je razvijen a koji uzima u obzir postojanje gradijenata masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi.

4. MATEMATIČKO-FIZIČKO MODELIRANJE SPECIFIČNIH POJAVA FAZNOG PRELAZA ZA IZABRANE PROCESSE

4.1. Matematičko modeliranje faznog prelaza u dvokomponentnim sistemima

Za opisivanje fenomena makrosegregacije u leguri Al-Cu-Mg koristi se tzv. kontinuum model Bennon-a i Incropera-e [41]. Postojeći model proširen je dodatnom jednačinom za opisivanje treće komponente sistema. Kao zapreminske sile koje izazivaju strujanje tečnosti razmatraju se samo one koje su posledica uticaja temperaturskih gradijenata u tečnosti i gradijenata masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Uticaj zapreminskih sila uslijed ulijeganja a koje su posledica razlike gustina tečne i čvrste faze se zanemaruje jer se razmatraju samo slučajevi spore solidifikacije. Termodinamički model kojim se opisuje fazni dijagram Al-Cu-Mg legure je potrebno razviti kao dopunu makro modelu. Fenomen makrosegregacije se razmatra kao 2-D nestacionaran, dok je mikrosegregacioni model 1-D nestacionaran planarni model.

Fizički posmatrano smješa se može sastojati od nekoliko faza. Kontrolisana zapremina može sadržati bilo koji broj različitih faza, i mora biti dovoljno mala da se fizičke karakteristike koje se opisuju (brzine, entalpije, i maseni sastavi) smatraju uniformnima po zapremini. Sa druge strane, kontrolisana zapremina treba i da je dovoljno velika da se može smatrati da je redistribucija određene komponente uniformna u njoj. Kao prvo, u razmatranje se uvode zapreminski g_k i maseni udjeli f_k faze i u kontrolisanoj zapremini kao:

$$g_k = V_k / V, \quad f_k = M_k / M, \quad (4.1)$$

gdje su V_k i M_k zapremina i masa faze k redom, dok su V i M zapremina i masa kontrolisane zapremine redom takođe. Iz analize je jasno da je suma zapreminskih udjela svih faza u kontrolisanoj zapremini kao i masenih udjela svih faza jednaka jedinici:

$$\sum_k g_k = 1, \quad \sum_k f_k = 1. \quad (4.2)$$

Gustina pojedine faze dobija se kada se masa te faze podijeli sa zapreminom koju ona zauzima:

$$\rho_k = M_k / V_k, \quad (4.3)$$

dok se osrednjena gustina faze k dobija kada se masa faze k podijeli sa cjelokupnom zapreminom kontrolisane zapremine:

$$\bar{\rho}_k = M_k / V. \quad (4.4)$$

Kombinacijom izraza (4.1) (4.3) i (4.4) dolazi se do uzajamne veze između masenih i zapreminskih i masenih udjela kao:

$$\rho \cdot f_k = \rho_k \cdot g_k = \bar{\rho}_k, \quad (4.5)$$

gdje je $\rho = M/V$ gustina smješe definisana kao ukupna masa smješe podijeljena sa zapreminom kontrolisane zapremine. Uvodeći ovakve pretpostavke konačno se može napisati jednačina održanja neke generalisane funkcije Φ_k faze k kao:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_V \bar{\rho}_k \phi_k dV + \int_A \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k \phi_k \right) ndA = - \int_A (g_k J_k) ndA + \int_V g_k S_k dV. \quad (4.6)$$

U jednačini (4.6) \vec{V}_k je vektor brzine, J_k vektor difuzionog fluksa a S_k je zapreminski izvorni član, sve napisano za fazu k. Koristeći Gausovu transformaciju za površinske integrale jednačina (4.6) može biti napisana u obliku:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \int_V \bar{\rho}_k \phi_k dV + \int_V \nabla \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k \phi_k \right) dV = - \int_V \nabla (g_k J_k) dV + \int_V g_k S_k dV. \quad (4.7)$$

Integracijom jednačine (4.7) po kontrolisanoj zapremini dolazi se do generalisanog oblika diferencijalne jednačine o održanju veličine Φ_k u obliku:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\bar{\rho}_k \phi_k) + \nabla \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k \phi_k \right) = - \nabla (g_k J_k) + g_k S_k. \quad (4.8)$$

U nastavku ovog poglavlja jednačina (4.8) biće sumirana za obje faze (tečnu i čvrstu). Za različite vrijednosti funkcije Φ_k dobijaju se jednačine o održanju mase, količine kretanja, energije i masenog sastava bakra i magnezijuma.

4.1.1 Jednačina kontinuiteta

Jednačina kontinuiteta za fazu k dobija se uzimanjem za $\Phi_k = 1$, $J_k = 0$ i $S_k = M_k$ gdje je M_k masa koja se razmjenjuje na interfaznoj granici uslijed faznog prelaza. Jednačina (4.8) postaje jednačina o održanju faze k:

$$\frac{\partial \bar{\rho}_k}{\partial \tau} + \nabla \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k \right) = g_k M_k. \quad (4.9)$$

Sumiranjem jednačine (4.9) za obje faze i uzimajući u obzir da je masa koja se izgubi iz jedne faze ona što se dobije u drugoj fazi tj.

$$\sum_k g_k M_k = 0, \quad (4.10)$$

dobija se jednačina kontinuiteta za smješu:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_k \bar{\rho}_k \right) + \nabla \left(\sum_k \bar{\rho}_k \vec{V}_k \right) = 0, \quad (4.11)$$

znajući prethodno definisanu osrednjenu gustinu prema izrazu (4.4) i definisanjem brzine smješe kao:

$$\vec{V} = \frac{1}{\rho} \sum_k \bar{\rho}_k \vec{V}_k, \quad (4.12)$$

dobija se konačano jednačina kontinuiteta u obliku:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \nabla \left(\rho \vec{V} \right) = 0, \quad (4.13)$$

u kojoj kao što se može zaključiti iz jednačina (4.12) i (4.5) brzina smješe predstavlja kombinaciju brzina čvrste i tečne faze uzetu u obzir sa masenim udjelima faza:

$$\vec{V} = \sum_k f_k \vec{V}_k. \quad (4.14)$$

Takođe je potrebno naglasiti da jednačina kontinuiteta (4.13) ne može biti zadovoljena u domenu zatvorenih granica uslijed efekta ulijeganja legure ($\rho_s \neq \rho_l$) već granice domena intergacije trebaju biti otvorene da bi jednačina kontinuiteta bila zadovoljena. Međutim strujanje uslijed ulijeganja ima veoma ograničeni značaj za slučaj sporog hlađenja.

4.1.2 Jednačina o održanju energije i održanju masenog sastava legirajućeg elementa

Zamjenom u jednačinu (4.8) za transportnu funkciju $\Phi_k = h_k$ a za fluks enegije poznati Fourie-ov zakon $J_k = -\lambda_k \nabla T$ dobija se jednačina o održanju energije za fazu k:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\bar{\rho}_k h_k \right) + \nabla \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k h_k \right) = \nabla \left(g_k \lambda_k \nabla T \right) + g_k E_k. \quad (4.15)$$

Poslednji član na desnoj strani jednačine (4.15) predstavlja energetske interakcije između faza i sumiranjem jednačine (4.15) za obje faze on nestaje jer se međusobne energetske interakcije poništavaju. Definišući entalpiju smjese i koeficijent toplotne vodljivosti smjese kao:

$$h = \sum_k f_k h_k, \quad (4.16)$$

$$\lambda = \sum_k g_k \lambda_k, \quad (4.17)$$

i predpostavljajući lokalnu termodinamičku ravnotežu ($T=T_k$) dobija se jednačina koja predstavlja zakon o održanju energije:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \nabla \cdot \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (h_l - h_s) \right). \quad (4.18)$$

Poslednji član na desnoj strani jednačine (4.18) je posledica sumiranja drugog člana na lijevoj strani jednačine (4.15), gdje je lako pokazati jednakost:

$$\sum_k \bar{\rho}_k \vec{V}_k h_k = \rho \vec{V} h + f_s \cdot \rho (\vec{V} - \vec{V}_s)(h_l - h_s). \quad (4.19)$$

Za eliminisanje temperature sa desne strane jednačine (4.18) može poslužiti sledeća jednakost podrazumijevajući da je specifični toplotni kapacitet čvrste faze konstanta:

$$\nabla T = \frac{1}{c_s} \nabla h_s = \frac{1}{c_s} \nabla h + \frac{1}{c_s} \nabla (h_s - h). \quad (4.20)$$

Smjenjujući jednačinu (4.20) u jednačinu (4.18) dobija se konačno jednačina o održanju energije u diferencijalnom obliku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} h) &= \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_s} \nabla h \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_s} \nabla (h_s - h) \right) \\ &\quad - \nabla \cdot \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (h_l - h_s) \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

Na sličan način jednačina o održanju masenog sastava može se dobiti iz jednačine (4.8) stavljajući da je transportovana veličina $\Phi_k = f_k A$, zatim fluks materije kao Fick-ov zakon $J_k = -\rho_k D_k^A \nabla f_k^A$. Zanemarujući hemijske reakcije, maseni udio komponente A u smješi definiše se koristeći masene udjele komponente A u pojedinim fazama i masene udjele pojedinih faza:

$$f^A = \sum_k f_k f_k^A. \quad (4.22)$$

Srednji koeficijent difuzije smješe takođe se definiše preko koeficijenata difuzije za pojedine faze:

$$D^A = \sum_k f_k D_k^A. \quad (4.23)$$

Konačno, sumirajući transportnu jednačinu (4.8) za obje faze dobija se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho f^A) + \nabla \left(\rho \vec{V} f^A \right) &= \nabla (\rho D^A \nabla f^A) \\ + \nabla \rho D^A \nabla (f_l^A - f_s^A) - \nabla \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (f_l^A - f_s^A) \right). \end{aligned} \quad (4.24)$$

U ovoj analizi može se zanemariti makroskopska difuzija u čvrstoj fazi u odnosu na onu u tečnoj fazi ($D_l^A \gg D_s^A$ pa je $D^A = f_l D_l^A$) što je dosta dobra pretpostavka za većinu komercijalnih legura.

4.1.3 Jednačina o održanju količine kretanja

Polazeći od standardne transportne jednačine (4.8) i stavljajući da je $\Phi_k = u_k$, zatim $J_k = -\sigma_{kx}$ gdje je σ_{kx} makroskopski napon, kao i $S_k = \rho_k B_{kx} + G_{kx}$ koji uključuje zapreminske sile i sile od međufazne interakcije dobija se jednačina o održanju količine kretanja napisana za x pravac:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\bar{\rho}_k u_k) + \nabla \left(\bar{\rho}_k \vec{V}_k u_k \right) = \nabla (g_k \sigma_{kx}) + \bar{\rho}_k B_{kx} + g_k G_{kx}. \quad (4.25)$$

Makroskopski napon prikazan je članom σ_{kx} , dok je mikroskopski napon između faza prikazan članom $g_k G_{kx}$. Uslijed međusobnog potiranja sila koje postoje između faza kao i činjenice da se može napisati:

$$\rho B_x = \sum_k \bar{\rho}_k B_{kx}, \quad (4.26)$$

konačnim sumiranjem jednačine (4.25) za sve faze dobija se:

$$\frac{D(\rho u)}{D\tau} = \nabla (g_l \sigma_{lx} + g_s \sigma_{sx}) - \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (u - u_s) + \rho B_x. \quad (4.27)$$

Pozdrumijevajući da se fluid ponaša kao tzv. Njutnovski fluid, može se koristiti sledeća relacija za makroskopski tenzor napona:

$$g_l \sigma_{lx} = \mu_l \nabla(g_l u_l) - \frac{2}{3} \mu_l \nabla \left(g_l \vec{V}_l \right) \vec{i} + \mu_l \frac{\partial}{\partial x} \left(g_l \vec{V}_l \right) - g_l \bar{\sigma}_l \vec{i}, \quad (4.28)$$

gdje je $\bar{\sigma}_l$ pritisak u fluidu. Sabiranjem drugog i trećeg člana na desnoj strani jednačine (4.28), i uzimajući u obzir da je:

$$p = \bar{\sigma}_l - \frac{\mu_l \nabla \left(g_l \vec{V}_l \right)}{3g_l}, \quad (4.29)$$

napon u tečnoj fazi se može napisati kao:

$$\begin{aligned} \nabla(g_l \sigma_{lx}) &= \nabla(\mu_l \nabla(g_l u_l)) - \frac{\partial}{\partial x}(g_l p) = \\ &= \nabla \mu_l \nabla \frac{\rho}{\rho_l} (u - f_s u_s) - \frac{\partial}{\partial x}(g_l p) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Zamjenjivanjem jednačine (4.30) u jednačinu (4.27) dobija se:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho u)}{D\tau} &= \nabla \mu_l \nabla \frac{\rho}{\rho_l} (u - f_s u_s) - \frac{\partial}{\partial x}(g_l p) + \nabla(g_s \sigma_{sx}) \\ &\quad - \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (u - u_s) + \rho B_x \end{aligned} \quad (4.31)$$

Sada je potrebno rasvijetliti šta znači napon u čvrstoj fazi koji je opisan trećim članom na desnoj strani jednačine (4.31). U sledeća dva potpoglavlja biće predstavljena dva različita slučaja koji imaju uticaj na izgled ovoga člana.

4.1.3.1 Jednačina o održanju količine kretanja. Nepokretna i stacionarna čvrsta faza

U mnogim praktičnim slučajevima gdje se odigrava solidifikacija legure u kalupima koji su nepokretni kao i sa relativno niskim toplotnim fluksevima, čvrsta faza se može razmatrati kao nepokretna fiksirana mreža sastavljena od dendrita različitog oblika i pravca. Tenzor napona u čvrstoj fazi dobija se zamjenom u jednačinu (4.25) $k=s$ i $V_s=0$:

$$\nabla(g_s \sigma_{sx}) = -\bar{\rho}_s B_{sx} - g_s G_{sx}. \quad (4.32)$$

Na desnoj strani jednačine (4.32) drugi član u jednačini predstavlja međufaznu interakcijsku silu koja je po intezitetu jednaka odgovarajućoj sili u tečnosti samo suprotnog smjera, pa se može pisati:

$$\nabla(g_s \sigma_{sx}) = -\bar{\rho}_s B_{sx} + g_l G_{lx} = -\bar{\rho}_s B_{sx} + p \frac{\partial g_l}{\partial x} + g_l G_{lx,D}. \quad (4.33)$$

U jednačini (4.33) član drugi član na desnoj strani razložen je na dva od kojih je prvi čista normalna sila uslijed interakcije između faza, a drugi predstavlja silu trenja na međufaznoj površini tečnost - čvrsto.

Sila trenja uslijed mikroskopske interakcije između faza se može opisati makroskopskim jednačinama od kojih je najpoznatija tzv. Darcy-ev zakon strujanja za pseudo-porozni medijum [47]. Član kojim je opisan Darcy-ev zakon predstavlja generalno dodatni pad pritiska uslijed pojave čvrste faze u struji fluida.

Tokom solidifikacije u tzv. "mushy" regionu uslijed malih brzina konvektivni i difuzioni članovi se mogu zanemariti pa s obzirom na (4.33) i (4.31) dobija se jednačina za silu trenja između faza na mikro nivou kao:

$$g_l \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_l g_l B_{lx} \approx g_l G_{lx,D}. \quad (4.34)$$

Umjesto jednačine (4.34) na desnoj strani je moguće izvršiti zamjenu Darcy-evim zakonom pa se dobija:

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \rho_l B_{lx} = \frac{\mu_l}{K_x} g_l (u_l - u_s). \quad (4.35)$$

Ova poslednja jednačina podrazumijeva da je strujanje jednodimenziono, i da je čvrsta faza uniformna po svojoj strukturi što nije baš blisko realnosti, pa jednačina (4.35) predstavlja prvo približenje. Kombinujući jednačine (4.35), (4.34) kao i (4.31) dobija se jednačina o održanju količine kretanja u x pravcu kao:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho u)}{Dt} = & \nabla \mu_l \nabla \left(\frac{\rho}{\rho_l} u \right) - g_l \frac{\partial p}{\partial x} + g_l \frac{\mu_l}{K_x} \frac{\rho}{\rho_l} u - \\ & \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (u - u_s) + \rho_l g_l B_{lx} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Konstanta K_x koja figuriše u izrazu za Darcy-ev pad pritiska je funkcija mikro interakcije tečne i čvrste faze na mikro nivou. Za njeno opisivanje makroskopskim parametrima postoji više modela, a jedan od najčešćih je Blake-Kozeny jednačina:

$$K = \kappa_o \frac{g_l^3}{(1 - g_l)^2}. \quad (4.37)$$

Uslijed anizotropnosti u mushy regionu koja je posledica različitih vrijednosti toplotnih flukseva za različite pravce, i usled toga da ovaj fenomen nije dovoljno istražen obično se usvaja da je $K_x = K_y = K$, dok se konstanta permeabilnosti κ_o računa na osnovu rastojanja između bočnih dendrita (DAS - "dendrite arm spacing").

Generalno gledano jednačina o održanju količine kretanja ima oblik:

$$\frac{D(\rho u)}{D\tau} = \nabla \Gamma \nabla u - \frac{\partial p}{\partial x} + S_\phi, \quad (4.38)$$

i kao takva je pogodna za numeričko rješavanje različitim metodama. U cilju dobijanja jednačine o održanju količine kretanja u skladu sa jednačinom (4.38) jednačina (4.35) je pomnožena sa g_s i dodata jednačini (4.36) pa se nakon sumiranja dobija sledeći izraz:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho u)}{D\tau} = & \nabla \mu_l \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) \nabla u - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu_l}{K} \frac{\rho}{\rho_l} u + \\ & \nabla \mu_l u \nabla \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) - \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \vec{V} u + \rho_l B_{lx} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Jednačina o održanju količine kretanja za y pravac je analogna jednačini (4.39) i dobija se na sličan način kao što je prethodno prikazano:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho v)}{D\tau} = & \nabla \mu_l \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) \nabla v - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu_l}{K} \frac{\rho}{\rho_l} v + \\ & \nabla \mu_l v \nabla \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) - \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \vec{V} v + \rho_l B_{ly} \end{aligned} \quad (4.40)$$

Zapreminske sile u jednačinama (4.39) i (4.40) su:

$$\rho_l B_{lx} = 0, \quad (4.41)$$

$$\rho_l B_{ly} = \rho_l g [\beta_T (T - T_o) + \beta_s (f_l^A - f_o^A)]. \quad (4.42)$$

4.1.3.2. Jednačina o održanju količine kretanja. Dispergovani i rasuti djelići čvrste faze

Određena eksperimentalna istraživanja pokazala su da se pri određenim režimima solidifikacije mogu pojaviti oblaci čestica čvrste faze u tečnoj fazi. Ovi djelići plivaju kroz čvrstu fazu i karakteristični su za ranu fazu solidifikacije. Prije nego što se sloj čvrste faze uspije formirati na površini zida preko kojega se vrši odvođenje toplote, čvrsta faza se odvaja i dalje putuje kroz mushy region nastavljajući da se uvećava ili pak otapa u zavisnosti od oblasti gdje se našla. Karakteristično je da zapreminski udio čvrste faze nikada nije veći od 10%. Modeli kojima se vrše opisivanja ovakvog tipa solidifikacije podrazumijevaju određena uprošćenja naročito u momentnoj jednačini, i ona bi se u glavnom mogla svesti na dva ključna: prvo, djelići čvrste faze su dovoljno mali ($<10\mu\text{m}$) da bi se viskozne sile u fluidu mogle smatrati dominantnim uslije čega se može uzeti da je $V_s = V_l = V$, i drugo da dispergovani djelići čvrste faze mogu postojati samo u sredini gdje je zapreminsko učešće čvrste faze $g_s \leq 0.01$. Slobodno plivajući djelići čvrste faze javljaju se u ranoj fazi solidifikacije a njihova je veličina reda veličine 1mm ili više. Po-drazumijevajući da je $g_s < 1$ jednačina o održanju količine kretanja za x pravac je:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho u)}{Dt} = \nabla \mu_l \nabla \frac{\rho}{\rho_l} u - \frac{\partial}{\partial x} (g_l p) + \nabla (g_s \sigma_{sx}) \\ \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (u - u_s) + \rho B_x \end{aligned} \quad (4.43)$$

Zbog veoma malog učešća čvrste faze u tečnosti može se smatrati da je efektivna viskoznost u smješi skoro ista kao i kada postoji strujanje čiste tečnosti. Napon u djelićima čvrste faze se može smatrati izotropnim i jednakim lokalnoj vrijednosti pritiska:

$$\nabla (g_s \sigma_{sx}) = - \frac{\partial}{\partial x} (g_s p), \quad (4.44)$$

zamjenjujući jednačinu (4.44) u jednačinu (4.43) dobija se jednačina o održanju količine kretanja za sistem u kojem postoje slobodno plivajući djelići čvrste faze:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho u)}{Dt} = \nabla \mu_l \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) \nabla u - \frac{\partial p}{\partial x} + \nabla \mu_l u \nabla \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) - \\ \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (u - u_s) + \rho B_x \end{aligned} \quad (4.45)$$

Analogno jednačina o održanju količine kretanja za y pravac je:

$$\begin{aligned} \frac{D(\rho v)}{D\tau} = \nabla \mu_l \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) \nabla v - \frac{\partial p}{\partial y} + \nabla \mu_l u \nabla \left(\frac{\rho}{\rho_l} \right) - \\ \nabla \rho \left(\frac{f_s}{f_l} \right) \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) (v - v_s) + \rho B_y \end{aligned} \quad (4.46)$$

Generalno gledano postoje dvije bitne razlike između modela sa stacionarnom i nepokretnom čvrstom fazom i onoga sa plivajućim djelićima čvrste faze. Prvo, međufazna razmjena količine kretanja između tečnosti i čvrste faze je takva da se članovi koji ih opisuju poništavaju uslijed čega nema Darcy-evog člana na desnoj strani. Jedina sila koja postoji na desnoj strani je zapreminska sila uslijed gravitacije koja ne može biti isključena. Uslijed razlike između gustina čvrste i tečne faze slobodno plivajući djelići mogu se taložiti na dnu kalupa ($\rho_s > \rho_l$) ili pak plivati na slobodnoj površini ($\rho_s < \rho_l$). Druga bitna razlika u odnosu na model sa nepokretnom čvrstom fazom je što se u članovima za račun zapreminskih sila umjesto gustine tečnosti uzima srednja gustina kontrolisane zapremine. Ovi članovi su:

$$\rho B_x = 0, \quad (4.47)$$

$$\rho B_y = \rho g [\beta_T (T - T_o) + \beta_s (f^A - f_o^A)]. \quad (4.48)$$

4.1.4 Termodinamički model za dvokomponentni binarni sistem

Radi rješavanja sistema jednačina makro modela koga čine bilansne jednačine mase, energije, srednjeg masenog sastava legirajućeg elemenata i količine kretanja, potrebno je imati sistem jednačina u zatvorenom obliku. Kao konstitutivna korelacija kojom se vrši zatvaranje sistema jednačina koristi se jednačina stanja materije napisana u pogodnom obliku. Maseni udio legirajućeg elemenata u tečnoj i čvrstoj fazi, kao i maseni udio čvrste faze f_s i temperatura dobijaju se iz jednačina kojima je opisan binarni fazni dijagram dvokomponentne legure. Pri tome se uvode određene pretpostavke pod kojima račun sproveden na osnovu binarnog dijagrama ima smisla. Kao prvo, temperatura čvrste i tečna faze je jednaka jer se pretpostavlja da se one nalaze u termodinamičkoj ravnoteži. Drugo, maseni udjeli legirajućeg elementa u tečnoj i čvrstoj fazi su konstantne

vrijednosti dobijene u presjeku izoterme sa linijama čvrste i tečne faze. Dok se za tečnu fazu kao dosta dobra može smatrati pretpostavka o uniformnosti masenog udjela legirajućeg elementa u njoj, pretpostavka o uniformnom masenom sastavu legirajućeg elementa u čvrstoj fazi je dosta gruba.

Uzimajući u obzir osrednjenu vrijednost specifičnog toplotnog kapaciteta za čvrstu fazu specifična entalpija čvrste faze se može pisati kao:

$$h_s = c_s T, \quad (4.49)$$

dok je specifična entalpija tečnosti:

$$h_l = c_l T + [(c_s - c_l)T_e + h_f], \quad (4.50)$$

gdje je h_f latentna toplota faznog prelaza i jednaka je razlici specifičnih entalpija tečne i čvrste faze na eutektičkoj temperaturi $T=T_e$. Specifična entalpija smješe koja je tek prešla u čvrsto stanje je:

$$h_{SOL} = c_s T_{SOL}, \quad (4.51)$$

dok je specifična entalpija tečnosti koja tek počinje da se očvršćava:

$$h_{LIQ} = c_l T_{LIQ} + h_l^0, \quad (4.52)$$

gdje je $h_l^0 = (c_s - c_l)T_{sol} + h_f$. Vrijednosti entalpija koje su date izrazima (4.51) i (4.52) su granične vrijednosti koje ograničavaju kraj i početak procesa solidifikacije respektivno i služiće u termodinamičkom modelu kao granične vrijednosti. Kada temperatura dostigne eutektičku vrijednost T_{eut} tada se preostali dio tečne faze transformiše u čvrstu fazu izotermnom reakcijom, a specifična eutektička entalpija smješe se računa kao:

$$h_{EUT} = c_s T_{EUT} + (1 - f_{s,EUT}) \cdot h_f, \quad (4.53)$$

gdje je $f_{s,EUT}$ maseni udio čvrste faze u momentu kada se završava primarna solidifikacija i počinje eutektička reakcija. Ova veličina se računa prema pravilu poluge kao:

$$f_{s,EUT} = \frac{f_{EUT}^A - f^A}{f_{EUT}^A - f_{\alpha,max}^A}. \quad (4.54)$$

Maksimalni maseni udio legirajućeg elementa A u primarnoj alfa fazi je $f_{\alpha,max}^A$. Kada su poznate granične vrijednosti entalpija može se predstaviti algoritam na osnovu koga se vrši sračunavanje nepoznate temperature i masenog učešća čvrste faze u smješi. Ako je specifična entalpija smješe $h > h_{LIQ}$ tada je $f_s = 0$ a temperatura se računa kao:

$$T = \frac{h - h_l^0}{c_l}, \quad (4.55)$$

a ako je $h < h_{SOL}$ tada je $f_s = 1$ a temperatura se računa kao:

$$T = h / c_s. \quad (4.56)$$

Kada se specifična entalpija smješe nalazi između graničnih vrijednosti h_{SOL} i h_{LIQ} tada se nalazimo u dvofaznoj oblasti. Ako je vrijednost specifične entalpije $h_{EUT} > h > h_{SOL}$ tada je temperatura $T = T_e$ a maseni udio čvrste faze je:

$$f_s = 1 - (1 - f_{s,EUT}) \cdot \frac{h - h_{SOL}}{h_{EUT} - h_{SOL}}. \quad (4.57)$$

Konačno, za slučaj primarne solidifikacije u kojoj se izdvaja samo primarna faza, tj. kada je $h_{LIQ} > h > h_{EUT}$ temperatura i maseni udio čvrste faze se računaju iz sistema jednačina:

$$f_s c_s T + f_l (c_l T + h_l^0) - h = 0, \quad (4.58)$$

$$f_s = \frac{f_l^A - f^A}{f_l^A - f_s^A}. \quad (4.59)$$

Maseni udjeli komponente A u tečnoj i čvrstoj fazi f_l^A i f_s^A su poznate kao funkcije temperature i leže na liniji tečnosti i liniji čvrste faze u presjeku sa izotermom tražene temperature T . Sistem jednačina (4.58) i (4.59) se može riješiti iterativno ili pak analitički kada se dobija kvadratna jednačina, od koje se uzima samo rješenje koje ima fizičkog smisla ($T_{LIQ} > T > T_{SOL}$).

4.2. Matematičko modeliranje faznog prelaza u trokomponentnim sistemima

U prethodnim poglavljima izvedene su bilansne jednačine mase, energije, mase-nog sastava legirajućeg elementa i količine kretanja kojima se opisuje proces solidifikacije u dvokomponentnim materijama. Kao termodinamički model koji dopunjava postojeći sistem jednačina u cilju dobijanja zatvorenog sistema jednačina, koristi se fazni dijagram dvokomponentne legure predstavljen pogodnim setom algebarskih jednačina. Algebarske jednačine kojima je opisan binarni fazni dijagram podrazumijevaju ravnotežnu solidifikaciju što predstavlja dosta grubu aproksimaciju. Dok je broj komerci-

janih legura koje se primjenjuju u praksi sa samo dva elementa dosta ograničen, broj onih sa dva ili više legirajućih elemenata je znatno veći. Ovdje će biti predstavljeno proširivanje postojećeg modela u cilju uvođenja drugog legirajućeg elementa u razmatranje tj. opisivanje trokomponentnog sistema Al-Cu-Mg.

Osnovna razlika modela sa tri komponente u odnosu na dosadašnji je uvođenje jednačine bilansa drugog legirajućeg elementa. Interna difuzija između dva legirajuća elementa se zanemaruje u odnosu na difuziju legirajućih elemenata u sredini glavnog elementa legure. Sastav legura koje se razmatraju obično je takav da sadrži male količine legirajućih elemenata uslijed nedostatka detaljnih informacija o faznom dijagramu. Jednačina o održanju srednjeg masenog sastava elementa B za nepokretnu i stacionarnu čvrstu fazu ima sličan oblik kao ona za element A:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau}(\rho f^B) + \nabla \cdot (\rho \vec{V} f^B) &= \nabla \cdot (\rho D^B \nabla f^B) \\ + \nabla \cdot \rho D^B \nabla (f_l^B - f^B) - \nabla \cdot (\rho \vec{V} \cdot (f_l^B - f^B)) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Uslijede postojanja elementa B nova zapreminske sile izazvana gradijentom masenog udjela elementa B u tečnosti mora se uzeti u obzir pa se umjesto jednačina (4.41) i (4.42) moraju uzeti dopunjene jednačine:

$$\rho_l B_{lx} = 0, \quad (4.61)$$

$$\rho_l B_{ly} = \rho_l g [\beta_T (T - T_o) + \beta_s^A (f_l^A - f_{l,o}^A) + \beta_s^B (f_l^B - f_{l,o}^B)]. \quad (4.62)$$

Poslednja dva člana na desnoj strani jednačine (4.62) predstavljaju zapreminske sile uslijed gradijenata masenih udjela elemenata A i B u tečnosti. Koeficijenti zapreminskog širenja uslijed gradijenata gustine imaju generalno oblik:

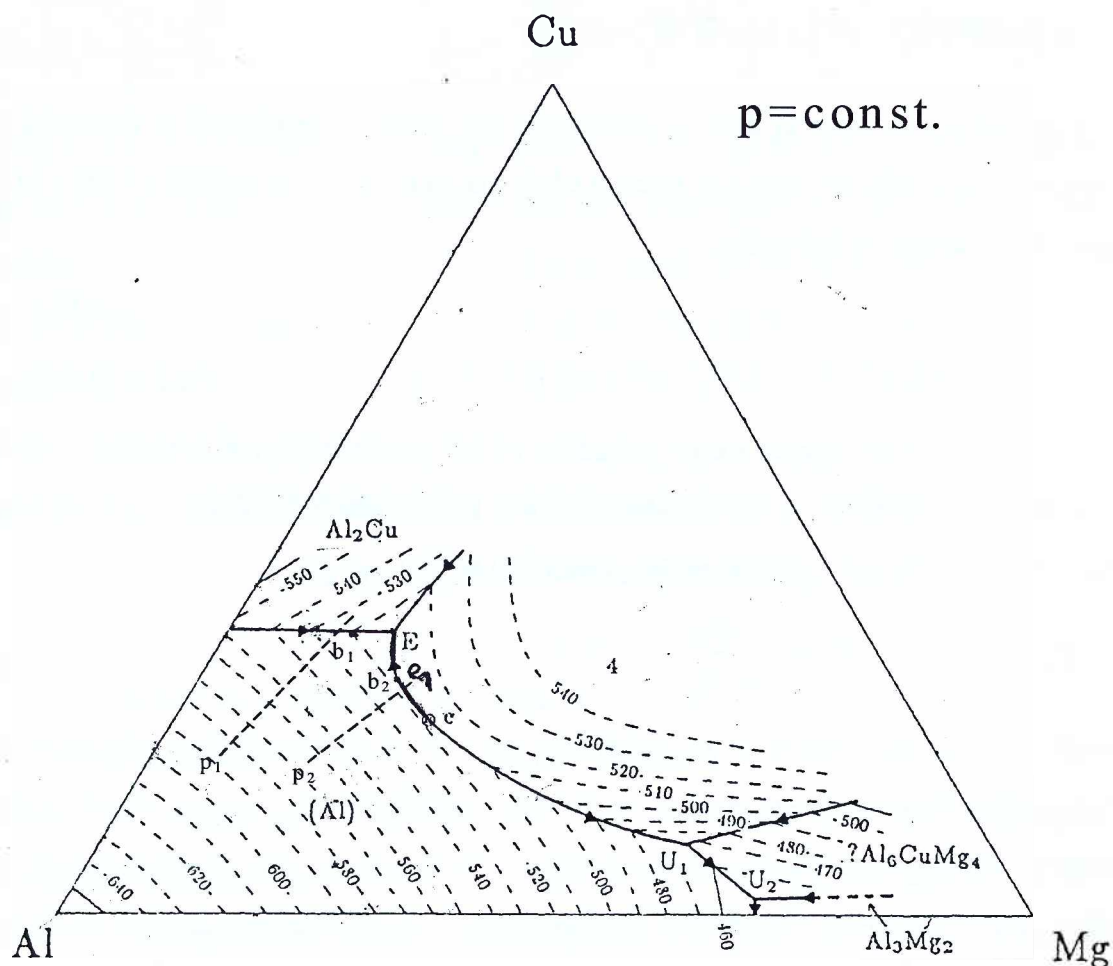
$$\beta_T = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho_l}{\partial T}, \quad \beta_s^i = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho_l}{\partial f_l^i} \quad (i = A, B). \quad (4.63)$$

Koristeći standardnu proceduru za rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednačina sistem bilansnih jednačina makro modela sa dodatnom jednačinom (4.60) može se riješiti u zatvorenom obliku, zajedno sa mikrosegregacionim modelom kao konstitutivnom korelacijom. Za sistem Al-Cu-Mg biće prikazane jednačine mikrosegregacionog modela sa kojima je moguće rješavati sistem jednačina u zatvorenom obliku.



4.2.1 Termodinamički model za trokomponentni sistem Al-Cu-Mg

Prije opisivanja sistema jednačina kojim se opisuje fazni dijagram trokomponentne legure Al-Cu-Mg potrebno je dati kratak geometrijski opis faznog dijagrama legure, sa osvrtom na Gibbs-ovo pravilo faza, binarne doline i procese tokom kojih dolazi do izdvajanja pojedinih faza (primarne, sekundarne i eutektičke). Fazni dijagram trokomponentne legure Al-Cu-Mg ($p = \text{const.}$) predstavljen je prostornom trostranom prizmom kod koje osnovu čini jednakokrani trougao, dok je njena aksijalna koordinata temperatura. Bočne stranice prizme predstavljaju binarne fazne dijagrame koje čine elementi sa tjemena prizme. Horizontalna projekcija Al-ugla trostrane prizme koja predstavlja fazni dijagram legure Al-Cu-Mg predstavljena je na slici 4.1. Isprekidane linije predstavljaju izoterme na površi tečnosti koje se dobijaju presijecanjem prizme sa konstantnim izotermalnim ravnima.



Slika 4.1 Horizontalna projekcija faznog dijagrama trokomponentne legure Al-Mg-Cu

Tri vertikalne površine prizme predstavljaju tri binarna fazna dijagrama od elemenata koji čine uglove prizme (Al,Cu,Mg). Na dijagramu se vide dvije binarne doline: prva, čiji je početak u eutektičkoj tački za binarni sistem Al-Cu, a kraj u tački E koja predstavlja eutektičku tačku sistema sa konstantnom temperaturom 507°C, i duga koja se prostire od tačke U_1 do tačke E. Treba napomenuti da se tokom binarne solidifikacije duž prve binarne doline kao sekundarna faza izdvaja tzv. θ faza (Al_2Cu), dok se duž druge binarne doline kao sekundarna izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg). U razmatranja u termodinamičkom modelu uzet je samo jedan segment druge binarne doline i to onaj koji se završava u tački E, dok se drugi dio koji se završava u tački U_1 ne razmatra. Koristeći Gibbs-ovo pravilo faza [47] može se pisati:

$$\Phi + F = C + 2, \quad (4.64)$$

gdje je Φ broj faza, F broj stepeni slobode a C broj komponenti koje čine sistem. Trokomponentni sistem ima četiri nezavisne promjenjive a to su: temperatura, pritisak, i srednji maseni sastavi bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} . Maksimalni broj faza koji se može dobiti posmatrajući jednačinu (4.64) je 5 ako je $C=3$ i $F=0$. Međutim, ako se uzme da je pritisak konstantan za većinu ravnotežnih stanja, to smanjuje maksimalni broj faza na četiri. Jednačina (4.64) može se za slučaj trokomponentnog sistema redukovati na:

$$F = 4 - \Phi. \quad (4.65)$$

Kada je temperatura legure određenog sastava veća od odgovarajuće temperature na površi tečnosti, tada u sistemu postoji samo tečna faza ($\Phi=1$), pa je broj stepeni slobode prema (4.65) maksimalan i jednak tri. To znači da se u oblasti tečne faze i temperatura i srednji maseni sastavi f^{Cu} i f^{Mg} mogu mijenjati nezavisno jedni od drugih. Snizavanjem temperature dostiže se vrijednost sa površi tečnosti u tački p_1 , i tada pored tečne dolazi do izdvajanja primarne α faze sa aluminijumom kao dominantnim elementom. Tokom primarne solidifikacije u sistemu su u termodinamičkoj ravnoteži dvije faze (tečna i primarna α) pa je broj stepeni slobode sada $F=2$. Temperatura postaje zavisno promjenljiva veličina tj. funkcija masenih sastava bakra i magnezijuma u tečnosti f_1^{Cu} i f_1^{Mg} a koji su definisani sa jednačinom površi tečnosti. Tokom primarne solidifikacije maseni sastavi bakra i magnezijuma f_1^{Cu} i f_1^{Mg} mijenjaju se duž linije p_1b_1 po površi tečnosti, dok se ne dostigne prva binarna dolina u tački b_1 . Počev od tačke b_1 počinje sekundarna solidifikacija kada pored primarne faze, počinje izdvajanja sekundarne θ faze (Al_2Cu)

koja ima visok maseni sastav bakra, dok se magnezijum u njoj nalazi samo u tragovima. Tada u sistemu broj faza postaje $\Phi=3$ a broj stepeni slobode $F=1$. To znači da su za poznatu temperaturu određene vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} . Na kraju kada je dostignuta eutektička tačka E, pored postojećih dolazi do izdvajanja i tercijarne S faze (Al_2CuMg), pa je broj faza u sistemu $\Phi=4$ a broj stepeni slobode $F=0$. To znači da je tokom eutektičke reakcije sistem u potpunosti invarijantan sa poznatom temperaturom i masenim udjelima bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} . Kada primarna solidifikacija počinje u tački p_2 primarna solidifikacija se odigrava duž linije p_2b_2 . Sekundarna solidifikacija počinje u tački b_2 duž druge eutektičke doline duž koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg). Binarna solidifikacija završava se u tački E sa invarijantnom eutektičkom reakcijom. Primjetno je da se duž druge binarne doline maseni sastav magnezijuma u tečnosti f_l^{Mg} smanjuje, dok maseni sastav bakra u tečnosti f_l^{Cu} i dalje raste do vrijednosti u tački E.

4.2.1.1 Primarna solidifikacija

Tokom primarne solidifikacije dolazi do izdvajanja primarne α faze koja je u lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži sa preostalom tečnošću ($L \rightleftharpoons \alpha$). Za takvu smjesu jednačine o održanju energije, mase i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma u smješi su:

$$h = f_l(c_l T + h_l^0) + \bar{f}_\alpha(c_s T), \quad (4.66)$$

$$\bar{f}_\alpha + f_l = 1.0, \quad (4.67)$$

$$f^{Cu} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Cu} + (1 - \bar{f}_\alpha) f_l^{Cu}, \quad (4.68)$$

$$f^{Mg} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Mg} + (1 - \bar{f}_\alpha) f_l^{Mg}. \quad (4.69)$$

Kao što se vidi sva čvrsta faza koja se izdvaja u primarnoj solidifikaciji je α primarna faza koja sa preostalom tečnošću čini ukupnu razmatranu masu. U jednačinama (4.68) i (4.69) figurišu srednji maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj fazi koji se računaju iz integrala na osnovu poznatog profila masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi:

$$\bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}} = \frac{1}{f_{\alpha}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\alpha} f_{\alpha}^{\text{Cu}} df_s + f_{\alpha}^* (f_{\alpha}^{\text{Cu}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.70)$$

$$\bar{f}_{\alpha}^{\text{Mg}} = \frac{1}{f_{\alpha}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\alpha} f_{\alpha}^{\text{Mg}} df_s + f_{\alpha}^* (f_{\alpha}^{\text{Mg}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right]. \quad (4.71)$$

Članovi na desnoj strani jednačina (4.70) i (4.71) koji u gornjem indeksu imaju * predstavljaju vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi koji su definirani sa površi čvrste faze, a koji se dobijaju kao funkcije masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti korišćenjem tzv. parcijalnih koeficijenata:

$$(f_{\alpha}^j)^* = k_{\alpha}^j f_l^j \quad (j = \text{Cu}, \text{Mg}). \quad (4.72)$$

Vrijednosti integraljene funkcije f_{α} , f_{α}^{Cu} , f_{α}^{Mg} predstavljaju vrijednosti funkcija sa indeksom "*" iz prethodnog perioda. Funkcija f_{α} predstavlja maseni udio primarne α faze u čvrstoj fazi, pa s obzirom da se tokom primarne solidifikacije izdvaja samo primarna faza to je:

$$f_{\alpha} = f_{\alpha}^* = 1.0. \quad (4.73)$$

Parcijalni koeficijenti u jednačini (4.72) nisu konstante već manje ili više poznate funkcije koje zavise od prirode faznog dijagrama legure. Konačno relacija neophodna za zatvaranje sistema jednačina je jednačina površi tečnosti koja se obično zadaje u eksplicitnoj formi:

$$T = T_{\text{LIQ}}(f_l^{\text{Cu}}, f_l^{\text{Mg}}). \quad (4.74)$$

Sistem jednačina (4.66) (4.74) od 10 jednačina sa 10 nepoznatih veličine (T , \bar{f}_{α} , f_l , $\bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}}$, $\bar{f}_{\alpha}^{\text{Mg}}$, f_l^{Cu} , f_l^{Mg} , $(f_{\alpha}^{\text{Cu}})^*$, $(f_{\alpha}^{\text{Mg}})^*$, f_{α}^*) može se riješiti u zatvorenom obliku. Poslije svakog vremenskog trenutka postaje:

$$\begin{aligned} f_{\alpha}^* &= f_{\alpha} \\ (f_{\alpha}^i)^* &= f_{\alpha}^i \quad (i = \text{Cu}, \text{Mg}) \end{aligned} \quad (4.75)$$

4.2.1.2 Sekundarna solidifikacija

Kada maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} dostignu vrijednosti sa binarne doline, dolazi do izdvajanja sekundarne β faze tako da je sada preostala tečnost u ravnoteži sa primarnom α i sekundarnom β fazom ($L \rightleftharpoons \alpha + \beta$), a stepen slobode se smanjio za jedan i postaje $F=2$. Tokom sekundarne solidifikacije maseni udjeli bakra i magnezijuma tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} nisu više nezavisno promjenljive, već su vezani korelacijom koja predstavlja jednačinu binarne doline:

$$f_l^i \rightarrow f_{l,\text{BIN}}^i(T) \quad (i = \text{Cu}, \text{Mg}). \quad (4.76)$$

Sa jednačinama (4.76) opisana je binarna dolina koja matematički gledano predstavlja liniju u 3-D prostoru. Sa poznatim masenim udjelima bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} moguće je odrediti i vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u izdvojenim fazama na osnovu parcijalnih koeficijenata za obje faze:

$$(f_\alpha^j)^* = k_\alpha^j f_l^j \quad (j = \text{Cu}, \text{Mg}), \quad (4.77)$$

$$(f_\beta^j)^* = k_\beta^j f_l^j \quad (j = \text{Cu}, \text{Mg}). \quad (4.78)$$

Vrijednosti parcijalnih koeficijenata za β fazu uzimaju se analogijom na osnovu vrijednosti iz odgovarajućih binarnih dijagrama, što za mnoge trokomponentne legure nije čak ni približno tačno. Konačno, jednačina o održanju energije, mase i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma mogu se pisati kao:

$$h = (\bar{f}_\alpha + \bar{f}_\beta) \cdot (c_s T) + f_l \cdot (c_l T + h_l^0), \quad (4.79)$$

$$\bar{f}_\alpha + \bar{f}_\beta + f_l = 1.0, \quad (4.80)$$

$$f^{\text{Cu}} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Cu}} + f_l f_l^{\text{Cu}}, \quad (4.81)$$

$$f^{\text{Mg}} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Mg}} + f_l f_l^{\text{Mg}}. \quad (4.82)$$

U jednačinama (4.81) i (4.82) na desnim stranama figurišu srednji maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj α i sekundarnoj β fazi koje se sračunavaju kao integrali:

$$\bar{f}_\alpha^{\text{Cu}} = \frac{1}{f_\alpha} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\alpha f_\alpha^{\text{Cu}} df_s + f_\alpha^* (f_\alpha^{\text{Cu}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.83)$$

$$\bar{f}_\alpha^{\text{Mg}} = \frac{1}{f_\alpha} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\alpha f_\alpha^{\text{Mg}} df_s + f_\alpha^* (f_\alpha^{\text{Mg}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.84)$$

$$\bar{f}_\beta^{\text{Cu}} = \frac{1}{f_\beta} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\beta f_\beta^{\text{Cu}} df_s + f_\beta^* (f_\beta^{\text{Cu}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.85)$$

$$\bar{f}_\beta^{\text{Mg}} = \frac{1}{f_\beta} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\beta f_\beta^{\text{Mg}} df_s + f_\beta^* (f_\beta^{\text{Mg}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right]. \quad (4.86)$$

Za razliku od primarne solidifikacije čvrsta faza se sada sastoji od dvije faze primarne α i sekundarne β faze pa je:

$$f_\alpha^* + f_\beta^* = 1.0. \quad (4.87)$$

Maseno učešće primarne i sekundarne faze u očvrnutom materijalu određuje se pravilom poluge iz trougla čija su tjemena ravnotežne vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj, sekundarnoj i tečnoj fazi. Jednačine kojima se opisuje pravilo poluge za navedeni trougao su slične jednačinama poluge za binarni dijagram. Dakle konačno se može pisati:

$$f_\alpha^* / f_\beta^* = f_\alpha^T / f_\beta^T, \quad (4.88)$$

dok se vrijednosti f_α^T i f_β^T dobijaju iz jednačina poluge za tzv. binarni trougao:

$$f_\alpha^T = f(\text{binarni trougao}), \quad (4.89)$$

$$f_\beta^T = f(\text{binarni trougao}). \quad (4.90)$$

Iz sistema jednačina (4.76) (4.90) koji se sastoji od 18 jednačina određuju se nepoznate veličine ($T, \bar{f}_\alpha, \bar{f}_\beta, f_l, \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}, \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}, \bar{f}_\beta^{\text{Cu}}, \bar{f}_\beta^{\text{Mg}}, f_l^{\text{Cu}}, f_l^{\text{Mg}}, (f_\alpha^{\text{Cu}})^*, (f_\alpha^{\text{Mg}})^*, (f_\beta^{\text{Cu}})^*, (f_\beta^{\text{Mg}})^*, f_\alpha^*, f_\beta^*, f_\alpha^T, f_\beta^T$). Slično kao i kod primarne solidifikacije poslije svakog vremenskog trenutka vrijednosti funkcija sa oznakom * postaju:

$$\begin{aligned} f_i^* &= f_i \quad (i = \alpha, \beta), \\ (f_i^j)^* &= f_i^j \quad (i = \alpha, \beta \quad j = \text{Cu, Mg}). \end{aligned} \quad (4.91)$$

4.2.1.3 Eutektička solidifikacija

Nakon što vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} dostignu eutektičke vrijednosti u tački E dolazi do izdvajanja i treće δ faze, koja se sada izdvaja zajedno sa postojećima primarnom α i sekundarnom β fazom, dok je preostala tečnost u termodinamičkoj ravnoteži sa njima ($L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$). Sada kada je broj faza $\Phi=4$ broj stepeni slobode je $F=0$, tj. odigrava se invarijantna reakcija. To znači da su maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} , f_l^{Mg} i temperatura konstantni i ne mogu se mijenjati. Dakle može se pisati:

$$f_l^i = f_{l,eut}^i = \text{const}, \quad (i = \text{Cu}, \text{Mg}), \quad (4.92)$$

$$T = T_{EUT}. \quad (4.93)$$

Na osnovu poznatih masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti određuju se vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u sve tri faze pomoću odgovarajućih parcijalnih koeficijenata:

$$(f_i^j)^* = k_i^j f_l^j \quad (i = \alpha, \beta, \delta \quad j = \text{Cu}, \text{Mg}). \quad (4.94) \quad (4.94)$$

Jednačine o održanju energije mase i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma uslijed pojave treće faze imaju sledeću formu:

$$h = (\bar{f}_\alpha + \bar{f}_\beta + \bar{f}_\delta) \cdot (c_s T) + f_l \cdot (c_l T + h_l^0), \quad (4.95)$$

$$\bar{f}_\alpha + \bar{f}_\beta + \bar{f}_\delta + f_l = 1.0, \quad (4.96)$$

$$f^{Cu} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Cu} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{Cu} + \bar{f}_\delta \bar{f}_\delta^{Cu} + f_l f_l^{Cu}, \quad (4.97)$$

$$f^{Mg} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Mg} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{Mg} + \bar{f}_\delta \bar{f}_\delta^{Mg} + f_l f_l^{Mg}. \quad (4.98)$$

Analagno primarnoj i sekundarnoj solidifikaciji, srednje vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama računaju se iz integrala:

$$\bar{f}_\alpha^{Cu} = \frac{1}{\bar{f}_\alpha} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\alpha f_\alpha^{Cu} df_s + f_\alpha^* (f_\alpha^{Cu})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.99)$$

$$\bar{f}_\alpha^{Mg} = \frac{1}{\bar{f}_\alpha} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_\alpha f_\alpha^{Mg} df_s + f_\alpha^* (f_\alpha^{Mg})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.100)$$

$$\bar{f}_{\beta}^{\text{Cu}} = \frac{1}{f_{\beta}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\beta} f_{\beta}^{\text{Cu}} df_s + f_{\beta}^* (f_{\beta}^{\text{Cu}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.101)$$

$$\bar{f}_{\beta}^{\text{Mg}} = \frac{1}{f_{\beta}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\beta} f_{\beta}^{\text{Mg}} df_s + f_{\beta}^* (f_{\beta}^{\text{Mg}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.102)$$

$$\bar{f}_{\delta}^{\text{Cu}} = \frac{1}{f_{\delta}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\delta} f_{\delta}^{\text{Cu}} df_s + f_{\delta}^* (f_{\delta}^{\text{Cu}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right], \quad (4.103)$$

$$\bar{f}_{\delta}^{\text{Mg}} = \frac{1}{f_{\delta}} \cdot \left[\int_0^{f_{s,0}} f_{\delta} f_{\delta}^{\text{Mg}} df_s + f_{\delta}^* (f_{\delta}^{\text{Mg}})^* \cdot (f_s - f_{s,0}) \right]. \quad (4.104)$$

Tečnost koja se očvršćava tokom eutektičke reakcije sastoji se od tri faze pa se može pisati:

$$f_{\alpha}^* + f_{\beta}^* + f_{\delta}^* = 1.0. \quad (4.105)$$

Maseni udio pojedinih faza u očvrstnutoj materiji određuju se pravilom poluge iz eutektičkog trougla čija su tjemena maseni udjeli bakra i magnezijuma u sve tri faze primarnoj, sekundarnoj i tercijarnoj fazi pa se može pisati:

$$f_{\alpha}^* / f_{\beta}^* = f_{\alpha}^T / f_{\beta}^T, \quad (4.106)$$

$$f_{\beta}^* / f_{\delta}^* = f_{\beta}^T / f_{\delta}^T, \quad (4.107)$$

dok se vrijednosti učešća sa indeksom T dobijaju iz jednačina trougla:

$$f_{\alpha}^T = f(\text{eutektički trougao}), \quad (4.108)$$

$$f_{\beta}^T = f(\text{eutektički trougao}), \quad (4.109)$$

$$f_{\delta}^T = f(\text{eutektički trougao}). \quad (4.110)$$

Iz sistema jednačina (4.92) (4.110) koji se sastoji od 25 jednačina određuju se nepoznate veličine: $(T, \bar{f}_{\alpha}, \bar{f}_{\beta}, \bar{f}_{\delta}, f_l, \bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}}, \bar{f}_{\alpha}^{\text{Mg}}, \bar{f}_{\beta}^{\text{Cu}}, \bar{f}_{\beta}^{\text{Mg}}, \bar{f}_{\delta}^{\text{Cu}}, \bar{f}_{\delta}^{\text{Mg}}, f_l^{\text{Cu}}, f_l^{\text{Mg}}, (f_{\alpha}^{\text{Cu}})^*, (f_{\alpha}^{\text{Mg}})^*, (f_{\beta}^{\text{Cu}})^*, (f_{\beta}^{\text{Mg}})^*, (f_{\delta}^{\text{Cu}})^*, (f_{\delta}^{\text{Mg}})^*, f_{\alpha}^*, f_{\beta}^*, f_{\delta}^*, f_{\alpha}^T, f_{\beta}^T, f_{\delta}^T)$.

4.2.2 Rješavanje jednačina postavljenog termodinamičkog modela

Jednačine termodinamičkog modela koje su predstavljene su algebarskog tipa i moguće ih je riješiti u zatvorenom obliku. Kao prvi korak potrebno je odrediti granične vrijednosti temperatura i entalpija između kojih se odigrava fazni prelaz. Temperatura na kojoj počinje proces solidifikacije određen je sa površi tečnosti na osnovu poznatih vrijednosti srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma iz jednačine (4.74). U izrazu za specifičnu entalpiju h_l^0 pojavljuje se temperatura T_{SOL} koja predstavlja lokalnu vrijednost sa površi čvrste faze ispod koje nema tečne faze. S obzirom da su srednje vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi manje od ravnotežnih vrijednosti sa površi čvrste faze, površ čvrste faze sa srednjim masenim sastavima je pomjerena u odnosu na onu stvarnu definisanu faznim dijagramom materije (tzv. "corring" problem). Zbog toga se dešava da se bez obzira na mali početni maseni sastav legure, uvijek odigrava eutektička reakcija, pa je uvijek $T_{\text{SOL}} = T_{\text{EUT}} = \text{const.}$ Iz izloženog modela jasno se može vidjeti da su solidifikacija u primarnoj, sekundarnoj i eutektičkoj reakciji razdvojeni posebnim grupama jednačina. Međutim, jednačine u osnovi izgledaju isto s tim što za svaku novu fazu postoje novi članovi koji su posledica pojave nove faze. Međusobni odnos pojedinih faza, tj. učešće svake od faza u ukupnom očvrstnutom fluidu određuje se koristeći pravilo poluge pogodno napisano za trougao, čija su tjemena maseni udjeli bakra i magnezijuma u fazama i u tečnosti. Ulazni parametri za termodinamički model su specifična entalpija smješe h i srednji maseni sastavi bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} koji se dobijaju rješavanjem transportnih jednačina mase, energije, masenih sastava f^{Cu} i f^{Mg} i količine kretanja. Na osnovu njih iz predstavljenog termodinamičkog modela se sračunava temperatura smješe T , maseni udio čvrste faze u smješi f_s , srednji maseni udjeli bakra i magnezijuma u čvrstim fazama i u tečnosti. Pored toga, predloženim modelom određuju se profili masenih udjela bakra i magnezijuma u sve tri faze, na osnovu kojih je moguće sračunavati difuziju na mikro nivou. Na osnovu ovih detaljnih podataka moguće je vršiti preciznije proračune mehaničkih i nekih drugih karakteristika legure značajnih za njenu eksploataciju. U nastavku će biti prikazan algoritam za rješavanje sistema jednačina posebno za primarnu, sekundarnu i eutektičku solidifikaciju.

4.2.2.1 Primarna solidifikacija (rješavanje sistema jednačina)

Kao što je već rečeno sistem jednačina se rješava iterativnim putem i ovdje će biti prikazan opis procedure rješavanja. Za svaki novi vremenski korak poznate su vrijednosti funkcija srednje specifične entalpije h , i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} dobijenih makro modelom.

- * pretpostavljaju se vrijednosti masenih udjela u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} ;
- * određuje se temperatura T iz jednačine (4.74);
- * određuju se maseni udio čvrste faze \bar{f}_α iz jednačine (4.66);
- * određuju se ravnotežne vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj fazi $(f_\alpha^{\text{Cu}})^*$, $(f_\alpha^{\text{Mg}})^*$ iz jednačina (4.72);
- * određuju se vrijednosti integrala $\bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$, $\bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ iz jednačina (4.70) i (4.71);
- * određuje se maseni udio tečne faze f_l iz jednačine (4.67);
- * određuju se maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} iz jednačina (4.68) i (4.69);
- * sa novim vrijednostima f_l^{Cu} i f_l^{Mg} ponavlja se procedura i postupak teče dok se vrijednosti iz dvije međusobne iteracije ne poklope sa dovoljnom tačnošću;

4.2.2.2 Sekundarna solidifikacija (rješavanje sistema jednačina)

Poslije završetka primarne solidifikacije maseni sastavi bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} dostižu vrijednosti sa jedne od dvije binarne doline. Međutim za račun je dovoljno poznavanje masenog udjela u tečnosti samo jednog od elementa (bakra ili magnezijuma), jer je vrijednost onog drugog poznata iz jednačine binarne doline. Procedura za rješavanje sistema jednačina kojima se opisuje sekundarna solidifikacija bila bi sledeća:

- * pretpostavi se vrijednost masenog udjela magnezijuma u tečnosti f_l^{Mg} ;
- * sračunavaju se maseni udio bakra u tečnosti f_l^{Cu} i temperatura T iz (4.76);
- * određuju se ravnotežne vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj i sekundarnoj fazi $(f_\alpha^{\text{Cu}})^*$, $(f_\alpha^{\text{Mg}})^*$, $(f_\beta^{\text{Cu}})^*$, $(f_\beta^{\text{Mg}})^*$ iz (4.77) i (4.78);

- * sračunavaju se $f_{\alpha}^*, f_{\beta}^*, f_{\alpha}^T, f_{\beta}^T$ iz jednačina (4.87) - (4.90);
- * sračunava se f_l iz (4.79);
- * sračunavaju se integrali $\bar{f}_{\alpha}^{Cu}, \bar{f}_{\alpha}^{Mg}, \bar{f}_{\beta}^{Cu}, \bar{f}_{\beta}^{Mg}$ iz jednačina (4.83) - (4.86);
- * sračunavaju se $\bar{f}_{\alpha}, \bar{f}_{\beta}$ iz jednačina (4.80) i (4.81);
- * sračunava se maseni udio magnezijuma u tečnosti f_l^{Mg} iz jednačine (4.82);
- * sa novom vrijednošću f_l^{Mg} postupak se ponavlja dok se dvije uzastopne vrijednosti ne poklope sa dovoljnom preciznošću;

4.2.2.3 Eutektička solidifikacija (rješavanje sistema jednačina)

Kada temperatura i maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti dostignu vrijednosti iz eutektičke tačke E proces solidifikacije preostale tečnosti odvija se na invarijantan način jer stepen slobode postaje $F=0$. Dakle nijedna od veličina iz faznog dijagrama nije nezavisna već su sve fiksne, pa se sistem jednačina kojim se opisuje eutektička reakcija rješava relativno jednostavno bez potrebe iterativnog rješavanja. U nastavku će biti izložen postupak rješavanja sistema jednačina termodinamičkog modela za eutektičku solidifikaciju, koji može biti i drugačiji:

- * Odrede se temperatura T i maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} iz jednačina (4.92) i (4.93);
- * Odrede se vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u svim fazama $(f_i^j)^*$ ($i = \alpha, \beta$ $j = Cu, Mg$) iz jednačina (4.94);
- * Odredi se maseni udio tečne faze f_l iz (4.95);
- * Odrede se maseni udjeli pojedinih faza u čvrstoj fazi $f_{\alpha}^*, f_{\beta}^*, f_{\delta}^*, f_{\alpha}^T, f_{\beta}^T, f_{\delta}^T$ iz jednačina (4.105) - (4.110);
- * Odrede se srednji sastavi bakra i magnezijuma u svim fazama $\bar{f}_{\alpha}^{Cu}, \bar{f}_{\alpha}^{Mg}, \bar{f}_{\beta}^{Cu}, \bar{f}_{\beta}^{Mg}, \bar{f}_{\delta}^{Cu}, \bar{f}_{\delta}^{Mg}$ iz jednačina integrala (4.99) - (4.104);
- * Odrede se maseni udjeli pojedinih faza $\bar{f}_{\alpha}, \bar{f}_{\beta}, \bar{f}_{\delta}$ iz jednačina (4.96) - (4.98);

4.2.3 Zaključci i zapažanja o predloženom termodinamičkom modelu

U prethodnim poglavljima predstavljen je mikrosegregacioni termodinamički model za trokomponentni sistem Al-Cu-Mg. Osnovni ulazni paramateri za sračunavanje parametara modela su srednja entalpija smješe i srednji maseni sastavi bakra i magnezijuma koji se određuju rješavanjem jednačina makro modela. Polazna pretpostavka za mikro model je da su tečna i čvrsta faza u termodinamičkoj ravnoteži koja podrazumijeva jednakost temperatura čvrste i tečne faze. Ova pretpostavka je prilično prihvatljiva s obzirom na male razlike u odnosu na temperatursku skalu cijelog domena. Profili masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama, naročito u primarnoj mogu biti takvi da srednja vrijednost masenih udjela legirajućih elemenata znatno odstupa od ravnotežne vrijednosti definisane faznim dijagramom. Profili masenih udjela u primarnoj fazi obezbjeđuju da se može računati difuzija u primarnoj fazi.

4.3 NUMERIČKE METODE ZA RJEŠAVANJE JEDNAČINA POSTAVLJENOG MODELA

Jednačine bilansa mase, energije, srednjeg masenog sastava i količine kretanja imaju karakterističan generalizovan oblik parcijalne diferencijalne jednačine:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho \phi) + \nabla \left(\rho \vec{V} \phi \right) = \nabla (\Gamma \nabla \phi) + S_{\phi}, \quad (4.111)$$

koja ima nestacionarni, konvektivni i difuzioni član, kao i izvorni član na desnoj strani koji predstavlja generalisanu silu zavisno šta se posmatra. Ovako napisana jednačina je pogodna za numeričku integraciju tzv. SIMPLER algoritmom koji je razvijen od strane Patankar-a [42]. Ova metoda se pokazala kao veoma uspješna za rješavanje jednačina oblika (4.111) jer je njena suština bilansiranje tokova fluida i transportovane funkcije Φ u posmatranoj kontrolisanoj zapremini. Za opisivanje konvektivnih članova transportne jednačine najčešće se koristi tzv. "Upwind " metod, dok neki od istraživača koriste znatno unapređeniji tzv. "Power law " metod. Rezultati koji su dobijeni uporednim analizama ove dvije metode pokazuju neznatne razlike. Osnovni razlog za to je numerička

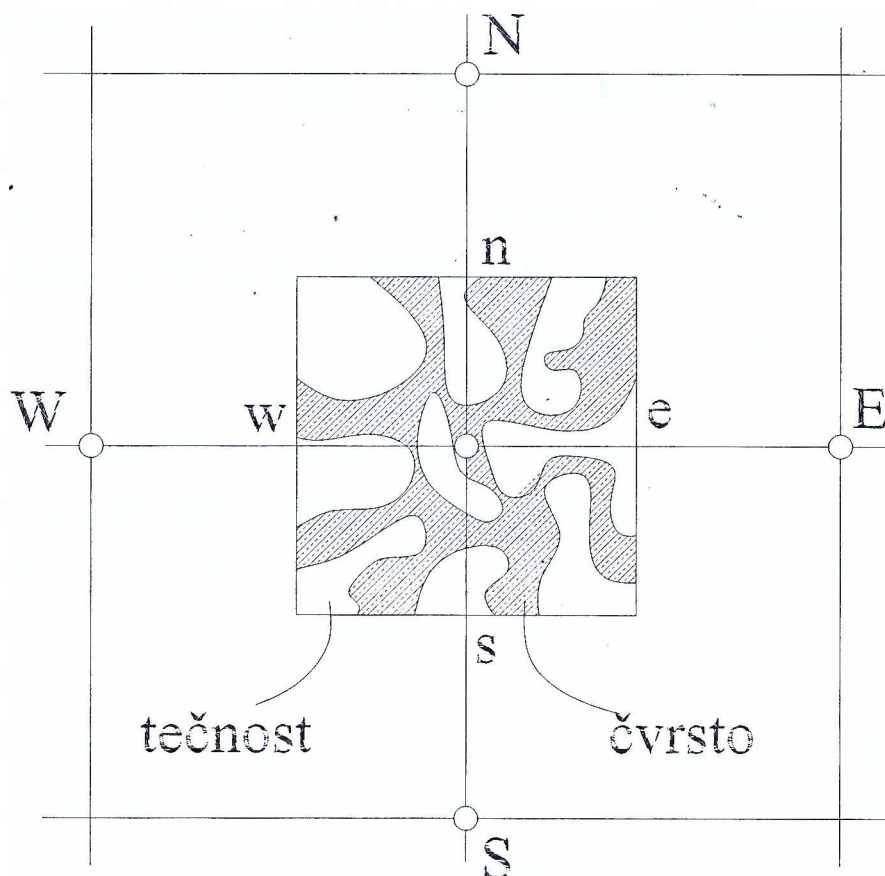
mreža koja mora biti veoma sitna da se sa njom obuhvate detalji kao što su kanali koji se javljaju tokom očvršćavanja. Na slici 4.2 prikazana je kontrolisana zapremina za 2-D model sa svojom uobičajenom orijentacijom, dok je diskretizovani oblik jednačine (4.111) prikazan u obliku:

$$a_P \phi_P = a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_S \phi_S + a_N \phi_N + b + a_P^o \phi_P^o, \quad (4.112)$$

gdje su a_i tzv. konvektivno-difuzioni članovi, Φ_i su vrijednosti funkcija iz okolnih kontrolisanih zapremina dok su članovi sa gornjim indeksom "o" vrijednosti funkcije za prethodni vremenski korak integracije. Pišući jednačine (4.112) za sve kontrolisane zapremine dobija se sistem algebarskih jednačina koje je zajedno sa graničnim i početnim uslovima moguće riješiti u zatvorenom obliku:

$$[K] \cdot \{\Phi\} = \{F\}, \quad (4.113)$$

gdje je $[K]$ matrica koeficijenata, $\{\Phi\}$ matrica kolona nepoznatih vrijednosti funkcije Φ , dok je $\{F\}$ matrica kolona generalisanih sila tj. poremećaja.



Slika 4.2 Reprezentativna kontrolisana zapremina za diskretizovanu šemu

Ovakav sistem jednačina (4.113) moguće je riješiti nekom od prihvatljivih metoda, od kojih su iterativne u kombinaciji sa trodijagonalnom TDMA metodom jedne od najpouzdanijih. Prvo se određuje polje brzina koje podrazumijeva određivanje polja pritiska pa se na osnovu njih vrši izračunavanje polja entalpija, i srednjih masenih sastava legirajućih elemenata. Daljim rješavanjem jednačina termodinamičkog modela dolazi se do polja temperatura, polja srednjih masenih udjela legirajućih elemenata u tečnosti i polja masenog učešća čvrste odnosno tečne faze.

5. EKSPERIMENTALNE ANALIZE I PROCEDURE

5.1. FENOMENOLOGIJA DIFUZIJE LEGIRAJUĆIH ELEMENATA U ČVRSTOJ FAZI

Fenomen difuzije legirajućih elemenata u čvrstoj fazi direktna je posledica postojanja gradijenata masenih udjela legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Mnoge od komercijalnih legura u eksploataciji egzistiraju u procesima kod kojih je temperatura znatno veća od uobičajene temperature okoline. Koeficijenti difuzije u čvrstoj fazi najčešće su eksponencijalne funkcije temperature, što čini proces difuzije znatno bržim u odnosu na uslove okoline. Gradijenti masenih udjela legirajućih elemenata u primarnoj fazi su pokretačka sila za difuziju, a maseni fluks je opisan Fick-ovim zakonom:

$$J = -D \cdot \nabla C, \quad (5.1)$$

gdje je D tenzor difuzije koga čine koeficijenti difuzije legirajućih elemenata u osnovnom elementu legure i tzv. dijagonalni članovi kojima se opisuje uticaj gradijenta masenog udjela jednog elementa na onaj drugi. Za trokomponentni sistem Al-Cu-Mg a na osnovu jednačine (5.1) maseni fluksevi za bakar (Cu) i magnezijum (Mg) dati su sledećim izrazima:

$$J_{Cu} = -D_{Cu} \cdot \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - D_{Cu-Mg} \cdot \frac{\partial C_{Mg}}{\partial x}, \quad (5.2)$$

$$J_{Mg} = -D_{Mg-Cu} \cdot \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - D_{Mg} \cdot \frac{\partial C_{Mg}}{\partial x}. \quad (5.3)$$

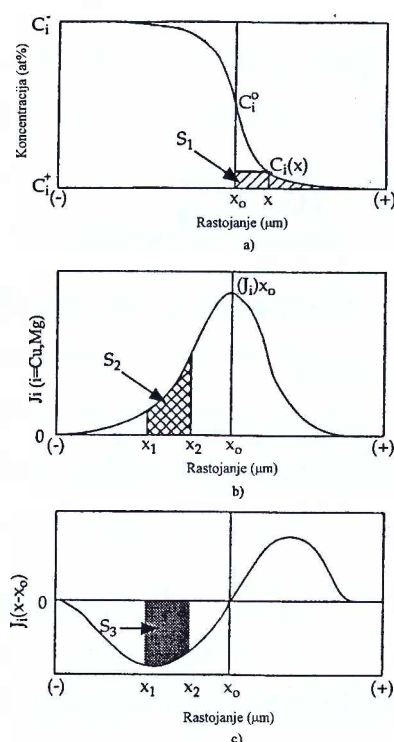
Kao što se vidi iz prethodnih jednačina koeficijent difuzije je predstavljen kao tenzor difuzije D_{ij} . Glavni koeficijenti ($i=j$) su uglavnom poznati iz različite literature i obično su poznati kao eksponencijalna funkcija temperature. Vrijednosti unakrsnih koeficijenata u tenzoru difuzije (D_{ij} , $i \neq j$) znatno su redji u literaturi, ili pak ne postoje za mnoge trokomponentne sisteme kao što je Al-Cu-Mg. Iz literature [127] za koju postoje podaci o vrijednostima unakrsnih koeficijenata za određene sisteme (legure), najčešći su oni slučajevi kod kojih je njihov uticaj zanemarljiv u odnosu na glavne koeficijente difuzije.

Cilj eksperimentalnog istraživanja u ovom radu je određivanje unakrsnih koeficijenata tenzora difuzije (D_{Cu-Mg} i D_{Mg-Cu}) za leguru Al-Cu-Mg. U mnogim radovima koji se bave problemima difuzije u čvrstoj fazi uticaj ovih koeficijenata je zanemarivan,

dok stvarnih podataka o njihovoj vrijednosti nema u dostupnoj literaturi. Na osnovu poznatih podataka za tenzor difuzije za sistem Al-Cu-Mg, u termodinamičkom modelu kojim se opisuje proces mikrosegregacije moguće je uključiti u razmatranje difuziju u primarnoj fazi. Uključivanje difuzije u primarnoj fazi u razmatranje u termodinamičkom modelu je od značaja radi sagledavanja uticaja koji proces difuzije ima na srednje masene udjele legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Pored toga izučavanjem procesa difuzije u čvrstoj fazi može se kvantitativno ocijeniti validnost pretpostavki na kojima počivaju tzv. ravnotežni modeli (beskonačno brza difuzija u čvrstoj fazi) i tzv. modeli koji zanemaruju difuziju u čvrstoj fazi (Scheil-ov pristup [75]).

5.2. BOLTZMANN-MATTANO ANALIZA ZA ODREDJIVANJE KOEFICIJENATA DIFUZIJE

Za odredjivanje koeficijenata D_{ij} ($i=\text{Cu}, \text{Mg}$) u radu će biti korišćena tzv. Boltzmann- Mattano-ov pristup [127] koji je baziran na poznavanju profila atomskih sastava legirajućih elemenata u primarnoj fazi.



Slika 5.1 Položaj Mattano površine sa uobičajenim profilom atomskih sastava

Na slici 5.1.(a) prikazan je uobičajeni profil masenog udjela nekog elementa u čvrstoj fazi na mikronivou, koji se dobija poslije spajanja čvrstih tijela čiji su maseni sastavi C_i^+ i C_i^- ($i = \text{Cu, Mg}$). Položaj tzv. Matano površine x_0 je definisan tako da su površine omeđene profilom masenog učešća elementa i linijom $x_0 = \text{const.}$ međusobno jednake sa lijeve i desne strane. Interdifuzioni fluks komponente i ($i = \text{Cu, Mg}$) dat je sa relacijom poznatom iz literature [127]:

$$J_i = \frac{1}{2\tau} \int_{C_i^- \text{ ili } C_i^+}^{C_i(x)} (x - x_0) dC_i, \quad (i = \text{Cu, Mg}), \quad (5.4)$$

gdje je τ vrijeme potrebno da se formira profil dat na slici (5.1), a C_i^- i C_i^+ su početne vrijednosti masenih sastava elemenata u dodiru. Integral koji se dobija integracijom jednačine (5.4) prikazan je na slici 5.1.(b) i sa njega se uočava da je maksimalna vrijednost fluksa postignuta u presjeku sa Mattano površinom kada je $x = x_0$. Difuzioni fluks je jednak nuli na krajevima domena jer su površine lijevo i desno od Mattano površi jednake po apsolutnoj vrijednosti. Da bi se odredili algebarski izrazi za određivanje koeficijenata tenzora difuzije D_{ij} ($i, j = \text{Cu, Mg}$) potrebno je izvršiti integraciju izraza (5.2) i (5.3) za definisani domen integracije (x_1, x_2) pa se dobijaju jednačine:

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{\text{Cu}} dx = - \int_{x_1}^{x_2} D_{\text{Cu}} dC_{\text{Cu}} - \int_{x_1}^{x_2} D_{\text{Cu-Mg}} dC_{\text{Mg}}, \quad (5.5)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{\text{Mg}} dx = - \int_{x_1}^{x_2} D_{\text{Mg-Cu}} dC_{\text{Cu}} - \int_{x_1}^{x_2} D_{\text{Mg}} dC_{\text{Mg}}. \quad (5.6)$$

Ako se uzmu u obzir srednje vrijednosti koeficijenata difuzije \bar{D}_{ij} ($i = \text{Cu, Mg}$) jednačine (5.5) i (5.6) dobijaju jednostavniji oblik:

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{\text{Cu}} dx = \bar{D}_{\text{Cu}} [C_{\text{Cu}}(x_1) - C_{\text{Cu}}(x_2)] + \bar{D}_{\text{Cu-Mg}} [C_{\text{Mg}}(x_1) - C_{\text{Mg}}(x_2)], \quad (5.7)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{\text{Mg}} dx = \bar{D}_{\text{Mg-Cu}} [C_{\text{Cu}}(x_1) - C_{\text{Cu}}(x_2)] + \bar{D}_{\text{Mg}} [C_{\text{Mg}}(x_1) - C_{\text{Mg}}(x_2)]. \quad (5.8)$$

Da bi se odredile vrijednosti koeficijenata D_{ij} ($i = \text{Cu, Mg}$) pored jednačina (5.7) i (5.8) potrebne su još dvije jednačine da bi se dobilo rješenje u zatvorenom obliku. Ako se

jednačine (5.2) i (5.3) multipliciraju sa $(x - x_0)$ i izvrši integracija kao u prethodnom slučaju, podrazumijevajući srednje vrijednosti koeficijenata difuzije \bar{D}_{ij} dobija se:

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{Cu}(x - x_0) \cdot dx = 2\tau \cdot \left\{ \bar{D}_{Cu} [J_{Cu}(x_1) - J_{Cu}(x_2)] + \bar{D}_{Cu-Mg} [J_{Mg}(x_1) - J_{Mg}(x_2)] \right\}, \quad (5.9)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} J_{Mg}(x - x_0) \cdot dx = 2\tau \cdot \left\{ \bar{D}_{Mg-Cu} [J_{Cu}(x_1) - J_{Cu}(x_2)] + \bar{D}_{Mg} [J_{Mg}(x_1) - J_{Mg}(x_2)] \right\}. \quad (5.10)$$

Na slici 5.1.(c) označena površina predstavlja vrijednost integrala na lijevim stranama jednačina (5.9) i (5.10). Iz jednačina (5.7) do (5.10) moguće je odrediti četiri nepoznate vrijednosti koje sačinjavaju tenzor difuzije (\bar{D}_{Cu} , \bar{D}_{Cu-Mg} , \bar{D}_{Mg-Cu} , \bar{D}_{Mg}). Međutim, da bi one bile određene potrebno je poznavati profile masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Ovi profili dobijeni su eksperimentom, a na osnovu naprijed izložene analize će se izvršiti izračunavanje tenzora difuzije.

5.3. OPIS EKSPERIMENTALNE APARATURE I PARAMETARA OD ZNAČAJA ZA IZVODJENJE EKSPERIMENTA

Kao što se može vidjeti iz prethodno izvedene teorijske analize, za rješavanje sistema jednačina (5.7) - (5.10) potrebno je imati poznate profile masenih udjela bakra i magnezijuma u čvrstoj primarnoj fazi. Ovakvi profili se mogu dobiti dovodjenjem u čvrst kontakt legura sa podesno odabranim početnim sastavima na povišenoj temperaturi. Da bi se ostvario čvrst kontakt uzorci legura moraju biti međusobno čvrsto spojeni, i dovoljno glatki da se obezbijedi ravnomjeran kontakt.

Nepoznati tenzor difuzije se određuje za primarnu fazu koja predstavlja čist aluminijum sa djelimično rastvorenim bakrom i magnezijumom. Početni sastavi legura su takvi da se na povišenoj temperaturi radna tačka nalazi u primarnoj alfa fazi. S druge strane početni odabrani sastav legure treba da obezbijedi maksimalni mogući gradijent masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. U tabeli 5.1 prikazane su odabrane vrijednosti masenih i atomskih udjela legirajućih elemenata (bakra i aluminijuma) u primarnom aluminijumu.

Leg.	Al($\mu\%$)	Mg($\mu\%$)	Cu($\mu\%$)	Al(at%)	Mg(at%)	Cu(at%)
1	100	0	0	100	0	0
2	98.67	1.33	0	98.5	1.5	0
3	97.27	0	2.73	98.83	0	1.17
4	96.798	1.277	1.925	97.73	1.45	0.82
Leg.	Al(gr)	Mg(gr)	Cu(gr)	Al($\mu\%$)	Mg($\mu\%$)	Cu($\mu\%$)
2	34.6039	0.4683	0	98.66476	1.33524	0
3	27.6357	0	0.7756	97.27010	0	2.72990
4	27.1743	0.3569	0.5450	96.78174	1.27712	1.94114

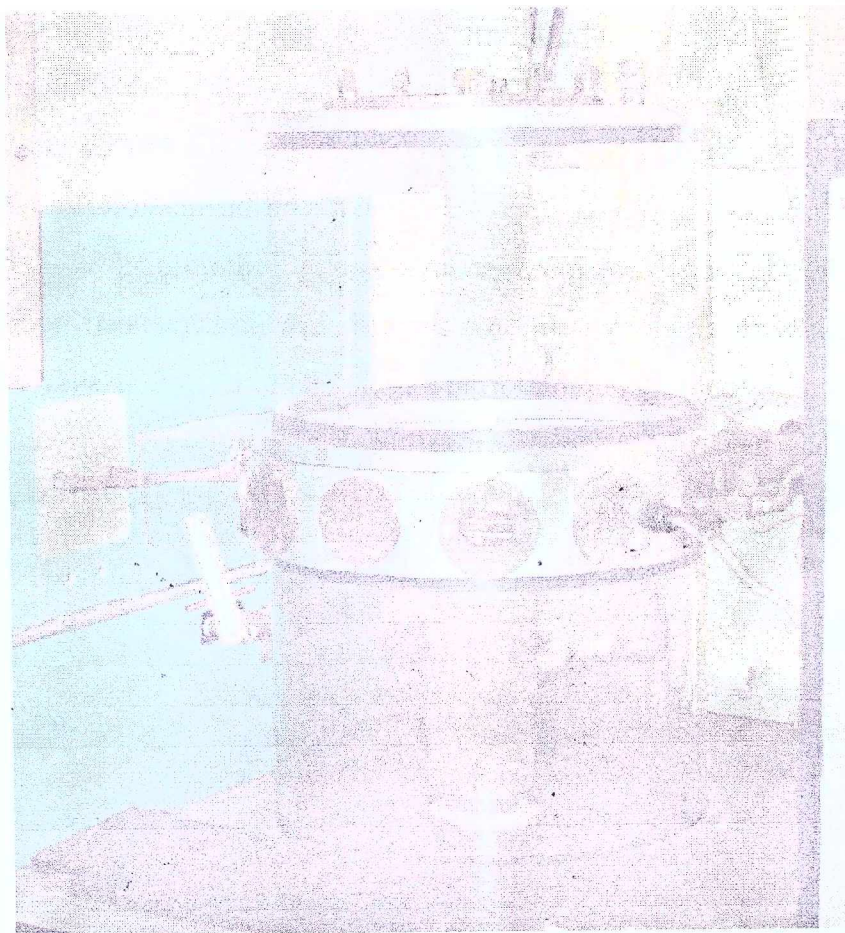
Tabela 5.1. Maseni ($\mu\%$) atomski (at%) udjeli i mase elemenata u leguri Al-Cu-Mg

Na osnovu ovako odabranih vrijednosti koje obezbjeđuju da se radne tačke legura nalaze u primarnoj fazi izvršeno je odmjeravanje potrebnih količina bakra i magnezijuma analitičkom vagom. Dobijene vrijednosti prikazane su u dodatku tabele 5.1. S obzirom na nepreciznost mjerenja maseni udjeli stvarno dobijeni mjerenjima su dati u donjem dijelu tabele 5.1. Kao što se vidi oni imaju približne vrijednosti onim prethodno usvojenim.

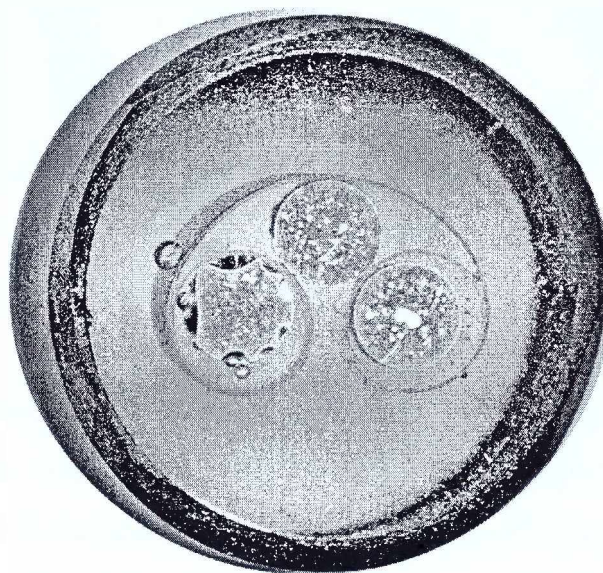
Odmjereni uzorci sa masama prikazani u tabeli 5.1. uneseni su u indukcionu peć i zagrijavani na temperaturi 680°C. Poslije postizanja temperature topljenja, kada dolazi do miješanja legirajućih elemenata, sa staklenom pipetom su izvučeni uzorci u obliku cilindra. Indukciona peć u kojoj je izvršeno topljenje prikazana je na slici 5.2.

Na osnovu dobijenih uzoraka cilindričnog oblika sa osnovom prečnika 5mm uradjeni su prvi uzorci za elektronsku mikroprobu. Svi uzorci su ispolirani prije mikroprobe radi boljeg prikaza na mikroskopu. Uzorci su prije poliranja fiksirani u zaštitne prstenove koje je nalivena epoksidnom smolom koja ima funkciju da ih drži čvrsto nepomičnima. Izgled uzorka koji je ispoliran u tri faze sa finoćom 500 μm , zatim 100 μm i na kraju finalnim poliranjem sa pastom od 20 μm , dat je na slici 5.3. Tokom vadjanja legure iz peći obično dolazi do njenog brzog hladjenja u cijevi pipete uslijed čega dolazi

do djelimičnog izdvajanja sekundarne koja se na mikroprobi može vidjeti kao sitna padavina (tzv. "precipitation").

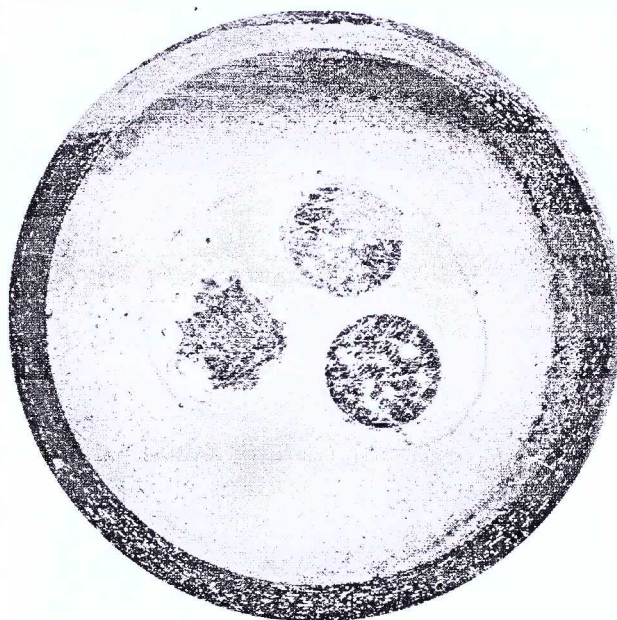


Slika 5.2 Aparatura za pravljenje uzoraka legura Al-Cu-Mg



Slika 5.3 Pripremljeni uzorci legura 2, 3 i 4 poslije vadjenja iz indukcione peći

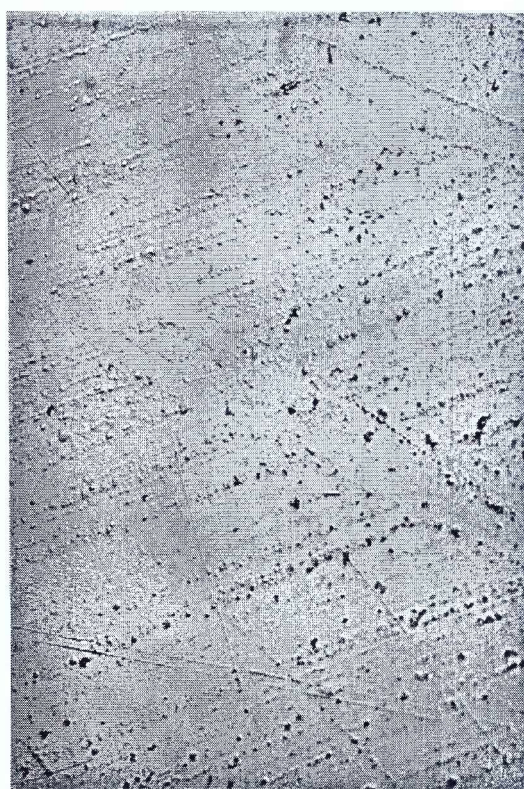
Da bi došlo do rastvaranja legirajućih bakra i magnezijuma iz sekundarne faze u primarnu (alfa) fazu potrebno je dodatno dogrijavanje uzoraka u klasičnoj peći na $+490^{\circ}\text{C}$. Temperatura koja je odabrana za dogrijavanje uzoraka je bliska eutektičkoj temperaturi za legure Al-Cu i Al-Mg, a sastav legura 2 i 3 sa ovako odabranom temperaturom obezbjeđuje radnu tačku legure u sredini primarne faze. Vrijeme dogrijavanja je 4 sata. Prije dogrijavanja peć je ugrijana na željenu temperaturu ($+490^{\circ}\text{C}$) pa je tek onda vršeno unošenje uzoraka u nju. Poslije dogrijavanja formirani su uzorci za mikroskopsku probu analogno kao i poslije vadenja uzoraka iz peći, a prikazani su na slici 5.4. Sjajniji dijelovi površina koji su vidljivi na slici 5.4 su posledica nesavršenosti poliranja tokom kojega dolazi do odnošenja djelića materijala sa površine. Uzorci sa slike 5.4 su potom fotografisani na elektronskom mikroskopu sa uveličanjima 500 i 1000 puta. Fotografije koje su dobijene na mikroskopu sa uveličanjima 500 i 1000 puta date su na slikama 5.5 - 5.7.



Slika 5.4. Pripremljeni uzorci legura 2, 3 i 4 poslije dogrijavanja

Na slici 5.5. prikazani su fotografski snimci mikroskopske analize uzoraka legure Al-Mg prije i poslije dogrijavanja. Očigledne razlike koje postoje u strukturi materijala su posledica difuzije legirajućeg magnezijuma (Mg) u čvrstoj strukturi na povišenoj temperaturi. Naime koeficijent difuzije legirajućeg elementa u osnovnom elementu legure je

najčešće eksponencijalna funkcija temperature, što čini proces difuzije znatno bržim na povišenim temperaturama. Ako se uzmu u obzir i dugi vremenski intervali zagrijavanja legure onda je jasno da je uticaj difuzije u čvrstoj fazi značajan. S obzirom da se radne tačke svih legure koje su izabrane za eksperiment nalaze u oblasti primarne faze, na povišenoj temperaturi dolazi do rastvaranja legirajućih elemenata u strukturi osnovnog elementa (aluminijuma). To se manifestuje nestajanjem tačkica sa površina prikazane mikrostrukture. Ipak, na termički tretiranoj leguri vide se pojedine tačke koje predstavljaju nerastvoreni dio sekundarne faze, ali i mehaničke nesavršenosti površinske strukture uslijed procesa poliranja.



5.5a. Al-Mg poslije livenja (1000 x)



5.5b. Al-Mg dogrijavano (1000 x)

Slika 5.5 Izgled legure (Al-Mg) prije i poslije dogrijavanja

Na slici 5.6 prikazani su mikroskopski snimci legure Al-Cu prije i poslije termičkog tretmana. Crne površine na slici 5.6a predstavljaju sekundarnu fazu sa sadržajem Cu kao legirajućeg elementa, dok je svijetla površina osnovni Al. Nakon dogrijavanja dolazi do nestajanja crnih površina koje bivaju rastvorene u primarnom aluminijumu.



5.6a. Al-Cu poslije livenja (500 x)



5.6b. Al-Cu dogrijavano (1000 x)

Slika 5.6 Izgled legure Al-Cu prije i poslije dogrijevanja



5.7a. Al-Cu-Mg poslije livenja (500 x)



5.7b. Al-Cu-Mg dogrijavano (1000 x)

Slika 5.7 Izgled legure Al-Mg-Cu prije i poslije dogrijevanja

Manje tačke koje su vidljive na dogrijanoj leguri su, kao što je već naprijed konstatovano, posledica mehaničke nesavršenosti procesa poliranja kada mjestimično dolazi do odnošenja većih ili manjih zrnca materijala tokom brušenja. Konačno, na slici 5.7 prikazana je legura Al-Cu-Mg prije i poslije termičkog tretmana. Kao što je vidljivo sa slike nehomogenost strukture je izraženija nego kod prethodnih slučajeva. Nakon dogrijavanja dolazi do rastvaranja legirajućih bakra (Cu) i magnezijuma (Mg) u strukturu primarnog aluminijuma.

Sa slika 5.5-5.7 vidljivo je poboljšanje u uniformnosti primarne strukture legura. Iz ovako termički tretiranih uzoraka isječeni su diskovi prečnika 5mm i debljine 1mm. Pogodnom kombinacijom legura 1,2,3 i 4 moguće je dobiti profile masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi na određenoj temperaturi. Sastavi između uzoraka legura 1,2,3 i 4 potrebno je da su što je moguće više glatki, pa se prije njihovog spajanja vrši poliranje uzoraka slično kao i kod prethodne analize strukture. Da bi kontakt između uzoraka bio što je moguće bolji prije unošenja uzoraka u peć vrši se njihovo spajanje čvrstim stezanjem sa malim priručnim mengelama kao na slici 5.8a. Da bi se spriječio proces oksidacije u atmosferi vazuha, uzorak prethodno pripremljen kao na slici 5.8a. postavljen je u staklenu epruvetu u kojoj vlada visoki vakuum. Aparatura na kojoj je napravljen visoki vakuum u epruveti (5×10^{-3} Torr) je prikazana na slici 5.8b.

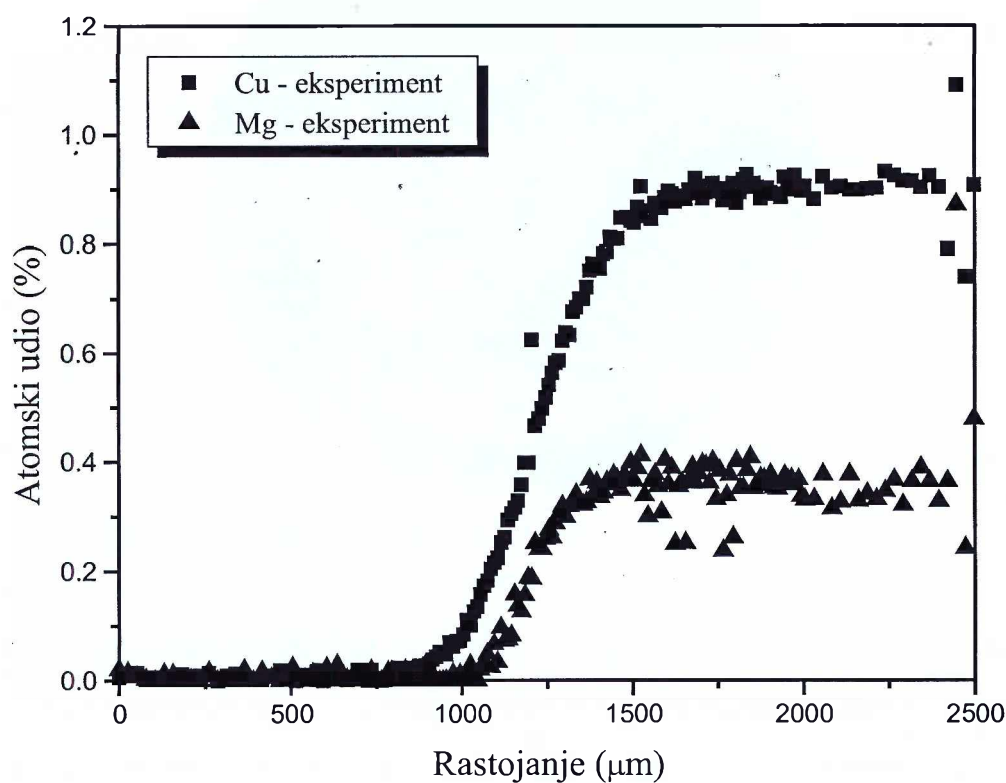


Slika 5.8a Spojeni uzorci legura prije unošenja u peć

Osnovni parametar koji je neophodan prije izvođenja eksperimenta je vrijeme zagrijavanja i prostorni opseg (u mikronima) u kojem postoji gradijent masenih udjela

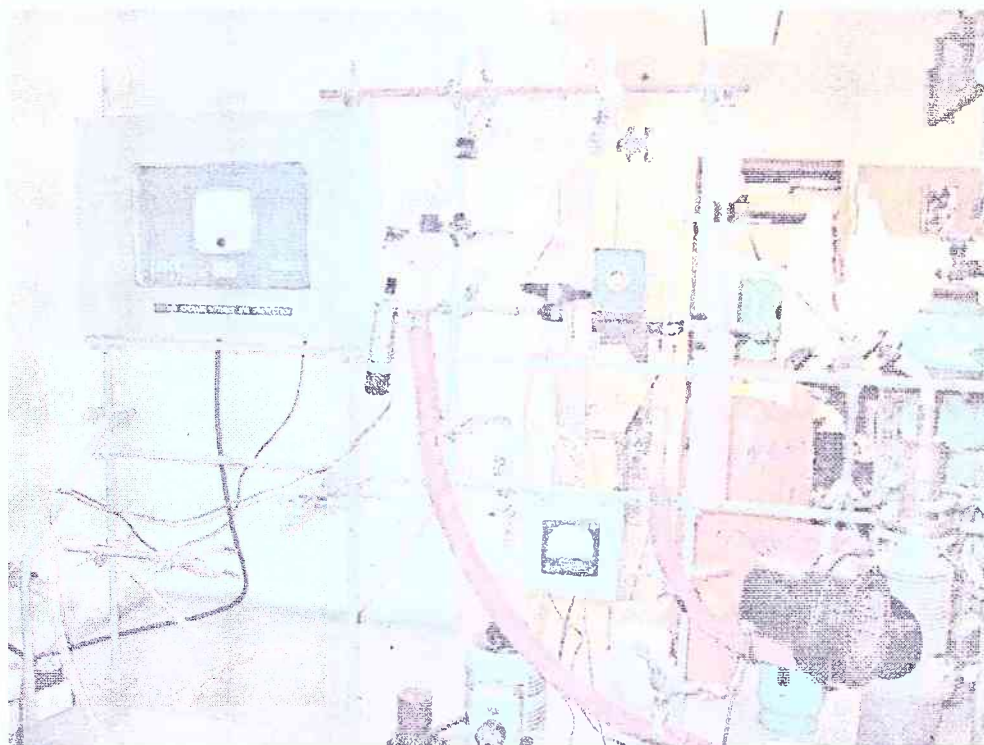
5.4 OPIS I ANALIZA REZULTATA MIKROSKOPSKE PROBE NAKON IZVRŠENOG EKSPERIMENTA

Nakon vremena provedenog u peći pripremljeni spojevi između legura koji su prikazani na slikama 5.9 i 5.10 su analizirani na elektronskoj mikroprobi. Aparatura koja je potrebna za određivanje atomskog sastava u čvrstom materijalu sastoji se od elektronskog mikroskopa sa uređajem za bombardovanjem površine metala talasima visoke energije. Na osnovu energije aktivacije legirajućih elemenata moguće je odrediti njihov atomski udio u primarnom metalu u odgovarajućoj posmatranoj željenoj tački u čvrstom metalu. Na slici 5.12. prikazani su eksperimentalno dobijeni profili masenih udjela legirajućih bakra i magnezijuma za spoj legura 1 i 4 prema tabeli 5.1. Odabrani segment snimanja polja masenih sastava je znatno veći od teorijski preporučenog sa jednačinom (5.19). Rasipanja koja postoje na dijagramu su posledica nesavršenosti tokom poliranja kada na određenim mjestima dolazi do odnošenja materijala.



Slika 5.12 Eksperimentalni profili atomskih sastava Mg i Cu za spoj Al-AlCuMg

bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Cilj eksperimenta je da se dobiju profili masenih udjela legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu u odgovarajućem intervalu, a da van tog intervala maseni sastav bakra i magnezijuma bude uniforman.



Slika 5.8b Aparatura za pravljenje visokog vakuuma u epruveti

Da bi se odredila veličina opsega koji se dobija poslije određenog vremena τ potrebna je analitička analiza jednačine jednodimenzione difuzije, koja ako se zanemari uticaj unakrsnih koeficijenata ima oblik:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.11)$$

Ako se postave granični uslovi u obliku:

$$C(x = -\infty) = C_1,$$

$$C(x = +\infty) = C_2,$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=-\infty} = \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=+\infty} = 0, \quad (5.12)$$

i početni uslovi kao:

$$C(x < 0, \tau = 0) = C_1,$$

$$C(x > 0, \tau = 0) = C_2, \quad (5.13)$$

rješenje jednačine (5.11) ima sledeći oblik:

$$\Gamma = \frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = -\frac{1}{4}(\eta^3 - 3\eta - 2) \quad \eta = \frac{x}{\delta(\tau)}. \quad (5.14)$$

Zamjenom jednačine (5.14) u polaznu jednačinu (5.11) i koristeći modifikovane granične uslove konačno se dobija izraz za sračunavanje polu-debljine zone u kojoj postoje gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu:

$$\delta = \sqrt{8D\tau}. \quad (5.15)$$

Kao što se vidi iz izraza (5.15) polu-debljina zone u kojoj postoje gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma je funkcija vremena što je i logično, jer za beskonačno vrijeme difuzije ova zona bi imala širinu koja se poklapa sa dimenzijama uzoraka koji su u kontaktu. Koeficijent difuzije u izrazu (5.15) predstavlja koeficijent difuzije legirajućeg elementa (Cu ili Mg) u primarnom aluminijumu. Prema [126] koeficijenti difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu se računaju prema:

$$D = A \cdot e^{-(Q/kT)} \quad (5.16)$$

gdje je $A(\text{cm}^2/\text{s})$ konstanta ili tzv. frekvencioni faktor, $Q(\text{J/mol})$ energija aktivacije, $k=8.314 \text{ J/molK}$ univerzalna gasna konstanta i $T(\text{K})$ apsolutna temperatura. Podaci za navedene parametre za bakar i magnezijum nalaze se u tabeli 5.2.

	$A(\text{cm}^2/\text{s})$	$Q(\text{J/mol})$
Bakar (Cu)	0.654	136×10^3
Magnezijum (Mg)	0.0623	115×10^3

Tabela 5.2 Parametri za izračunavanje koeficijenata difuzije za Cu i Mg

Usvojena temperatura za sprovođenje eksperimenta difuzije je $T=773\text{K}$ (500°C). Na ovoj temperaturi i za odabrane masene udjele legirajućih elemenata prema tabeli 5.1, radna tačka se nalazi u sredini primarne alfa faze, koja se ovdje razmatra. Za odabranu temperaturu $T=773\text{K}$ dobijaju se vrijednosti koeficijenata difuzije:

$$\begin{aligned} D_{\text{Cu}} &= 4.2188 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}, \\ D_{\text{Mg}} &= 1.0549 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Usvojeno vrijeme za izvođenje eksperimenta je $\tau=24$ sata. Na osnovu dobijenih vrijednosti koeficijenata difuzije iz (5.17) i na osnovu usvojenog vremena trajanja eksperimenta dobijaju se vrijednosti polu-debljina δ prema izrazu (5.15):

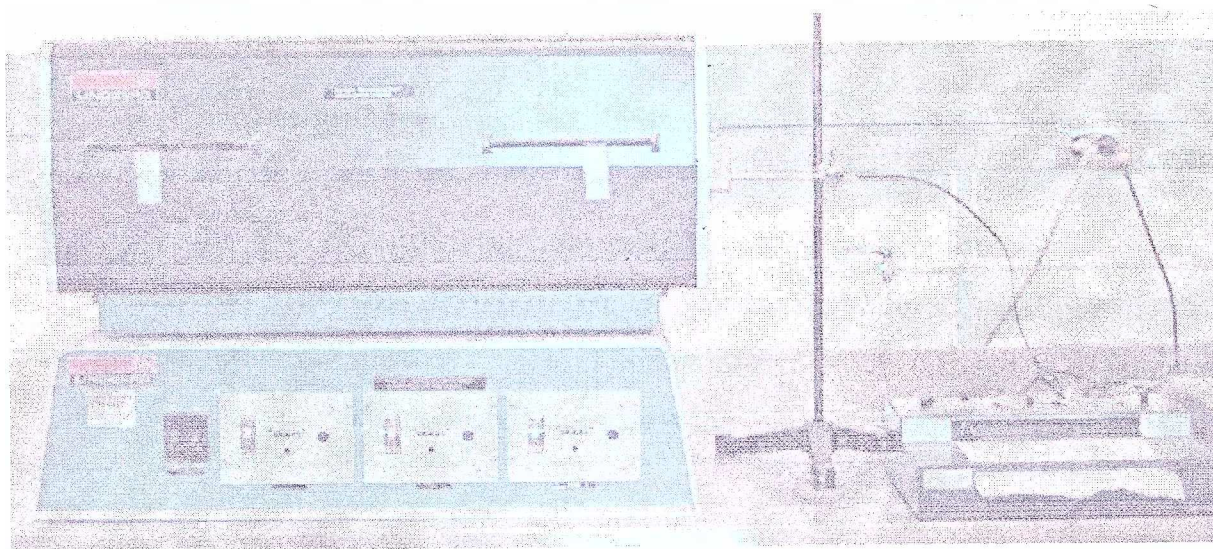
$$\begin{aligned}\text{Bakar:} \quad \delta &\approx 171 \mu\text{m}, \\ \text{Magnezijum: } \delta &\approx 270 \mu\text{m}.\end{aligned}\tag{5.18}$$

Na osnovu sprovedenog eksperimenta uzeće se u razmatranje opseg debljine 2δ , pa s obzirom na veću vrijednost za magnezijum usvaja se veličina opsega:

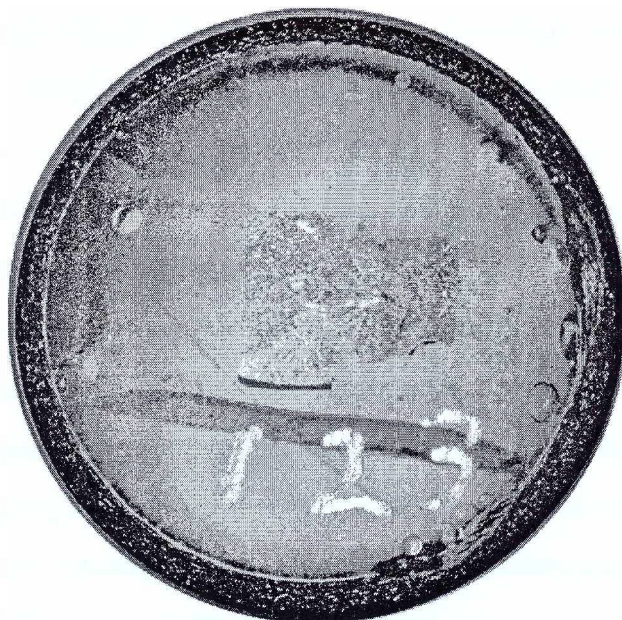
$$2\delta = 550 \mu\text{m} .\tag{5.19}$$

Eksperimentalna analiza pokazaće eventualno odstupanje od ove proračunate vrijednosti. Pripremljeni uzorak u epruveti unosi se u peć za eksperiment difuzije. Peć je marke "Lindberg" sa grijačem od Ni-Cr. Temperatura koja je tokom eksperimenta držana kao konstantna je praćena korišćenjem S (Pt/Pt-10 μ %Rh) termopara sa pisačem na beskonačnoj traci. Peć za sprovođenje eksperimenta difuzije prikazana je na slici 5.9.

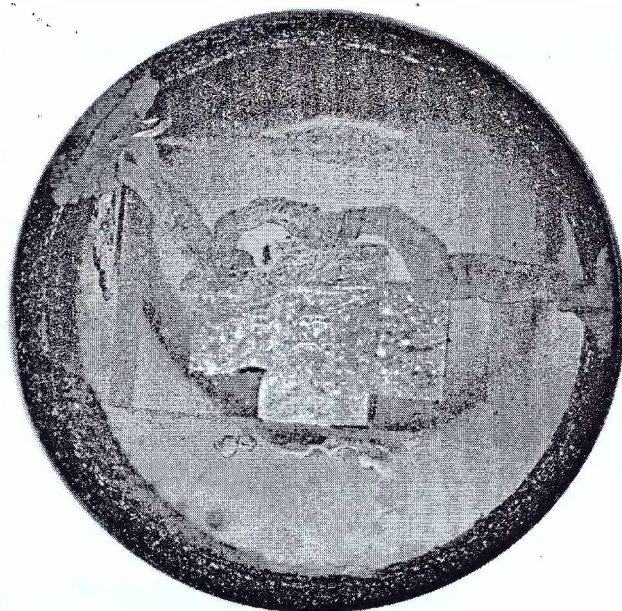
Nakon 24 sata provedenih u peći uzorci su izvadjeni iz mengela i staklene epruvete. Uzorci su potom prepolovljeni, postavljeni u epoksidnu smolu i ispolirani na sličan način kao polazni uzorci legura. Na slikama 5.10 i 5.11 prikazani su finalni spojevi legura 1-2-3 i 3-1-4 iz kojih se elektronskom mikroskopskom probom određuju željeni profili atomskih sastava bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu.



Slika 5.9 Peć za sprovođenje eksperimenta difuzije



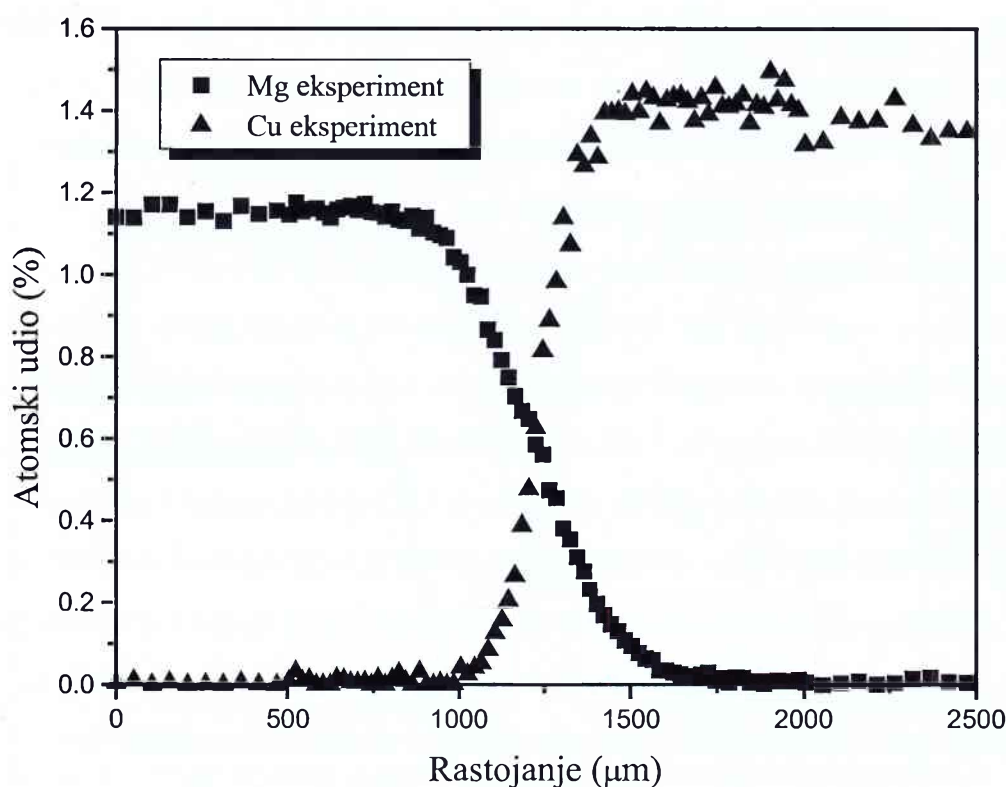
Slika 5.10 Presjek spoja izmedju legura 1-2-3 nakon poliranja



Slika 5.11 Presjek spoja izmedju legura 3-1-4 nakon poliranja

Na medjuspojevima izmedju legura koji se ne vide golim okom dolazi do prodiranja legirajućih bakra i magnezijuma iz jednog uzorka u drugi i obrnuto uslijed razlike masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu koja postoji na granicama, a potpomognuto povišenom temperaturom koja direktno utiče na brzinu procesa difuzije.

Sa druge strane elementi koji čine leguru Al-Cu-Mg takodje sadrže određene nečistoće koje imaju uticaj na određivanje atomskog udjela bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu u pojedinim tačkama. Na lijevoj stani gdje se nalazi čisti aluminijum atomski udjeli bakra i magnezijuma su bliski nuli, a neznatne vrijednosti su posledica nečistoća primarnog aluminijuma i nesavršenosti mjerenja. U središnjem dijelu koji predstavlja spoj izmedju legura vidljiv je značajan gradijent atomskih udjela oba legirajuća elementa koji je uspostavljen tokom procesa difuzije eksperimentom. Konačno na desnoj strani dijagrama koji predstavlja leguru 4 atomski udjeli legirajućih bakra i magnezijuma su približno konstantni. Na slici 5.13 prikazani su rezultati eksperimentalne analize za spoj izmedju legura Al-Mg i Al-Cu. Na lijevoj strani dijagrama vidi se skoro konstantan atomski udio magnezijuma u leguri Al-Mg dok je na desnoj strani legura Al-Cu sa skoro konstatnom atomskim udjelom bakra. U središnjem dijelu dijagrama koji odgovara spoju izmedju legura Al-Mg i Al-Cu vidljivi su značajni gradijenti atomskih udjela magnezijuma i bakra, koji su uspostavljeni tokom eksperimenta.

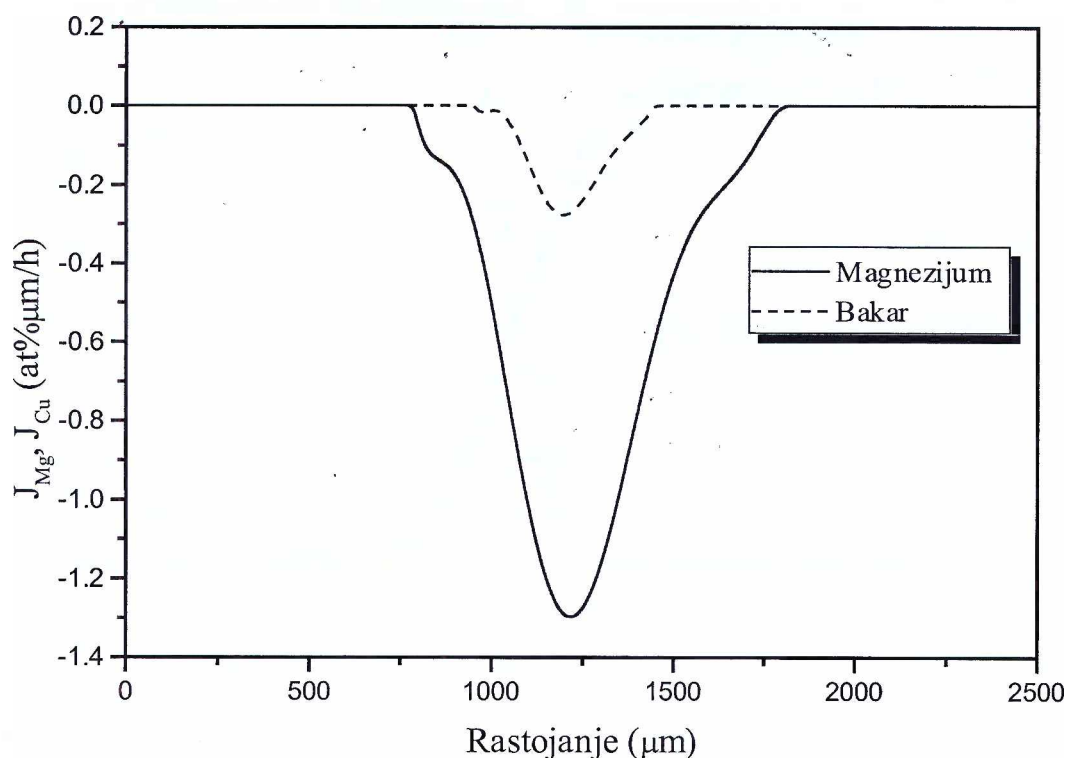


Slika 5.13 Eksperimentalni profili atomskih udjela bakra i magnezijuma za spoj legura Al-Mg i Al-Cu

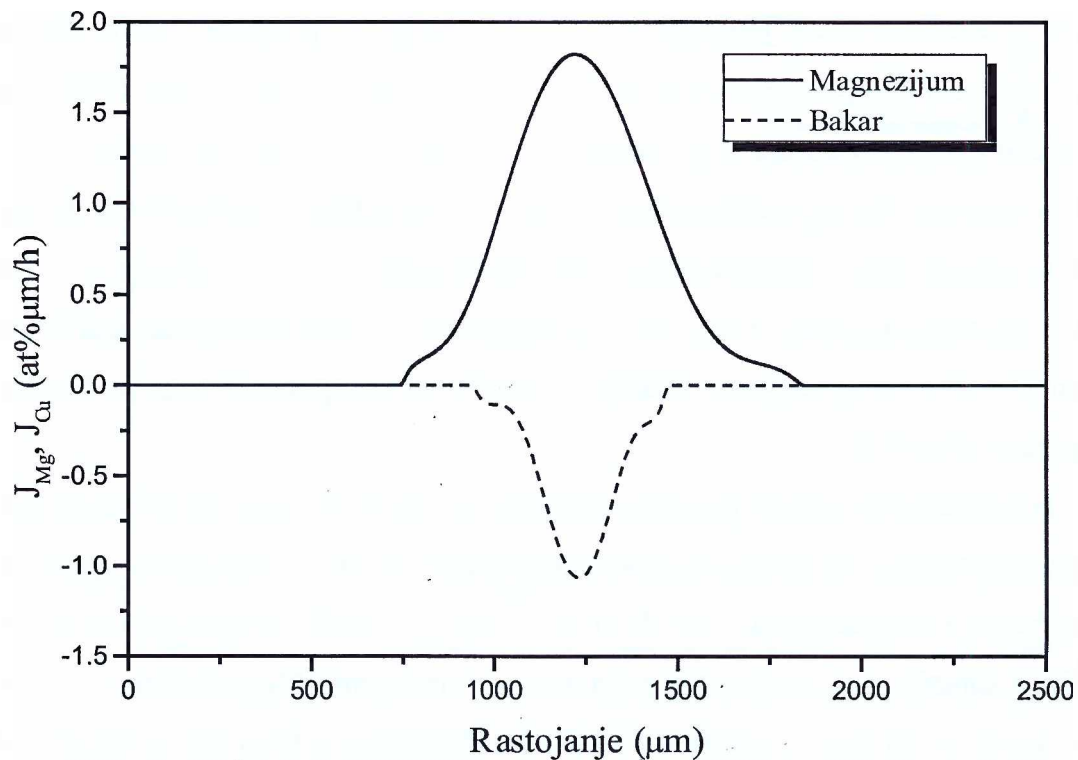
Na osnovu Boltzmann-Mattano analize [127] i na osnovu profila atomskih udjela bakra i magnezijuma dobijenih eksperimentom moguće je odrediti nepoznati tenzor difuzije.

Na osnovu dobijenih profila atomskih udjela bakra i magnezijuma sprovedena je Boltzmann-Mattano analiza [127] i sračunate su komponente tenzora difuzije za dvije oblasti: lijevo i desno od Matano linije. S obzirom da eksperimentalni rezultati imaju određeno rasipanje od srednje vrijednosti, a da je za Boltzmann-Mattano analizu potrebno sračunavanje određenih integrala, eksperimentalne vrijednosti su fitovane polinomima šestog stepena.

Na slikama 5.12 i 5.13 prikazane su i vrijednosti atomskih udjela bakra i magnezijuma dobijenih fitovanim krivama. Prvi korak u Boltzmann-Mattano analizi predstavlja određivanje inerdifuzionog fluksa prema jednačini (5.4). Interdifzioni fluksevi magnezijuma i bakra za spoj alumijuma i legure Al-Mg-Cu prikazani su na slici 5.14. Fluksevi imaju negativnu vrijednost s obzirom na pozitivan gradijent atomskih udjela bakra i magnezijuma sa slike 5.12. Takođe, interdifuzioni fluksevi su kao što se vidi sa dijagrama 5.14 parne funkcije u odnosu na Matano površinu. Njihov minimum se nalazi u tački koja određuje položaj Matano površine za ovaj slučaj, a to je $x_0 = 1222.6 \mu\text{m}$.



Slika 5.14. Interdifuzioni fluksevi za spoj alumijuma i legure Al-Mg-Cu



Slika 5.15 Interdifuzioni fluksevi za spoj legura Al-Mg i Al-Cu

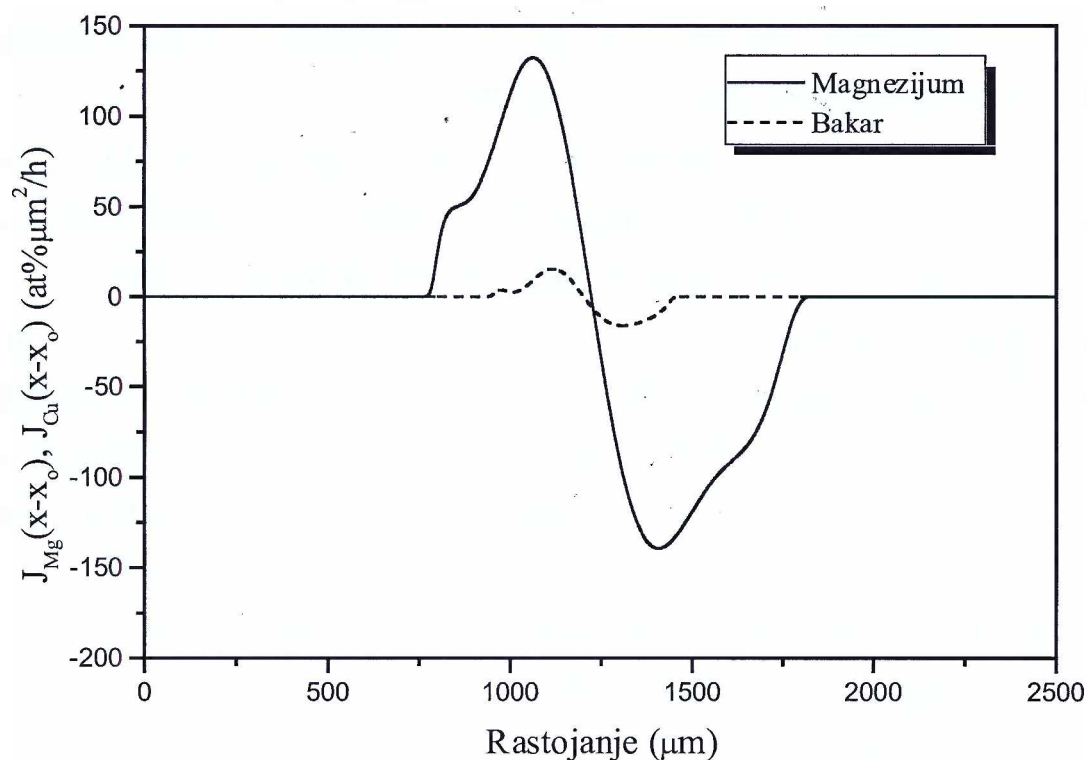
Na slici 5.15 prikazani su interdifuzioni fluksevi za spoj legura Al-Mg i Al-Cu. S obzirom na negativni gradijent atomskog udjela magnezijuma, interdifuzioni fluks za magnezijum je pozitivan. Maksimalne vrijednosti za interdifuzione flukseve takodje su određene položajem Matano površine $x_0 = 1226.17 \mu\text{m}$.

Pored interdifuzionih flukseva koji su prikazani na slikama 5.13 i 5.14 za rešavanje sistema jednačina (5.7)-(5.10) potrebno je odrediti i vrijednosti funkcije $J_i(x-x_0)$ ($i=\text{Cu}, \text{Mg}$), tj. desne strane u jednačinama (5.9) i (5.10). Na osnovu poznatih profila atomskih udjela bakra i magnezijuma dobijenih eksperimentom moguće je odrediti vrijednosti funkcija $J_i(x-x_0)$ ($i=\text{Cu}, \text{Mg}$). Na slikama 5.16 i 5.17 prikazane su funkcije $J_i(x-x_0)$ za spoj alumijuma i legure Al-Mg-Cu i spoj legura Al-Mg i Al-Cu. Za razliku od interdifuzionih flukseva funkcija $J_i(x-x_0)$ ($i=\text{Cu}, \text{Mg}$) je jednaka nuli u položaju koji odgovara Matano površini tj. kada je $x=x_0$. Za razliku od interdifuzionih flukseva koja je parna u odnosu na Matano površinu ova funkcija je neparna takodje u odnosu na Matano površinu. Veće vrijednosti za Mg su posledica manjeg gradijenta u profilu atomskih udjela magnezijuma u odnosu na bakar.

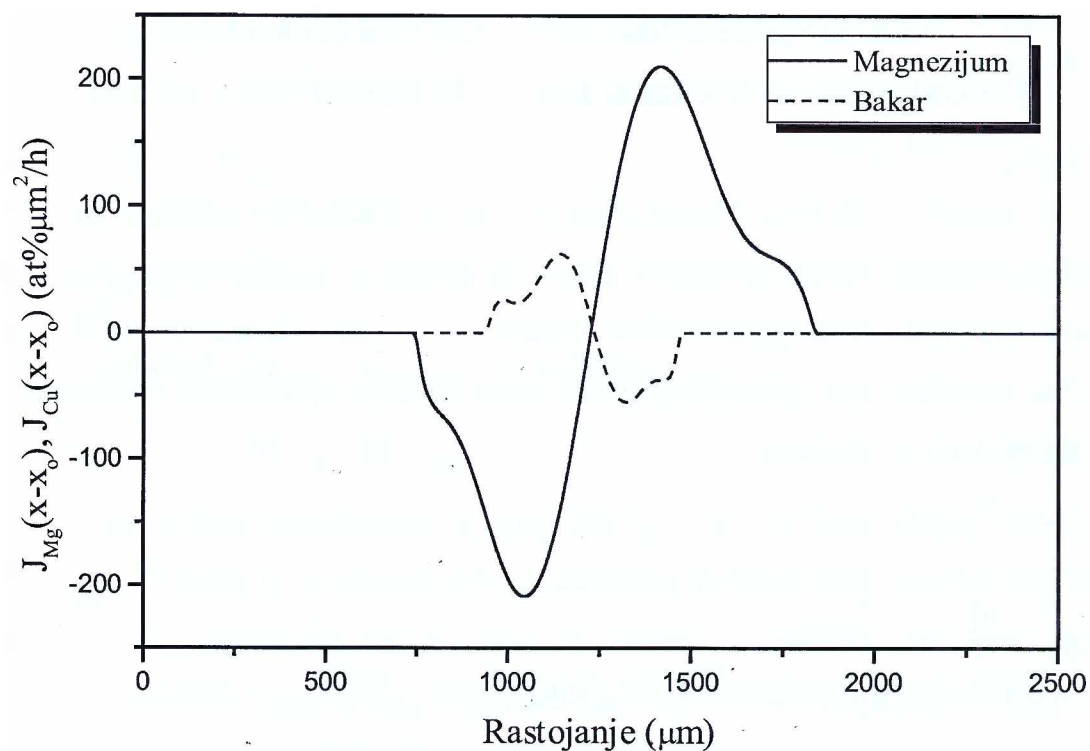
Na osnovu poznatih vrijednosti funkcija koje su naprijed navedene moguće je riješiti sistem jednačina (5.7)-(5.10) radi određivanja vrijednosti komponenata tenzora

difuzije. S obzirom da u jednačinama figurišu integrali, pomenti tenzor difuzije je moguće odrediti na više načina. U radu će biti prikazani rezultati analize za dvije odvojene oblasti: prve od početka intervala do Matano površine i druge od Matano površine do kraja intervala. Na taj način dobijaju se srednje vrijednosti koeficijenata difuzije za navedene oblasti. Međutim potrebno je reći da se koeficijenti koji određuju tenzor difuzije mogu odrediti u svakoj tački posmatranog intervala kao funkcija atomskih sastava legirajućih bakra i magnezijuma. Dobijene vrijednosti komponenti tenzora difuzije prikazane su u tabeli 5.3.

Iz tabele 5.3 se vidi da postoje odstupanja u vrijednostima za lijevi i desni interval od Matano površine što navodi na zaključak da koeficijenti difuzije zavise od atomskog sastava bakra i magnezijuma, a ne da su konstantni. Takodje, iz rezultata se vidi da je koeficijent difuzije magnezijuma u primarnom aluminijumu D_{Mg} za skoro red veličine veći od koeficijenta difuzije bakra u primarnom aluminijumu D_{Cu} , što se vidi iz eksperimentalnih profila atomskih udjela bakra i magnezijuma sa manjim gradijentom za magnezijum u odnosu na bakar. Takodje, poludebljine penetracionih zona datih izrazom (5.18) takodje potvrđuju rezultate dobijene ovom analizom.



Slika 5.16 Modifikovani interdifuzioni fluksevi za spoj aluminijuma i legure Al-Mg-Cu



Slika 5.17 Modifikovani interdifuzioni fluksevi za spoj legura Al-Mg i Al-Cu

	$D_{Mg}(m^2/s)$	$D_{Mg-Cu}(m^2/s)$	$D_{Cu-Mg}(m^2/s)$	$D_{Cu}(m^2/s)$
Prva polovina spoj Al-AlMgCu	1.47×10^{-13}	3.23×10^{-14}	-2.2×10^{-15}	5.14×10^{-14}
Druga polovina spoj Al-AlMgCu	2.67×10^{-13}	-1.95×10^{-13}	-1.47×10^{-15}	6.74×10^{-14}
Prva polovina spoj AlMg-AlCu	1.7×10^{-13}	-2.91×10^{-14}	-2.73×10^{-15}	5.26×10^{-14}
Druga polovina spoj AlMg-AlCu	2.22×10^{-13}	-8.92×10^{-16}	1.70×10^{-15}	5.10×10^{-14}

Tabela 5.3 Koeficijenti difuzije dobijeni Boltzmann-Mattano analizom

5.5. GENERISANJE PROFILA ATOMSKIH SASTAVA NA OSNOVU TERORIJSKOG TZV. ERROR RJEŠENJA JEDNAČINE DIFUZIJE

Na osnovu poznatog tenzora difuzije koji je prethodno određen primjenom Boltzmann-Mattano analize moguće je generisati profile atomskih sastava bakra i magnezijuma rješavajući osnovne jednačine difuzije (5.2) i (5.3). Kompletno rješenje ovih jednačina moguće je izvesti korišćenjem tzv. error funkcija, i poznato je u literaturi [47] u parametarskom obliku kao:

$$C_i = C_i(\lambda),$$

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad (5.20)$$

gdje su početni i granični uslovi zadati u obliku:

$$C_i(x > x_{\text{Mat}}, 0) = C_i(+\infty, t) = C_{i0},$$

$$C_i(x < x_{\text{Mat}}, 0) = C_i(-\infty, t) = C_{i1} \quad i = \text{Mg, Cu}, \quad (5.21)$$

gdje je x_{Mat} položaj Mattano površine ili površine nultog interdifuzionog fluksa. Rješenja jednačina (5.2) i (5.3) mogu se predstaviti u sledećem obliku:

$$C_{\text{Mg}} = a \cdot \text{erf} \frac{\lambda}{2\sqrt{u}} + b \cdot \text{erf} \frac{\lambda}{2\sqrt{v}} + c, \quad (5.21)$$

$$C_{\text{Cu}} = d \cdot \text{erf} \frac{\lambda}{2\sqrt{u}} + e \cdot \text{erf} \frac{\lambda}{2\sqrt{v}} + f, \quad (5.22)$$

gdje su konstante a, b, c, d, e, f, u, v definisane izrazima:

$$a = \frac{1}{2D} \left\{ [D_{\text{Mg-Cu}}(C_{\text{Cu}0} - C_{\text{Cu}1})] - [D_{\text{Cu}} - D_{\text{Mg}} - \bar{D}] \cdot \frac{C_{\text{Mg}0} - C_{\text{Mg}1}}{2} \right\}, \quad (5.23)$$

$$b = \frac{1}{2} [C_{\text{Mg}0} - C_{\text{Mg}1} - 2a], \quad (5.24)$$

$$c = \frac{1}{2} [C_{\text{Mg}0} + C_{\text{Mg}1}], \quad (5.25)$$

$$d = \frac{1}{2D} \left\{ [D_{\text{Cu-Mg}}(C_{\text{Mg}0} - C_{\text{Mg}1})] - [D_{\text{Cu}} - D_{\text{Mg}} - \bar{D}] \cdot \frac{C_{\text{Cu}0} - C_{\text{Cu}1}}{2} \right\}, \quad (5.26)$$

$$e = \frac{1}{2} [C_{\text{Cu}0} - C_{\text{Cu}1} - 2d], \quad (5.27)$$

$$f = \frac{1}{2} [C_{Cu0} + C_{Cu1}], \quad (5.28)$$

$$u = D_{Mg} + \frac{1}{2} [D_{Cu} - D_{Mg} + \bar{D}], \quad (5.29)$$

$$v = D_{Cu} + \frac{1}{2} [D_{Mg} - D_{Cu} + \bar{D}], \quad (5.30)$$

a srednji kvadratni koeficijent difuzije \bar{D} se definiše kao:

$$\bar{D} = \sqrt{(D_{Mg} - D_{Cu})^2 + 4D_{Mg-Cu}D_{Cu-Mg}}. \quad (5.31)$$

S obzirom da u jednačinama (5.23)-(5.31) figurišu vrijednosti tenzora difuzije D_{ij} ($i=Cu, Mg$ $j=Cu, Mg$), to se i konstante za analitičko rješenje mogu sračunavati za dva slučaja: lijevo i desno od Matano površine. Konstante za analitičko tzv. error rješenje koje su date jednačinama (5.23)-(5.31) sračunate su za oblast lijevo i desno od Matano površine, i prikazane su u tabeli 5.4.

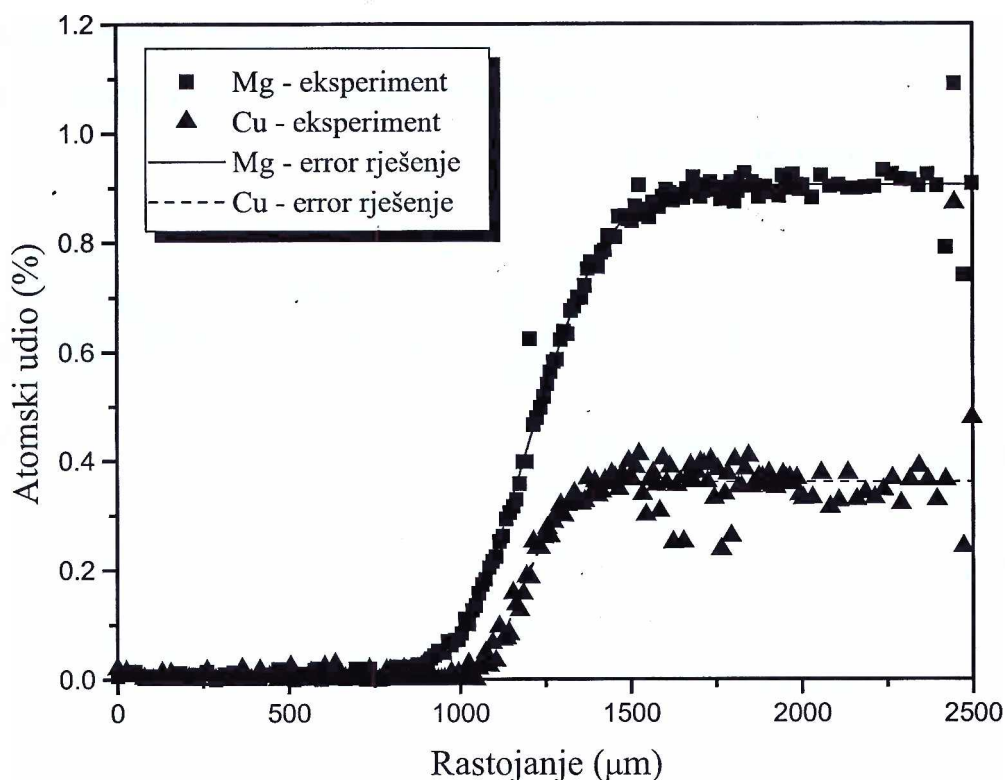
Na slici 5.18 prikazani su profili atomskih sastava bakra i magnezijuma koji su generisani jednačinama (5.21) i (5.22) zajedno sa vrijednostima atomskih sastava dobijenih eksperimentom za slučaj spoja Al-AlMgCu. Konstante u error rješenju sračunate su za lijevu stranu spoja Al-AlCuMg.

	a	B	c	d	e	f	U	v
	(at%)	(at%)	(at%)	(at%)	(at%)	(at%)	(m ² /s)	(m ² /s)
AlMg-AlCu Prva polov.	-0.74327	0.16764	0.583	0.01716	0.68113	0.7047	1.7x10 ⁻¹³	5.2x10 ⁻¹⁴
AlMg-AlCu Druga polov.	-0.57931	0.00368	0.583	-0.00575	0.70404	0.7047	2.2x10 ⁻¹³	5.1x10 ⁻¹⁴
Al-AlMgCu prva polov.	0.51312	-0.06435	0.45681	-0.01186	0.18948	0.1837	1.5x10 ⁻¹³	5.2x10 ⁻¹⁴
Al-AlMgCu Druga polov.	-0.27481	-0.17395	0.45681	0.002	-0.17962	0.1837	2.7x10 ⁻¹³	6.6x10 ⁻¹⁴

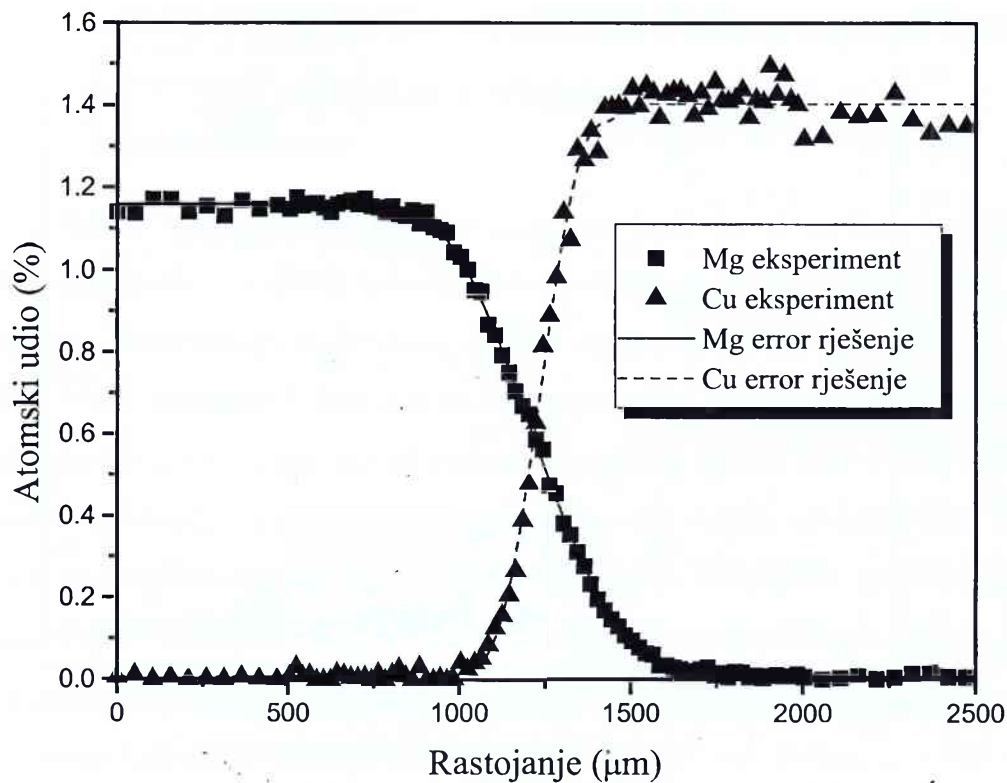
Tabela 5.4 Koeficijenti u tzv. error rješenju za spojeve legure AlMg-AlCu i Al-AlCuMg

Sa dijagrama se može vidjeti relativno dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa generisanim profilima atomskih sastava bakra i magnezijuma dobijenih analitičkim rješenjem. S obzirom da su jednačine analitičkog rješenja izvedene sa pretpostavkom da su komponente tenzora difuzije konstantne, tj. da ne zavise od lokalnih atomskih sastava legirajućih elemenata, uporedni rezultati potvrđuju ovu pretpostavku kao dobru. Na slici 5.19 dati su profili atomskih udjela bakra i magnezijuma koji su generisani sa analitičkim rješenjem i profili atomskih udjela bakra i magnezijuma dobijeni eksperimentom za slučaj spoja legura AlMg i AlCu. Kao i u prethodnom slučaju vidi se takodje relativno dobro slaganje sa rezultatima eksperimenta. Međutim razlike koje postoje u konstantama analitičkog rješenja za lijevu i desnu penetracionu zonu, govore o određenom uticaju atomskih sastava legirajućih elemenata na vrijednosti koeficijenata difuzije.

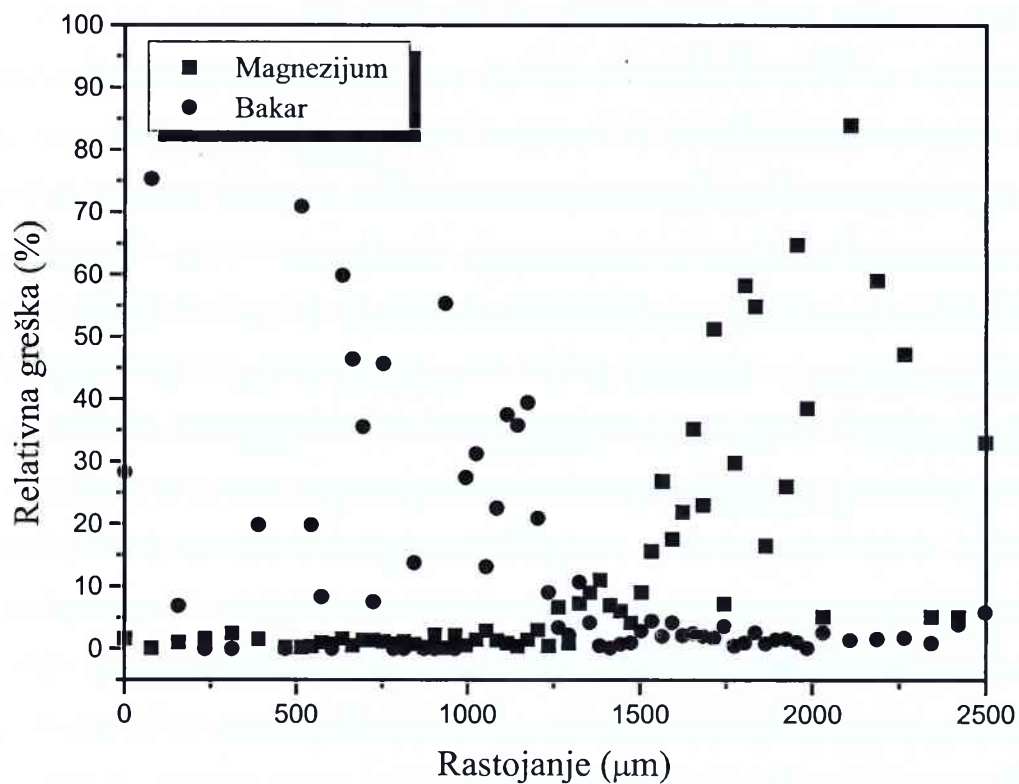
Na slikama 5.20 i 5.21 prikazane su relativne greške (u procentima) izmedju eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobijenih tzv. error rješenjem, za spojeve legura AlMg-AlCu i legura Al-AlCuMg redom.



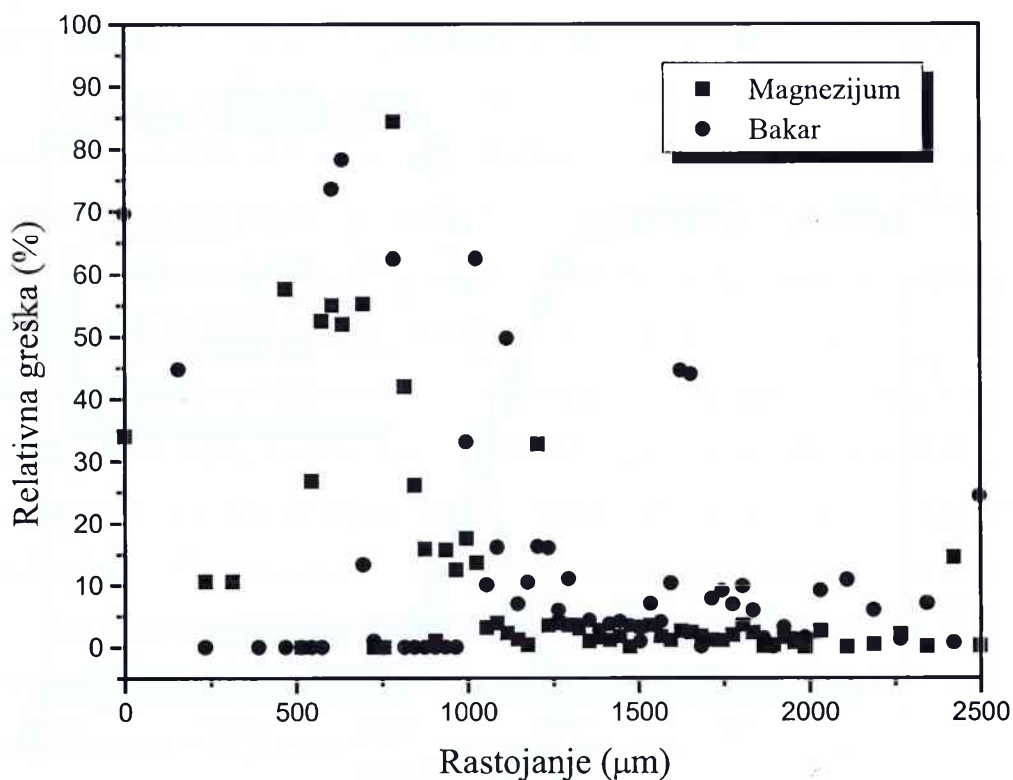
Slika 5.18 Profili atomskih udjela bakra i magnezijuma za spoj legura Al-AlCuMg
(eksperiment i analitičko rješenje)



*Slika 5.19 Profili atomskih udjela bakra i magnezijuma za spoj legura AlMg i AlCu
(eksperiment i analitičko rješenje)*



*Slika 5.20 Relativna greška između eksperimentalnih rezultata i vrijednosti
dobijenih tzv. error rješenjem za spoj legura AlMg-AlCu*



Slika 5.21 Relativna greška između eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobijenih tzv. error rješenjem za spoj legura Al-AlMgCu

Sa slika 5.20 i 5.21 vide se određena rasipanja relativne greške koja dostižu vrijednosti i do 80% u oblastima krajnje lijevo ili desno od Mattano površine. Međutim, to ne treba uzeti u obzir kao relevantnu činjenicu jer se maksimalna rasipanja dešavaju na mjestima gdje je atomski sastav bakra ili magnezijuma blizak nuli. Na tim mjestima prema analitičkom rješenju bakra ili magnezijuma nema u sastavu legura (AlMg ili AlCu), dok rezultati eksperimenta pokazuju da ga ima u tragovima, a koji su posledica nečistoća legure i nepreciznosti u mjerenju. Na tim mjestima relativna greška između rezultata mjerenja i analitičkog rješenja je najveća. U središnjem dijelu gdje su gradijenti atomskih udjela bakra i magnezijuma najveći postoje dobra slaganja što govori u prilog korišćenja analitičkog rješenja za generisanje profila atomskih udjela bakra i magnezijuma. Rasipanja koja postoje za bakar na desnoj strani spoja AlMg-AlCu i spoja Al-AlCuMg, su posledica nesavršenosti mjerenja uslijed pojave mirkoneravnina nastalih tokom procesa brzog hladjenja legure i kasnijeg procesa poliranja.

6. FENOMENI MIKROSEGREGACIJE U Al-Cu-Mg LEGURI BEZ DIFUZIJE U PRIMARNOJ FAZI

Za razliku od procesa makrosegregacije koji je posledica konvektivnog raznošenja legirajućih elemenata tokom procesa očvršćavanja, mikrosegregacija je posledica procesa očvršćavanja definisanog faznim dijagramom višekomponentne legure. Prvi slojevi čvrste (primarne) faze koji se izdvajaju imaju znatno manje masene udjele legirajućih elemenata u čvrstoj fazi od početnog srednjeg sastava legure uslijed položaja površi čvrste faze u odnosu na početni srednji sastav. Za razliku od čvrste faze, u tečnoj fazi dolazi do povećavanja masenog udjela legirajućih elemenata. Svaki sledeći sloj čvrste faze koji se izdvaja sa daljom solidifikacijom, ima maseni udio legirajućih elemenata različit od prethodno očvršnutog sloja, pa se u čvrstoj fazi formiraju gradijenti masenih udjela legirajućih elemenata, koji mogu biti neznatni ili veoma veliki u zavisnosti od početnog sastava legure i dinamike procesa očvršćavanja. Uslijed postojanja gradijenata masenih udjela legirajućih elemenata u čvrstoj fazi, srednji maseni udio legirajućih elemenata u čvrstoj fazi može se odrediti sračunavanjem odgovarajućeg integrala. Za njegovo izračunavanje potrebno je znati vrijednosti masenih sastava legirajućih elemenata od početka do kraja procesa solidifikacije. Modeliranje procesa mikrosegregacije bazirano je na poznavanju faznog dijagrama materije (višekomponentnog sistema) zajedno sa jednačinama bilansa energije i mase legirajućih elemenata. Za opisivanje fenomena mikrosegregacije i određivanje profila koncentracija postoje različiti pristupi i modeli u literaturi [125]. Neki od njih su bazirani na principu da ne postoji difuzija u čvrstoj fazi (Scheil-ov pristup), dok su neki bazirani na prilazu da je difuzija u čvrstoj fazi beskonačno brza (ravnotežni pristup). Pristup sa zanemarivanjem difuzije u čvrstoj fazi je znatno bliži realnosti i daje bolje rezultate tokom sračunavanja količine i rasporeda pojedinih faza u strukturi čvrstog materijala. Ravnotežni pristup je primjenljiv za opisivanje makrosegregacije, dok se njegovim korišćenjem za određivanje masenih sastava i količine pojedinih faza prave ozbiljne greške.

Makrosegregacioni model koji je izložen u poglavlju o matematičkom modelu baziran je na entalpijskom prilazu, što znači da se makro modelom iz energijske jednačine



sračunava polje entalpija smješe. Na osnovu ovih podataka o srednjoj entalpiji smješe i srednjim masenim sastavima bakra i magnezijuma, termodinamičkim mikrosegregacionim modelom određuje se niz podataka potrebnih za dobijanje sistema jednačina u zatvorenom obliku. To su prije svega temperatura, maseni udio čvrste faze i maseni udio bakra i magnezijuma u tečnosti. S obzirom da su srednji maseni udjeli bakra i magnezijuma u smješi promjenljivi tokom vremena, na mikro nivou se razmatra tzv. otvoreni sistem. Kada su srednji maseni udjeli bakra i magnezijuma konstantni tokom procesa očvršćavanja sistem se tretira kao zatvoren, a takve analize se sprovode u glavnom na mikro nivou. I u jednom i u drugom slučaju potrebno je definisati gradijent entalpije radi određivanja dinamike procesa očvršćavanja.

6.1. Matematički model mikrosegregacije sa opisom geometrije za koju je postavljen

Proces mikrosegregacije sa predloženim modelom razmatra se kao 1-D nestacionaran sa usvojenom tzv. planarnom geometrijom poznatom iz radova koji se bave problemima mikrosegregacije [125]. Različiti sistemi jednačina za primarnu, sekundarnu i tercijalnu solidifikaciju su posledica izdvajanja novih faza tokom procesa solidifikacije. Rješavanjem sistema jednačina (4.66)-(4.74) dobijaju se vrijednosti srednjih masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj (alfa) fazi i u tečnosti, kao i maseni udjeli tečnosti i čvrste faze. Temperatura je funkcija masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti, i određuje se iz jednačine površi tečnosti (4.74). Vrijednosti masenih udjela Cu i Mg u primarnoj fazi iz prethodnih vremenskih trenutaka se pamte jer su potrebni za određivanje integrala (4.70) i (4.71).

Jednačinama (4.76)-(4.90) opisana je sekundarna solidifikacija tokom koje su maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti međusobno zavisni i opisani jednačinom binarne doline (4.76). Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do izdvajanja sekundarne (beta) faze koja zajedno sa primarnom (alfa) fazom čini izdvojenu čvstu fazu tokom sekundarne solidifikacije. Međusobni odnos primarne i sekundarne faze određen je tzv. binarnim trouglom, koga čine tjemena određena sa ravnotežnim masenim udjelima

bakra i magnezijuma u primarnoj i sekundarnoj fazi, i tjeme koje predstavlja maseni udio bakra i magnezijuma u tečnosti. Za razliku od primarne solidifikacije broj stepeni slobode je smanjen sa dva na jedan jer se solidifikacija odvija duž binarne doline.

Jednačinama (4.92)-(4.110) opisana je eutektička solidifikacija koja je invarijantna, tj. broj stepeni slobode je jednak nuli. Temperatura i maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti fazi su definisani eutektičkom tačkom E, pa je rješavanje sistema jednačina jednostavno. Tokom eutektičke reakcije dolazi do izdvajanja tercijalne (delta) faze koja sa primarnom (alfa) i sekundarnom (beta) čini čvrstu fazu. Medjusobni odnos sve tri faze koje se izdvajaju, određen je tzv. eutektičkim trouglom koji se formira na osnovu ravnotežnih masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj, sekundarnoj i eutektičkoj fazi.

Proces pomjeranja fronta faznog prelaza tečnost - čvrsto se razmatra kao jedno-dimenzionalan, a dimenzija posmatrane kontrolisane zapremine se usvaja kao poluras-tojanje između dva bočna dendrita. Za leguru Al-Cu-Mg na osnovu podataka iz literature [126] usvaja se dužina domena od 50 μm .

6.2. Rezultati numeričkih eksperimenata sa kritičkim osvrtom i analizom

Na osnovu jednačina modela mikrosegregacije, koji je predstavljen u poglavlju o matematičkom modelu, sprovedeni su numerički eksperimenti za slučaj tzv. zatvorenog sistema (nema promjene srednjih masenih učešća bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} tokom procesa solidifikacije) i otvorenog sistema (srednja masena učešća bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} se mijenjaju tokom vremena). Odabrane vrijednosti srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma za slučajeve zatvorenog i otvorenog sistema date su u tabeli 6.1.

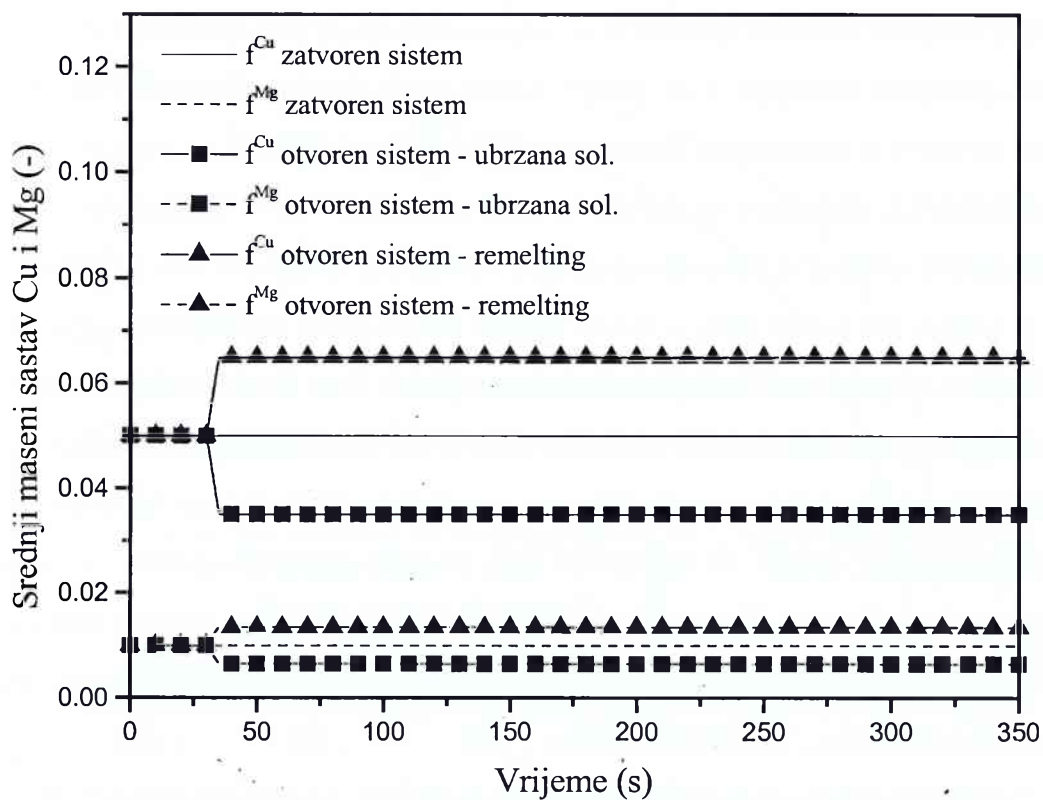
Slučajevi koji u tabeli 6.1. nemaju definisanu promjene srednjih masenih sastava f^{Cu} i f^{Mg} u vremenu (1,4,7,8), predstavljaju slučajeve tzv. zatvorenog sistema. Slučajeve kada je sistem otvoren tj. kada se f^{Cu} i f^{Mg} mijenjaju u vremenu, su podijeljeni na one sa pozitivnim i negativnim gradijentom. Odabrane promjene srednjih masenih sastava u vremenu su takve da odgovaraju promjenama koje se realno dešavaju tokom procesa

makrosegregacije. Srednji maseni sastav bakra i magnezijuma može se mijenjati samo na račun povećanja masenog udjela bakra i magnezijuma u tečnosti, jer promjena u čvrstoj fazi nema uslijed nepokretnosti čvrste faze. Ovaj fenomen, poznat kao "remelting" u literaturi [31] uspješno se opisuje jednačinama mikrosegregacionog modela i veoma je prisutan kod realnih fizičkih sistema tokom procesa solidifikacije.

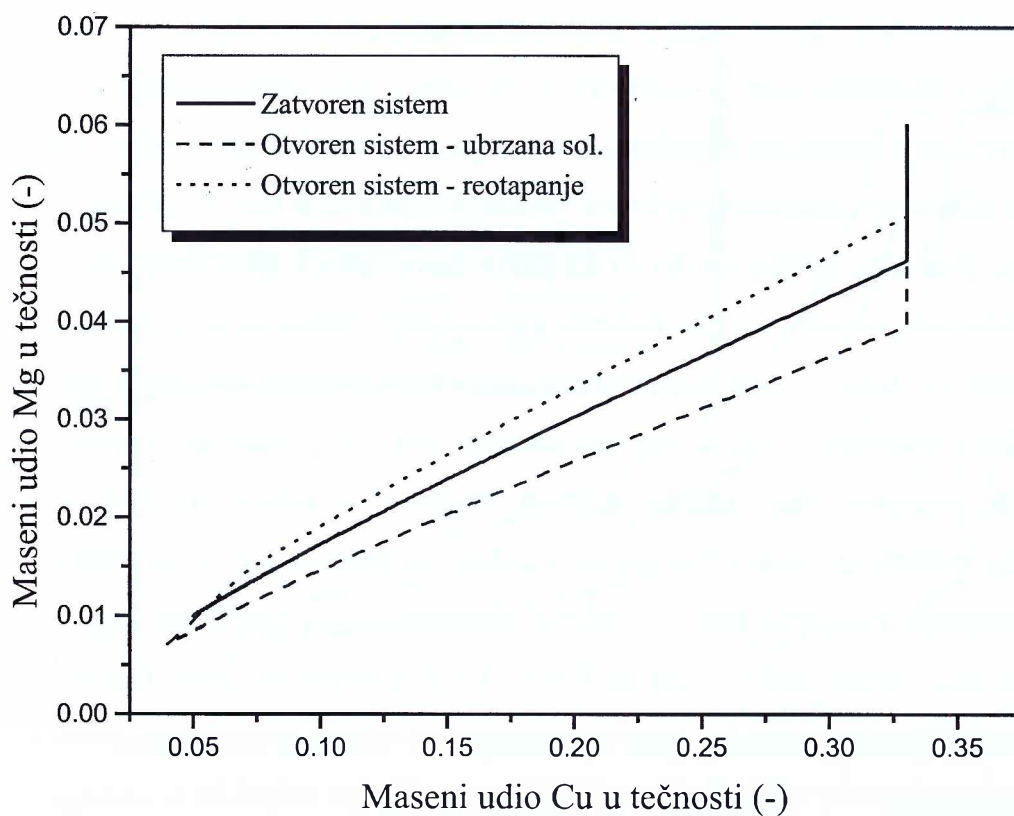
Slučaj	f^{Cu} (mu%)	f^{Mg} (mu%)	Df^{Cu}/dt (mu%/sec)	df^{Mg}/dt (mu%/sec)	$t_{\text{poč}}$ (sec)	t_{kraj} (sec)	Dh (J/kg/s)
1	5.0	1.0	-	-	-	-	1500.0
2	5.0	1.0	-0.30	-0.07	30	35	1500.0
3	5.0	1.0	0.30	0.07	30	35	1500.0
4	6.0	3.5	-	-	-	-	1500.0
5	6.0	3.5	0.3	0.175	30	35	1500.0
6	6.0	3.5	-0.3	-0.175	30	35	1500.0
7	3.9	0.9	-	-	-	-	1500.0
8	15.0	1.0	-	-	-	-	1500.0

Tabela 6.1 Pregled početnih vrijednosti i uslova za sprovedene numeričke eksperimente

Drugi fenomen koji je prisutan kod solidifikacije pojavljuje se kada se srednji maseni sastav bakra i magnezijuma f^{Cu} i f^{Mg} smanjuju tokom vremena, a posledica je tzv. ubrzana solidifikacija. Srednji maseni sastavi f^{Cu} i f^{Mg} kao i kod slučajeva reotapanja mogu se smanjivati samo na račun smanjenja masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Na slici 6.1 date su promjene srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma u vremenu za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg. Kao što se vidi sa dijagrama, poslije određenog vremena od starta solidifikacije dolazi do povećanja ili smanjenja srednjih masenih učešća Cu i Mg sa konstantnim gradijentima koji su dati u tabeli 6.1. Promjene srednjih masenih sastava tokom procesa makrosegregacije obično kreću se do 30% od nominalne vrijednosti, u zavisnosti od brzine procesa solidifikacije i uspostavljenog strujnog polja u tečnosti.



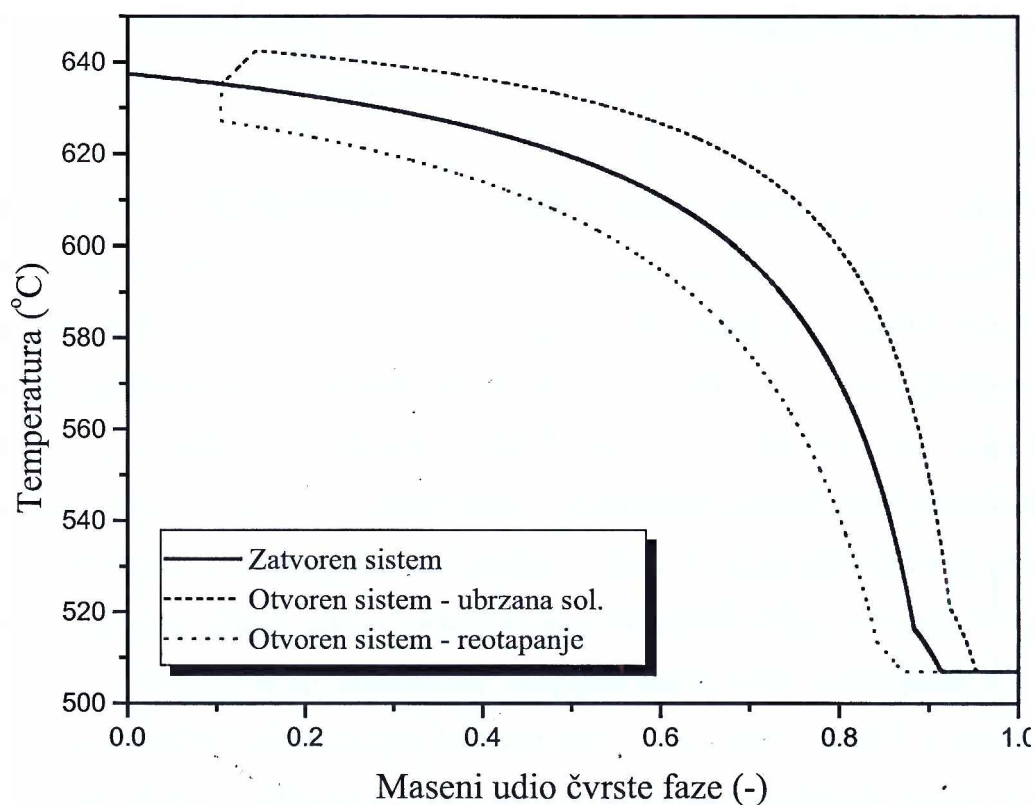
Slika 6.1 Srednji maseni sastavi Cu i Mg u vremenu za leguru Al-5μ%Cu-1μ%Mg

Slika 6.2 Maseni udjeli Cu i Mg u tečnosti tokom solidifikacije
legure Al-5μ%Cu-1μ%Mg

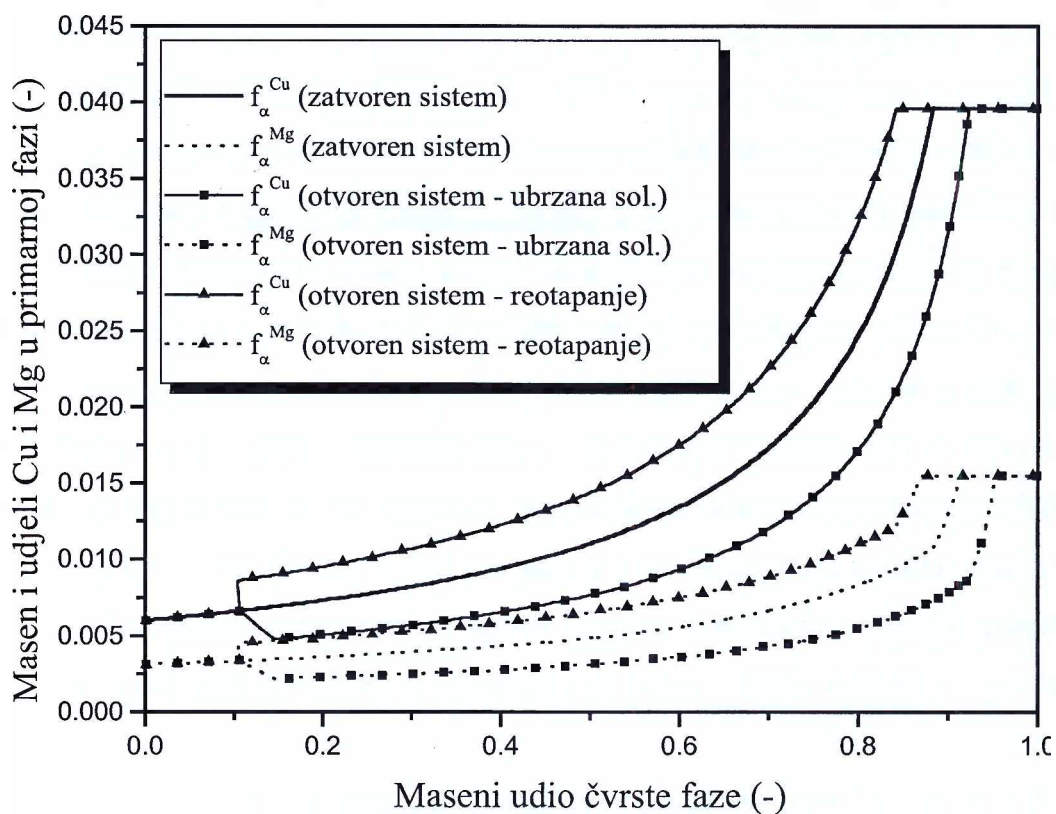
Gradijenti srednjih masenih sastava za slučaj reotapanja su tako odabrani da se savlada negativni gradijent entalpije, i da počne nazadovanje fronta tečnost-čvrsto. Negativni gradijent entalpije u vremenu je konstantan za sve vrijeme trajanja procesa solidifikacije.

Na slici 6.2. prikazane su promjene masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnoj fazi, duž površi tečnosti u faznom dijagramu Al-Mg-Cu. Značajan dio solidifikacije odvija se u primarnoj (alfa) fazi, a zatim slijede sekundarna solidifikacija duž binarne doline kada se uz primarnu izdvaja i sekundarna (beta) faza. Kada srednji maseni sastavi bakra i magnezijuma rastu tokom vremena da bi se ostvarilo reotapanje evidentan je brži rast masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Uslijed toga binarna dolina u faznom dijagramu dostiže se na mjestu koje je bliže eutektičkoj tački, u odnosu na slučaj zatvorenog sistema. Za slučaj sa ubrzanom solidifikacijom maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti se smanjuju, što za posledicu ima dostizanje binarne doline u tački koja je udaljenija od eutektičke tačke.

Profili temperatura za slučaj solidifikacije legure Al-5mu%Cu-1mu%Mg su prikazani na slici 6.3. Gradijent temperature u primarnoj fazi raste tokom procesa primarne solidifikacije, i kontrolisan je bilansom entalpije tečne i čvrste faze. Maseni udio sekundarne i tercijarne faze u ukupnom materijalu je oko 10%. Eutektička reakcija se ipak odigrava bez obzira što je početni sastav legure udaljen od eutektičke tačke E. Ravnotežnim mikrosegregacionim modelom proces solidifikacije bio bi završen u primarnoj fazi, što je drastična greška u odnosu na pravo stanje stvari. Kod reotapanja dolazi do naglog pada temperature uz istovremeno nazadovanje fronta tečnost-čvrsto jer ona direktno zavisi od masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti koji naglo rastu. Maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnoj fazi ubrzano rastu ka eutektičkoj vrijednosti, što sa otapanjem primarne faze znatno mijenja međusobni odnos tri faze u strukturi očvrnutog materijala. Tokom reotapanja dolazi do porasta udjela eutektičke faze na račun smanjenja primarne faze. Promjena masenih udjela pojedinih faza u strukturi materijala ima veoma veliki uticaj na fizičke karakteristike dobijene legure. Za slučaj ubrzane solidifikacije dolazi do porasta temperature uslijed smanjivanja masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Kod ubrzane solidifikacije dolazi do povećanja masenog udjela primarne faze u odnosu na slučaj zatvorenog sistema jer se maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti udaljavaju od tačke E tokom procesa ubrzane solidifikacije.



Slika 6.3 Temperature tokom solidifikacije legure Al-5μ%Cu-1μ%Mg

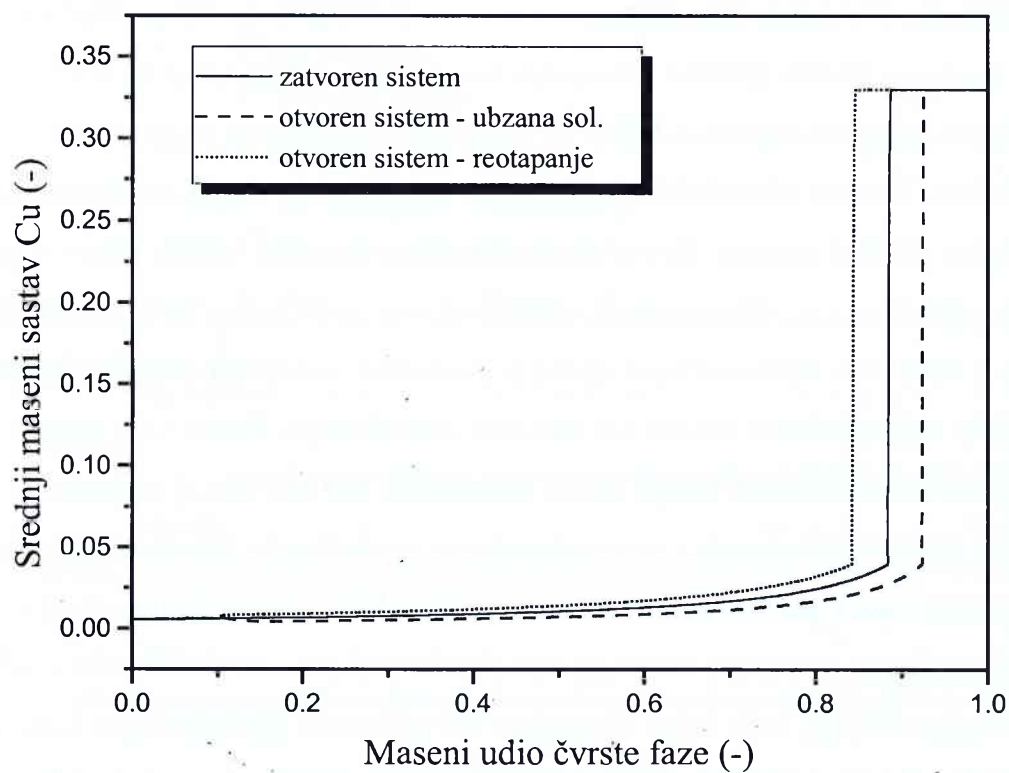


Slika 6.4 Maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj (alfa) fazi tokom solidifikacije legure Al-5μ%Cu-1μ%Mg

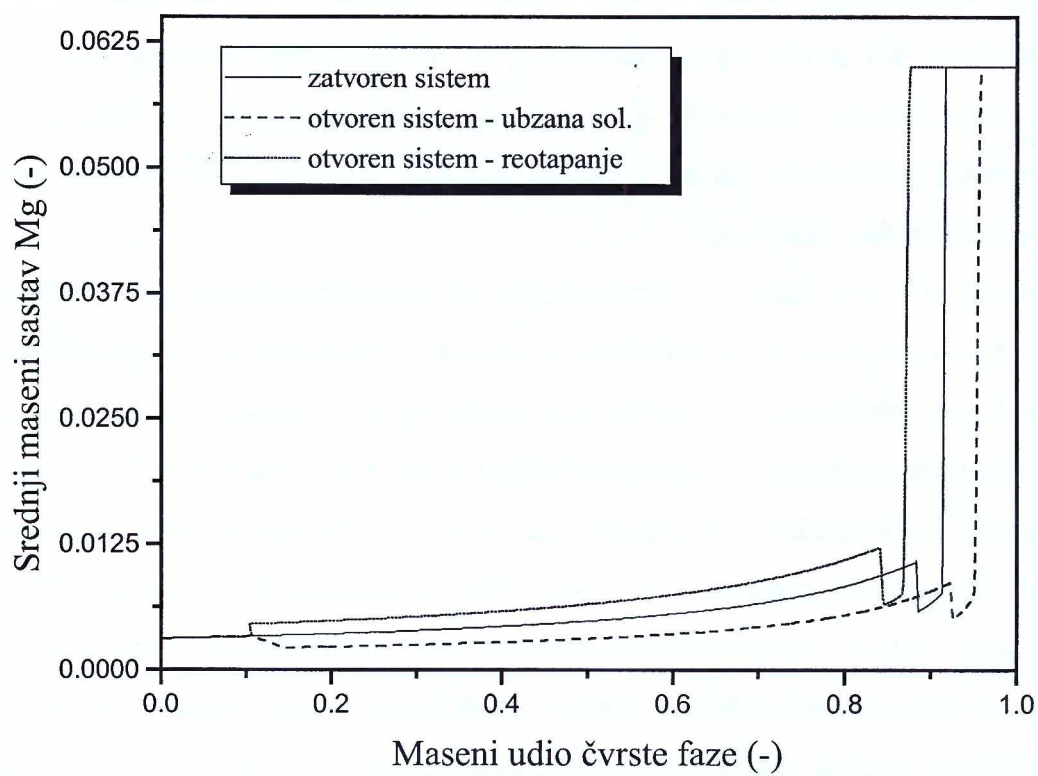
Drugi razlog zbog kojeg dolazi do ubrzane solidifikacije (povećanje učešća čvrste faze) je što se uslijed djelimičnog povećanja temperature udio entalpije tečne faze u smješi povećava.

Profili masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj alfa fazi prikazani su na slici 6.4. Sa dijagrama se vidi značajan gradijent masenog udjela bakra u primarnoj fazi, dok je gradijent masenog udjela magnezijuma znatno manji. Manji gradijent masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi je posledica manjeg rasta masenog udjela magnezijuma u tečnosti tokom primarne solidifikacije. Za razliku od dvokomponentnog sistema Al-Mg koga karakteriše snažna segregacija magnezijuma u primarnoj fazi, u leguri Al-Cu-Mg ona nije značajna. Donošenje zaključaka o segregaciji u leguri Al-Cu-Mg na osnovu komparativnog ponašanja sistema Al-Cu i Al-Mg može dovesti do značajne greške. Za slučaj otvorenog sistema koji prati reotapanje već formirane čvrste faze, dolazi do pojave naglih skokova u gradijentu masenih udjela bakra u primarnoj fazi. Ona je posledica znatno povećanog masenog udjela bakra i magnezijuma u tečnosti nakon nastavka procesa solidifikacije u odnosu na stanje prije početka reotapanja. Ovakav diskontinuitet u profilu masenih udjela legirajućih elemenata indukuje snažan lokalni fluks mase. Fenomen reotapanja je veoma prisutan u većini slučajeva solidifikacije legura a obično se dešava kada tečnost bogata legirajućim elementima konvektivno dolazi u zone sa već djelimično formiranom čvrstom fazom. Reotapanje uslijed promjene gradijenta entalpije je rjedje jer su tokom solidifikacije legura gradijenti entalpije obično konstanto negativni. U profilu masenih udjela Mg u primarnoj fazi, znatno su manji diskontinuiteti jer su promjene masenih udjela Mg u tečnosti tokom solidifikacije znatno manje od onih za bakar. Na slici 6.4 takodje su prikazani profili masenih učešća bakra i magnezijuma u primarnoj fazi za slučaj ubrzane solidifikacije. Sa dijagrama se vidi smanjenje gradijenta masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, u poredjenju sa slučajem zatvorenog sistema. Tokom ubrzane solidifikacije dolazi do smanjenja masenih udjela Mg i Cu u tečnoj fazi, a maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj fazi direktno zavise od njih.

Na slikama 6.5 i 6.6 prikazane su promjene masenih sastava Mg i Cu u formiranoj čvrstoj fazi kao funkcija masenog udjela čvrste faze za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg.



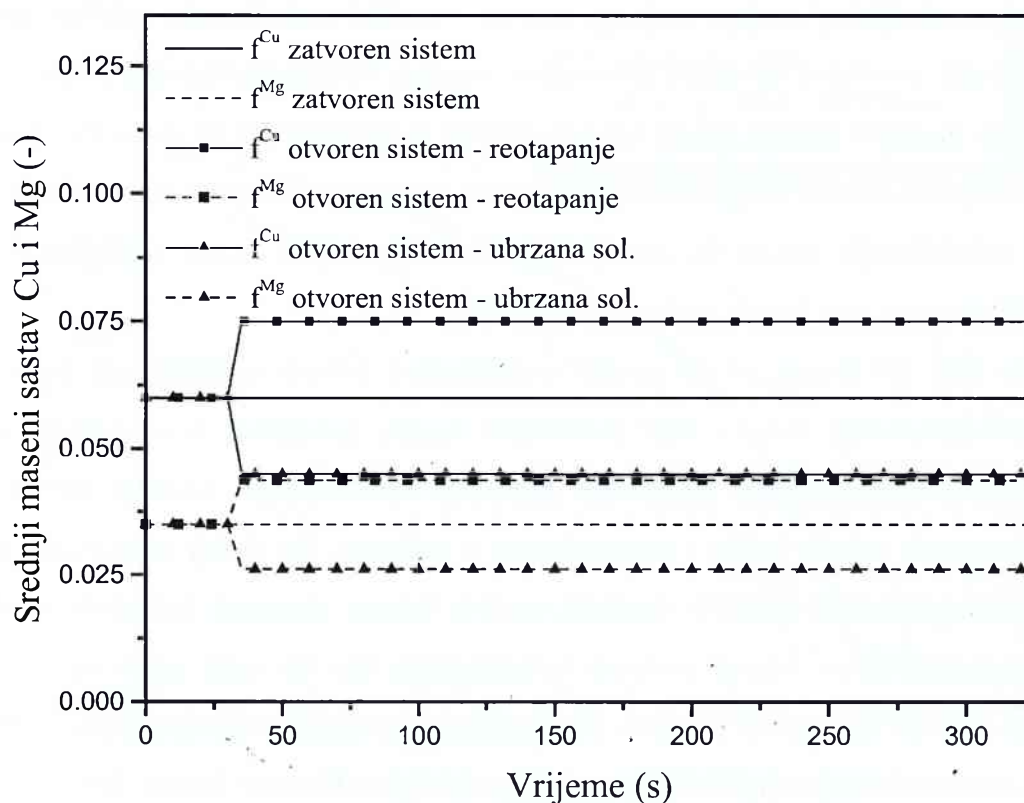
Slika 6.5 Srednji maseni sastav bakra u očvrsnutoj leguri Al-5mu%Cu-1mu%Mg



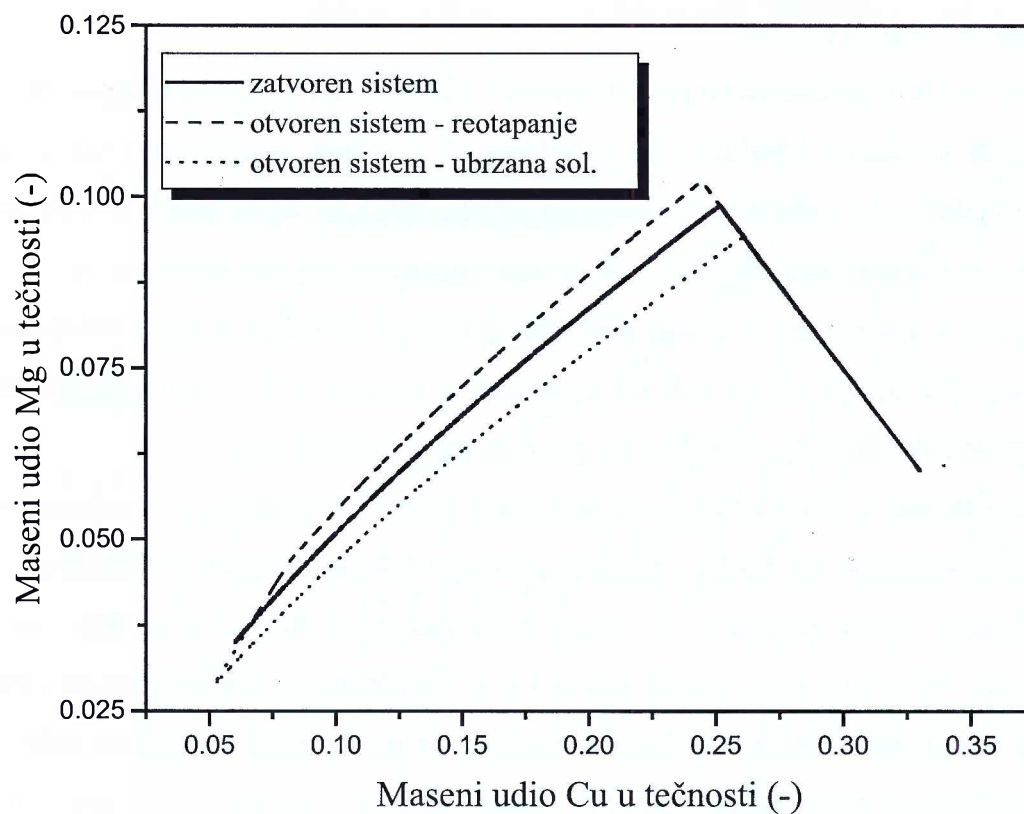
Slika 6.6 Srednji maseni sastav magnezijuma u očvrsnutoj leguri Al-5mu%Cu-1mu%Mg

Dominantni dio čvrste faze čini primarna faza, što je vidljivo na dijagramima kao kontinualna funkcija. Nakon počeka izdvajanja sekundarne θ faze (Al_2Cu) koja se karakteriše visokim masenim sastavom bakra na dijagramu 6.5 vidljiv je nagli skok u masenom sastavu bakra. Tokom sekundarne i eutektičke solidifikacije nema promjena masenog sastava bakra jer duž binarne doline nema promjene masenog udjela bakra u tečnosti. Za razliku od bakra u profilu masenog sastava magnezijuma koji je prikazan na slici 6.6, nagli pad u masenom sastavu magnezijuma je posledica smanjenja učešća primarne faze u materijalu koji očvršćava tokom sekundarne solidifikacije. Pored toga maseni sastav magnezijuma u sekundarnoj fazi je skoro zanemarljiv što nije slučaj za bakar u sekundarnoj fazi. Nakon naglog pada tokom sekundarne solidifikacije dolazi do rasta masenog sastava magnezijuma, jer duž glavne binarne doline dolazi do značajnog rasta masenog udjela magnezijuma u tečnosti. Na kraju kao i kod bakra proces solidifikacije završava se eutektičkom reakcijom, koja je na dijagramu 6.6 prikazana horizontalnim linijama. Na dijagramima 6.5 i 6.6 prikazani su i slučajevi otvorenog sistema kada dolazi do ubrzane solidifikacije ili reotapanja u zavisnosti od vrijednosti gradijenata srednjih masenih sastava. Reotapanjem se postiže smanjivanje učešća primarne faze u korist sekundarne i eutektičke faze, dok se ubrzanom solidifikacijom vrši povećanje primarne faze u odnosu na druge dvije. Ova dva fenomena imaju ogroman uticaj na makro redistribuciju faza tokom procesa solidifikacije, što je generalno gledano nepovoljan fenomen sa stanovišta fizičkih karakteristika materijala.

Na slici 6.7 prikazane su promjene srednjih masenih sastava legure $\text{Al-6mu\%Cu-3.5mu\%Mg}$ u vremenu koje su definisane u tabeli 6.1. Odabrani sastav legure je takav da se sekundarna solidifikacija odigrava duž druge binarne doline, tokom koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg) a kao tercijarna θ faza (Al_2Cu). Promjene masenih sastava bakra i magnezijuma u vremenu definisane su tako da se promjene za zadate vremenske intervale kreću oko 25% od nominalnih vrijednosti. Promjene masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti duž površi tečnosti prikazani su na slici 6.8. Tokom primarne solidifikacije maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti rastu prije dostizanja binarne doline. Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do smanjivanja masenog udjela magnezijuma u tečnosti, dok maseni udio bakra u tečnosti nastavlja sa rastom.



Slika 6.7 Srednji maseni sastavi Cu i Mg u vremenu za leguru Al-6μ%Cu-3.5μ%Mg

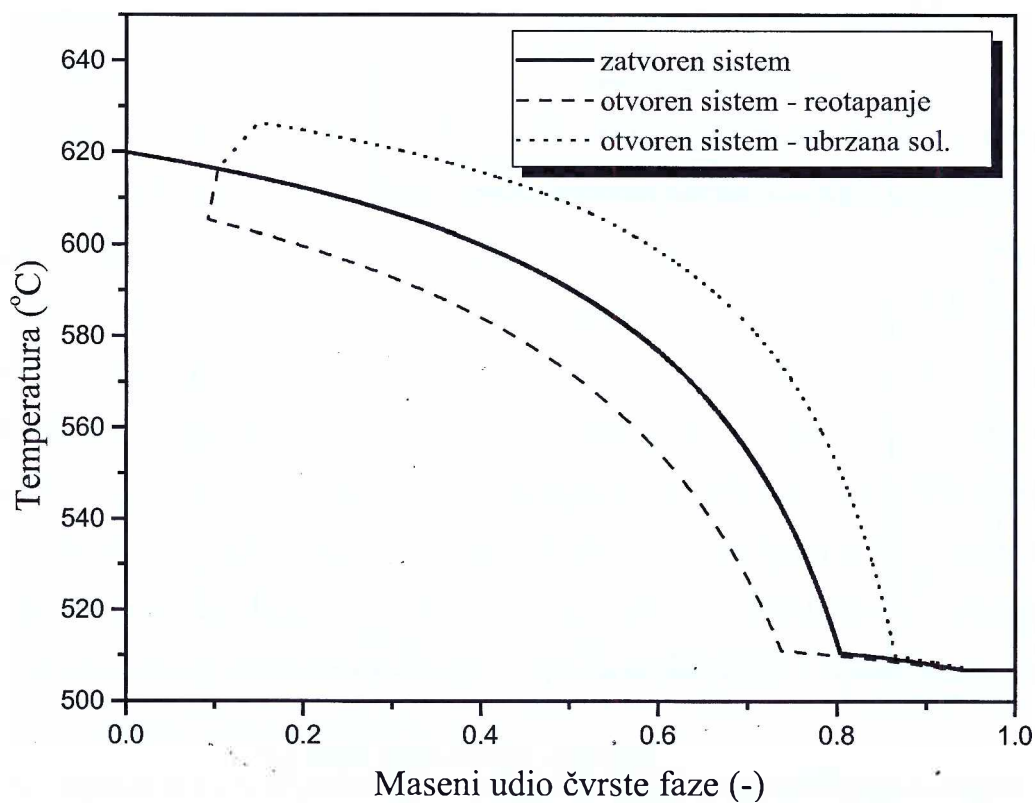
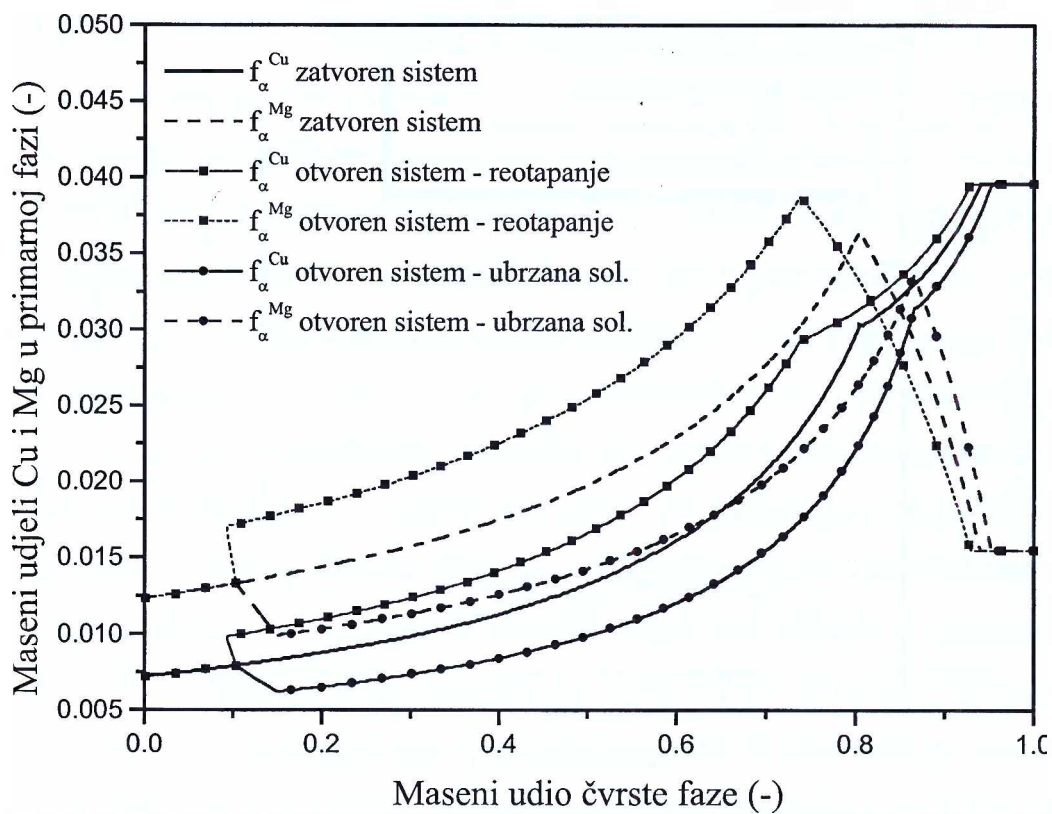
Slika 6.8 Maseni udjeli Cu i Mg u tečnosti tokom solidifikacije
legure Al-6μ%Cu-3.5μ%Mg

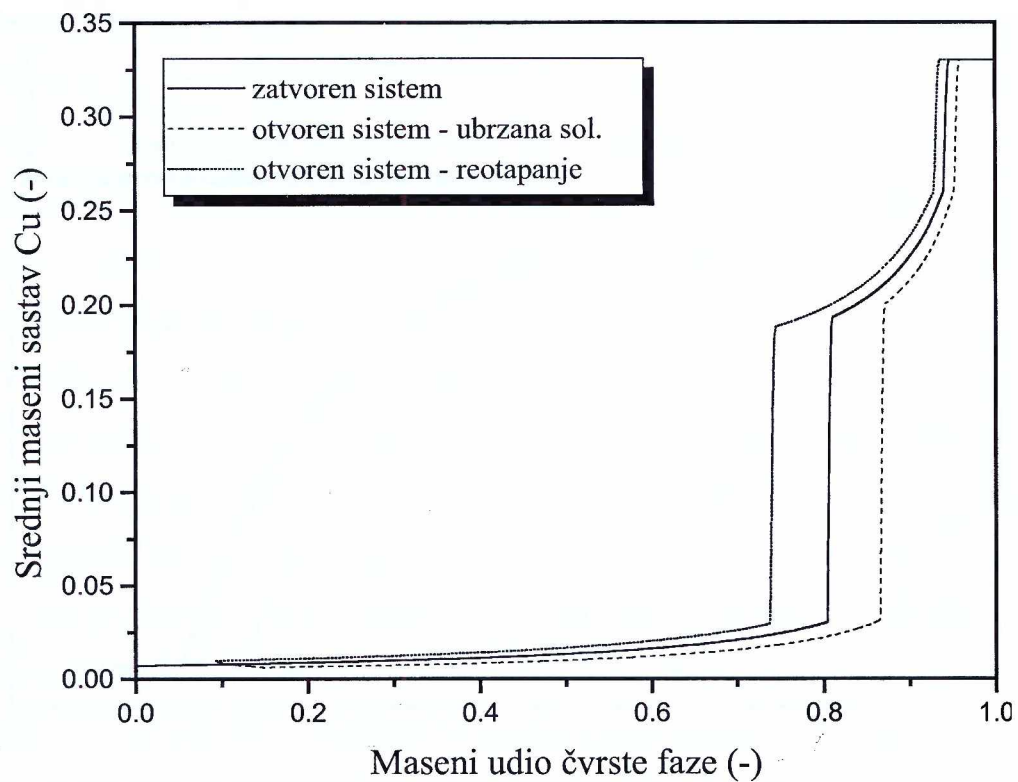
Za slučajeve otvorenog sistema kada se mijenjaju srednji maseni sastavi dolazi do pomjeranja putanje u odnosu na slučaj zatvorenog sistema. Tokom reotapanja dolazi do ubrzanog rasta masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti jer se pozitivne pomjene srednjih masenih sastava mogu obezbijediti samo na račun promjena u tečnosti. Tokom ubrzane solidifikacije dolazi do smanjivanja masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti iz istog razloga koji je prehodno naveden.

Na slici 6.9 prikazani su profili temperatura tokom solidifikacije legure Al-6mu%Cu-3.5mu%Mg. Kao i kod prethodne legure gradijenti temperature tokom procesa solidifikacije najveći su tokom primarne solidifikacije, kada je temperatura funkcija masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Za slučaj otvorenog sistema kada postoje promjene srednjih masenih sastava tokom vremena dolazi do značajnih promjena temperatura tokom procesa solidifikacije, što na neki način reprezentuje promjenu putanje duž površi tečnosti. Sa dijagrama se takodje vidi da je gradijent temperature u sekundarnoj solidifikaciji manji nego kod prve binarne doline. Solidifikacija u sva tri slučaja završava se izotermskom eutektičkom reakcijom, koja je na dijagramu predstavljena ravnom linijom.

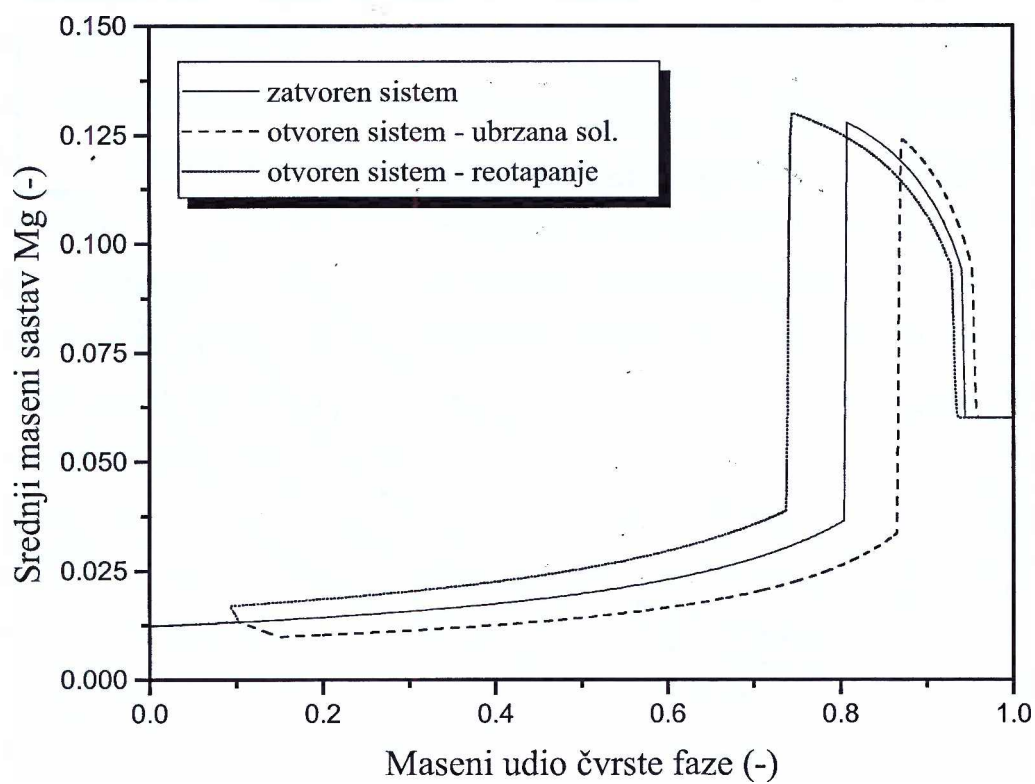
Na slici 6.10 prikazani su profili masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Tokom primarne solidifikacije formiraju se pozitivni gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma uslijed rasta masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do stvaranja negativnog gradijenta masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi, dok pozitivan gradijent za bakar ostaje i u sekundarnoj solidifikaciji. Sa dijagrama se vidi da gradijenti u primarnoj fazi nisu zanemarljivi, pa difuzija može biti značajna, naročito za spore procese solidifikacije.

Na slikama 6.11 i 6.12 prikazani su sastavi bakra i magnezijuma u očvrstnutoj materiji, koji obuhvataju sve tri faze koje se izdvajaju tokom procesa solidifikacije. Kao i kod prethodne legure najznačajniji dio zauzima primarna solidifikacija koja čini kompletan sastav čvrste faze u primarnoj solidifikaciji. Nakon starta sekundarne solidifikacije dolazi do naglog skoka masenog sastava bakra, a on je posledica izdvajanja bakrom bogate sekundarne S faze (Al_2CuMg). Za razliku od prve binarne doline duž koje se u sekundarnoj fazi nalaze zanemarljivi tragovi magnezijuma, S faza sadrži i značajan udio magnezijuma, pa i za magnezijum postoji skok na prelazu primarna sekundarna faza.

Slika 6.9 Temperature tokom solidifikacije legure Al-6 μ %Cu-3.5 μ %MgSlika 6.10 Maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj (alfa) fazi tokom solidifikacije legure Al-6 μ %Cu-3.5 μ %Mg



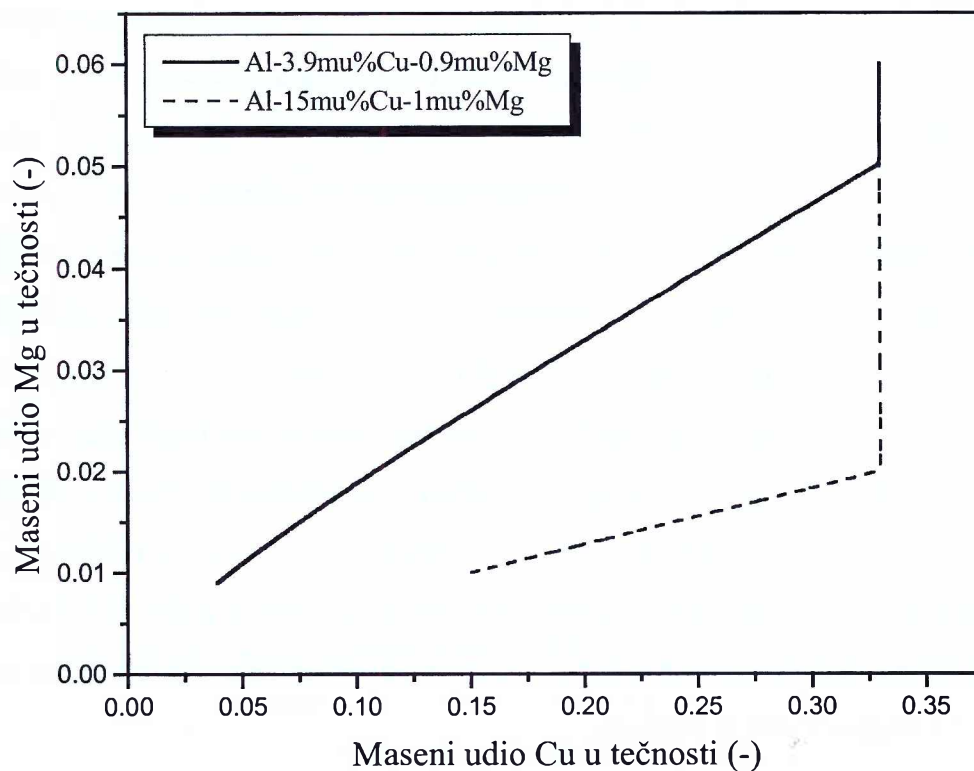
Slika 6.11 Srednji maseni sastav bakra u očvršnutoj leguri Al-6mu%Cu-3.5mu%Mg



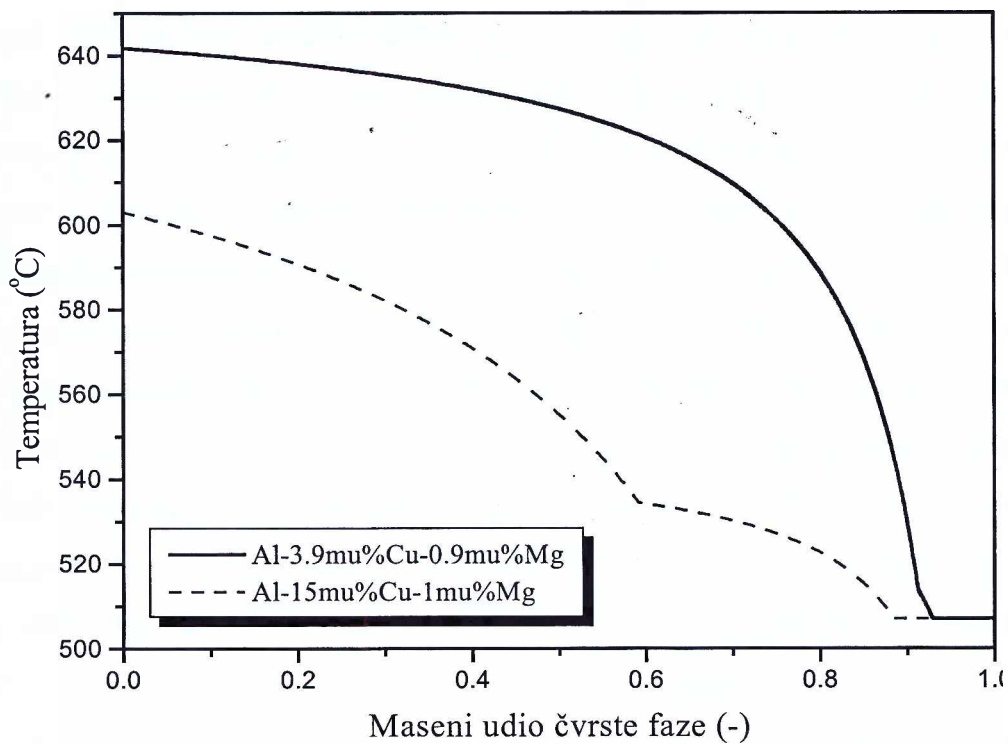
Slika 6.12 Srednji maseni sastav magnezijuma u očvršnutoj leguri Al-6mu%Cu-3.5mu%Mg

Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do smanjivanja masenog sastava magnezijuma uslijed smanjivanja masenog udjela magnezijuma u tečnosti. Pri tome treba reći da se smanjenje odigrava samo uslijed smanjivanja masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi, dok je maseni udio magnezijuma u sekundarnoj S fazi konstantan tokom cijele sekundarne solidifikacije. Na prelazu iz sekundarne u eutektičku fazu dolazi do novog naglog rasta u sastavu bakra jer u eutektičkoj reakciji pored primarne i sekundarne S faze dolazi do izdvajanja tercijarne θ faze (Al_2Cu) bogate bakrom. Za razliku od bakra u θ fazi učešće magnezijuma je zanemarljivo, pa se tim objašnjava nagli pad u dijagramu za magnezijum pri prelazu iz sekundarne u tercijernu solidifikaciju. Proces solidifikacije legure $\text{Al-6}\mu\%\text{Cu-3.5}\mu\%\text{Mg}$ završava se eutektičkom reakcijom sa konstantnim vrijednostima masenih sastava bakra i magnezijuma, koji su posledica fizike eutektičke reakcije koja se odigrava na konstantnoj temperaturi i sa konstantnim vrijednostima masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti.

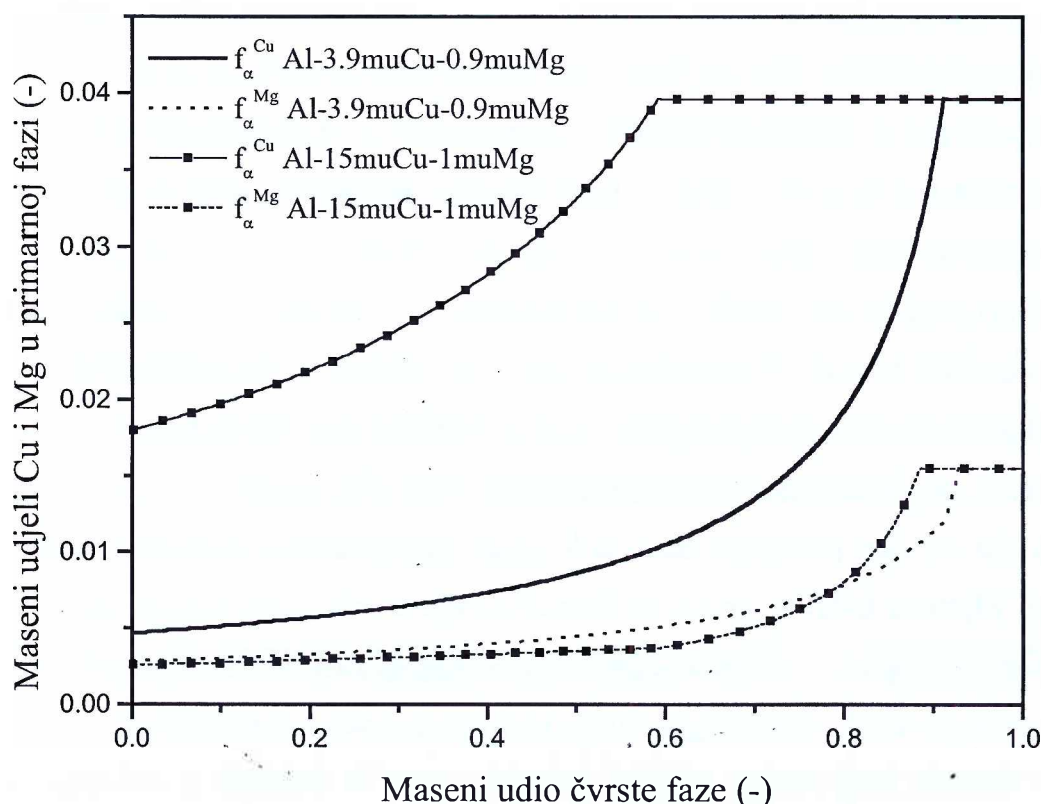
Na slikama 6.13-6.15 prikazani su rezultati dobijeni solidifikacijom legura 7 i 8, koje su odabrane da odgovaraju eksperimentalnim istraživanjima Xie-a i koautora [129]. Prva legura ($\text{Al-3.9}\mu\%\text{Cu-0.9}\mu\%\text{Mg}$) sa malim sadržajem legirajućih elemenata ima strukturu sa dominantnom primarnom fazom (aluminijumom), dok je druga legura odabrana tako da ima značajniji procenat sekundarne i eutektičke faze. Na slici 6.13 prikazane su putanje masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti tokom procesa solidifikacije navedenih legura. Primarna solidifikacija kod prve legure završava se pri samom kraju binarne doline, dok je kod druge legure evidentan znatno veći udio sekundarne faze u očvrснуtoj leguri. I jedna i druga legura završavaju proces očvrščavanja sa izotermom invarijantom eutektičkom reakcijom. Na slici 6.14 prikazane su promjene temperature tokom procesa solidifikacije za legure 7 i 8. Prva legura čiji početni sastav leži veoma blizu Al-ugla u faznom dijagramu Al-Cu-Mg legure sadrži veoma dominantno primarnu fazu u svojoj strukturi. Na samom početku procesa solidifikacije gradijent temperature je znatno manji nego pri kraju procesa primarne solidifikacije kada dostiže maksimalnu vrijednost koja je prikazana skoro vertikalnom promjenom u dijagramu 6.14. Temperatura tokom procesa solidifikacije direktna je funkcija masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti tokom procesa solidifikacije. Maseni udio čvrste faze pri kraju primarne solidifikacije raste nešto sporije, a on je u glavnom kontrolisan sa



Slika 6.13 Maseni udjeli Cu i Mg u tečnosti tokom solidifikacije legura Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg i Al-15mu%Cu-1mu%Mg



Slika 6.14 Temperature tokom solidifikacije legura Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg i Al-15mu%Cu-1mu%Mg



Slika 6.15 Maseni udjeli bakra i magnezijuma u primarnoj fazi tokom solidifikacije legura Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg i Al-15mu%Cu-1mu%Mg

entalpijskom jednačinom o održanju energije. Međutim treba reći da se stvarne promjene masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti razliku od onih predstavljenih modelom, jer se na mikro nivou dešava da tečnost bude "zarobljena" između bočnih dendrita u zadnjoj fazi solidifikacije. Za drugu leguru čiji je sastav nešto bliži binarnoj dolini gradijenti temperatura tokom primarne solidifikacije su nešto blaži, mada također postoji trend povećavanja gradijenta temperature od početka primarne solidifikacije ka njenom završetku. Konačno na slici 6.15 prikazane su promjene masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi tokom solidifikacije legura 7 i 8. Prikazani profili predstavljaju tzv. Sheil-ovo rješenje koje ne uzima u obzir difuziju u primarnoj fazi, što je dosta neprecizna aproksimacija za slučaj spore solidifikacije. Horizontalnim linijama predstavljene su promjene masenog sastava bakra u sekundarnoj i eutektičkoj fazi. Tokom sekundarne solidifikacije nema promjene masenog udjela bakra u tečnosti, dok je promjena masenog udjela magnezijuma u tečnosti značajna, što se vidi iz profila masenih udjela magnezijuma u primarnoj fazi. Za leguru Al-15mu%Cu-1mu%Mg gra-

dijenti u primarnoj fazi su nešto manji sa znatno većim masenim udjelom sekundarne i eutektičke solidifikacije. Predstavljeni dijagrami ne daju potpunu sliku o sastavu bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi jer prikazuju samo sastave u primarnoj fazi a ne uzimaju u obzir masene udjele pojedinih faza u očvrstnutom materijalu, kao što je to slučaj sa dijagramima na slikama 6.11 i 6.12.

Radi analize postojećih rezultata u tabeli 6.2 prikazane su vrijednosti masenih udjela pojedinih faza u očvrstnutoj leguri za svih 8 slučajeva, sa rezultatima dobijenim eksperimentalnim istraživanjima (Xie i koautori [129]). Kao što se iz rezultata u tabeli može vidjeti, predloženi model i rezultati iz literature (Xie i koautori [129]) imaju bolja slaganja što se tiče primarne faze, dok su za sekundarnu i tercijarnu fazu razlike značajne. Mjerena količina primarne faze uključuje u sebi i onu koja se izdvaja tokom sekundarne solidifikacije. Primarna faza koja se izdvaja tokom sekundarne solidifikacije se izdvaja na površini primarnih dendrita, tako da je njeno eksperimentalno utvdjivanje otežano. Razlike koje postoje između rezultata mogu se objasniti sa nekoliko razloga. Prikazani rezultati predloženim modelom predstavljaju tzv. Scheil-ovo rješenje koje se dobija kada se zanemari difuzija u čvrstoj fazi. Očigledno je da proces difuzije ne može biti zanemaren, posebno kada je proces očvršćavanja teče dovoljno sporo. Kao jedan od ključnih elemenata koji se ističe radi dobijanja preciznih rezultata modelskim analizama [125], jesu jednačine površi tečnosti i čvrste faze. Jednačina površi tečnosti uzeta je prema [130] a može biti manje ili više pouzdana. Jednačine površi čvrste faze još su manje poznate od jednačina površi tečnosti, a i njihovo eksperimentalno određivanje predstavlja jako veliki problem. Zato se najčešće u mnogim analizama jednačine površi čvrste faze određuju upotrebom tzv. parcijalnih koeficijenata (jednačine 4.72, 4.77, 4.78, 4.94) koji predstavljaju takodje manje ili više grubu aproksimaciju. Treći razlog koji može bitno da utiče na tačnost rezultata dobijenih modelskom analizom jeste usvojena geometrija pri kojoj se razmatra proces solidifikacije. U predloženom modelu usvojena je ravanska geometrija koja predstavlja osnovni prilaz, dok neki složeniji modeli imaju usvojeni cilindrični, sferni ili neki drugi prilaz.

Medjutim, bez obzira na mane predloženi mikrosegregacioni model je kompatibilan sa makro modelom koji je koncipiran kao kontinuum model i ne zahtijeva posebno razmatranje transportnih procesa u tečnoj i čvrstoj fazi. Takodje, predloženim

matematičkim modelom uspješno se opisuje tzv. otvoreni sistem kada postoje promjene srednjih masenih sastava legirajućih elemenata. Pozitivne promjene srednjih masenih sastava tokom vremena izazivaju procese reotapanja već formirane čvrste faze i njenu zamjenu sa čvrstom fazom većege masenog sastava legirajućeg elementa, što može dovesti do pojave značajnih gradijenata masenih sastava legirajućih elemenata na mikro nivou. Sa druge strane negativne promjene srednjih masenih sastava legirajućih elemenata tokom vremena izazivaju tzv. ubrzanu solidifikaciju kada dolazi do naglog rasta masenog udjela čvrste faze bez obzira na lokalni gradijent entalpije. Oba navedena fenomena su poznata u mnogim slučajevima solidifikacija legura i oni će biti naknadno razjašnjeni u sledećim poglavljima.

Slučaj		Primarna faza (mu%)	Sekundarna faza (mu%)	Tercijarna faza (mu%)
1		88.3	3.0	8.7
2		92.3	2.9	4.8
3		84.2	2.7	13.1
4		80.4	13.6	6.0
5		73.8	19.1	7.1
6		86.5	8.7	4.8
7		91.2	1.8	7.0
8		59.2	29.2	11.6
Xie i Koautori [129] Al-3.9mu%Cu- 0.9mu%Mg	Eksperiment	95.8	1.9	2.3
	Scheil jednač.	94.2	2.2	4.6
	Xie i koaut. (model)	96.7	1.0	2.3
Xie i Koautori [129] Al-15mu%Cu- 1mu%Mg	Eksperiment	79.2	12.5	8.3
	Scheil jednač.	79.0	12.8	8.2
	Xie i koaut. (model)	80.1	12.1	7.8

Tabela 6.1 Maseni udjeli primarne, sekundarne i tercijarne faze u očvrstnutoj leguri

7. MIKROSEGREGACIJA U Al-Cu-Mg LEGURI SA DIFUZIJOM U PRIMARNOJ FAZI

Mikrosegregacija koja se odigrava tokom procesa solidifikacije višekomponentnih legura posledica je termodinamičkih osobina legure, koje su djelimično opisane faznim dijagramom legure. Maseni udjeli legirajućih elemenata u tečnosti tokom procesa solidifikacije mijenjaju se duž površi tečnosti, krećući se prema eutektičkoj tački sa najnižom temperaturom. Maseni udjeli bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi obično se opisuju kao direktne funkcije masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti, pa se zato u čvrstoj fazi se formiraju manji ili veći gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma. Srednji maseni sastavi (udjeli) bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi jedino se mogu odredjivati sračunavanjem integrala na osnovu poznatih vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma tokom vremena. Srednje vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi znatno se razlikuju od ravnotežnih koje su definisane sa površi čvrste faze iz faznog dijagrama legure. Razlike između ravnotežnih i srednjih vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi naročito su izražene za slučajeve kada u čvrstoj fazi postoje značajni gradijenti masenih sastava bakra i magnezijuma, što je slučaj solidifikacije sa Al bogatim legurama (sa malim sastavom Cu i Mg).

U preglednim radovima u kojima je dat prikaz dosadašnjih mikrosegregacionih modela [75], [76], [125] postoje različiti pristupi u opisivanju geometrije na mikro nivou pri kojoj se odigrava proces solidifikacije (ravanska, sferična, cilindrična), kao i tri osnovna pristupa u opisivanju difuzije u čvrstoj fazi. Osnovni pristup podrazumijeva beskonačno brzu difuziju u čvrstoj fazi nema neki veći značaj, osim kada se primjenjuje spregnuto sa makro modelima baziranim na kontinuum modelu [41]. Treba reći da se primjenom ovog modela uspješno opisuje makro redistribucija legirajućih elemenata [74], dok se njegovim korišćenjem za odredjivanje količine i sastava pojedinih faza prave ozbiljne greške. Pristup koji zanemaruje difuziju u čvrstoj fazi (Scheil-ova jednačina [75]) predstavlja dobru aproksimaciju za slučajeve brze solidifikacije kada je vremenska skala u kojoj se odigrava proces solidifikacije znatno brža od vremenske skale u kojoj se odigrava difuzija u čvrstoj fazi. Zanemarivanje difuzije u čvrstoj fazi podrazumijeva da nema promjena lokalnih vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi tokom vremena, bez obzira na postojanje manjih ili većih gradijenata

masenih udjela legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Razmatranje difuzije u čvrstoj fazi posebno je od značaja za slučajeve spore solidifikacije kada je vremenska skala procesa solidifikacije dovoljna da difuzija može da izvrši uticaj na promjenu profila masenih udjela legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Koeficijenti difuzije na mikro nivou veoma često su eksponentijalne funkcije temperature, što čini proces difuzije znatno bržim na povišenim temperaturama na kojima se odigrava proces solidifikacije. Tokom procesa makrosegregacije često dolazi do pojave reotapanja već formirane čvrste faze i njenom zamjenom čvrstom fazom znatno većeg masenog sastava legirajućeg elementa, pa se na određenim mjestima mogu pojaviti izraziti gradijenti (skoro vertikalni) u profilima masenih učešća legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Tako skokovite promjene izazvaju lokalno značajan maseni fluks koji se ne može zanemarivati.

Procesi livenja legura u kalupima su najčešće dovoljno spori zbog nekih tehnoloških ograničenja samog procesa ili pak izbjegavanja drugih nepoželjnih efekata kao što su pojave pukotina u materijalu, pojave zaostalih gasova i slično. U takvim režimima hlađenja difuzija u čvrstoj fazi može imati veći značaj. Tokom procesa očvršćavanja legure temperature u čvrstoj fazi su znatno veće od temperature okoline, što veoma značajno utiče na brzinu procesa difuzije. Istraživanje i modeliranje difuzije u čvrstoj fazi ima za cilj da se odredi njen relativni uticaj na vrijednosti srednjih masenih učešća legirajućih elemenata u fazama (primarnoj, sekundarnoj i tercijarnoj), kao i na količine (masene udjele) pojedinih faza u očvrstnutom materijalu.

7.1. Matematički model difuzije bakra i magnezijuma u primarnoj fazi

Proces difuzije bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu razmatra se kao 1-D nestacionan i opisan je standardnim transportnim jednačinama u obliku:

$$\frac{\partial f_{\alpha}^{\text{Cu}}}{\partial \tau} = D_{\text{Cu}} \frac{\partial^2 f_{\alpha}^{\text{Cu}}}{\partial x^2} + D_{\text{Cu-Mg}} \frac{\partial^2 f_{\alpha}^{\text{Mg}}}{\partial x^2}, \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial f_{\alpha}^{\text{Mg}}}{\partial \tau} = D_{\text{Mg-Cu}} \frac{\partial^2 f_{\alpha}^{\text{Cu}}}{\partial x^2} + D_{\text{Mg}} \frac{\partial^2 f_{\alpha}^{\text{Mg}}}{\partial x^2}. \quad (7.2)$$

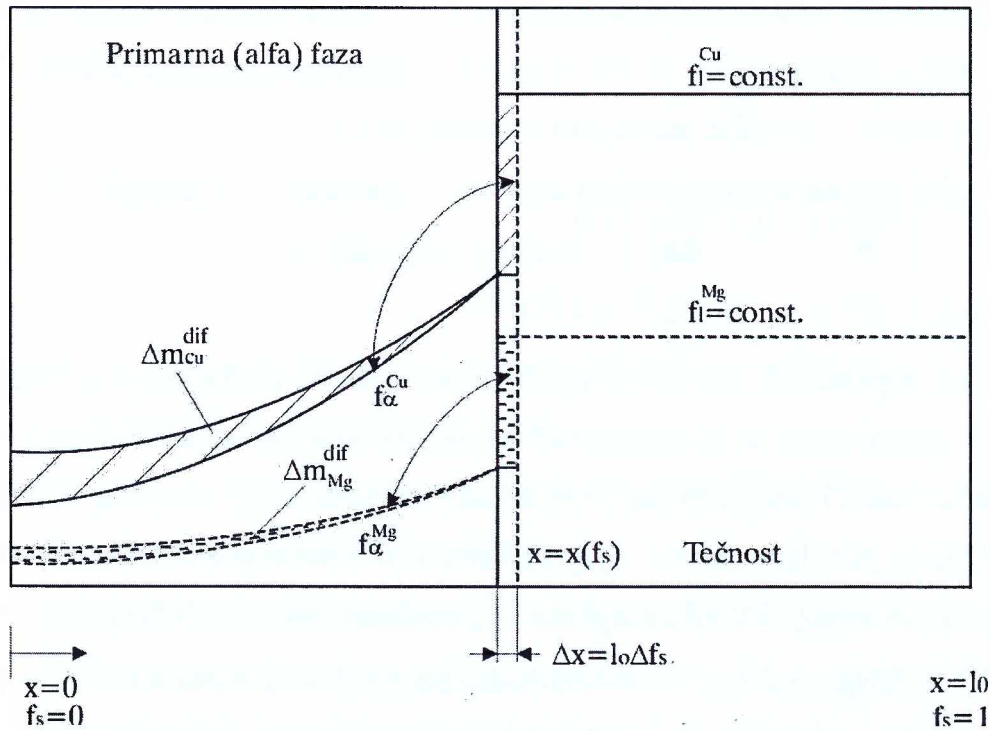


Kao što se vidi iz jednačina (7.1) i (7.2), one predstavljaju specijalni oblik klasične transportne jednačine (4.8) za slučaj kada nema konvektivnih članova ($u, v=0$). Medjutim, koeficijent difuzije je definisan tenzorom difuzije koji ima četiri člana: dva na glavnoj dijagonali D_{Cu} i D_{Mg} i dva unakrsna D_{Cu-Mg} i D_{Mg-Cu} . U literaturi [75,76,129] veoma je malo podataka o unakrsnim koeficijentima za mnoge legure a posebno za Al-Cu-Mg leguru koja je predmet istraživanja. U mnogim radovima koji se bave mikrosegregacijom bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu, uticaj unakrsnih koeficijenata je zanemarivan, što značajno pojednostavljuje rešavanje jednačina (7.1) i (7.2). Eksperimentalna analiza i procedure koje su sprovedeni i prikazani u prethodnom poglavlju imali su za cilj upravo odredjivanje unakrsnih koeficijenata D_{Cu-Mg} i D_{Mg-Cu} , a dalje modelske analize treba da prikažu njihov uticaj na profile masenih učešća Cu i Mg u čvrstoj fazi. Fizički gledano, unakrsni članovi predstavljaju uticaj profila masenih učešća jednog od elemenata (Cu ili Mg) na profil masenog učešća drugog elementa u čvrstoj fazi. S obzirom da u tim članovima figurišu gradijenti masenih učešća u čvrstoj fazi, njihov uticaj je različit za različite sastave legura.

Na slici 7.1 prikazan je karakteristični profil masenih udjela Cu i Mg u primarnoj (alfa) fazi. Lijevo od pozicije fronta faznog prelaza je čvrsta faza sa formiranim gradijentima masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, a desno je tečnost u kojoj su maseni sastavi bakra i magnezijuma uniformni. Takva aproksimacija za tečnu fazu je opravdana jer su koeficijenti difuzije u tečnosti za red veličina veći od onih u čvrstoj fazi, a uslijed konvekcije postoji dobro miješanje različitih slojeva tečnosti. Za definisani vremenski korak integracije front faznog prelaza tečno-čvrsto će zauzeti novu poziciju. Za taj isti vremenski interval difuzija u primarnoj fazi dovodi do pomjeranja formiranih profila masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Razlike izmedju profila masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj fazi prikazane su šrafiranim oblastima, i one suštinski predstavljaju dodatnu masu bakra i magnezijuma u primarnu fazu. Da bi fizički bila zadovoljena jednačina kontinuiteta, dodata masa bakra i magnezijuma je jedino mogla doći iz tečnosti na desnoj strani od pozicije fronta faznog prelaza. Jednačina bilansa na medjufaznoj granici može se napisati u obliku:

$$(f_l^{Cu} - f_\alpha^{Cu}) \cdot l_0 \frac{\partial f_s}{\partial \tau} = D_{Cu} \left(\frac{\partial f_\alpha^{Cu}}{\partial x} \right)_{x=x(fs)} + D_{Cu-Mg} \left(\frac{\partial f_\alpha^{Mg}}{\partial x} \right)_{x=x(fs)} \quad (7.3)$$

Na desnoj strani jednačine (7.3) je neto difuzioni fluks na granici tečno-čvrsto, i on se lako sračunava na osnovu poznatog gradijenta na medjufaznoj granici tečnost-čvrsto.



Slika 7.1 Problem povratne difuzije tokom procesa solidifikacije

Na lijevoj strani jednačine 7.3 prikazana je promjena masenog udjela čvrste faze uslijed postojanja difuzije u čvrstoj fazi. Za toliku promjenu mase čvrste faze dolazi do smanjivanja masenog udjela tečnosti sastava f_l^{Cu} koju zamjenjuje čvrsta faza sastava f_α^{Cu} , a razlika koja postoji između masenog sastava bakra u tečnosti i čvrstoj fazi prodire difuzijom u čvrstu fazu. Jasno je da je ova promjena u jednom vremenskom koraku relativno mala u odnosu na napredovanje fronta faznog prelaza uslijed solidifikacije, s obzirom na mali vremenski korak integracije i spor proces difuzije. Međutim, sumiranjem mnogo malih promjena tokom realnog procesa solidifikacije ta vrijednost može biti značajana. S obzirom da se legura sastoji od još jednog legirajućeg elementa tj. magnezijuma i za njega važi jednačina bilansa mase na međufaznoj granici:

$$(f_l^{\text{Mg}} - f_\alpha^{\text{Mg}}) \cdot l_0 \frac{\partial f_s}{\partial \tau} = D_{\text{Mg-Cu}} \left(\frac{\partial f_\alpha^{\text{Cu}}}{\partial x} \right)_{x=x(f_s)} + D_{\text{Mg}} \left(\frac{\partial f_\alpha^{\text{Mg}}}{\partial x} \right)_{x=x(f_s)} \quad (7.4)$$

Kao što se vidi iz jednačina (7.3) i (7.4) uticaj na promjenu pozicije fronta faznog prelaza imaju gradijenti masenih udjela Cu i Mg u objema jednačinama, a njihov uticaj je kvantifikovan preko tzv. unakrsnih koeficijenata tenzora difuzije koji su određeni eksperimentalnim putem. U mnogim analizama oni su najčešće zanemarivani, što je opravdano za određene

režime solidifikacije legura. Uticaj unakrsnih koeficijenata na profile masenih udjela komponenta Cu i Mg u primarnoj fazi će biti prikazan u nastavku. Jednačine difuzije (7.1) i (7.2) rješavaju se za poznate granične uslove, a to su prema slici 7.1:

$$\begin{aligned} x = 0 : \quad & \left(\frac{\partial f_{\alpha}^{\text{Cu}}}{\partial x} \right) = 0, \quad \left(\frac{\partial f_{\alpha}^{\text{Mg}}}{\partial x} \right) = 0 \\ x = x(f_s) : \quad & f_{\alpha}^{\text{Cu}} = k_{\alpha}^{\text{Cu}} f_l^{\text{Cu}}, \quad f_{\alpha}^{\text{Mg}} = k_{\alpha}^{\text{Mg}} f_l^{\text{Mg}} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Kao što se vidi iz graničnih uslova, na lijevoj strani domena imamo nepropusnu granicu za difuziju, a na desnoj strani se za posmatrani vremenski trenutak može uzeti da su vrijednost masenih učešća bakra i magnezijuma u primarnoj fazi konstantni i jednaki ravnotežnim vrijednostima koje su određene faznim dijagramom trokomponentne materije.

Sistem jednačina (7.1) - (7.2) zajedno sa graničnim uslovima (7.5) rješava se metodom kontrolisane zapremine (CV), pri čemu se drugi član na desnoj strani u jednačini (7.1) i prvi član na desnoj strani jednačine (7.2) tretiraju kao izvorni članovi. Jednačine (7.3) i (7.4) služe za korekciju pozicije fronta faznog prelaza nakon svakog vremenskog trenutka.

7.2. Rezultati sprovedenih numeričkih eksperimenata mikrosegregacionim modelom sa difuzijom u primarnoj fazi

Na osnovu jednačina matematičkog modela kojim je opisana mikrosegregacija u Al-Cu-Mg leguri a koji su predstavljeni jednačinama (4.66)-(4.74) (primarna faza), zatim (4.76) (4.90) (sekundarna faza) i konačno (4.92)-(4.110) (tercijarna eutektička faza) određuju se profili masenih udjela bakra i magnezijuma u svim fazama. Za razliku od slučaja bez difuzije mikrosegregacioni model je upotpunjen jednačinama (7.1), (7.2) kojima je opisana difuzija bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu. S obzirom da postoji jedna bitna razlika u algoritmu kojim se rješavaju jednačine mikrosegregacionog modela za slučajeve bez i sa difuzijom, ovdje će biti prikazan algoritam kojim se rješavaju jednačine tokom primarne solidifikacije zajedno sa jednačinama difuzije (7.1) i (7.2). Jedna od aproksimacija koja se uvodi je da se smatra da se difuzija u primarnoj fazi odigrava samo tokom primarne solidifikacije. Odabrani početni sastavi legura su takvi da je učešće sekundarne i eutektičke faze zanemarljivo u odnosu na primarnu fazu, pa ova pretpostavka ima smisla. Za slučajeve solidifikacije legura sa značajnim učešćem sekundarne i tercijarne faze, jednačine difuzije (7.1) i (7.2) se moraju

rješavati, sa specifičnim prilazom u tretiranju međufazne čvrste granice primarna-sekundarna faza.

7.2.1 Algoritam za rješavanje jednačina mikrosegregacionog modela sa difuzijom u primarnoj fazi

Algoritam za rješavanje jednačina primarne solidifikacije spregnuto sa jednačinama difuzije (7.1) i (7.2) sastoji se u sledećem redu koraka:

- * pretpostavljaju se vrijednosti masenih udjela u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} ;
- * određuje se temperatura T iz jednačine (4.74);
- * određuju se maseni udio čvrste faze \bar{f}_α iz jednačine (4.66);
- * određuju se ravnotežne vrijednosti masenih sastava u primarnoj fazi $(f_\alpha^{\text{Cu}})^*$, $(f_\alpha^{\text{Mg}})^*$ iz jednačina (4.72);
- * rješavaju se jednačine (7.1) i (7.2) radi tačnog određivanja srednjih vrijednosti integrala $\bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$, $\bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$;
- * određuju se vrijednosti integrala $\bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$, $\bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ iz jednačina (4.70) i (4.71);
- * određuje se maseni udio tečne faze f_l iz jednačine (4.67);
- * određuju se maseni udjeli u tečnoj fazi f_l^{Cu} i f_l^{Mg} iz jednačina (4.68) i (4.69);
- * sa novim vrijednostima f_l^{Cu} i f_l^{Mg} ponavlja se procedura i postupak teče dok se vrijednosti iz dvije međusobne iteracije ne poklope sa dovoljnom tačnošću;

Kao što se vidi iz izloženoga algoritma, jednačine difuzije se rješavaju tokom svake od iteracija, pri čemu se kao početne vrijednosti profila masenih učešća Cu i Mg u primarnoj fazi uzimaju vrijednosti iz prethodnog vremenskog trenutka. Jednačine difuzije se mogu riješiti i naknadno poslije završetka iterativnog procesa rješavanja. Kao jedan od glavnih razloga zašto se rješavaju tokom iterativnog postupka je precizno određivanje masenog udjela čvrste faze koja u sebi sadrži i dio uslijed povratne difuzije. Naime, rješavajući jednačine (7.3) i (7.4) promjena masenog udjela čvrste faze može se dobiti ili iz jedne ili iz druge jednačine. S obzirom da su difuzioni fluksevi za bakar i magnezijum različiti, vrijednosti povećanja masenog udjela čvrste faze sračunate direktnim korišćenjem jednačina (7.3) i (7.4) su različite.

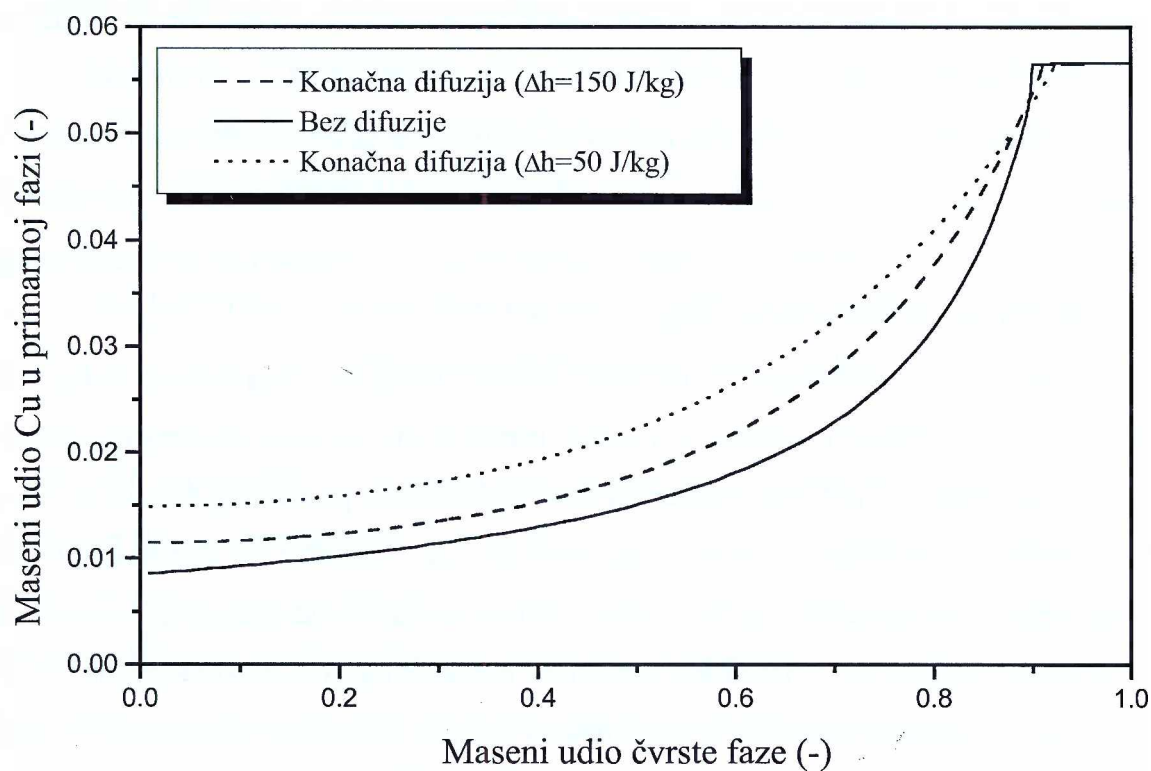
Kada se jednačine difuzije rješavaju u sklopu iteracionog postupka ovaj problem nestaje jer su tada u sistem uključene i jednačine bilansa bakra i magnezijuma i u tečnosti i u čvrstoj fazi. Međutim, iterativni postupak traje nešto duže kod ovakvog prilaza što može biti potencijalni problem sa velikim brojem tačaka.

7.2.2 Uslovi i odabrane sastavi legura Al-Cu-Mg za sprovedene numeričke eksperimente sa difuzijom u primarnoj fazi

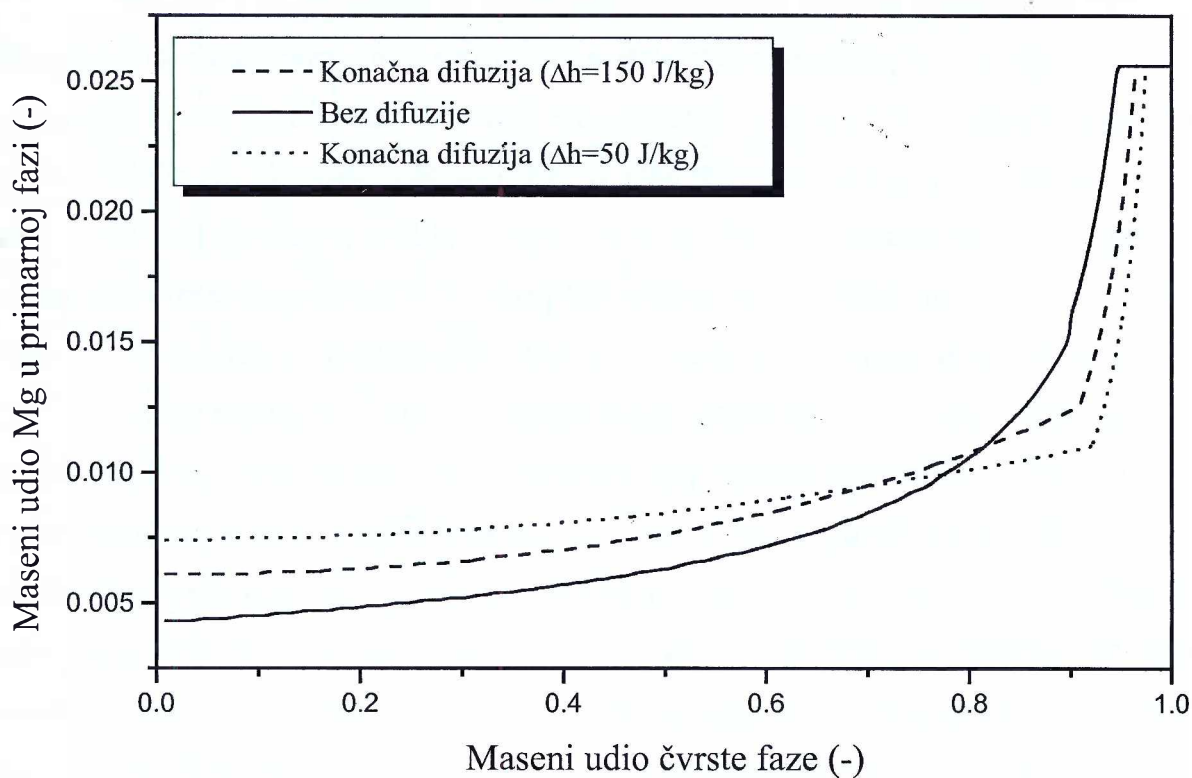
Difuzija legirajućih Cu i Mg u primarnom aluminijumu je prilično spor proces u poredjenju sa procesom solidifikacije koji je u glavnom definisan negativnim gradijentom entalpije ili pak temperature. U tabeli 7.1 prikazane su vrijednosti sastava legura Al-Cu-Mg kao i vrijednosti koeficijenata difuzije legirajućih bakra i magnezijuma sa kojima su sprovedeni numerički eksperimenti. Pored njih zadati su i gradijenti entalpije kojima je definisana brzina procesa solidifikacije. Cilj numeričke analize je upoređivanje rezultata sa i bez difuzije u cilju kvantifikovanja procesa difuzije tokom procesa očvršćavanja.

Sluč.	Al (mu%)	Cu (mu%)	Mg (mu%)	D_{Cu} (m ² /s)	D_{Mg} (m ² /s)	D_{Cu-Mg} (m ² /s)	D_{Mg-Cu} (m ² /s)	Δh (J/kg)
1	94.0	5.0	1.0	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	0.0	0.0	150.0
2	94.0	5.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	150.0
3	95.2	3.9	0.9	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	0.0	0.0	150.0
4	95.2	3.9	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	150.0
5	94.0	5.0	1.0	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	0.0	0.0	50.0
6	95.2	3.9	0.9	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	0.0	0.0	50.0
7	94.0	5.0	1.0	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	-3.4×10^{-14}	-7.7×10^{-15}	150.0
8	94.0	5.0	1.0	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	-3.4×10^{-14}	-7.7×10^{-15}	50.0
9	95.2	3.9	0.9	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	-3.4×10^{-14}	-7.7×10^{-15}	150.0
10	95.2	3.9	0.9	5.1×10^{-14}	1.51×10^{-13}	-3.4×10^{-14}	-7.7×10^{-15}	50.0

Tabela 7.1 Pregled sastava legura i koeficijenata difuzije sa sprovedene numeričke eksperimente sa difuzijom u primarnoj (alfa) fazi



Slika 7.2 Profili masenih udjela Cu u primarnoj (alfa) fazi
za slučajeve sa i bez difuzije za leguru Al-5 μ %Cu-1 μ %Mg

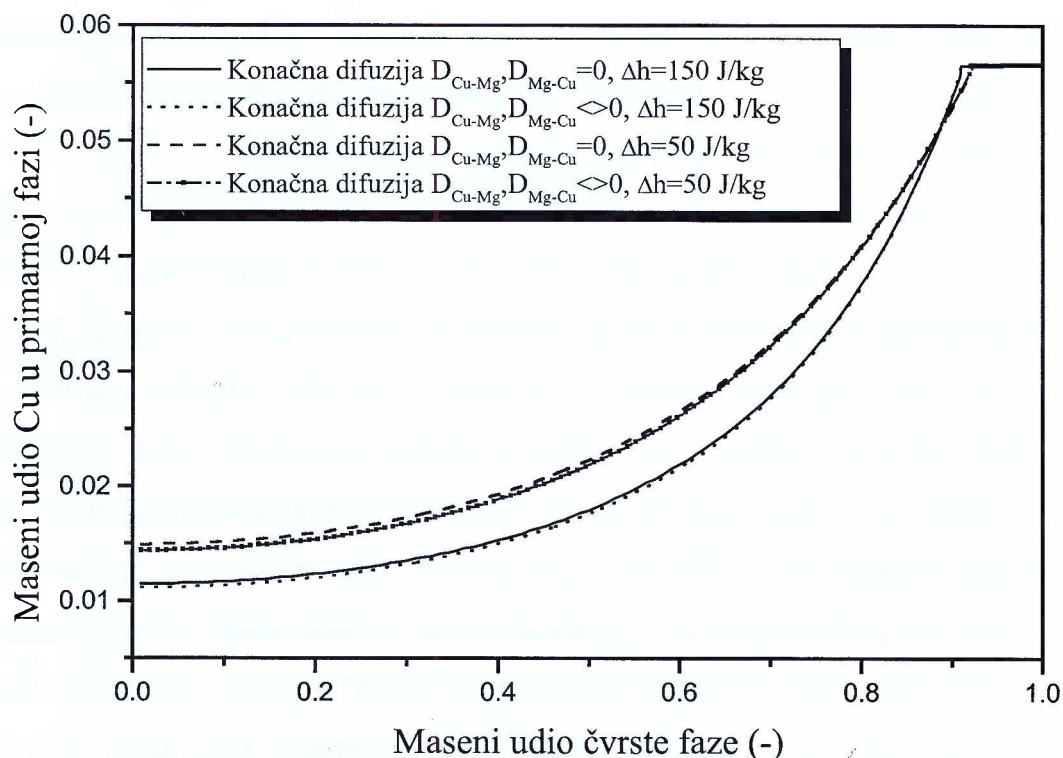


Slika 7.3 Profili masenih udjela Mg u primarnoj (alfa) fazi
za slučajeve sa i bez difuzije za leguru Al-5 μ %Cu-1 μ %Mg

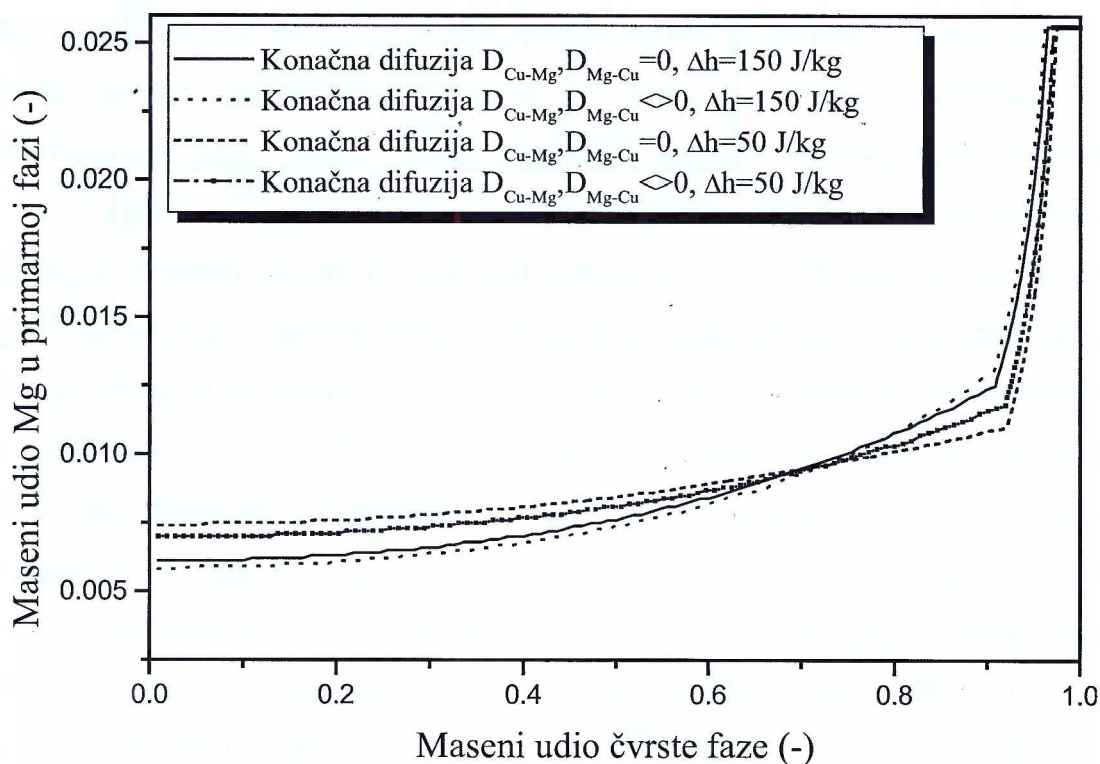
solidifikacije duž glavne binarne doline. Pozicija prelazne granice između primarne i sekundarne faze je različita za tri prikazana slučaja i posledica je kumulativnog povećavanja mase bakra i magnezijuma u primarnoj fazi uslijed procesa difuzije.

Radi sagledavanja uticaja unakrsnih koeficijenata difuzije $D_{\text{Cu-Mg}}$ i $D_{\text{Mg-Cu}}$ na profile masenih učešća bakra i magnezijuma sprovedeni su numerički eksperimenti sa i bez učešća unakrsnih koeficijenata. Eksperimenti su sprovedeni za različite brzine hlađenja ($\Delta h=150\text{J/kg}$ i $\Delta h=50\text{J/kg}$) a rezultati su prikazani na slikama 7.4 i 7.5. Sa slike 7.4 gdje su prikazani profili masenih udjela bakra u primarnoj fazi vidi se relativno zanemarljiv uticaj profila masenih udjela magnezijuma na profile masenih udjela bakra u primarnoj fazi. To je djelimično zbog relativno malih gradijenata profila masenog učešća magnezijuma u primarnoj fazi, a djelimično i zato što je koeficijent $D_{\text{Cu-Mg}}$ za skoro red veličine manji od vrijednosti $D_{\text{Mg-Cu}}$ prema tabeli 5.3. Sa druge strane, sa dijagrama 7.5 vidi se nešto veći uticaj unakrsnog koeficijenta $D_{\text{Mg-Cu}}$ na profil masenog udjela Mg u primarnoj fazi, mada je i taj uticaj relativno zanemarljiv. Profili masenih udjela Cu i Mg sa računatim unakrsnim koeficijentima su nešto strmiji od onih bez njih, jer su unakrsni koeficijenti negativni a gradijenti masenih udjela Cu i Mg u primarnoj fazi pozitivni. Unakrsni članovi u diskretizovanoj formi jednačina (7.3) i (7.4) se tretiraju kao izvorni članovi, a oni su po svom znaku negativni što je razlog za povećanje gradijenata u odnosu na slučaj bez unakrsnih koeficijenata. Kao što je bilo i za očekivati, veće razlike postoje za sporiji slučaj očvršćavanja ($\Delta h=50\text{J/kg}$) jer se na taj način vremenske skale procesa solidifikacije i procesa difuzije nešto bliže jedna drugoj.

Pored uticaja koja difuzija u primarnoj fazi ima na profile masenih udjela bakra i magnezijuma, ona ima i posredni uticaj na druge parametre procesa mikrosegregacije kao što su temperatura i maseni udjeli Cu i Mg u tečnosti. Na slici 7.6 prikazani su profili temperatura za slučajeve sa i bez difuzije za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg. Za slučaj bez difuzije profil temperatura ima najniže vrijednosti dok su za slučajeve sa difuzijom ($\Delta h=150\text{J/kg}$ i $\Delta h=50\text{J/kg}$) te vrijednosti nešto veće. Temperaturski gradijenti su negativni tokom primarne i sekundarne solidifikacije, dok je proces eutektičke reakcije izotermски sa konstantnom temperaturom 507°C . Temperatura tokom procesa solidifikacije je određena jednačinom površi tečnosti kao funkcija masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti tokom solidifikacije zavise od srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi, a oni opet djelimično zavise od difuzije u čvrstoj fazi.



Slika 7.4 Profili masenih udjela Cu u primarnoj (alfa) fazi za slučajeve sa i bez unakrsnih koeficijenata difuzije za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg

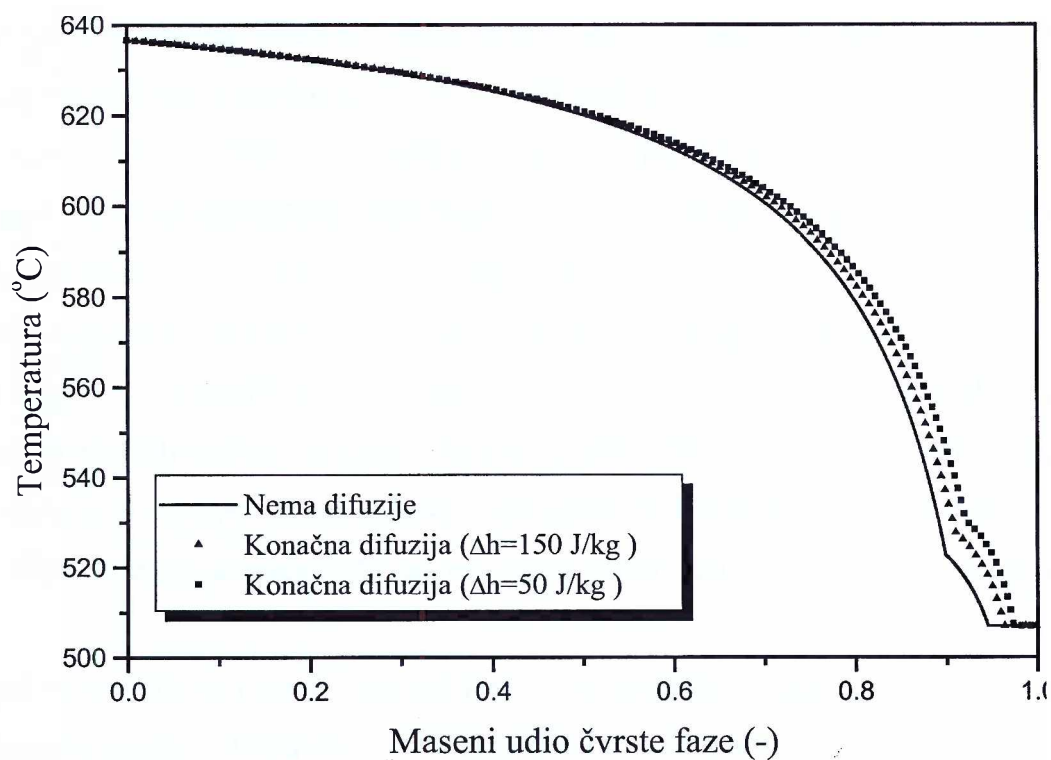


Slika 7.5 Profili masenih udjela Mg u primarnoj (alfa) fazi za slučajeve sa i bez unakrsnih koeficijenata difuzije za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg

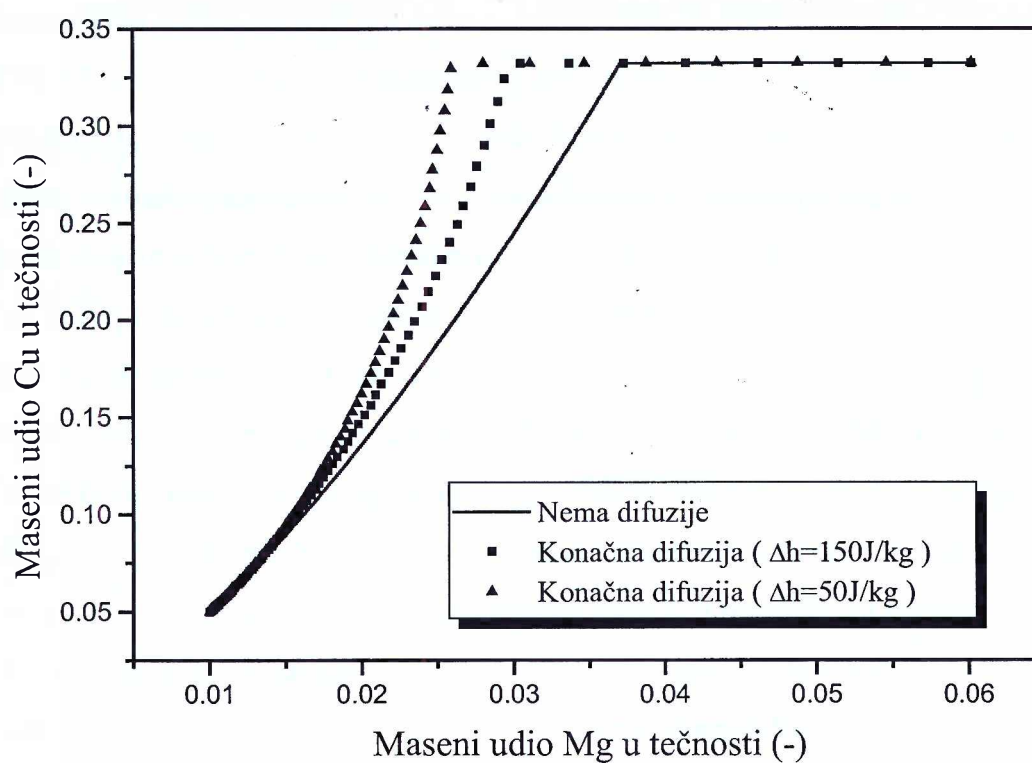
Srednje vrijednosti masenih udjela Cu i Mg u primarnoj fazi rastu djelimično zbog difuzije u primarnoj fazi i pozitivnih gradijenata koji se uspostavljaju tokom solidifikacije, pa se radi zadovoljenja bilansnih jednačina (4.68) i (4.69) vrijednosti masenih udjela Cu i Mg u tečnosti koriguju djelimičnim smanjenjem u odnosu na slučaj kada nema difuzije u čvrstoj fazi. Uslijed smanjivanja vrijednosti f_1^{Cu} i f_1^{Mg} dolazi do povećavanja temperature, koja je direktna funkcija masenih sastava bakra i magnezijuma u tečnosti preko površi tečnosti. Za razliku od masenih udjela Cu i Mg u primarnoj fazi razlike u temperaturskim profilima za slučajeve sa i bez difuzije su nešto veće što govori o snažnom posrednom uticaju procesa difuzije u čvrstoj fazi na lokalne vrijednosti u temperaturskim profilima. Takodje, razlike postaju značajnije kako se proces primarne solidifikacije bliži svom kraju jer se istovremeno maseni udio tečnosti smanjuje.

Na slici 7.7 prikazane su putanje na površi tečnosti tokom solidifikacije legure Al-5mu%Cu-1mu%Mg, što predstavlja zavisnost izmedju masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Za slučaj solidifikacije bez difuzije u čvrstoj fazi sekundarna solidifikacija se dostiže sa maksimalnom vrijednošću masenog učešća Mg u tečnosti. Za slučajeve sa difuzijom te su vrijednosti nešto manje zbog posrednog uticaja fenomena difuzije na bilansne jednačine za bakar i magnezijum (4.68) i (4.69). U poredjenju sa uticajem koji difuzija u primarnoj fazi ima na profile masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, sa dijagrama 7.6 i 7.7 vidi se njen značajniji uticaj na putanje solidifikacije duž površi tečnosti, i na temperaturu tokom procesa solidifikacije. Taj uticaj posebno dolazi do izražaja pri kraju primarne solidifikacije, kada dolazi do izražaja kumulativno dejstvo procesa difuzije tokom primarne solidifikacije.

Predloženim mikrosegregacionim modelom manje ili više tačno opisuje se proces mikrosegregacije, u zavisnosti od usvojenih pretpostavki i pojednostavljenja. Jedan od problema je veoma mali broj eksperimentalnih istraživanja legure Al-Cu-Mg kojima bi se izvršila verifikacija rezultata modela. Jedan od rijetkih radova iz oblasti modeliranja i eksperimentalnog istraživanja fenomena mikrosegregacije je rad Xie-a i koautora [129]. Oni su vršili eksperimentalno istraživanje mikrosegregacije legure sastava Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg pri čemu su vršili očvršćavanje uzorka u obliku cilindra prečnika 3mm i dužine 15cm. Sa ovako odabranom geometrijom spriječena je makrosegregacija u unutrašnjoj strukturi. Na osnovu uzoraka vršena je elektronska mikroproba i to u longitudinalnom i transferzalnom pravcu uzorka i određene su vrijednosti masenih udjela Cu i Mg u primarnom aluminijumu.

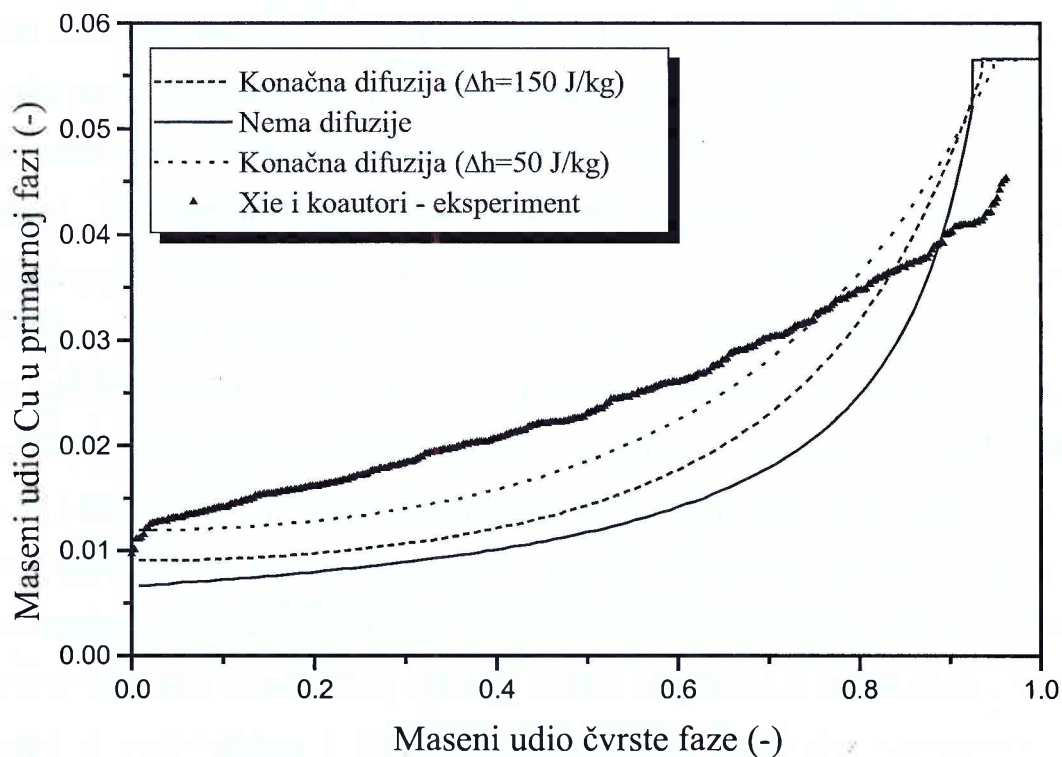


Slika 7.6 Temperaturni profili za slučajeve sa i bez difuzije
za leguru Al-5 μ %Cu-1 μ %Mg

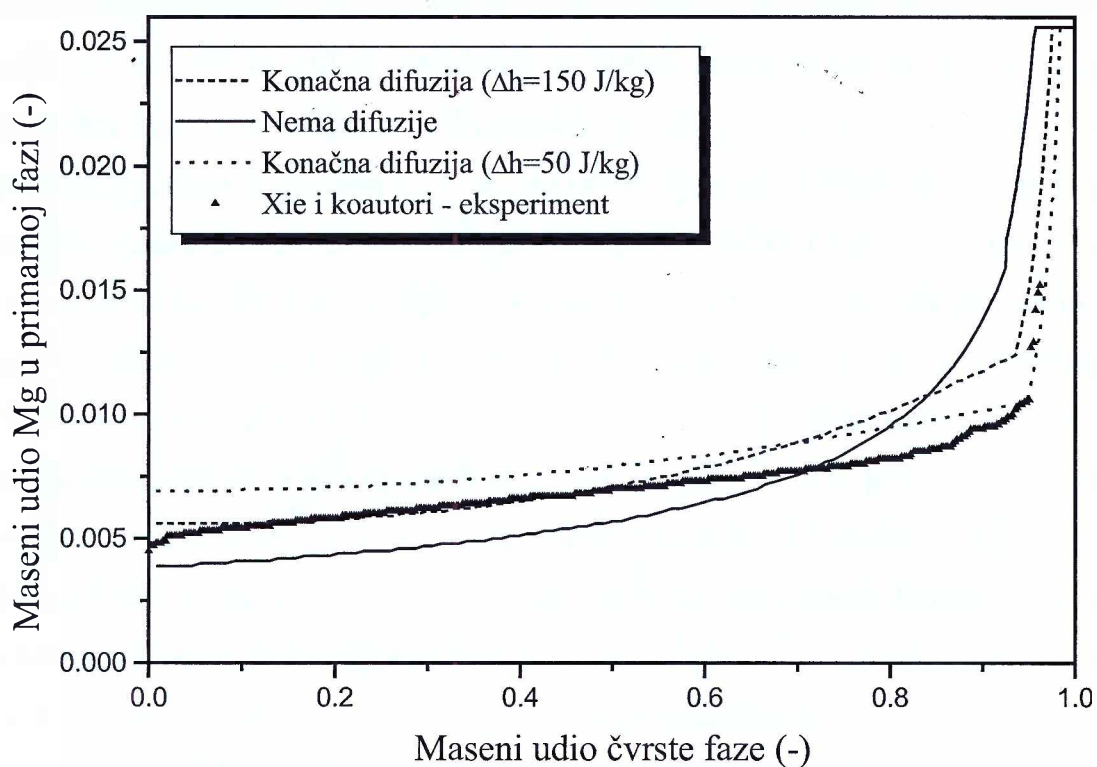


Slika 7.7 Putanje masenih udjela Cu i Mg u tečnosti tokom solidifikacije legure
Al-5 μ %Cu-1 μ %Mg za slučajeve sa i bez difuzije

Profili masenih udjela bakra u primarnoj fazi dobijeni predloženim matematičkim modelom i rezultati eksperimentalnih istraživanja Xie-a i koautora [129] prikazani su na slici 7.8. Sa dijagrama se vide značajna odstupanja između mjerenih vrijednosti i vrijednosti dobijenih modelom, pogotovo za slučaj kada se zanemaruje difuzija u primarnoj fazi. Za slučaj najsprije solidifikacije kada se uzima u razmatranje proces difuzije rezultati su znatno bliži, mada i tu postoje razlike, naročito u gradijentima masenih sastava bakra. Kao prvi razlog neslaganja rezultata može se navesti ravanski pristup u tretiranju preseca difuzije na mikro nivou, dok se kod složenijih modela u glavnom koriste cilindrični ili sferni pristup u opisu mikro geometrije u kojoj se odigrava difuzija. Koeficijenti difuzije na mikro nivou su najčešće eksponencijalna funkcija temperature, dok su u ovom razmatranju oni uzeti kao konstantne vrijednosti. Jedan od glavnih razloga za neslaganje rezultata sa rezultatima eksperimenta je nepouzdanost podataka za određivanje tačnog položaja površi čvrste faze na osnovu koje se određuju ravnotežne vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi. Konačno, podaci o jednačini površi tečnosti za Al-Cu-Mg leguru su takodje jedni od ključnih za dobijanje što je moguće preciznijih rezultata modelskim analizama. Sa dijagrama 7.8 se može primijetiti da su lokalne izmjerene vrijednosti masenih udjela Cu u primarnoj fazi nešto veće od onih dobijenih numeričkom simulacijom. Direktni razlog za to je nepreciznost u vrijednostima parcijalnih koeficijenata uzetih iz jednačina (4.72), (4.77), (4.78). Analizama dvokomponentnog sistema Al-Cu (Murray, Alcoa [125]) dobijene su znatno veće vrijednosti rastvorljivosti Cu u primarnoj fazi nego što su one koje su poznate iz binarnih dijagrama, što je glavni razlog neslaganja rezultata dobijenih eksperimentom i numeričkom analizom. Difuzija u primarnoj fazi se ne razmatra tokom sekundarne i eutektičke reakcije jer je njihov udio u ukupno očvrstnutom materijalu manji od 10%, pa nema neki veći značaj. Sa dijagrama 7.8 vidi se oštar porast masenog udjela Cu u primarnoj fazi kada se primarna solidifikacija bliži kraju, što nije slučaj sa mjerenim vrijednostima. Osnovni razlog za neslaganja je što se pri kraju primarne solidifikacije često događa da se bočni dendriti koji se u glavnom sastoje od primarne faze fizički dodirnu, pa ne ostaje prostora da između njih ostane zarobljena tečnost sa visokom vrijednošću masenog udjela Cu ili Mg. Takodje, primarna faza koja se izdvaja tokom sekundarne solidifikacije simultano sa θ fazom (Al_2Cu) se izdvaja na površini primarnih dendrita, tako da je praktično nemoguće izvršiti njenu kvantifikaciju. Mjerene vrijednosti na dijagramu 7.8 upravo se prekidaju na mjestu koje odgovara početku sekundarne solidifikacije.



Slika 7.8 Profili masenih udjela Cu u primarnoj (alfa) fazi
za slučajeve sa i bez difuzije za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg

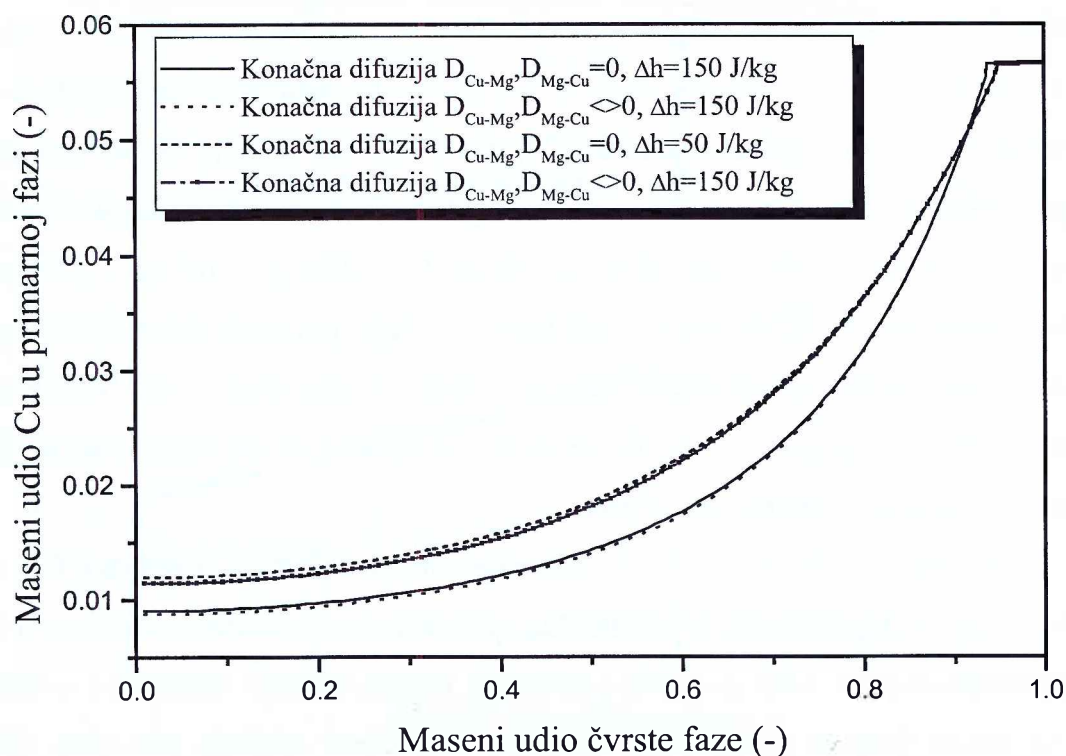


Slika 7.9 Profili masenih udjela Mg u primarnoj (alfa) fazi
za slučajeve sa i bez difuzije za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg

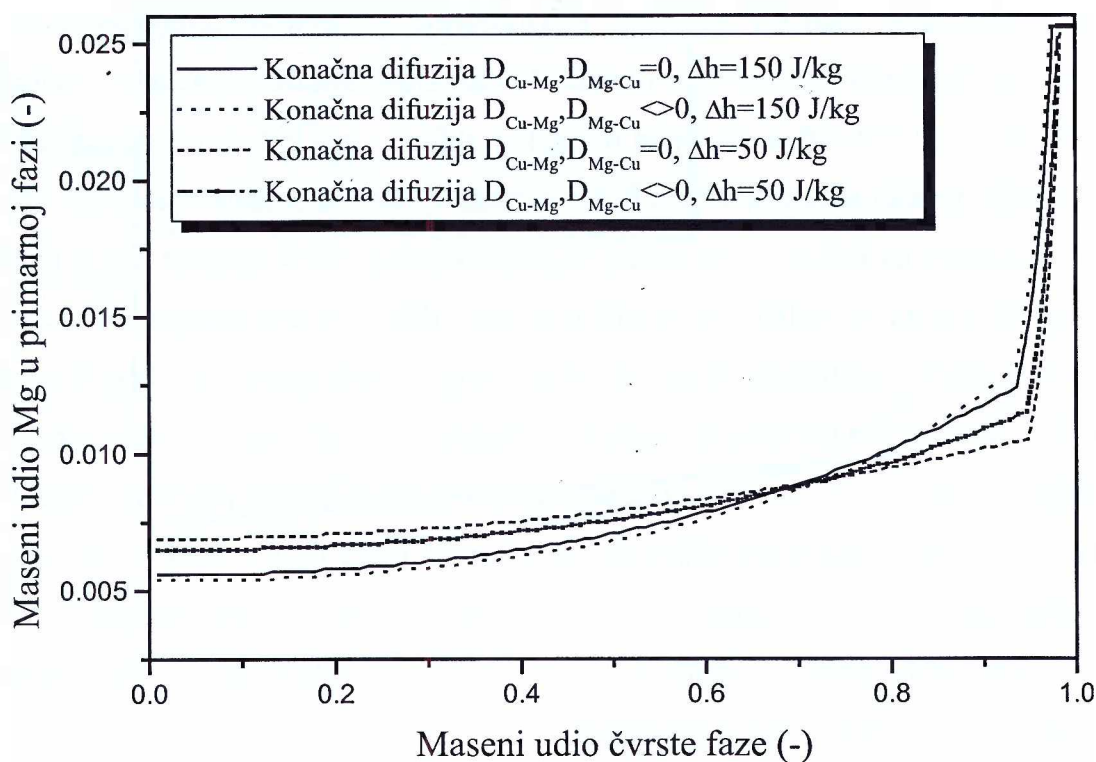
Sekundarna θ faza ima znatno veći maseni udio bakra nego što je to slučaj sa primarnom fazom a ona je u strukturi očvrnutog materijala najčešće predstavljena razgranatom mrežom koja je vidljiva na mikroskopskom snimku [129]. Za slučaj bez difuzije (Scheil-ova jednačina [75]) vrijednosti masenih udjela bakra u primarnoj fazi značajno se razlikuju od onih dobijenim eksperimentom. Kao prvi zaključak nameće se da se difuzija u primarnoj fazi ne može zanemarivati, posebno za slučaj spore solidifikacije, a drugo parcijalni koeficijenti na osnovu kojih se vrši određivanje lokalnih masenih učešća Cu nedovoljno su precizni. Naime, njihovim poznavanjem određen je položaj tzv. čvrste površi, a njihove tačne vrijednosti na žalost su malo poznate za mnoge komercijalne legure.

Na slici 7.9 prikazani su profili masenih udjela magnezijuma u primarnoj fazi za slučaj solidifikacije legure Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg, zajedno sa rezultatima dobijenim eksperimentalnim istraživanjima [129]. Za razliku od bakra, razlike između mjerenih i računatih vrijednosti za magnezijum su manje i čak je primjetno dobro slaganje rezultata. Gradijenti masenih udjela Mg u čvrstoj fazi su znatno manji nego što je to slučaj za Cu, što je neobičajeno u poredjenju sa mikrosegregacionom slikom za slučaj dvokomponentne legure Al-Mg. Tokom solidifikacije binarne Al-Mg legure dolazi do značajne segregacije Mg tokom primarne solidifikacije, tako da opisivanje mikrosegregacije trokomponentne legure na osnovu ponašanja binarnih sistema često može dovesti do potpuno pogrešnog zaključka. Za razliku od Cu na slici 7.9 vidi se značajan uticaj koji difuzija ima tokom procesa solidifikacije. Razlike između profila masenih udjela Mg u primarnoj fazi za slučajeve sa i bez difuzije su značajnije u odnosu na bakar, što se može objasniti koeficijentom difuzije Mg u primarnom aluminijumu, koji je za red veličine veći od koeficijenta difuzije Cu u primarnom aluminijumu. Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do značajnog porasta gradijenta Mg, što odgovara promjeni koja se odigrava tokom sekundarne solidifikacije duž glavne eutektičke doline. Kao i ranije, eksperimentalno određivanje masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi je veoma teško kada počne sekundarna solidifikacija, jer se sekundarna faza izdvaja površinski na primarnim dendritima. Na dijagramu je prelaz između primarne i sekundarne solidifikacije označen mjestom kada dolazi do naglog skoka u mjerenim vrijednostima, što su vrijednosti koje nemaju veze sa stvarnim sastavom magnezijuma.

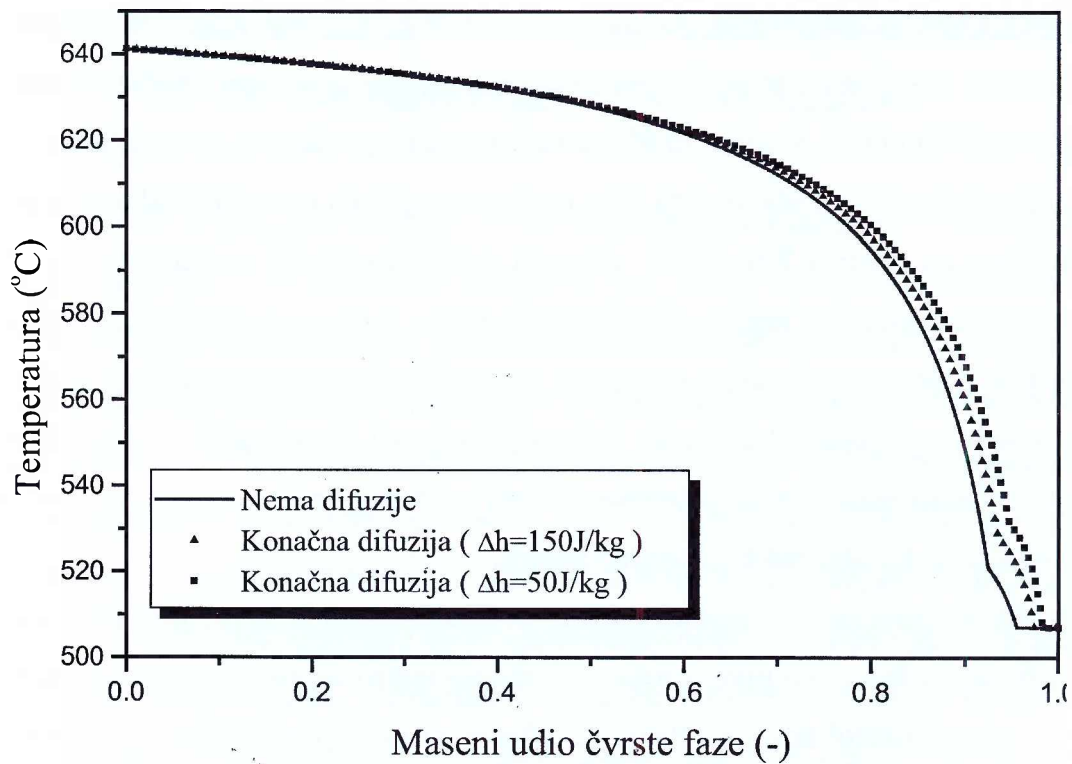
Na slikama 7.12 i 7.13 prikazani su profili masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi za slučajeve sa i bez unakrsnih koeficijenata za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg.



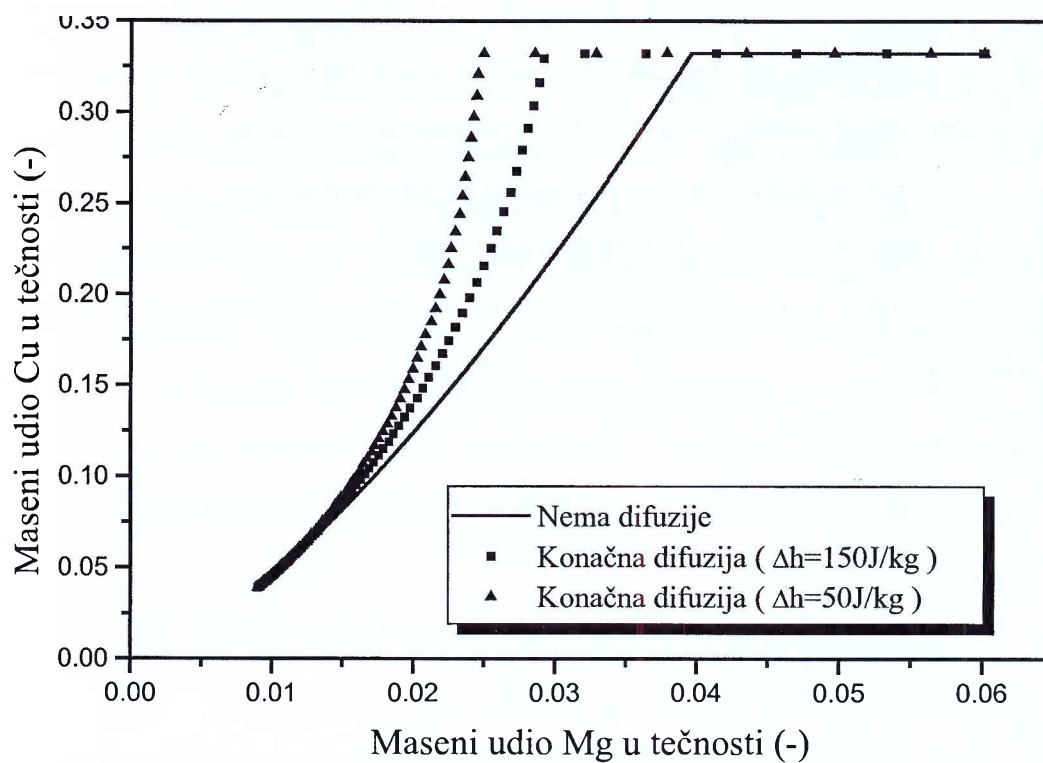
Slika 7.12 Profili masenih udjela Cu u primarnoj (alfa) fazi za slučajeve sa i bez unakrsnih koeficijenata difuzije za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg



Slika 7.13 Profili masenih udjela Mg u primarnoj (alfa) fazi za slučajeve sa i bez unakrsnih koeficijenata difuzije za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg



Slika 7.16 Temperaturski profili za slučajeve sa i bez difuzije
za leguru Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg



Slika 7.17 Putanje masenih udjela Cu i Mg u tečnosti tokom solidifikacije legure
Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg za slučajeve sa i bez difuzije

Kao i ranije, nema značajnih razlika između lokalnih vrijednosti masenih udjela i bakra i magnezijuma za slučaj sa i bez unakrsnih koeficijenata, što opravdava njihovo zanemarivanje u jednačinama (7.1) i (7.2). Razlike za Mg su nešto značajnije zbog većih vrijednosti unakrsnih koeficijenata u jednačini za Mg ali ipak ne u značajnoj mjeri da se ne bi mogli zanemariti.

Konačno na slikama 7.16 i 7.17 prikazani su temperaturski profili i putanje na površi tečnosti tokom solidifikacije legure Al-3.9mu%Cu-0.9mu%Mg, za slučajeve sa i bez difuzije u primarnoj fazi. Kao i ranije vidljiv je snažan uticaj difuzije u primarnoj fazi na profil temperatura i posebno putanje solidifikacije duž površi tečnosti. Promjenom putanje solidifikacije može se promijeniti maseni udio pojedine od faza u očvrsnutom materijalu, što ima značajne posledice na fizičke karakteristike dobijene legure.

Na osnovu prikazanih rezultata u ovom poglavlju mogu se izvući određeni zaključci o difuziji u primarnoj fazi. Kao prvo, proces difuzije na mikro nivou nije zanemarljiv jer se odvija u maloj geometrijskoj skali. Koeficijenti difuzije na povišenim temperaturama na kojima se odigrava proces solidifikacije imaju znatno veće vrijednosti u odnosu na normalnu temperaturu, što proces difuzije čini znatno bržim tokom procesa solidifikacije nego na običnim temperaturama. Iz rezultata prikazanih na dijagramima vidi se da unakrsni koeficijenti difuzije $D_{\text{Cu-Mg}}$ i $D_{\text{Mg-Cu}}$ koji predstavljaju uticaj profila jednog legirajućeg elementa (bakra ili magnezijuma) na onaj drugi, nemaju značajan uticaj u odnosu na glavne koeficijente difuzije D_{Cu} i D_{Mg} . Iz uporednih rezultata dobijenih numeričkim analizama i eksperimentalnim istraživanjima [129], vide se relativno dobra slaganja rezultata posebno za magnezijum, dok je za bakar slaganje nešto slabije. Osnovni razlozi su jednostavnost mikrosegregacionog modela (ravanski pristup), zatim neprecizni podaci za površi tečnosti i čvrste faze koji se mogu naknadno poboljšati.

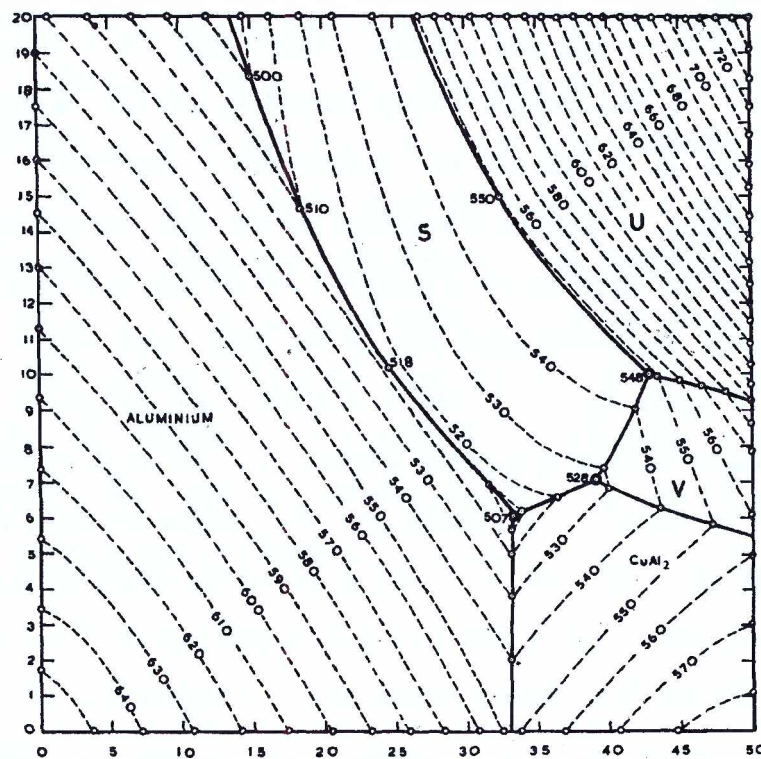
8. NUMERIČKA ANALIZA FENOMENA MAKROSEGREGACIJE U Al - Cu - Mg TROKOMPONENTNOJ LEGURI

Na osnovu kontinuum modela koji je predstavljen u poglavlju o matematičkom modelu i koji je proširen dodatnom jednačinom o trećoj komponenti sistema, i na osnovu razvijenog termodinamičkog modela kojim se modelira proces mikrosegregacije i fazni dijagram trokomponentne legure Al-Cu-Mg, razvijen je numerički algoritam i program za simulaciju fenomena makrosegregacije u leguri Al-Cu-Mg. Termodinamički model predstavlja konstitutivnu korelaciju koja je potrebna za zatvaranje sistema parijalnih diferencijanih jednačina kontinuum modela. Rješavajući sistem transportnih jednačina makro modela određuju se brzinsko polje, polje entalpija i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma. Termodinamičkim modelom se određuju temperature, maseni udjeli tečne i čvrste faze kao i maseni udjeli legirajućih elemenata u pojedinim fazama. Za razliku od ravnotežnog termodinamičkog modela za opisivanje faznog dijagrama višekomponentne materije koji podrazumijeva beskonačno brzu difuziju u čvrstoj fazi [74], razvijeni termodinamički model obezbjeđuje razmatranje slučajeva bez difuzije u čvrstoj fazi i sa ograničenom difuzijom u čvrstoj fazi. U rezultatima koji će biti prezentovani, pored makrosegregacionih mapa koje daju redistribucionu sliku legirajućih bakra i magnezijuma u makro domenu, biće prikazane i redistribucije pojedinih faza u makro skali, sa uporednim analizama u odnosu na postojeće ravnotežne modele i modele bez difuzije u primarnoj fazi. Na osnovu rezultata predstavljenih u prethodnom poglavlju, vidljivo je da se uticaj unakrsnih koeficijenata difuzije može zanemariti. U rezultatima koji će biti prikazani razmatraju se četiri legure različitih početnih sastava. Za sve četiri legure razmatrani su slučajevi bez difuzije u primarnoj fazi, sa beskonačno brzom difuzijom u čvrstoj fazi i sa ograničenom difuzijom u čvrstoj fazi.

8.1. Opisivanje faznog dijagrama Al-Cu-Mg legure

Modeliranje faznog dijagrama trokomponentne legure Al-Cu-Mg koji predstavlja pravilnu trostranu prizmu sa temperaturom kao vertikalnom koordinatom, obuhvaćen je

samo Al ugao sa dvije binarne doline. Horizontalna projekcija površi tečnosti sa binarnim dolinama za leguru Al-Cu-Mg prikazana je na slici 8.1. Razvijenim termodinamičkim modelom obuhvaćene su dvije binarne doline: prva, koja povezuje eutektičku tačku dvokomponentnog sistema Al-Cu (horizontalna osa) i eutektičku tačku E na 507°C, i druga od tačke sa temperaturom 518°C do eutektičke tačke na 507°C. Duž prve binarne doline kao sekundarna faza izdvaja se tzv. θ faza (Al_2Cu) a tokom eutektičke reakcije u tački E kao tercijarna se izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg). Kada se sekundarna solidifikacija odigrava duž druge binarne doline tada se kao sekundarna faza izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg) a kao tercijarna faza izdvaja se tzv. θ faza. Maseni udjeli bakra i magnezijuma u čvrstoj fazi određeni su sa tzv. površi čvrste faze čiji je oblik netačno definisan za veliku većinu legura koje danas imaju komercijalnu upotrebu.

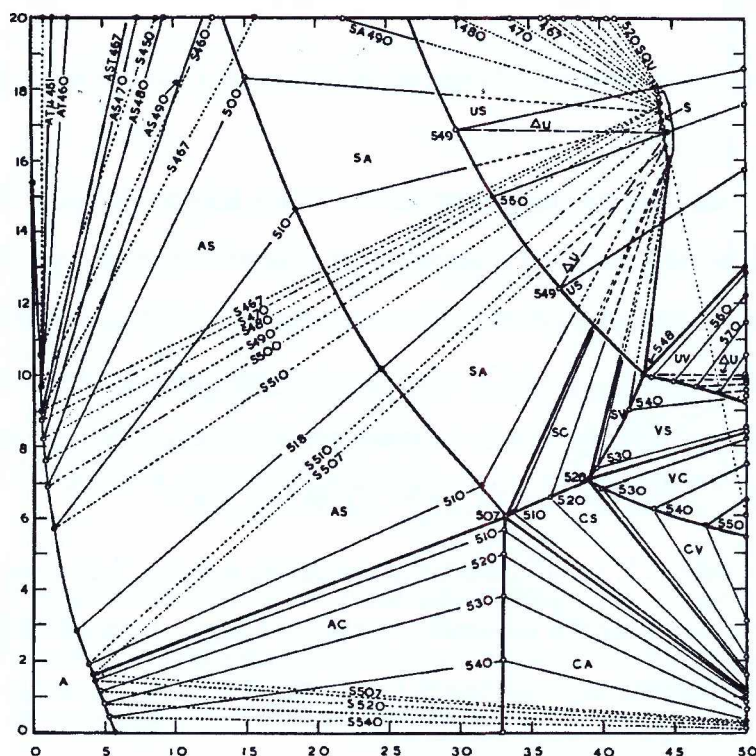


Slika 8.1 Horizontalna projekcija površi tečnosti Al ugla legure Al-Cu-Mg

Poznavanje položaja površi čvrste faze predstavlja jedan od najvažnijih problema za istraživače i danas. Najčešće su maseni udjeli legirajućih elemenata (Cu i Mg) u čvrstoj fazi definisani kao direktne funkcije od masenih udjela Cu i Mg u tečnosti, jednačinama koje imaju generalno oblik:

$$k_i^j = \frac{f_i^j}{f_i} \quad (i = \alpha, \theta, S \quad j = \text{Cu, Mg}). \quad (8.1)$$

Vrijednost koeficijenta k_α^{Cu} za primarnu fazu za bakar uzeta je kao vrijednost koja se dobija iz binarnog dvokomponentnog dijagrama Al-Cu, dok je vrijednost k_α^{Mg} definisana kao funkcija masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Vrijednosti parcijalnih koeficijenata za sekundarnu β fazu i tercijarnu δ fazu dobijeni su na osnovu poznavanja reakcija izmedju tečnosti i čvrste faze tokom sekundarne i tercijarne solidifikacije a koje su predstavljene na slici 8.2. Vrijednosti parcijalnih koeficijenata za sekundarnu i tercijarnu fazu odredjuju se kao funkcije temperature, a koje su dobijene fitovanjem izmedju određenog broja poznatih tačaka.



Slika 8.2 Reakcije izmedju tečnosti i pojedinih čvrstih faza za leguru Al-Cu-Mg

Funkcije za određivanje parcijalnih koeficijenata za sve tri faze za Cu i Mg date su u tabeli 8.1. Za slučaj kada se kao sekundarna faza izdvaja tzv. θ faza (Al_2Cu), S faza se izdvaja kao tercijarna i obrnuto. Pored poznavanja jednačine površi čvrste faze koja je definisana parcijalnim koeficijentima, potrebno je poznavati i jednačinu površi tečnosti, kojom su određene vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti.

faza	Cu (bakar)	Mg (magnezijum)
primarna α faza (Al)	0.12	$0.32-0.52 \cdot f_i^{\text{Cu}} + 1.82 \cdot f_i^{\text{Mg}}$
sekundarna θ faza (Al ₂ Cu)	$9.3820210865167 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 1.0311066162946 \times 10^2 \cdot T + 4.4142130751695$	$3.58787819453878 \times 10^{-5} \cdot T^2 - 3.54844493563352 \times 10^{-2} \cdot T + 8.80765642952719;$
tercijarna S faza (Al ₂ CuMg)	$2.04613220986849 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 2.05371275919759 \cdot T + 5.16621072807657e2$	$1.76247334704926 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 1.89794787789152 \cdot T + 5.11875370014302e2$
sekundarna S faza (Al ₂ CuMg)	$2.04613220986849 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 2.05371275919759 \cdot T + 5.16621072807657e2$	$1.76247334704926 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 1.89794787789152 \cdot T + 5.11875370014302e2$
tercijarna θ faza (Al ₂ Cu)	$9.3820210865167 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 1.0311066162946 \times 10^2 \cdot T + 4.4142130751695$	$3.58787819453878 \times 10^{-5} \cdot T^2 - 3.54844493563352 \times 10^{-2} \cdot T + 8.80765642952719;$

Tabela 8.1 Pregled parcijalnih koeficijenata za leguru Al-Cu-Mg (temperatura je u °C)

Kao jedan od glavnih razloga nepreciznosti rezultata koji se dobijaju modelskim analizama [129] navodi se nepreciznost u poznavanju jednačine površi tečnosti. Njeno poznavanje je od krupnog značaja za korišćenje rezultata dobijenih modelskim analizama. U ovom radu jednačina površi za Al-Cu-Mg leguru je preuzeta iz literature [130], a predstavljena je kao zavisnost temperature od masenih udjela Cu i Mg u tečnoj fazi:

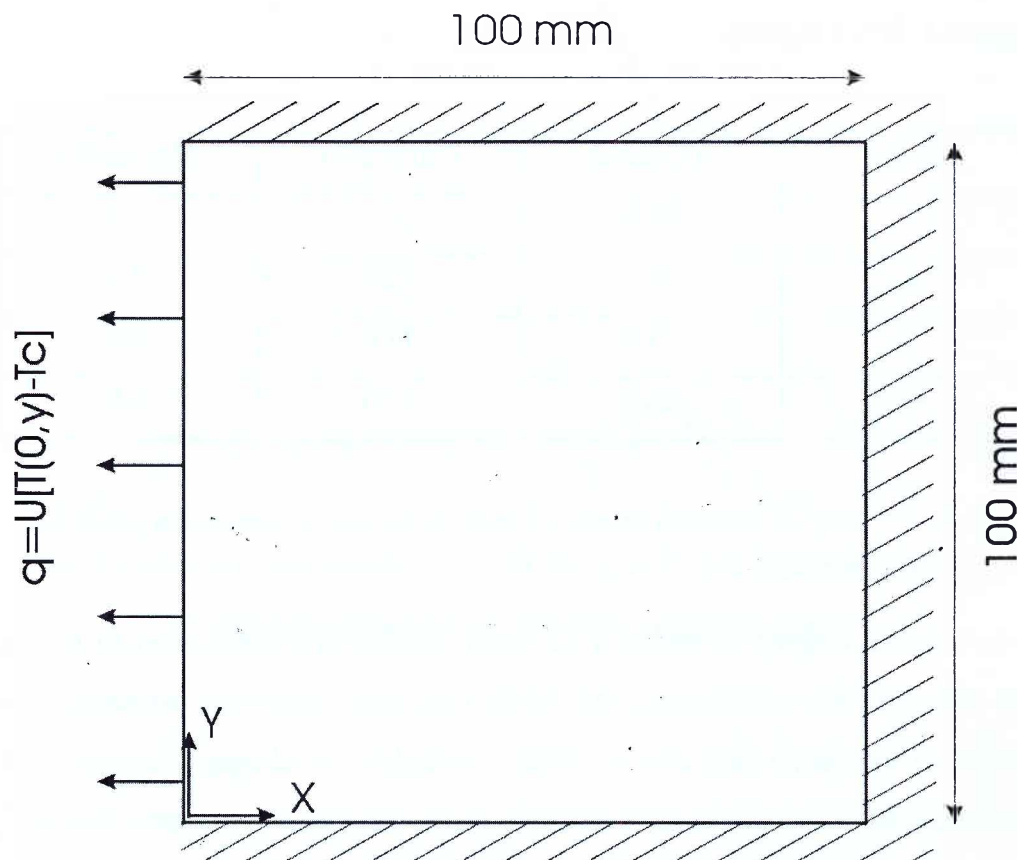
$$T = 660.0 - 339.4 f_i^{\text{Cu}} - 538.5 f_i^{\text{Mg}} - 438.8 f_i^{\text{Mg}} f_i^{\text{Cu}}. \quad (8.2)$$

Kao što se vidi sa slike 8.1, površ tečnosti predstavlja površ u 3-D prostoru pri čemu je temperatura nepoznata funkcija masenih udjela Cu i Mg u tečnosti. Neki od prilaza za modeliranje površi tečnosti tretiraju površ kao ravan definisanu izmedju poznatih tačaka [74].

8.2 Fizički i matematički model za slučajeve izabrane za istraživanje

Numeričke simulacije procesa solidifikacije legura Al-Cu-Mg različitih sastava su sprovedeni na 2-D domenu oblika kvadrata dimenzija 0.1x 0.1m. Ingot koji je pred-

stavljen kvadratom hladjen je sa lijeve bočne strane, dok su ostale strane ingota toplotno izolovane i nepropusne su za razmjenu mase. Slika fizičkog modela prikazana je na slici 8.3.



Slika 8.3 Fizički model za simulaciju fenomena makrosegregacije u Al-Cu-Mg leguri

Cilj istraživanja je sagledavanje procesa makrosegregacije koja se odvija po prostornoj površini ingota, i procesa mikrosegregacije koji se odigrava na mikro nivou. Ovi procesi posebno dolaze do izražaja pri malim brzinama hladjenja kalupa što je čest slučaj u praksi. Odvođenje toplote sa granične površine kontrolisano je uvođenjem reprezentativne vrijednosti koeficijenta prelaza toplote U preko jednačine:

$$q = U(T(0,y) - T_c), \quad (8.3)$$

gdje je $T(0,y)$ temperatura lijeve površine ingota, U (W/m^2K) koeficijent prelaza toplote, a T_c temperatura medijuma sa kojim se vrši hladjenje ingota. U svim primjerima numeričkih simulacija uzeta je reprezentativna vrijednost $U=200W/m^2K$, dok je $T_c=12^\circ C$. Maseni sastavi legura sa kojima su vršeni numerički eksperimenti prikazani su u tabeli

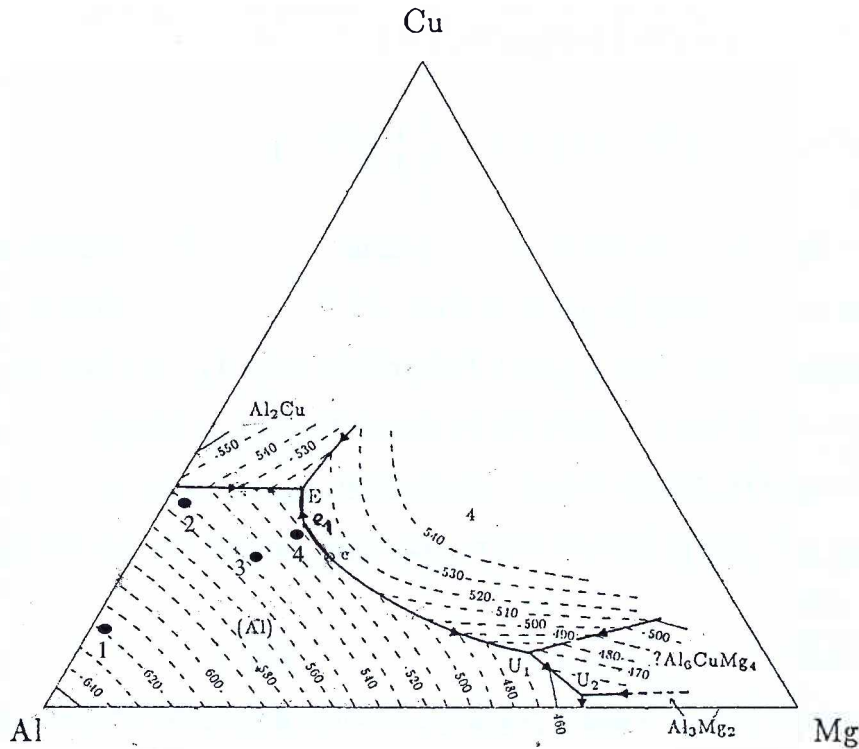
8.1. Kod legura koje su predstavljene sa 1 i 2 sekundarna solidifikacija se odigrava duž prve binarne doline kod koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. θ faza (Al_2Cu) a kao tercijarna S faza (Al_2CuMg). Legure označene u tabeli sa 3 i 4 imaju sekundarnu solidifikaciju duž binarne doline kod koje se kao sekundarna faza izdvaja S faza (Al_2CuMg) a kao tercijarna θ faza (Al_2Cu).

Legura	Al(mu%)	Cu(mu%)	Mg(mu%)
1	94.0	5.0	1.0
2	66.0	32.0	2.0
3	75.0	19.0	6.0
4	65.0	27.0	8.0

Tabela 8.2 Pregled masenih sastava legura sa kojima je sproveden proračun

Iz tabele je takodje vidljivo da legure 1 i 3 imaju značajniji maseni udio Al u odnosu na legirajuće elemente što obezbjeđuje da čvrstu fazu čini u glavnom primarna faza, dok su sekundarna i tercijarna faza znatno manje zastupljene u ukupnoj masi čvrste legure. Kod ovih slučajeva treba očekivati značajniji uticaj difuzije u primarnoj fazi na profile masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Sa predloženim modelom sve tačke u fizičkom domenu integracije imaće i sekundarnu i eutektičku fazu, bez obzira na mali početni sastav bakra i magnezijuma, što nije slučaj sa ravnotežnim modelom [74]. Legure 2 i 4 su odabrane tako da se nalaze veoma blizu binarnih dolina. Na taj način smanjeno je učešće primarne solidifikacije u ukupnom procesu očvršćavanja, dok je učešće sekundarne i eutektičke solidifikacije značajno povećano. Sastavi legura 1,2,3 i 4 prikazani su u Al uglu horizontalne projekcije Al-Cu-Mg dijagrama na slici 8.4. Crni kružići predstavljaju početne masene sastave legura odabrane za numeričku simulaciju.

Zapreminske sile uslijed razlika gustina čvrste i tečne faze mogu se zanemariti kada proces očvršćavanja teče sporo [74], dok se čvrsta faza posmatra kao nepokretna i stacionarna ($V_s=0$). Matematički model kojim se računa polje srednjih brzina, entalpija i masenih sastava bakra i magnezijuma može se predstaviti sledećim setom jednačina:



Slika 8.4 Horizontalna projekcija površi tečnosti Al ugla legure Al-Cu-Mg sa eutektičkim dolinama i odabranim sastavima legura

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \nabla \left(\rho \vec{V} \right) = 0, \quad (8.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho u) + \nabla \left(\rho \vec{V} u \right) = \nabla \mu_l \nabla u - \frac{\mu_l}{K_x} u + \rho_l B_{lx} - \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (8.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho v) + \nabla \left(\rho \vec{V} v \right) = \nabla \mu_l \nabla v - \frac{\mu_l}{K_y} v + \rho_l B_{ly} - \frac{\partial p}{\partial y}, \quad (8.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho h) + \nabla \left(\rho \vec{V} h \right) &= \nabla \left(\frac{\lambda}{c_s} \nabla h \right) + \nabla \left(\frac{\lambda}{c_s} \nabla (h_s - h) \right) \\ &\quad - \nabla \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (h_l - h_s) \right), \end{aligned} \quad (8.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho f^{Cu}) + \nabla \left(\rho \vec{V} f^{Cu} \right) &= \nabla (\rho D^{Cu} \nabla f^{Cu}) \\ &\quad + \nabla \rho D^{Cu} \nabla (f_l^{Cu} - f^{Cu}) - \nabla \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (f_l^{Cu} - f_s^{Cu}) \right), \end{aligned} \quad (8.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho f^{Mg}) + \nabla \left(\rho \vec{V} f^{Mg} \right) = \nabla (\rho D^{Mg} \nabla f^{Mg}) \\ + \nabla \rho D^{Mg} \nabla (f_l^{Mg} - f^{Mg}) - \nabla \left(f_s \rho \left(\vec{V} - \vec{V}_s \right) \cdot (f_l^{Mg} - f_s^{Mg}) \right) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Izvorni članovi B_{lx} i B_{ly} u momentnim jednačinama (8.6) i (8.7) sračunavaju se prema Bousinesq-ovoj aproksimaciji [47] iz jednačina (4.61) i (4.62), a gustina se razmatra kao uniformna za tečnu i čvrstu fazu ($\rho_l = \rho_s$). Pad pritiska uslijed pojave kristala čvrste faze u fluidu sračunava se na osnovu Darcy-evog zakona strujanja za pseudo-porozan medijum prema jednačini (4.37). Permeabilnost (propusnost) κ_o sračunava se prema jednom od poznatih prilaza [47], koji je funkcija mikro rastojanje izmedju bočnih dendrita:

$$\kappa_o = \frac{180}{DAS^2} \quad (8.11)$$

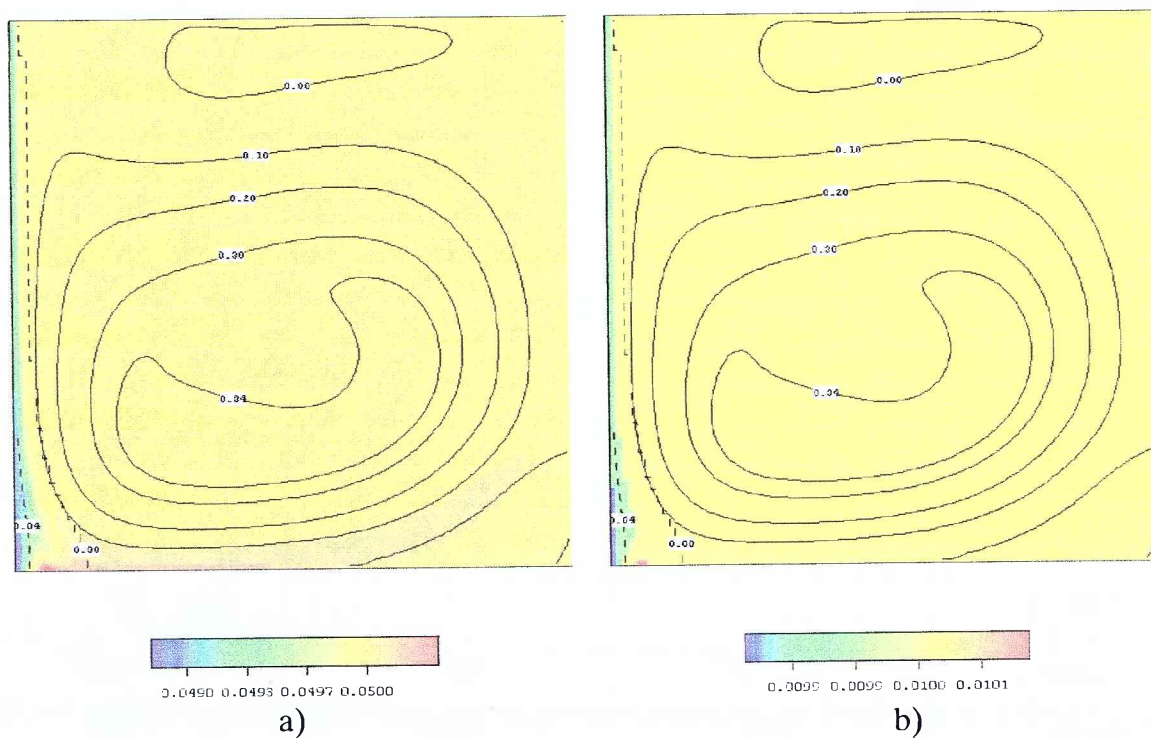
Za sve račune predstavljene u ovom poglavlju uzeto je da je $DAS = 50 \mu m$ ("Denrite Arm Spacing"), što daje vrijednost permeabilnosti $\kappa_o = 2.2 \times 10^{-10} m^2$. Termofizičke karakteristike legura sračunavaju se na osnovu fizičkih karakteristika komponenti na osnovu masenog udjela svakog od legirajućih elemenata. Termofizičke karakteristike smješe tečnost-čvrsto računaju se na osnovu karakteristika tečnosti i čvrste faze i na osnovu masenog udjela čvrste faze u smješi. Fizičke karakteristike aluminijuma, bakra i magnezijuma za tečnu i čvrstu fazu predstavljene su u tabeli 8.3. Koeficijent difuzije za primarni aluminijum u tečnosti je nepotreban podatak jer se za aluminijum ne piše jednačina održanja srednjeg masenog sastava. Takodje, koeficijenti zapreminskog širenja uslijed koncentracionih gradijenata u fluidu definišu se samo za legirajuće elemente a to su bakar i magnezijum. Gustine takodje nisu prikazane posebno za tečnost, a posebno za čvrstu fazu jer se u modelu smatra da je gustina smješe tečnost-čvrsto konstantna. Temperature, masena učešća čvrste i tečne faze, maseni udjeli bakra i magnezijuma u tečnosti kao i maseni udjeli bakra i magnezijuma u pojedinim fazama, maseni udjeli faza u očvrstnutom materijalu sračunavaju se jednačinama termodinamičkog mikrosegregacionog modela koji je zavisno od faze solidifikacije (primarna, sekundarna ili tercijarna) prestavljen jednačinama (4.66) - (4.110).

	Al	Cu	Mg
c_l (kJ/kgK)	1.08	0.495	
c_s (kJ/kgK)	0.917	0.386	1.038
D_l (m ² /sec)	-	3.0×10^{-9}	2.0×10^{-8}
h_f (kJ/kg)	388.04	204.9	361.65
λ_l (W/mK)	94.03	165.6	
λ_s (W/mK)	238.0	397.0	155.5
β_T (K ⁻¹)	0.97×10^{-4}	0.1×10^{-3}	0.166×10^{-3}
β_s^{Cu} (K ⁻¹)	-	-0.7	-
β_s^{Mg} (K ⁻¹)	-	-	0.5
μ_l (kg/ms)	1.3×10^{-3}	4×10^{-3}	1.25×10^{-3}
ρ (kg/m ³)	2700	8960	1740

Tabela 8.3 Fizičke karakteristike sastavnih elemenata legure Al-Cu-Mg

8.3 Rezultati numeričkih simulacija makrosegregacije za odabrane sastave legura bez difuzije u primarnoj fazi

Za slučaj solidifikacije legure 1($f^{Cu}=0.05$, $f^{Mg}=0.01$) bez difuzije u primarnoj fazi, makrosegregaciona mapa sa srednjim masenim sastavima bakra i magnezijuma u trenutku $t=90s$ prikazana je na slici 8.5. Na slici su takodje prikazane strujnice strujnog polja koje je uspostavljeno dejstvom zapreminskih sila uslijed temperaturnih gradijenata u tečnosti. Strujno polje ima smjer suprotan smjeru kretanju kazaljki na satu, što je u skladu sa prirodom hladjenja zona bližih lijevoj vertikalnoj graničnoj površini. Naime, hladan fluid se kreće naniže i biva zamijenjen fluidom iz zona sa višom temperaturom. Takodje, početkom solidifikacije dolazi do izdvajanja tečnosti bogatom legirajućim bakrom i magnezijumom, pa se uspostavljaju i gradijenti masenih sastava bakra i magnezijuma u tečnosti. U početnoj primarnoj solidifikaciji makrosegregacija bakra je znatno veća od makrosegregacije magnezijuma.



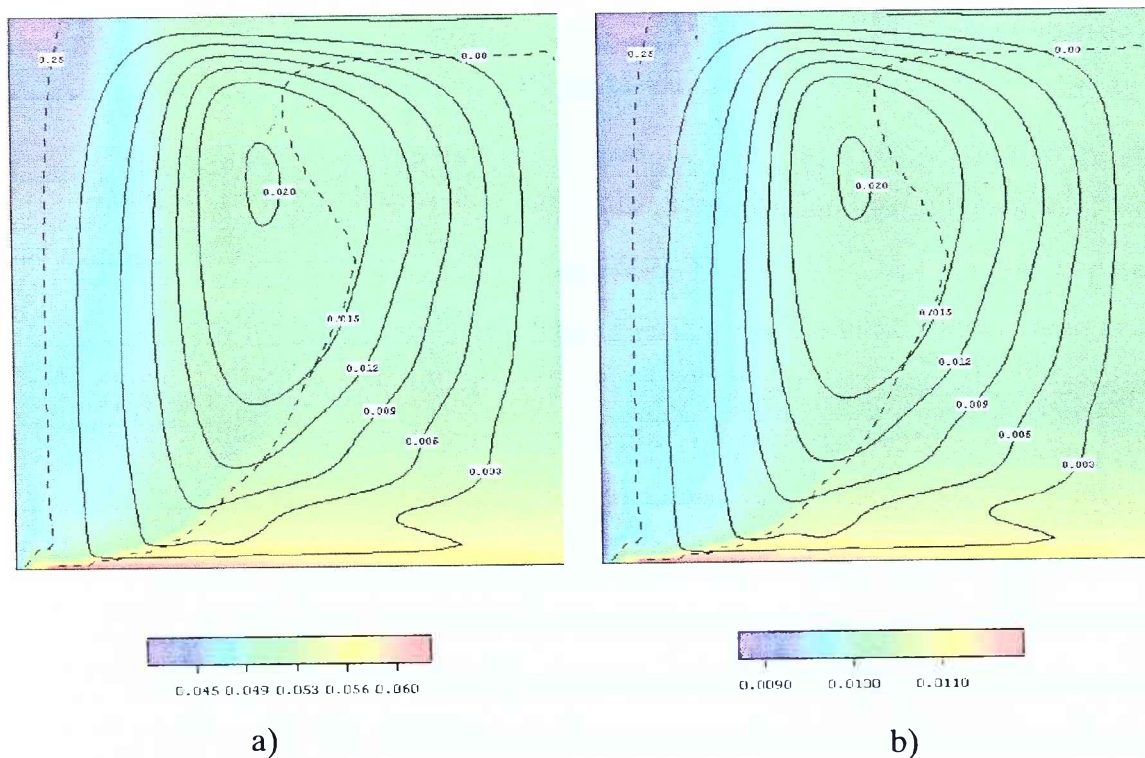
Slika 8.5 Makrosegregaciona slika za leguru 1 ($t=90$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

S obzirom da je bakar teži od primarnog aluminijuma, stujanje izazvano dodatnim izdvajanjem bakra u tečnosti superponira se sa već postojećim strujanjem uslijed temperaturnih gradijenata. Na lijevoj strani domena gdje je počelo izdvajanje čvrste faze vrijednosti srednjih masenih udjela bakra i magnezijuma su manje od početnih, što je posljedica konvektivnog odnošenja tečnosti bogate sa bakrom i magnezijumom u desni dio domena, i “zamijenjivanjem” sa tečnošću manje bogatog sastava bakrom i magnezijumom iz oblasti u kojoj još nema pojave kristala.

Takodje, sa makrosegregacione mape za bakar vidi se snažan prodor tečnosti bogate bakrom u desni dio domena, daleko od površine gdje se počeo odigravati proces solidifikacije. Ovaj trend će biti nastavljen tokom procesa očvršćavanja, što ima za posledicu stvaranje zone bogatom legirajućim bakrom i magnezijumom u donjem desnom dijelu domena. Sa makrosegregacione slike za magnezijum 8.5b), vidi se znatno manja segregacija tokom primarne solidifikacije u odnosu na segregaciju bakra. Ovakav zaključak je suprotan sa onim koji bi se dobio ako bi se solidifikacija trokomponentnog sistema Al-Cu-Mg razmatrala na osnovu segregacija u binarnim sistemima Al-Cu i Al-

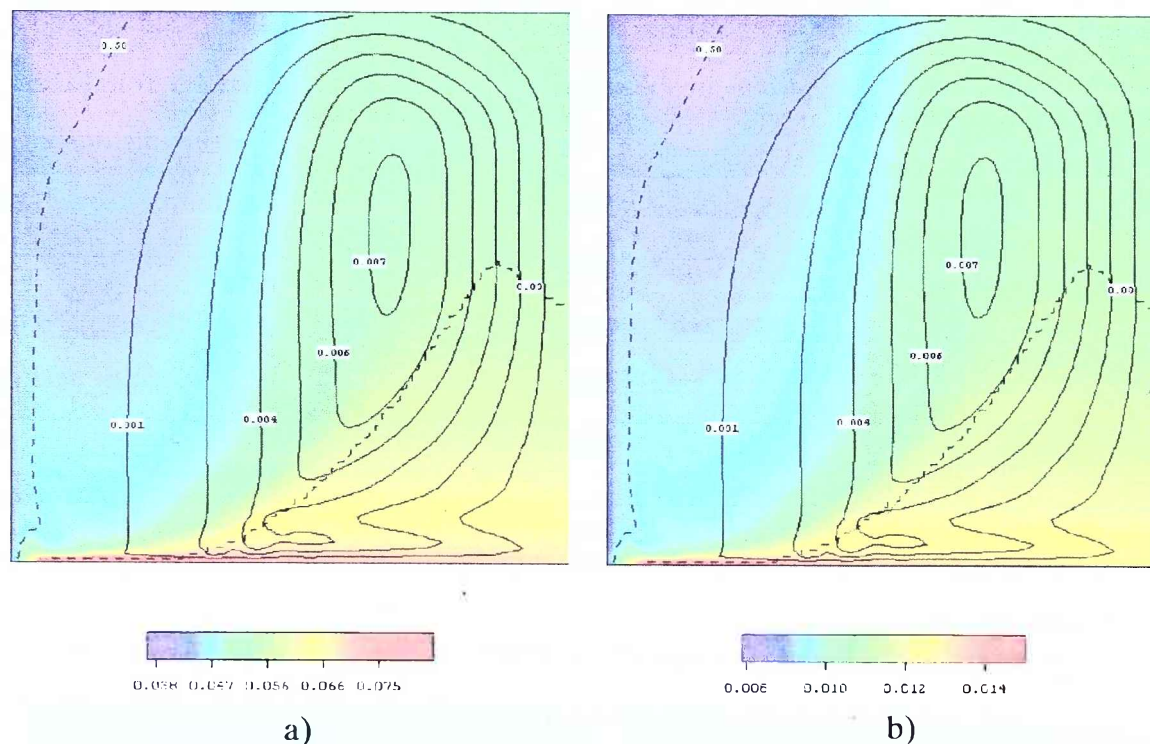
Mg, jer je poznato da je magnezijum izrazito sklon snažnoj segregaciji u binarnom sistemu Al-Mg.

Na slici 8.6 prikazana je makrosegregaciona mapa bakra i magnezijuma za slučaj legure 1 u trenutku $t=360$ sek. Sa slika se vidi dalje napredovanje u procesu segregacije bakra i magnezijuma u odnosu na početne vrijednosti definisane u tabeli 8.2. Takodje, linija tečnosti koja razdvaja zonu tečnosti od tzv. mushy zone sa tečnom i čvrstom fazom, prostire se sredinom posmatranog domena sa znatno dubljim prodorom na desno u višim djelovima kalupa. Ova činjenica se može objasniti da je u višim zonama tečna faza manje bogata legirajućim bakrom i magnezijumom u odnosu na onu sa dna domena. Legure sa manjim sastavom legirajućih elemenata bakrom i magnezijumom imaju veću temperaturu na kojoj počinje proces solidifikacije, pa se on brže dostiže u gornjoj desnoj zoni ingota koji je ispunjen tečnošću relativno niskog masenog sastava legirajućim elementima. Na samom dnu domena vidi se da se linija tečnosti prostire veoma blizu lijevoj vertikalnoj površini preko koje se vrši odvodjenje toplote, bez obzira što je to zona intenzivnog hlađenja.



Slika 8.6 Makrosegregaciona slika za leguru 1 ($t=360$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Osnovni razlog za to je što u toj zoni stalno postoji dostrujavanje tečnosti sve bogatijom bakrom i magnezijumom, što znači nižom temperaturom početka solidifikacije, a to je čini otpornom na početak procesa solidifikacije.



Slika 8.7 Makrosegregaciona slika za leguru 1 ($t=720$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

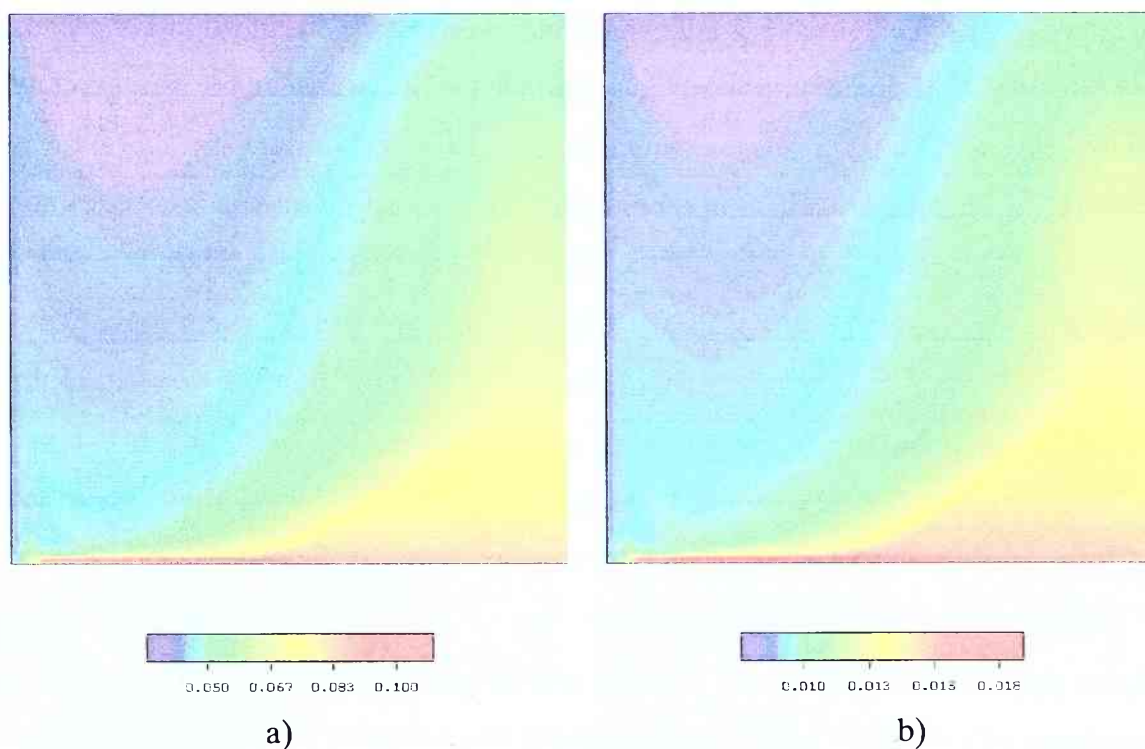
U donjem lijevom uglu domena primjetno je da postoje zone u kojima se održava sastav blizak početnoj vrijednosti, što je posledica tzv. reotapanja koje se odigrava kada tečnost bogata bakrom i magnezijumom dolazi u niže zone kalupa u kojima je tek počela solidifikacija. Na dnu domena nastavlja se trend gomilanja tečnosti bogatog sastava legirajućim elementima, što je čini sve bližom binarnim dolinama i eutektičkoj tački koja ima najnižu temperaturu početka faznog prelaza.

Na slici 8.7 prikazana je makrosegregaciona slika legure 1 u trenutku $t=720$ sek. Sa slike se može vidjeti dalje napredovanje tzv. "mushy" zone za tečnom i čvrstom fazom, koja zauzima preko 60% od cijelog domena. Strujno polje koje je uspostavljeno u konturi i dalje ima isti smjer koji je uspostavljen na početku, sa tom razlikom što je sada pomognuto i gradijentima masenih sastava bakra u tečnosti, a koji je teži od primarnog aluminijuma. Segregacija lakšeg magnezijuma je neznatna tokom primarne solidifikacije,

pa su zapreminske sile izazvane gradijentima masenih sastava magnezijuma u tečnosti zanemarljivo male. U donjem lijevom dijelu domena vidljivi su snažni gradijenti srednjih masenih sastava i bakra i magnezijuma, a posljedica su uzajamnog reotapanja i očvršćavanja u toj zoni. U donjem desnom uglu i dalje dolazi do nagomilavanja tečnosti bogatom sa bakrom i magnezijumom, što dalje snižava temperaturu početka solidifikacije ove tečnosti. Linija tečnosti koja razdvaja zonu u kojoj nema solidifikacije od tzv. "mushy" zone za tečnom i čvrstom fazom, u glavnom obuhvata zonu u donjem desnom uglu domena, što je u skladu sa procesom nagomilavanja tečnosti bogate bakrom i magnezijumom u ovoj zoni. Maksimalna vrijednost masenog udjela čvrste faze u smješi kreće se oko 0.53 i nalazi se pri vrhu zone uz lijevu vertikalnu površinu.

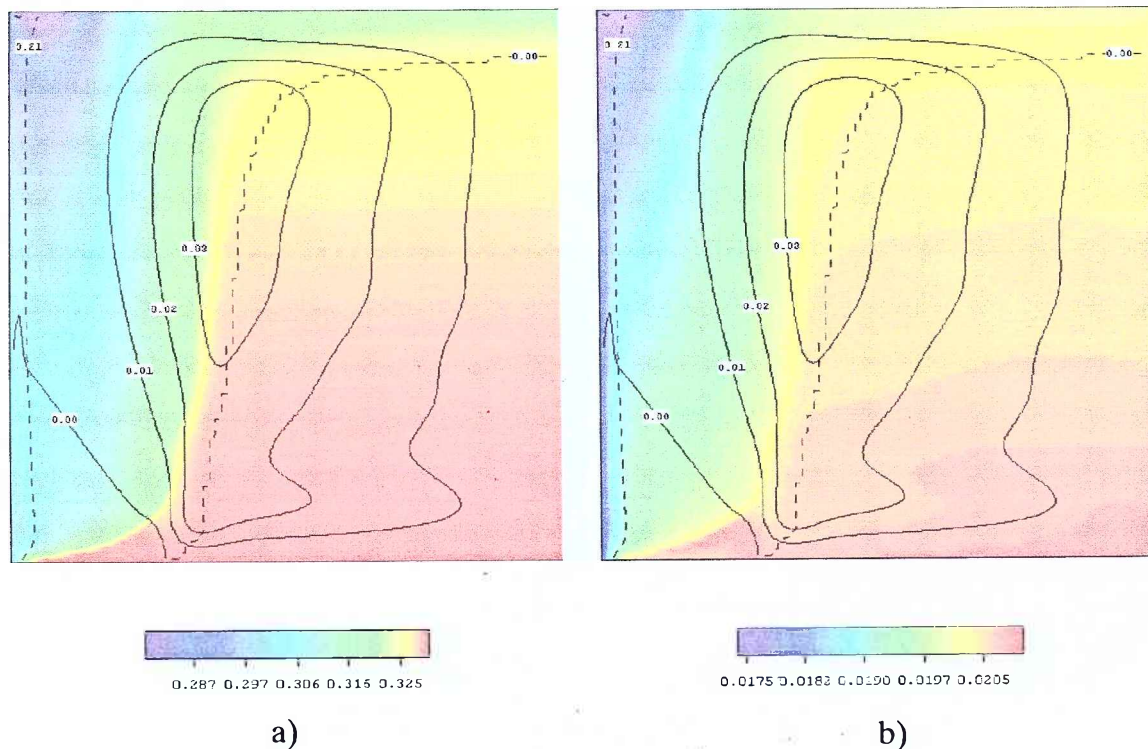
Konačno, na slici 8.8 prikazana je finalna makrosegregaciona slika nakon završetka procesa očvršćavanja. Sa slike se vidi da proces makrosegregacije i bakra i magnezijuma nije značajno napredovao u odnosu na prethodno prikazano stanje. To se objašnjava činjenicom da intezitet strujanja u tzv. "mushy" zoni slabi vremenom, što je posljedica naglog porasta otpora strujanju uslijed narastanja čvrste faze u fluidu (Darcy-ev zakon strujanja). Odabrani početni sastav legure 1 je takav da je u sastavu očvrstnutog materijala primarna faza dominantna. Sekundarna solidifikacija duž binarne doline tokom koje se kao sekundarna izdvaja θ faza (Al_2Cu), obezbjeđuje snažnu segregaciju Mg u tečnosti, dok je promjena masenog udjela bakra u tečnosti zanemarljiva. Međutim, sa slika 8.8 se vidi da tog uticaja nema jer se sekundarna solidifikacija odigrava kada je preko 90% ćelije popunjeno čvrstom fazom, i kada su otpori strujanju toliko veliki da tečnost koja je bogata magnezijumom ne može konvektivno značajno biti transportovana. Takodje treba reći da je uticaj pada pritiska uslijed pojave čvrste faze u fluidu koji je opisan Darcy-evim zakonom, veoma značajan u velikom dijelu domena gdje postoji tečna i čvrsta faza, pa je i odabir konstante κ_0 u izrazu 8.11 od značaja za dobijanje prave makrosegregacione mape za bakar i magnezijum.

Legura 2($f^{\text{Cu}}=0.32$, $f^{\text{Mg}}=0.02$) je odabrana tako da se veliki dio očvršćavanja odigrava tokom sekundarne solidifikacije, duž binarne doline duž koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. θ faza (Al_2Cu), dok se u invarijantnoj eutektičkoj reakciji na 507°C izdvaja S faza (Al_2CuMg).



Slika 8.8 Finalna makrosegregaciona slika za leguru 1 ($t=3914$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

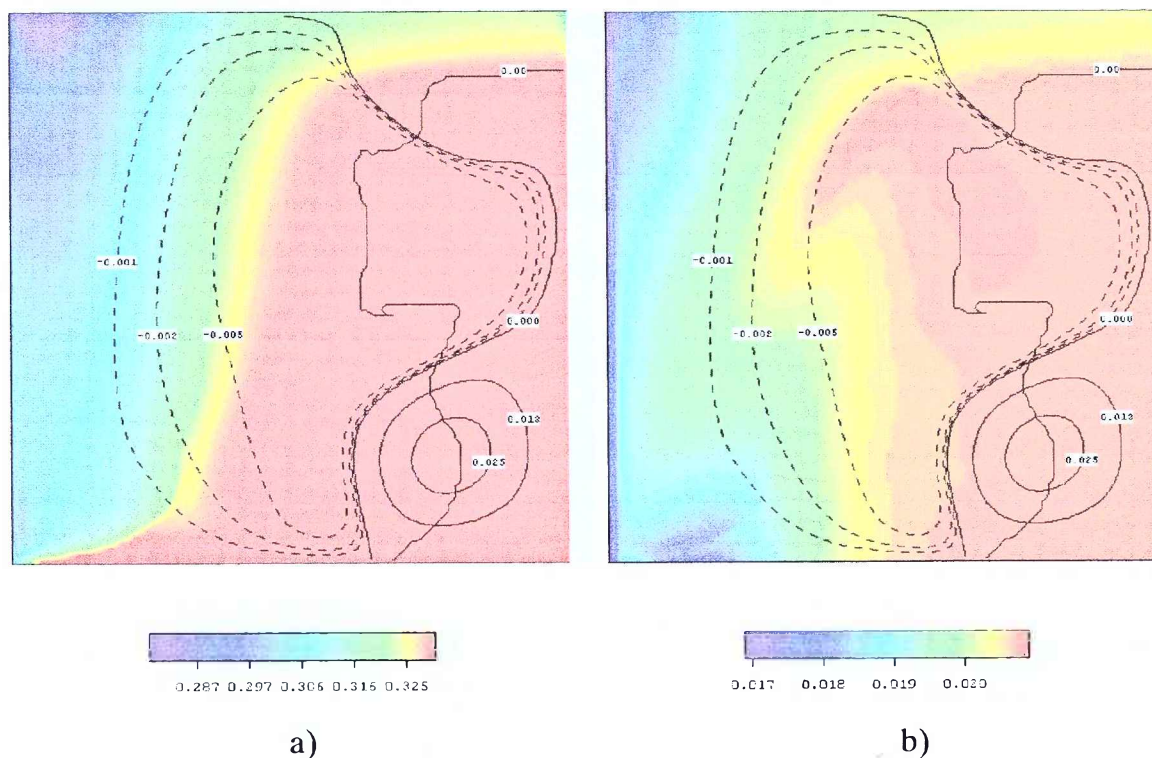
Primarna faza kod legure 2 u ukupnoj masi čini oko 9% od očvrsnutog materijala. Duž sekundarne solidifikacije odigrava se snažna promjena masenog udjela magnezijuma u tečnosti, dok je promjena masenog udjela bakra u tečnosti konstantna. Na slici 8.9 prikazane su makrosegregacione mape za bakar i magnezijum poslije 360 sekundi od početka procesa očvršćavanja. Strujanje u tečnoj fazi kontrolisano je temperaturskim gradijentom i gradijentom masenog udjela bakra u tečnosti, a strujanje se odvija u smjeru suprotnom od smjera kretanja kazaljki na satu. Sa slika je vidljivo da se u desnom dijelu domena formiraju zone sa bogatijim sadržajem bakra i magnezijuma u poredjenju sa početnim vrijednostima. Linija tečnosti se skoro poklapa sa linijom konstantnih masenih udjela i bakra i magnezijuma, što govori da je proces solidifikacije tek na samom početku sa malim udjelima čvrste faze u smješi. Takodje, u donjem lijevom uglu primjećuje se linija koja označava nultu vrijednost strujne funkcije, što predstavlja granicu između polja gdje postoje suprotni smjerovi strujnica. Strujanje u smjeru kretanja kazaljki na satu ostvareno je samo neznatno u zoni pri dnu i uz lijevu vertikalnu površinu, a direktna je posljedica oslobađanja tečnosti bogatom magnezijumom koji je lakši od primarnog aluminijuma.



Slika 8.9 Makrosegregaciona slika za leguru 2 ($t=360$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Tokom sekundarne solidifikacije duž binarne doline dolazi do značajnog povećanja masenog udjela magnezijuma u tečnosti, što će izazvati oslobađanje lakšeg magnezijuma u tečnosti i njegovo kretanje ka vrhu kalupa kao najlakšeg elementa legure.

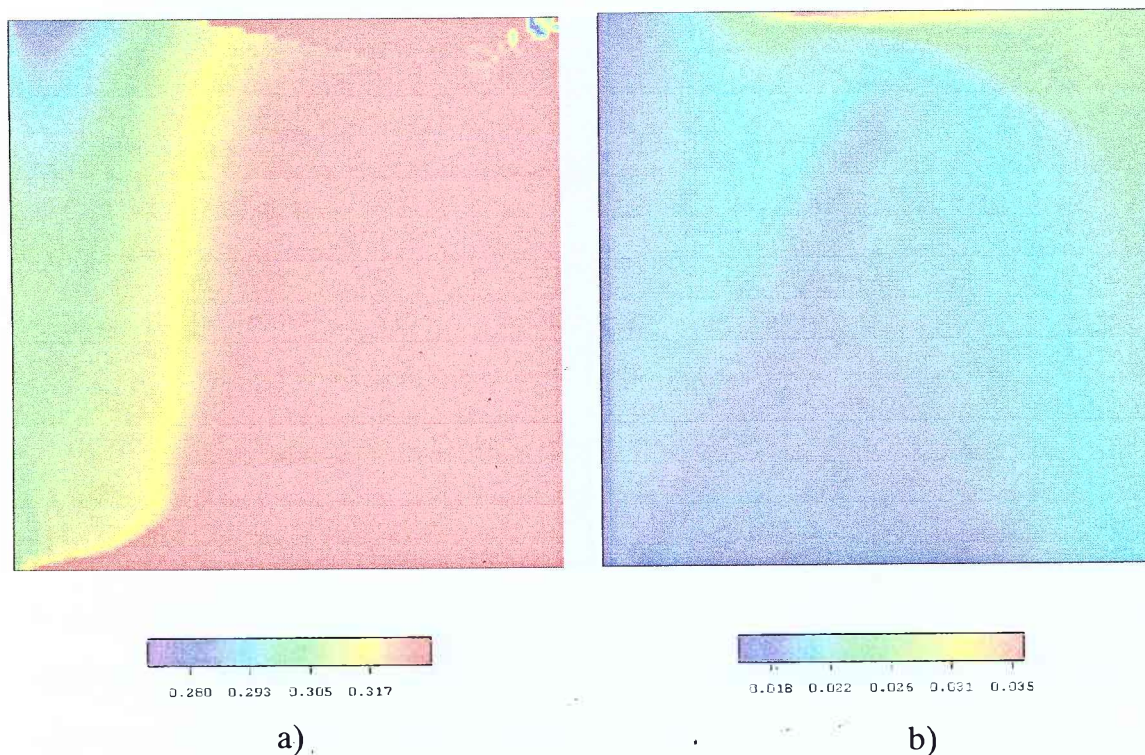
Na slici 8.10 prikazana je makrosegregaciona mapa bakra i magnezijuma za leguru 2 u trenutku $t=600$ sek. Sa slika je vidljivo da strujanjem koje je uzrokovano oslobađanjem lake tečnosti bogate magnezijumom, dolazi do postepenog dominantnog uspostavljanja strujnica strujnog polja u smjeru kretanja kazaljki na satu. Više od polovine domena obuhvaćeno je strujnim poljem koje ima smjer kretanja kazaljki na satu, a na slici je prikazano isprekidanom linijom. Sa makrosegregacione mape za magnezijum vidi se da uslijed odnošenja tečnosti bogatom magnezijumom iz donjih slojeva domena, dolazi do postepenog sužavanja zone bogate sa magnezijumom u donjim djelovima domena. Na račun odnošenja tečnosti bogatom magnezijumom iz nižih u više slojeve posmatranog domena dolazi do reotapanja već očvrstnutog materijala uz lijevu vertikalnu površinu.



Slika 8.10 Makrosegregaciona slika za leguru 2 ($t=600$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Konačno, na slici 8.11 prikazana je finalna makrosegregaciona slika za leguru 2 nakon završetka procesa solidifikacije. U odnosu na ranija stanja nema značajnijih razlika u makrosegregacionoj slici za bakar, jer se maseni udio bakra u tečnosti veoma malo mijenja tokom cijelog procesa solidifikacije. Za razliku od bakra maseni udio magnezijuma u tečnosti mijenja se značajno duž binarne doline, pa je segregacija magnezijuma dominantna u formiranju strujnog polja u tečnoj fazi. Strujanje koje je izazvano izdvajanjem lakše tečnosti bogatom sa magnezijumom dovodi do stvaranje zona sa malim sadržajem magnezijuma u donjim djelovima pozmatranog domena. Lakši magnezijum koncentriše se u gornjim djelovima domena, gdje se vrši zadnja faza procesa solidifikacije.

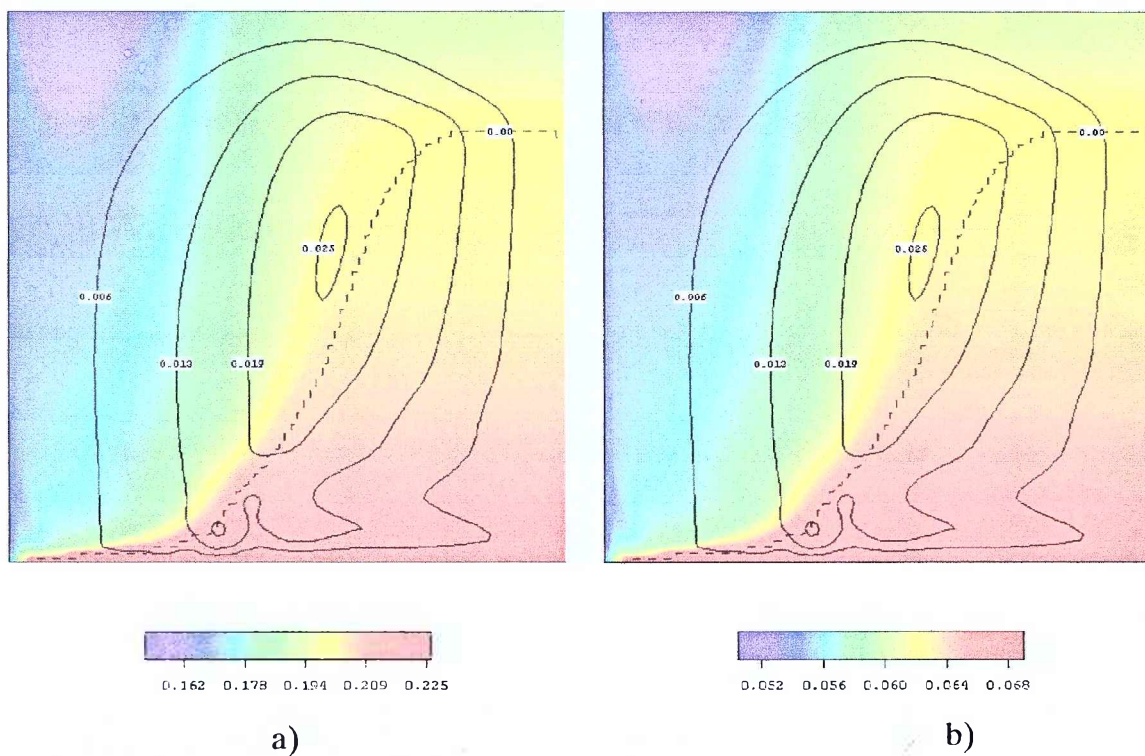
Sastavi legura 1 i 2 su odabrani tako da se sekundarna solidifikacija odigrava duž eutektičke doline kod koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. θ faza (Al_2Cu), a koja je u prostoru predstavljena linijom koja spaja eutektičku tačku dvokomponentnog sistema Al-Cu i eutektičku tačku trokomponentnog sistema Al-Cu-Mg. Legure 3 i 4 su odabrane tako da se tokom sekundarne solidifikacije kao sekundarna faza izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg), dok se tzv. θ faza (Al_2Cu) izdvaja kao tercijarna u eutektičkoj reakciji.



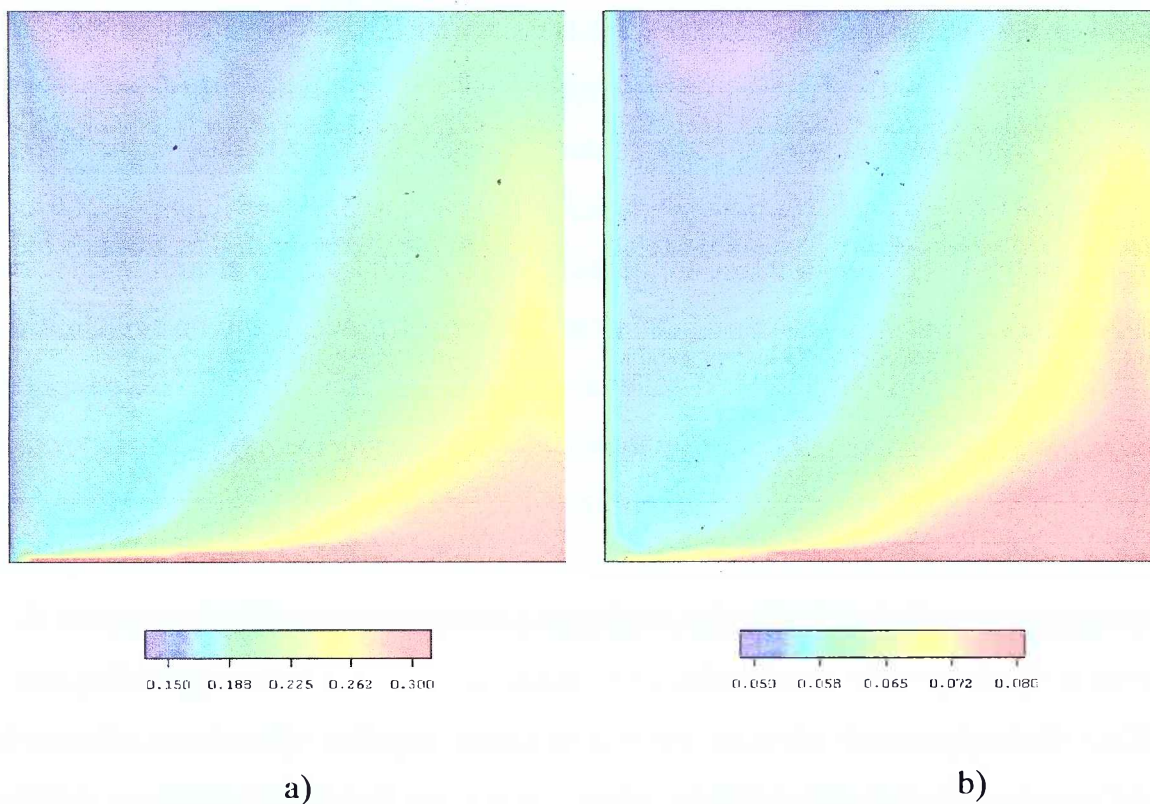
Slika 8.11 Finalna makrosegregaciona slika za leguru 2 ($t=3294$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Suštinski, proces sekundarne solidifikacije duž nje se razlikuje od prve po tome što se maseni udio magnezijuma u tečnosti smanjuje, dok maseni udio bakra u tečnosti nastavlja da raste do maksimalne vrijednosti definisane eutektičkom tačkom E na 507°C .

Na slici 8.12 prikazana je makrosegregaciona slika legure 3 ($f^{Cu}=0.19$, $f^{Mg}=0.06$) u trenutku $t=450$ sek. Tokom primarne solidifikacije koja dominira u početnoj fazi procesa očvršćavanja dolazi do izdvajanja tečnosti bogate i bakrom i magnezijumom, koja biva odnešenja strujanjem u donje djelove kalupa. Solidifikacija počinje na lijevoj strani uz površinu preko koje se vrši odvodjenje toplote, i brže napreduje u gornjim djelovima domena, gdje se nalazi tečnost približno početnog sastava i bakra i magnezijuma. Strujno polje koje je formirano je diktirano zapreminskim silama uslijed temperaturnih gradijenata i uslijed koncentracionih gradijenata, gdje dominira bakar koji se kao najteži element kreće na niže. Tokom primarne solidifikacije dolazi i do izdvajanja lakšeg magnezijuma, ali zapreminske sile koje on izaziva nijesu dovoljno jake da ga izbace na površinu strujanjem suprotnim od onog prikazanog na slici. Kao i kod legure 1, u donjim djelovima domena uz lijevu površinu dolazi do reotapanja već formiranog sloja čvrstih kristala primarne faze, što je praćeno sužavanjem sloja čvrste faze.



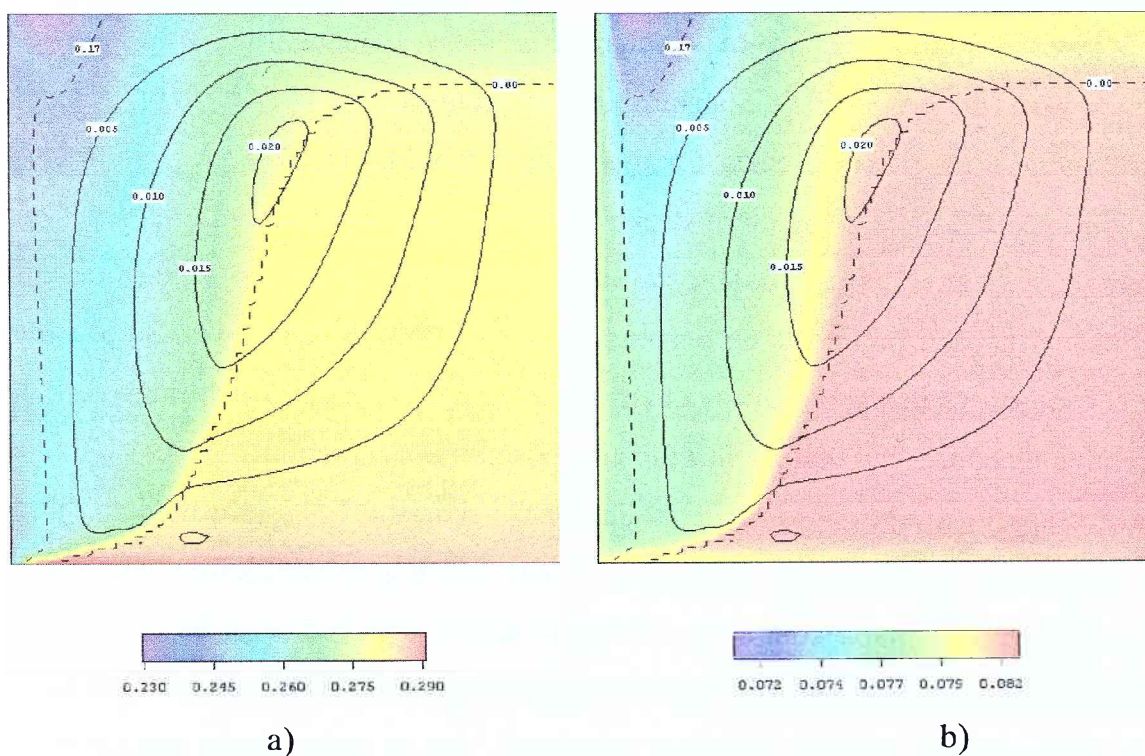
Slika 8.12 Makrosegregaciona slika za leguru 3 ($t=450$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}



Slika 8.13 Finalna makrosegregaciona slika za leguru 3 ($t=5100$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Na slici 8.13 prikazana je finalna makrosegregaciona slika za slučaj očvršćavanja legure 3. Kao što se sa slika vidi, početni trend stvaranja zona bogatih sa bakrom i magnezijumom u donjim djelovima domena zadržan je do kraja i imao je presudan uticaj na formiranje konačne makrosegregacione slike. Za odabrani početni sastav legure 3, primarna alfa faza čini oko 60% od ukupnog očvršnutog materijala, dok je sekundarna solidifikacija sa znatno manjim učešćem. Za tako veliki maseni udio čvrste faze u smješi pad pritiska uslijed postojanja čvrste faze je toliki da je strujanje fluida između susjednih ćelija praktično zanemarljivo. Uslijed toga procesi smanjenja masenog udjela magnezijuma u tečnosti tokom sekundarne solidifikacije i nagli rast masenog udjela bakra u tečnosti nemaju značajnijeg uticaja na formiranje makrosegregacione slike. Ipak, u donjem dijelu domena uz desnu graničnu površinu vidi se uticaj snažnog prodora tečnosti bogate legirajućim elementima ka vrhu, uslijed povećavanja koncentracionih gradijenata (naročito bakra) duž sekundarne reakcije.

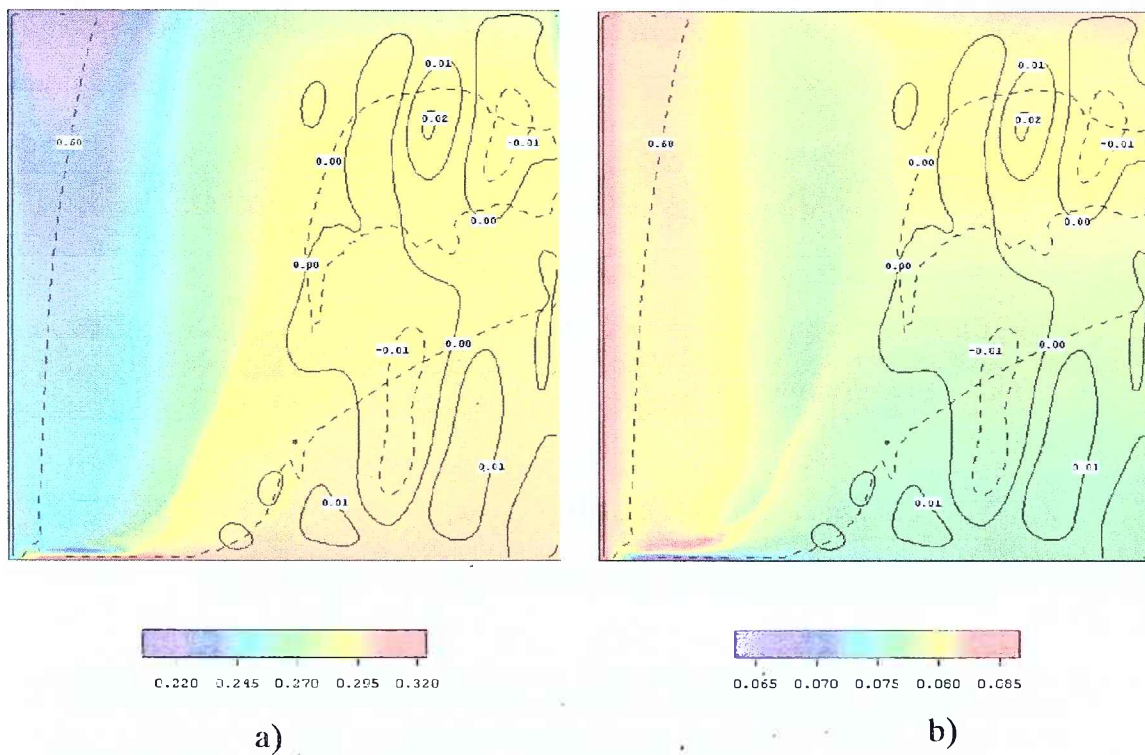
Na slici 8.14 prikazana je makrosegregaciona slika legure 4 ($f^{Cu}=0.27$, $f^{Mg}=0.08$) u trenutku $t=450$ sek. Ovakav sastav legure odabran je za analizu jer se sa njim dobija mali maseni udio primarne faze u ukupno očvršnutom materijalu (manje od 0.1), dok su dominantne sekundarna i eutektička faza.



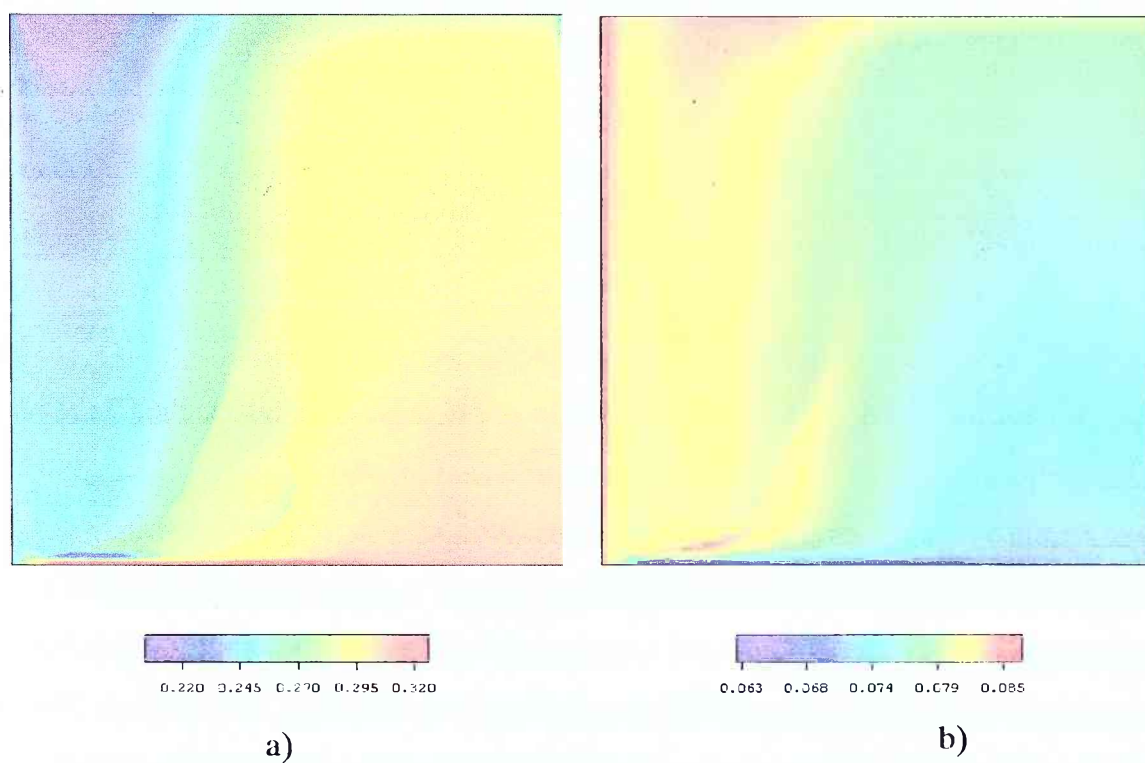
Slika 8.14 Makrosegregaciona slika za leguru 4 ($t=450$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Sekundarna solidifikacija odigrava se duž gruge eutektičke doline duž koje se maseni udio magnezijuma u tečnosti smanjuje do eutektičke vrijednosti na 507°C, dok maseni udio bakra u tečnosti nastavlja sa rastom i u primarnoj i u sekundarnoj solidifikaciji. Na slici su prikazane strujnice strujnog polja koje je uspostavljeno u glavnom sa zapreminskim silama uslijed temperaturnih gradijenata, kao i zapreminskim silama uslijed izdvajanja tečnosti bogate sa bakrom tokom primarne solidifikacije. Ove dvije sile djeluju u istom smjeru (stvaraju isti spreg sila) pa se razvija strujanje u smjeru suprotnom od kretanja kazaljki na satu, karakteristično i za prethodne slučajeve. Granica između tzv. "mushy" regiona i zone tečnosti znatno više penetrira u dubinu u gornjim djelovima domena, gdje se još uvijek nalazi tečnost sastava veoma bliskog početnoj vrijednosti. Na makrosegregacionoj mapi za magnezijum pri dnu domena primjetan je uticaj izdvajanja tečnosti sa manjim masenim udjelom magnezijuma tokom sekundarne solidifikacije. Naime, tokom sekundarne solidifikacije u zoni uz lijevu vertikalnu površinu dolazi do izdvajanja tečnosti sve manje bogatom magnezijumom. Ona dalje strujanjem dospijeva u zone na dnu domena, a koje su prikazane zelenom bojom. Maseni udio bakra u tečnosti konstantno raste i u primarnoj i u sekundarnoj solidifikaciji, pa ovakav diskontinuitet nije vidljiv na mapi za bakar.

Proces solidifikacije legure 4 odigrava se dalje u sekundarnoj solidifikaciji sa smanjivanjem masenog udjela magnezijuma u tečnosti. Na slici 8.15 prikazana je makrosegregaciona mapa za bakar i magnezijum u trenutku $t=1200$ sek. Kao što se sa slika vidi, nema promjena u smjeru strujanja, koje je i dalje kontrolisano sa negativnim temperaturnim gradijentom i daljim izdvajanjem težeg bakra koji kao najteži element u sistemu teži ka dnu posmatranog domena. Sa mape za magnezijum vidljivo je širenje uticaja tečnosti sve manje bogatom sa magnezijumom, koje sada zauzima skoro četvrtinu zapremine i locirano je u donjem lijevom uglu posmatrane zapremine. Slično kao i ranije tečnost u kojoj još nije počeo proces solidifikacije skoncentrisana je u donjem lijevom uglu zapremine, dok je najveći maseni udio čvrste faze u gornjem lijevom uglu. Finalna makrosegregaciona mapa kompletno očvrsnute legure 4 prikazana je na slici 8.16. Na desnoj strani makrosegregacione mape za magnezijum vidljivo je da legura ima srednji sastav magnezijuma približan početnoj vrijednosti, dok se zona bogata magnezijumom nalazi u centralnom dijelu zapremine.



Slika 8.15 Makrosegregaciona slika za leguru 4 ($t=1500$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}



Slika 8.16 Finalna makrosegregaciona slika za leguru 4 ($t=2786$ sek.): (a) f^{Cu} , (b) f^{Mg}

Za razliku od magnezijuma bakrom bogate zone su u donjem desnom dijelu zapremine, dok su zone sa manjim srednjim masenim udjelom bakra u zoni uz lijevu graničnu površinu preko koje je odvodjena toplota tokom procesa hlađenja kalupa. Odredjeno suženje zone sa smanjenim masenim udjelom bakra uz lijevu vertikalnu površinu je posledica kontinuiranog reotapanja tokom procesa solidifikacije, kada bakrom bogata tečnost iz gornjih slojeva vrši otapanje već oformljenih kristala u donjoj zoni uz lijevu površinu posmatrane zapremine.

8.4 Analiza sastava očvrnutih legura sa aspekta različitih pristupa pri opisivanju procesa mikrosegregacije

U prethodnom poglavlju opisan je fizički model i date su jednačine matematičkog modela sa kojima je sproveden niz numeričkih eksperimenata za različito odabrane sastave legura. Makrosegregacione mape koje su prethodno opisane i fenomeni makrosegregacije koji su posledica strujanja izazvanog zapreminskim silama u tečnosti, su veoma slične za različite slučajeve u tretiranju faznog dijagrama. Jedan od čestih modela mikrosegregacije poznat iz literature [74] je ravnotežni model. Srednje maseno učešće legirajućeg elemenata (bakra ili magnezijuma) u određenoj fazi dobija se iz jednačine (4.72), a njena vrijednost je brojno jednaka vrijednosti koja je određena sa površi čvrste faze u faznom dijagramu Al-Cu-Mg. Ravnotežna vrijednost masenog udjela bakra ili magnezijuma u primarnoj fazi obično se značajno razlikuje od srednje vrijednosti masenog udjela bakra ili magnezijuma u primarnoj fazi uslijed fenomena mikrosegregacije. Sa slike 6.4 na kojoj su prikazani profili masenih učešća bakra i magnezijuma u primarnoj fazi za leguru 1(Al-5mu%Cu-1mu%Mg), vrijednosti sa dijagrama predstavljaju ravnotežne vrijednosti tokom procesa očvršćavanja. Na ovom dijagramu iz prikazanih profila može se rekonstruisati putanja masenih učešća bakra i magnezijuma u tečnosti s obzirom da su vrijednosti sa dijagrama 6.4 direktne funkcije masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Sa dijagrama se može lako zaključiti da vrijednosti funkcije u određenoj tački značajno odstupa od srednje vrijednosti koja bi se dobila integracijom funkcije do posmatrane tačke. Srednji maseni udjeli bakra i

magnezijuma u primarnoj, sekundarnoj i eutektičkoj fazi mogu se dobiti integracijom iz poznatih profila masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama:

$$\bar{f}_i \bar{f}_i^j = \int_{f_s=0}^{f_s=1} f_i f_i^j df_s \quad i = \alpha, \beta, \delta \quad j = \text{Cu, Mg}, \quad (8.12)$$

gdje su podintegralne funkcije maseni udio faze "i" u očvrsnutom sloju i maseni udio elementa "j" u fazi "i" respektivno, dok je \bar{f}_i ukupni udio faze "i" u očvrsnutom materijalu. S obzirom da se srednji maseni sastav bakra i magnezijuma u očvrsnutom materijalu generalno sastoji od sastava u sve tri faze može se pisati:

$$f^{\text{Cu}} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Cu}} + \bar{f}_\delta \bar{f}_\delta^{\text{Cu}} \quad (8.13)$$

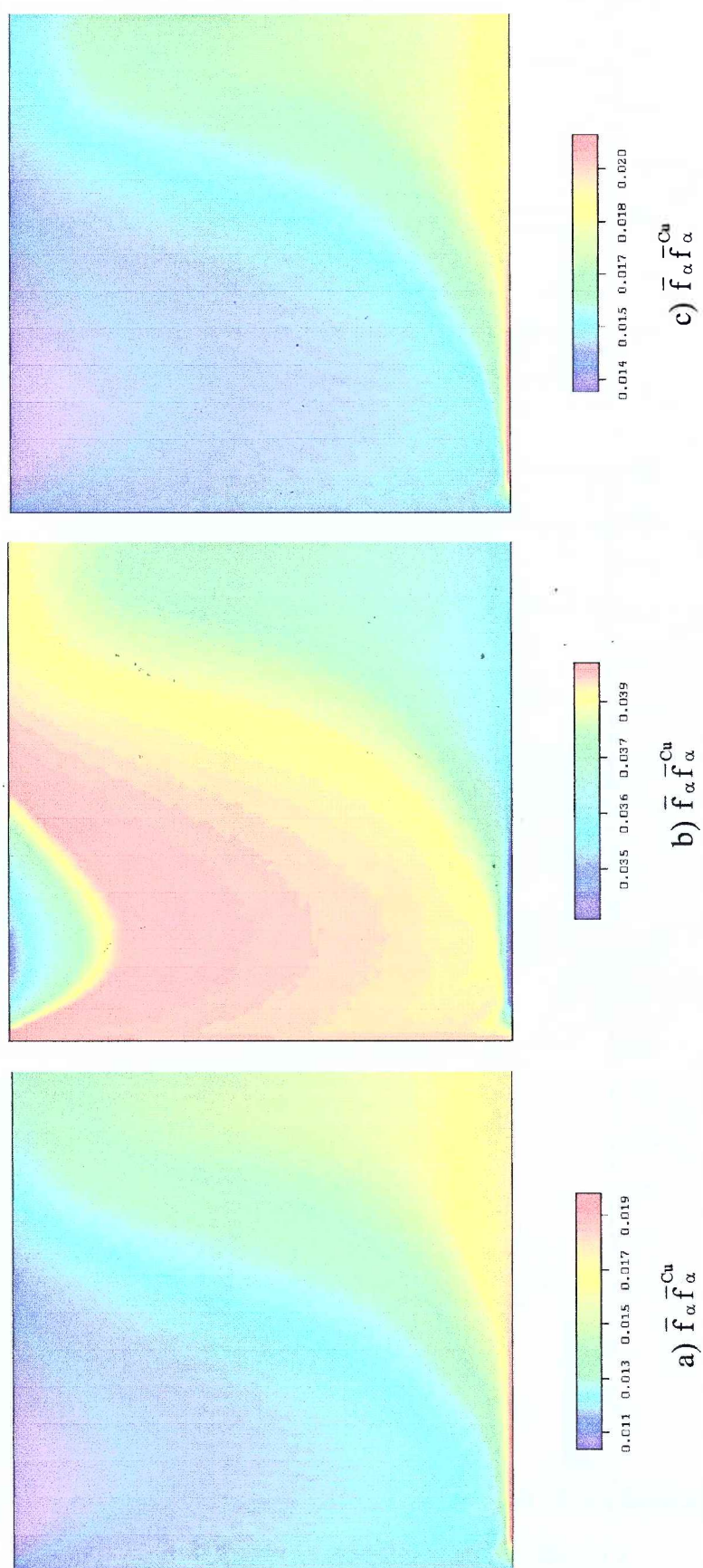
$$f^{\text{Mg}} = \bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}} + \bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Mg}} + \bar{f}_\delta \bar{f}_\delta^{\text{Mg}} \quad (8.14)$$

Za različite tačke u razmatranom makro domenu vrijednosti svaka od tri člana iz jednačina 8.13 i 8.14 biti će međusobno različiti za različite pristupe u tretiranju difuzije u primarnoj fazi. U daljem radu biće prikazane segregacione mape na kojima će biti prikazani odvojeno maseni sastavi bakra i magnezijuma u primarnoj, sekundarnoj i tercijarnoj fazi, za razliku od srednjih sastava koji su prikazani u prethodnom poglavlju.

Na slici 8.17 prikazani su maseni sastavi bakra u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$, za slučajeve bez difuzije u primarnoj fazi, sa ravnotežnom (beskonačno brzom) difuzijom u primarnoj fazi i konačnom difuzijom računatoj na osnovu jednačina (7.1) i (7.2) za leguru 1. Na dijagramima koji prate makrosegregacione mape na slici 8.17 prikazani su horizontalni profili masenih sastava bakra u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$ na visinama $y=0$, $y=50\text{mm}$ i $y=100\text{mm}$, mjereno od dna posmatranog domena. Sa dijagrama se jasno uočava relativno mala razlika između vrijednosti za slučajeve bez i sa konačnom difuzijom, dok vrijednosti za slučaj ravnotežne difuzije značajno odstupaju od slučajeva bez i sa limitiranom difuzijom. Takođe, razlike koje postoje između slučajeva bez difuzije i sa konačnom difuzijom upućuju na zaključak da difuzija nije tako zanemarljiva, pogotovo za slučajeve dovoljno spore solidifikacije kao što je ova. Na polovini visine i na vrhu domena trendovi sa dijagrama su slični, dok na dnu domena to nije slučaj. Tokom očvršćavanja legure 1 u tečnoj fazi postoji strujanje sa smjerom suprotnim od kretanja kazaljke na satu koje stvara zonu bogatom bakrom na dnu kalupa. S obzirom na izraziti

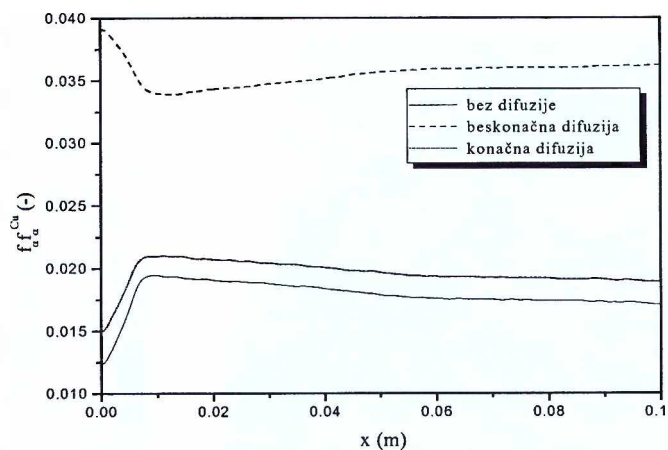
gradijent masenog učešća bakra u primarnoj fazi f_{α}^{Cu} srednja vrijednost $\bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}}$ je znatno manja od lokalne vrijednosti f_{α}^{Cu} sa profila, na slikama pod a) i c) zona siromašna sa bakrom u primarnoj alfa fazi nalazi se lijevo uz hladjenu površinu. Za razliku od njih, kod slučaja sa beskonačno brzom difuzijom zona bogata bakrom u primarnoj fazi nalazi se uz lijevu stranu domena blizu hladjene granične površine. Razlog za to je što je srednja vrijednost funkcije $\bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}}$ kod ravnotežnog modela ista kao i ravnotežna vrijednost dobijena sa faznog dijagrama što je veoma gruba greška, jer je proces difuzije relativno spor da prati proces solidifikacije koji se odigrava u znatno bržoj vremenskoj skali.

Za razliku od legure 1 gdje je primarna faza dominantna u ukupno očvrstnutom materijalu, kod legure 2 sekundarna i tercijarna faza predstavljaju preko 80% od ukupno očvrstnutog materijala. Na slici 8.19 prikazani su maseni sastavi bakra u primarnoj fazi $\bar{f}_{\alpha}^{\text{Cu}}$ za sva tri slučaja difuzije za leguru 2. Za razliku od prethodnog slučaja nema značajnih razlika između tri različita slučaja iz razloga što primarna solidifikacija traje veoma kratko, pa su i gradijenti masenih udjela Cu u primarnoj fazi f_{α}^{Cu} znatno manji nego u prethodnom slučaju. Sa dijagrama koji su prikazani na slici 8.20 također se vidi da nema skoro nikakve razlike između slučajeva bez difuzije i slučaja konačne difuzije, što je posledica relativno kratkog vremena trajanja primarne solidifikacije, nedovoljnog da proces difuzije uzme više maha. Predloženi model razmatra proces difuzije u primarnoj fazi samo tokom trajanja primarne solidifikacije, a zanemaren je tokom sekundarne i tercijarne faze solidifikacije. Ova pretpostavka nije tačna jer gradijenti koji ostaju u primarnoj fazi su dovoljni da proces difuzije i dalje teče. Medjufazna granica između primarne i sekundarne faze je promjenljiva u vremenu jer se tokom procesa difuzije uspostavljaju maseni fluksevi legirajućih elemenata iz zona povećanog masenog sastava ka zonama sa manjim učešćem bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Sa dijagrama na slici 8.20 vidi se da su razlike između slučajeva bez difuzije u primarnoj fazi i sa konačnom difuzijom u primarnoj fazi značajnije za vrh kalupa, koji se tokom procesa solidifikacije poslednji zamrzava, pa je i vrijeme trajanja primarne solidifikacije duže u poredjenju sa nižim zonama, što je dovoljno da proces difuzije u primarnoj fazi uzme maha. Za razliku od prethodne legure, trendovi u dijagramima su slični za sva tri slučaja i kod sve tri posmatrane horizontalne ravni.

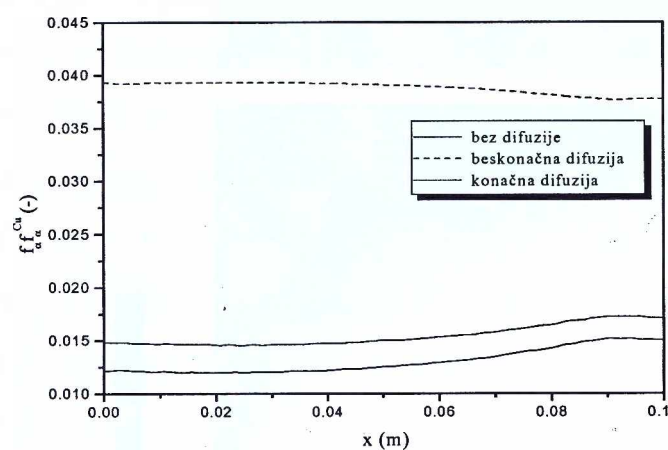


Slika 8.17 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u primarnoj fazi za leguru 1 (Al-5%Cu-1%Mg)

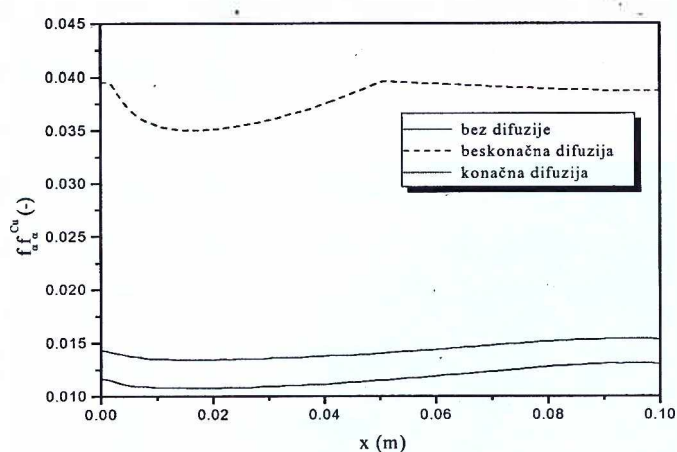
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



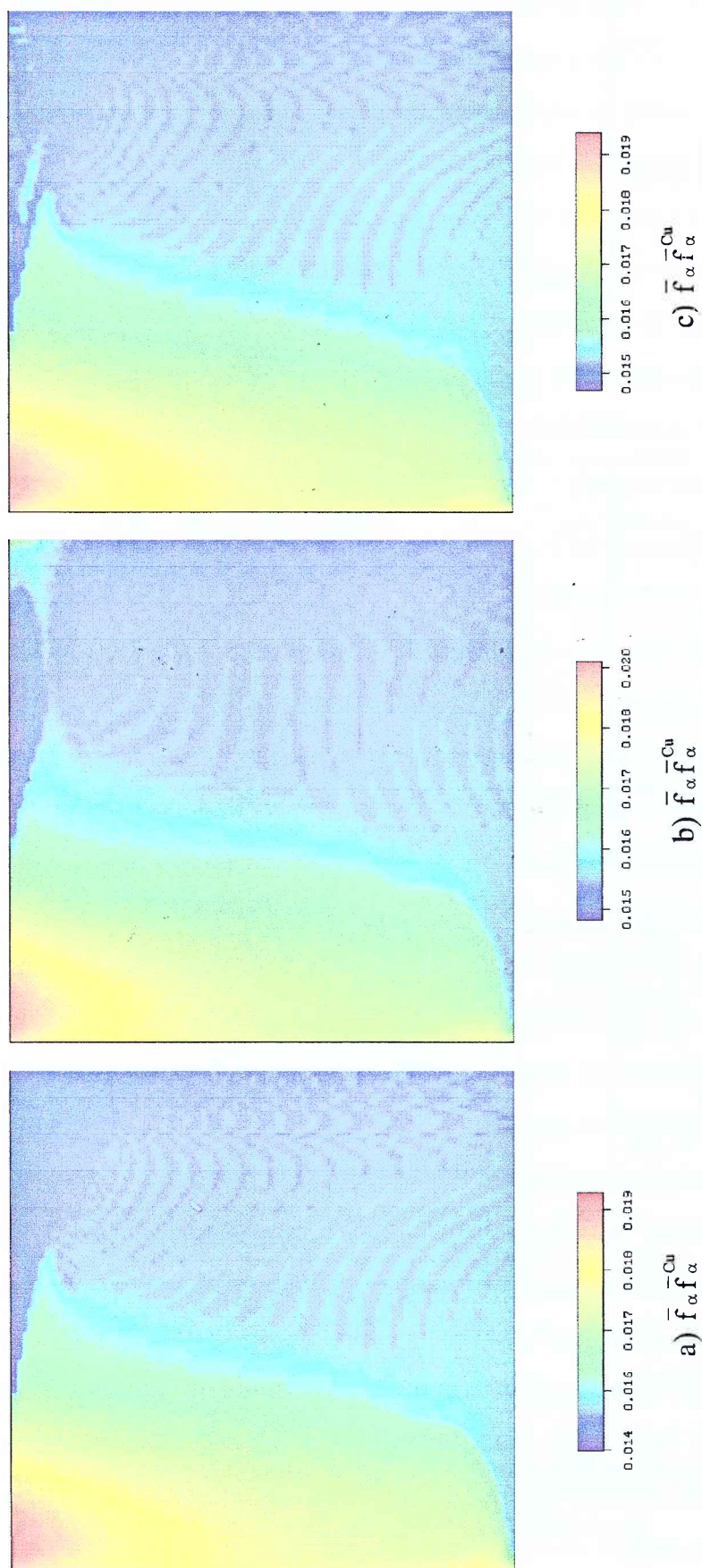
b)



c)

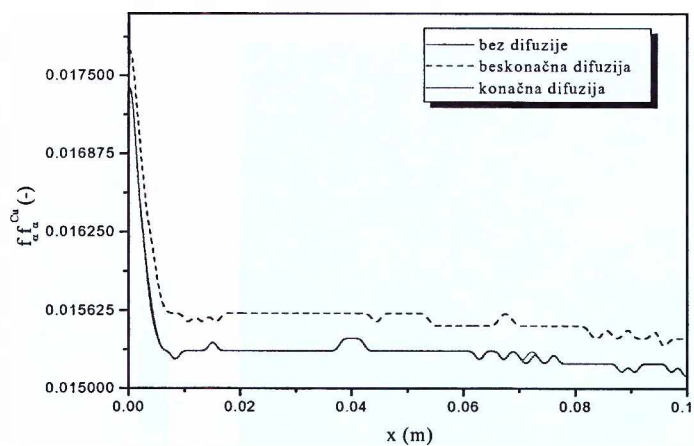
Slika 8.18 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Cu}$ za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

a) $y=0mm$; b) $y=50mm$; c) $y=100mm$

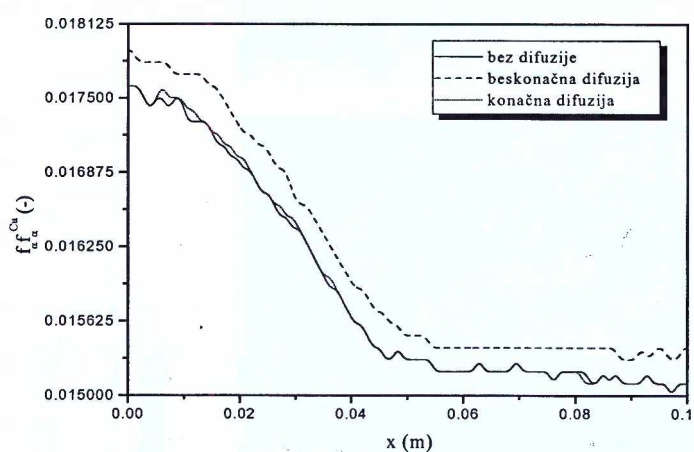


Slika 8.19 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u primarnoj fazi za leguru 2 (Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

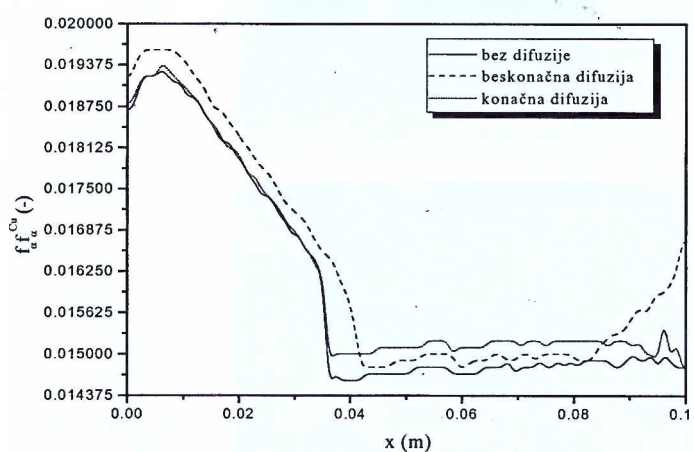
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



c)

Slika 8.20 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$ za leguru 2 (Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

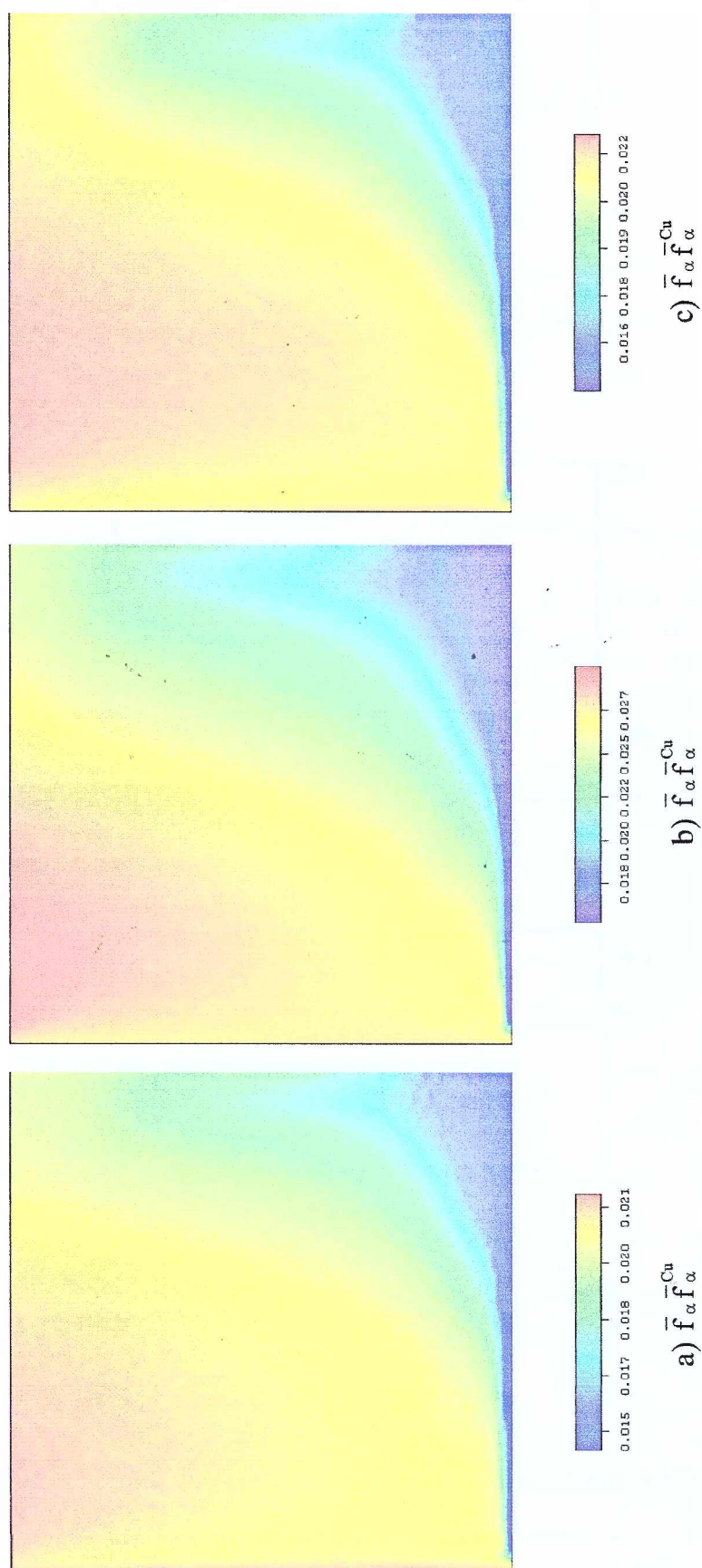
Sa mapa na slikama 8.19 vidi se da na desnoj strani nema puno bakra u primarnoj fazi, dok makrosegregaciona mapa srednjeg masenog sastava bakra na slici 8.11a) govori suprotno. Razlog je u tome što je sekundarna θ faza (Al_2Cu) jako bogata bakrom a ona se ne vidi na slikama 8.19. Za razliku od desne strane na lijevoj bakar je u glavnom skoncentrisan u primarnoj fazi, što je na slikama 8.19 prikazano sa crvenom bojom. Tečnost koja se izdvaja tokom procesa solidifikacije i koja se konvektivno transportuje u desnu stranu domena, vremenom dobija takav sastav koji je jako blizak binarnim dolinama i eutektičkoj vrijednosti na 507°C . Sa takvim početnim sastavom tečnosti koji je veoma blizak eutektičkoj vrijednosti primarna solidifikacija u kojoj se izdvaja primarna faza praktično nestaje što se vidi sa trendova na dijagramu 8.20.

Na slici 8.21 prikazani su maseni sastavi bakra u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Cu}}$ za sva tri slučaja difuzije u leguri 3. Kao i kod legure 1 početni sastav legure je takav da obezbjeđuje oko 60% učešća primarne faze u ukupno očvrnutom materijalu, dok se sekundarna solidifikacija odvija duž druge binarne doline tokom koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. S faza (Al_2CuMg). Sa makrosegregacionih mapa masenih sastava bakra u primarnoj fazi na slici 8.21 vidi se da je primarna faza dominantna u srednjem masenom sastavu bakra i magnezijuma koji su prikazani na slici 8.13. Takodje, nema značajnijih razlika u trendovima kod sva tri slučaja, mada su vrijednosti masenih sastava bakra u primarnoj fazi za slučaj sa beskonačnom difuzijom veći za generalno 30% u odnosu na slučajeve bez difuzije i sa limitiranom difuzijom. Maseni sastav bakra u primarnoj fazi naročito je dominantan u lijevom dijelu kalupa koji je bliži hladjenoj površini, što je s obzirom na strujanje u smjeru suprotnom od kazaljki na satu očekivano, jer u taj dio zapremine tokom cijelog procesa solidifikacije postoji konvektivno unošenje tečnosti siromašnog masenog učešća bakra u tečnosti f_l^{Cu} , što generalno vodi ubrzanoj solidifikaciji. U donjem desnom dijelu zapremine koji poslednji očvršćava maseni sastav bakra u primarnoj fazi je mali, jer solidifikacija u tom dijelu počinje sa takvim početnim sastavima legure koji obezbjeđuju mali udio primarne faze u materijalu. S obzirom da se iz makrosegregacione mape za srednji maseni sastav bakra koja je prikazana na slici 8.13a) vidi da u donjoj desnoj zoni ima dosta legirajućeg bakra, iz slika 8.21 vidi se da je on skoncentrisan u glavnom u sekundarnoj i eutektičkoj fazi. Iz makrosegregacionih mapa masenog sastava bakra u primarnoj fazi na slici 8.21 može se zaključiti da se i

ravnotežnim modelom u tretiranju faznog dijagrama može relativno uspješno opisati proces makrosegregacije i dati prikaz makrosegregacione mape za srednje masene sastave Cu i Mg.

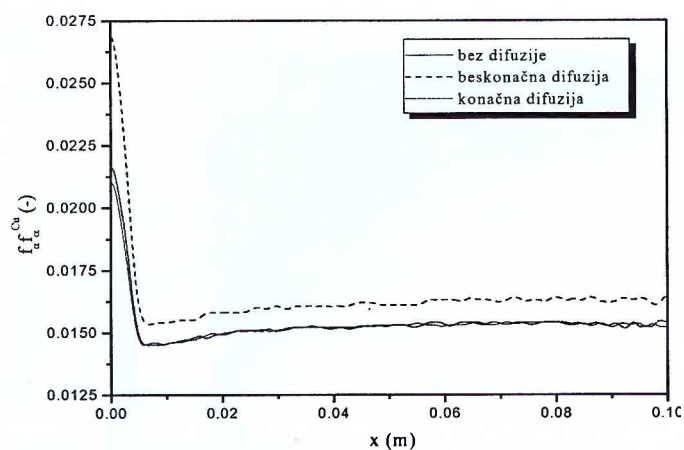
Na slikama 8.23 i 8.24 prikazani su maseni sastavi bakra u primarnoj fazi i njihovi horizontalni profili za slučaj legure 4. Sa slika se vidi da postoji razlika između ravnotežnog prilaza u tretiranju difuzije i prilaza koji je zanemaruju i koji je računaju. Međutim, sa dijagrama na kojima su prikazani profili se vidi da su trendovi isti za sva tri slučaja što ide u prilog opravdanosti korišćenja ravnotežnog modela za slučajeve solidifikacije legura koje u svom masenom sastavu imaju mali udio primarne faze. Najveći gradijenti masenih sastava bakra u svim fazama odigravaju se u primarnoj kada postoji najveća promjena masenog udjela bakra u tečnosti. Za magnezijum je nešto drugi slučaj jer se najveća promjena masenog sastava magnezijuma u tečnosti odigrava duž binarnih dolina, dok je promjena u primarnoj fazi zanemarljiva. S obzirom na fizikalnost procesa solidifikacije koji je definisan faznim dijagramom legure, treba biti oprezan pri upotrebi nekog od pomenutih modela za sračunavanje masenog sastava u pojedinim fazama.

Pored bakra, kao drugi legirajući elemenat u razmatranoj leguri Al-Cu-Mg javlja se i magnezijum. Za razliku od bakra, magnezijum se karakteriše većim koeficijentom difuzije u primarnom aluminijumu, ali i manjom segregacijom u primarnoj fazi, što nije slučaj kod solidifikacije binarne legure Al-Mg. Na slikama 8.25 i 8.26 date su makrosegregacione mape masenog sastava magnezijuma u primarnoj (alfa) fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ za sva tri slučaja difuzije u primarnoj fazi i horizontalni profili na trima različitim visinama. Za razliku od bakra, kod magnezijuma su trendovi u sva tri slučaja približno jednaki, a razlike u vrijednostima se kreću do 100% što je znatno manje nego kod bakra gdje su razlike u vrijednostima lokalnih vrijednostima masenih sastava 3 do 4 puta. Prvi razlog za to je znatno manji gradijenti masenih udjela Mg u primarnoj fazi na mikro nivou što dovodi do toga da je srednja vrijednost integrala prema jednačini 8.12 znatno bliža lokalnoj proizvoljnoj vrijednosti sa profila. Drugi razlog je znatno veći koeficijent difuzije Mg u primarnom aluminijumu koji je za red veličine veći od koeficijenta difuzije bakra u primarnom aluminijumu.

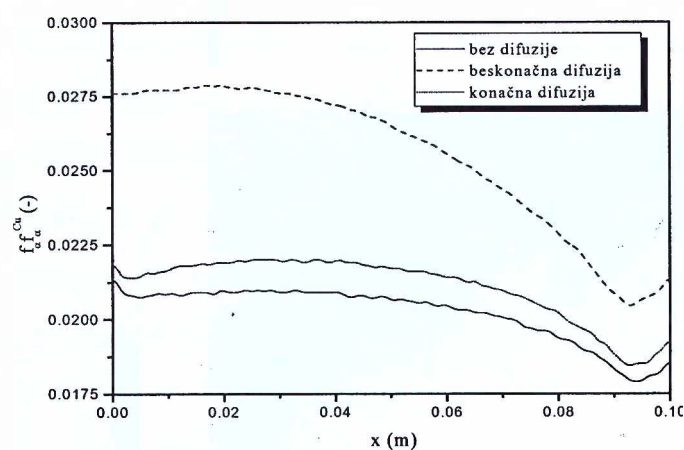


Slika 8.21 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u primarnoj fazi za leguru 3 (Al-19mu%Cu-6mu%Mg)

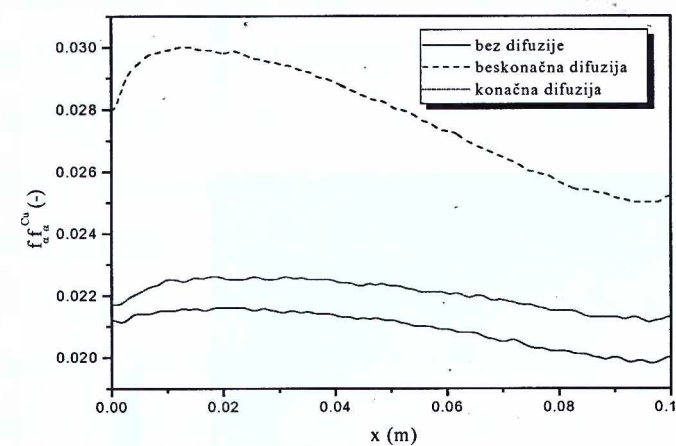
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



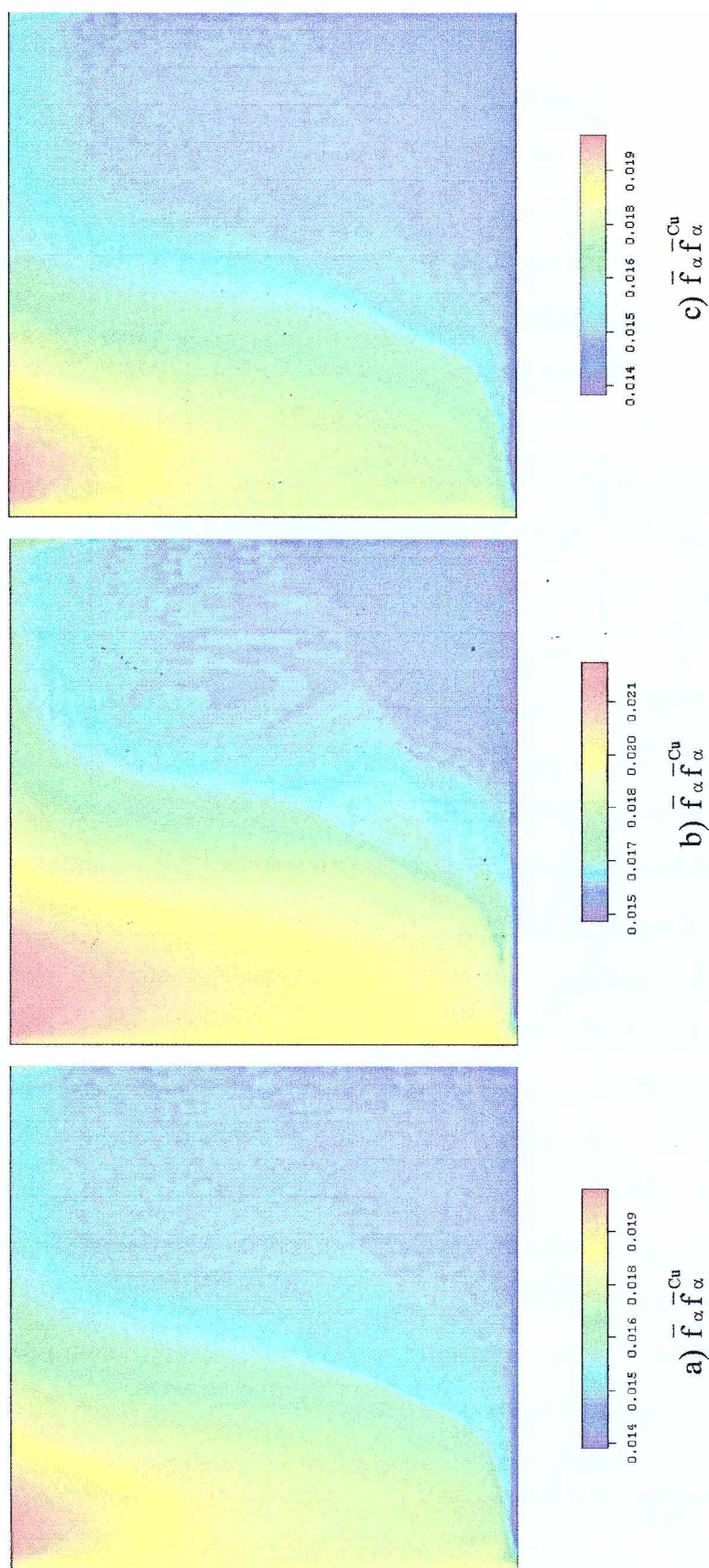
b)



c)

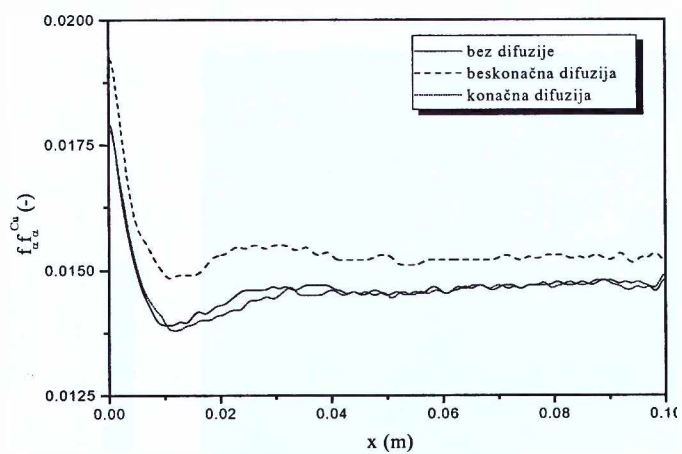
Slika 8.22 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Cu}$ za leguru 3 (Al-19mu%Cu-6mu%Mg)

a) $y=0mm$; b) $y=50mm$; c) $y=100mm$.

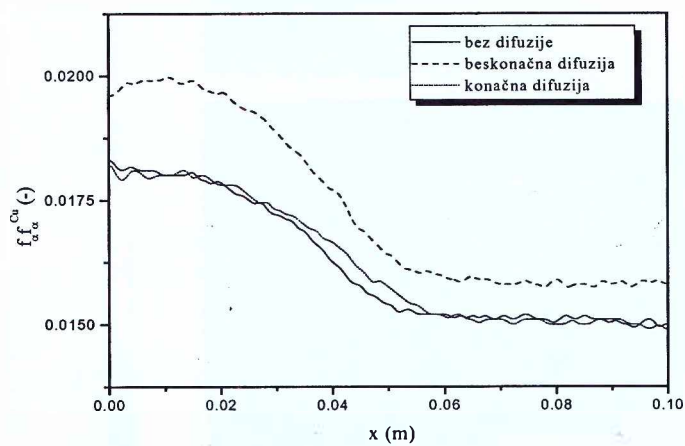


Slika 8.23 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u primarnoj fazi za leguru 4 (Al-27%Cu-8%Mg)

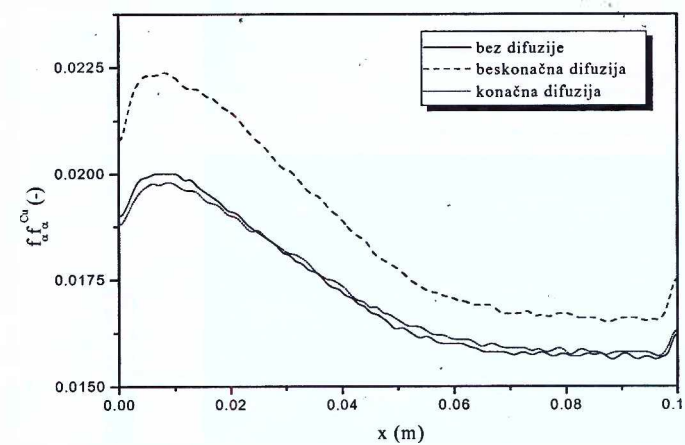
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



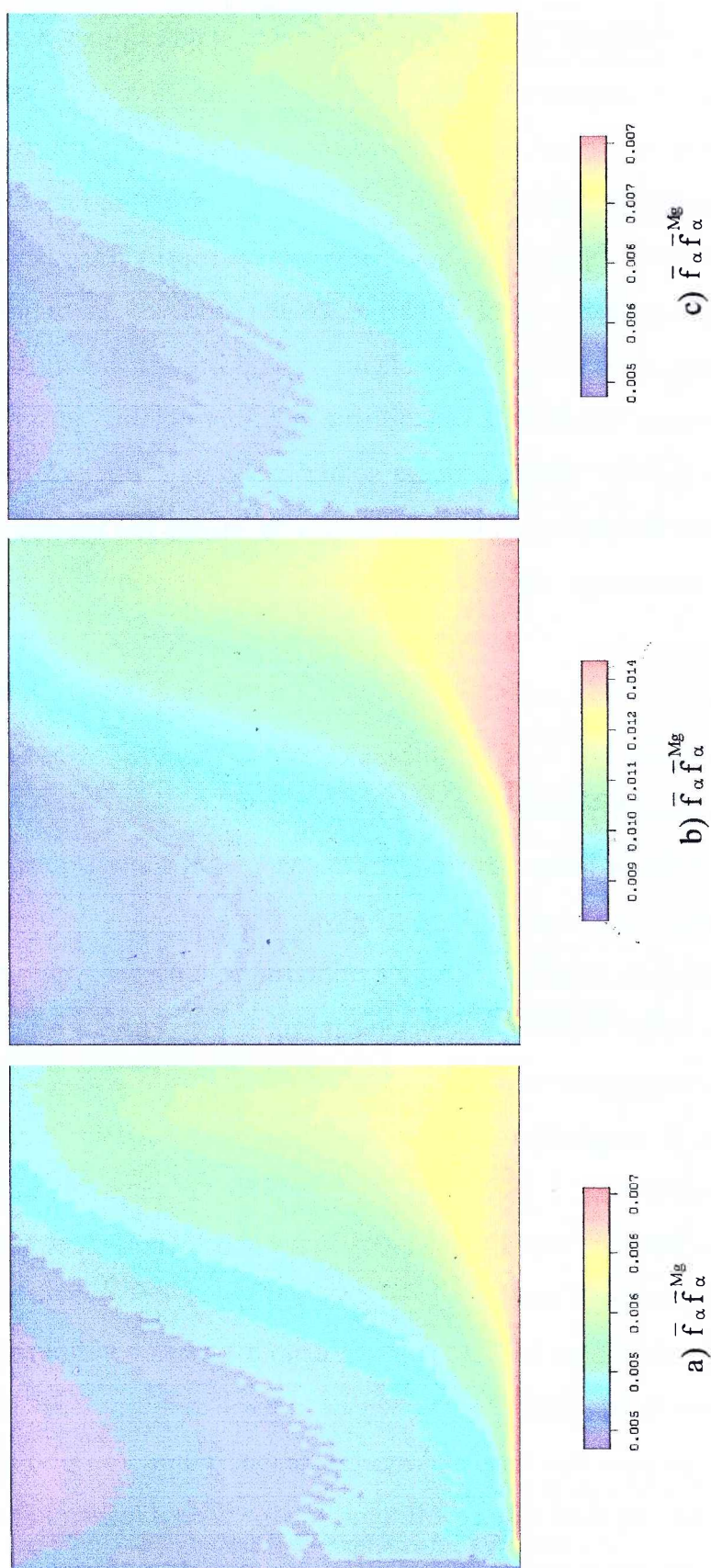
c)

Slika 8.24 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Cu}$ za leguru 4 (Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

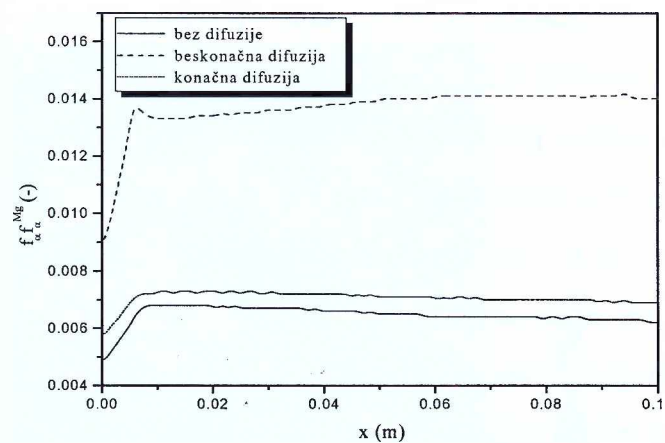
Takodje treba reći da za razliku od bakra, magnezijuma skoro da i nema u sekundarnoj θ fazi, pa makrosegregacione mape masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi veoma liče na makrosegregacione mape srednjih masenih sastava prikazanih na slici 8.8b). Sa slika 8.25 i dijagrama na slikama 8.26 vide se i značajnije razlike između slučajeva sa limitiranom difuzijom i slučaja bez difuzije u primarnoj fazi. Opšti zaključak koji bi se mogao izvesti iz dijagrama 8.26 je da se difuzija u primarnoj fazi mora uzimati u razmatranje za slučajeve spore solidifikacije. To posebno važi za magnezijum čiji je koeficijent difuzije na mikro nivou za red veličine veći od istog za bakar. Razlika između slučajeva sa limitiranom difuzijom i bez difuzije u primarnoj fazi je najveća pri vrhu kalupa, zato što je ta zona tokom procesa solidifikacije najmanje izložena procesima reotapanja (negativne solidifikacije) kada dolazi do "brisanja" već uspostavljenih profila na mikro nivou i formiranja novih koji su definisani sastavom legure na početku solidifikacije.

Na slikama 8.27 i 8.28 prikazane su makrosegregacione mape masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ za slučaj solidifikacije legure 2. Kao što se sa slika a posebno sa dijagrama vidi postoje značajne razlike između vrijednosti sa limitiranom difuzijom i bez difuzije sa jedne strane, i slučaja sa beskonačnom difuzijom sa druge strane. Takodje, vidi se da ne postoji skoro nikakva razlika između slučajeva bez difuzije i sa limitiranom difuzijom, što je i logično jer primarna solidifikacija traje veoma kratko. Makrosegregacione mape masenih sastava magnezijuma u primarnoj fazi pod a) i c) veoma liče na makrosegregacionu mapu srednjeg masenog sastava magnezijuma sa slike 8.11b) što znači da je magnezijum skoncentrisan u primarnoj fazi jednim dijelom, a većim dijelom u eutektičkoj S fazi (Al_2CuMg). Uticaj strujanja od donjih ka višim slojevima u smjeru kretanja kazaljki na satu izazvan oslobađanjem tečnosti bogate magnezijumom, očigledno je manje izražen kod slučaja sa beskonačnom difuzijom u primarnoj fazi. Kod slučaja sa ravnotežnom difuzijom proces solidifikacije teče nešto brže, što je dovoljno da stvorena čvrsta faza ne dozvoli potpuno razvijanje inverznog strujnog polja koje za posledicu ima makrosegregacione mape kao pod a) i c) na slici 8.27. Sa dijagrama na slici 8.28 vide se snačajne razlike u rezultatima kao i trendovima profila masenih sastava Mg u primarnoj fazi na sve tri posmatrane visine.

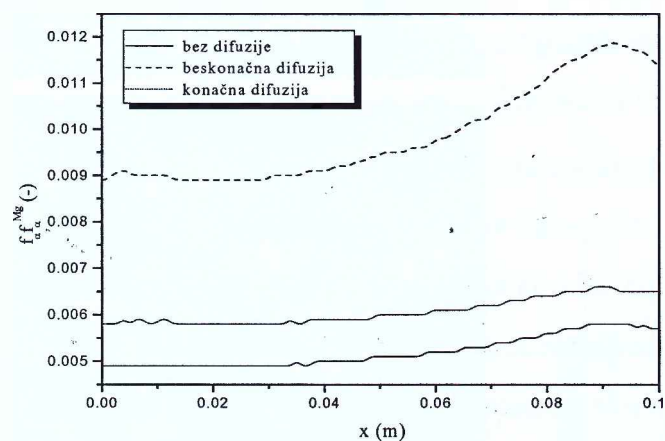


Slika 8.25 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

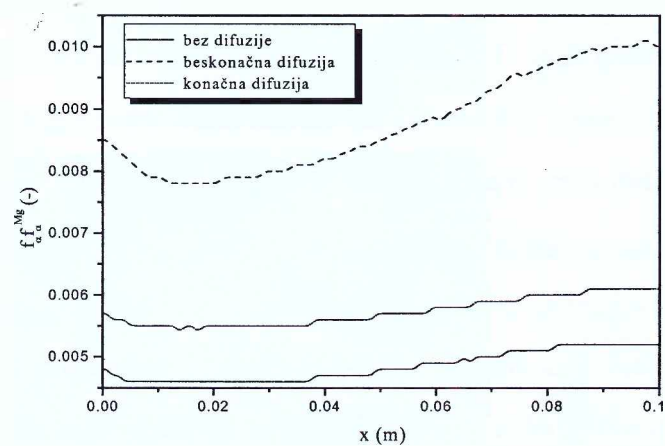
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



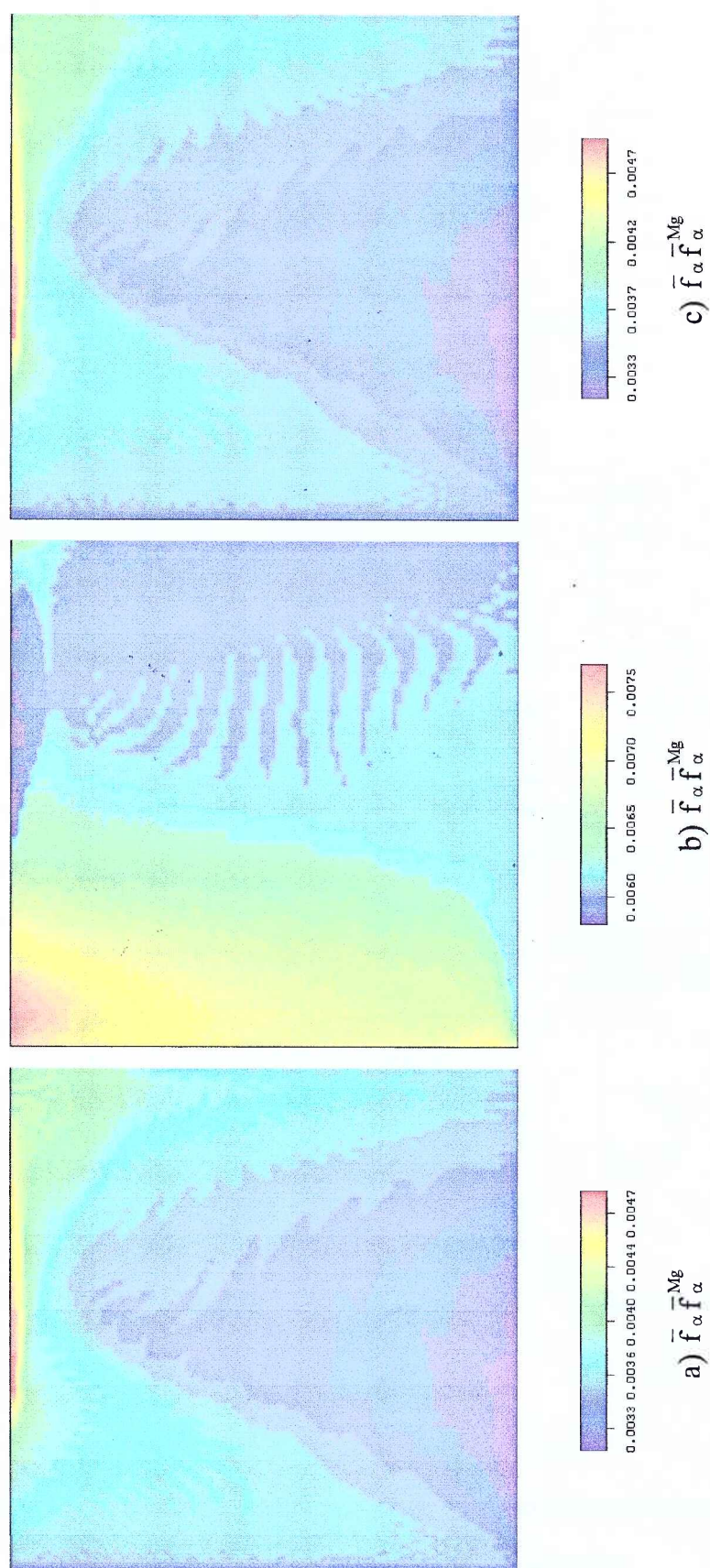
c)

Slika 8.26 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

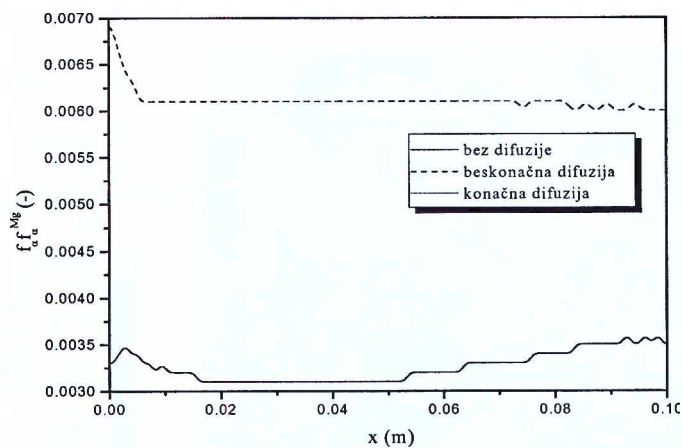
Pri tome su razlike najznačajnije za samo dno i sredinu kalupa, dok približavanja u profilima koja se vide na slici 8.28 pod c) nemaju veze sa kinetikom rasta čvrste faze. Naime, smanjenje (negativni gradijent) kod slučaja sa beskonačnom difuzijom do skoro polovine širine kalupa je posledica strujanja suprotnog smjeru kazaljki na satu, koje u lijevi dio domena gomila tečnost siromašnu legirajućim bakrom i magnezijumom svo vrijeme. Za razliku od njih, strujanje u smjeru kazaljki na satu koje je posledica oslobađanja lakšeg magnezijuma tokom sekundarne solidifikacije, donosi u više slojeve a naročito na lijevoj strani tečnost bogatu magnezijumom, a to ima za posledicu pozitivan gradijent masenog sastava magnezijuma u alfa fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Mg}$ za slučajeve bez difuzije i sa limitiranom difuzijom kao na slici 8.28 c).

Na slikama 8.29 i 8.30 prikazani su maseni sastavi magnezijuma u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Mg}$ za leguru 3 i horizontalni profili istih sastava na tri različite visine. Sa slika i dijagrama se vidi da postoje ne velike razlike izmedju tri različita pristupa u tretiranju difuzije u primarnoj fazi, ali i da su vrijednosti za slučaj sa beskonačnom difuzijom manje od vrijednosti koje difuziju računaju i koje je zanemaruju. Tokom primarne solidifikacije gradijent masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi je pozitivan pa je srednja vrijednost masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi uvijek manja od lokalne ravnotežne vrijednosti do koje se sračunava integralna srednja vrijednost masenog udjela magnezijuma u primarnoj fazi. Tokom sekundarne solidifikacije dolazi do smanjivanja masenog udjela magnezijuma u tečnosti, pa samim tim i srednjeg masenog udjela Mg u primarnoj fazi \bar{f}_α^{Mg} . Medjutim, trend smanjenja masenog udjela magnezijuma u tečnosti f_l^{Mg} tokom sekundarne solidifikacije utiče manje na srednju vrijednosti \bar{f}_α^{Mg} jer je primarna alfa faza dominantna u očvrstnutom materijalu. Ovo se odnosi na slučajeve bez difuzije u primarnoj fazi i sa limitiranom difuzijom u primarnoj fazi tokom kojih se sračunavaju profili masenih učešća bakra i magnezijuma u svim fazama. Medjutim za slučaj sa beskonačnom difuzijom u primarnoj fazi ne vrši se sračunavanje profila masenih učešća bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, već se za svaki vremenski korak sračunava nova vrijednost masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama koja je uniformna za sav očvrstnuti materijal.

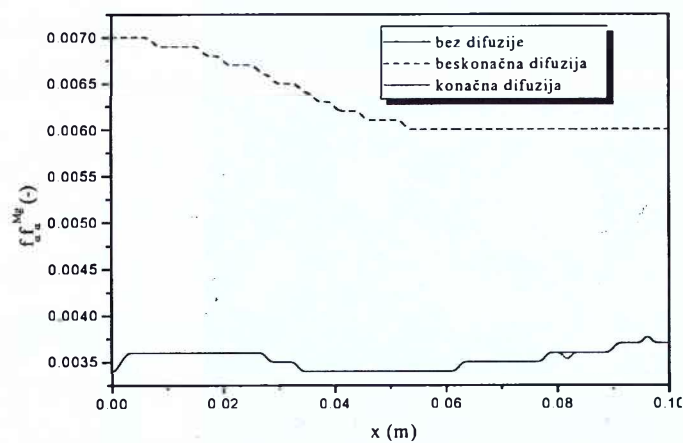


Slika 8.27 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi za leguru 2(Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

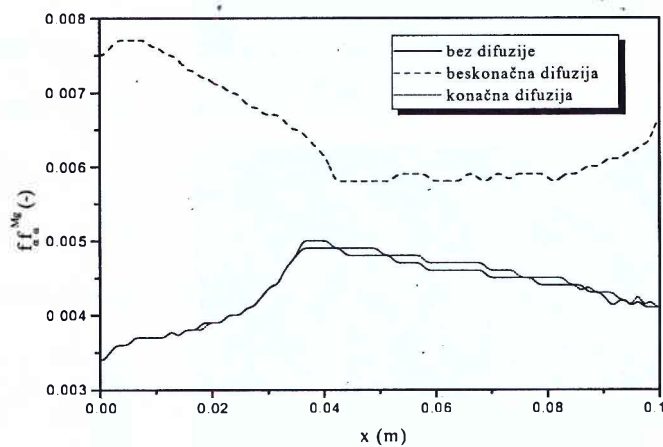
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



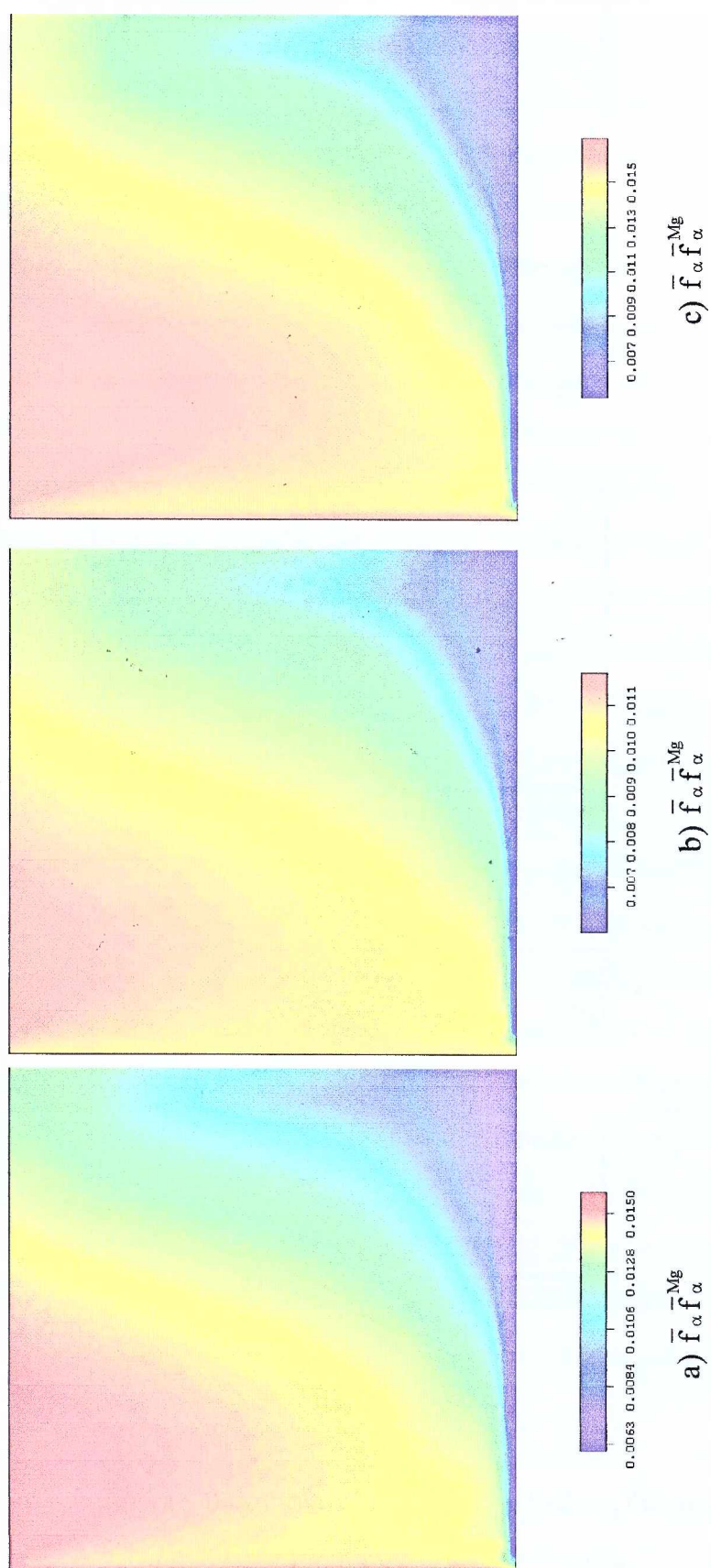
b)



c)

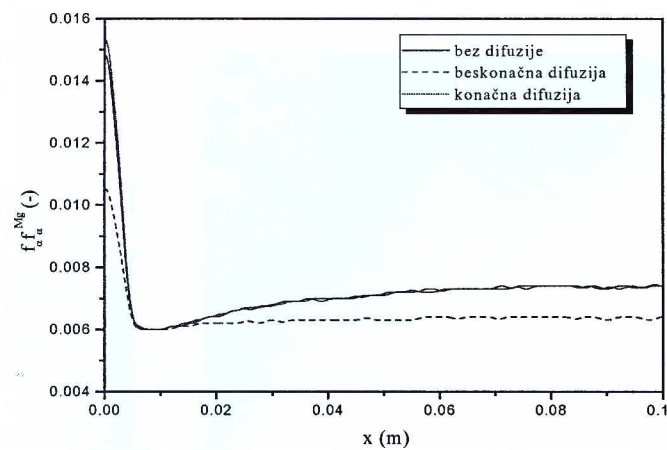
Slika 8.28 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_{\alpha} \bar{f}_{\alpha}^{Mg}$ za leguru 2 (Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

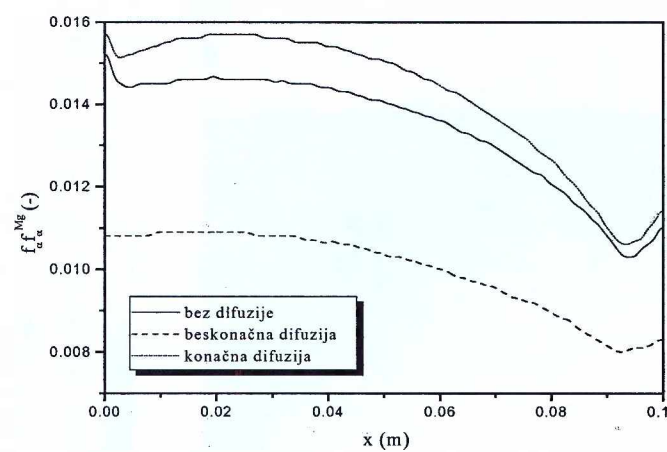


Slika 8.29 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi za leguru 3(Al-19mu%Cu-6mu%Mg)

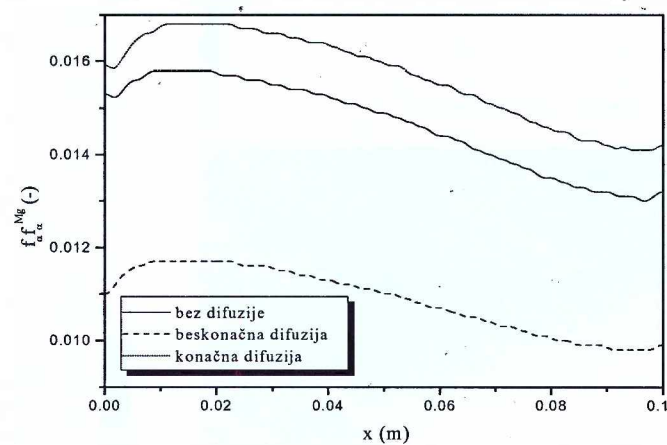
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



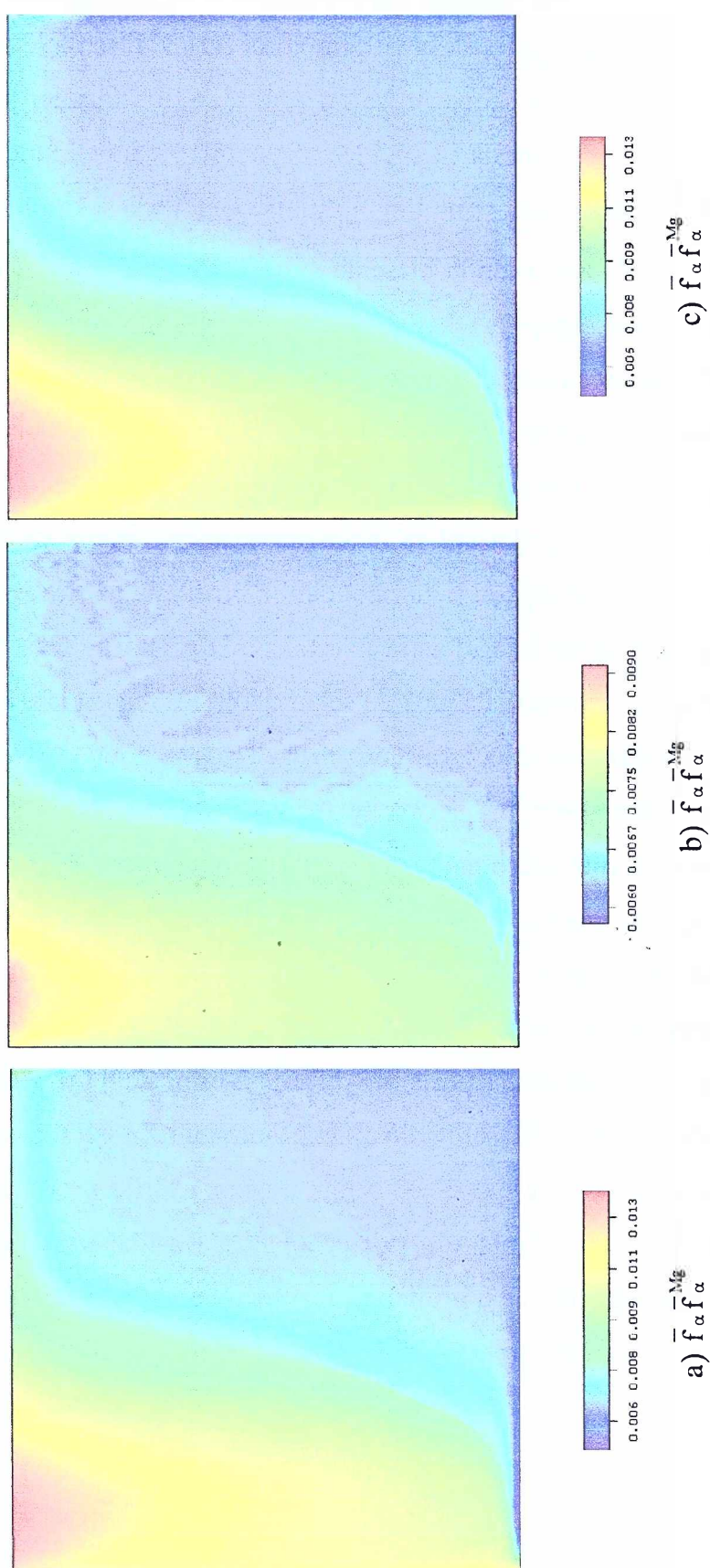
c)

Slika 8.30 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_{\alpha} \bar{f}_{\alpha}^{Mg}$ za leguru 3 (Al-19 $\mu\%$ Cu-6 $\mu\%$ Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

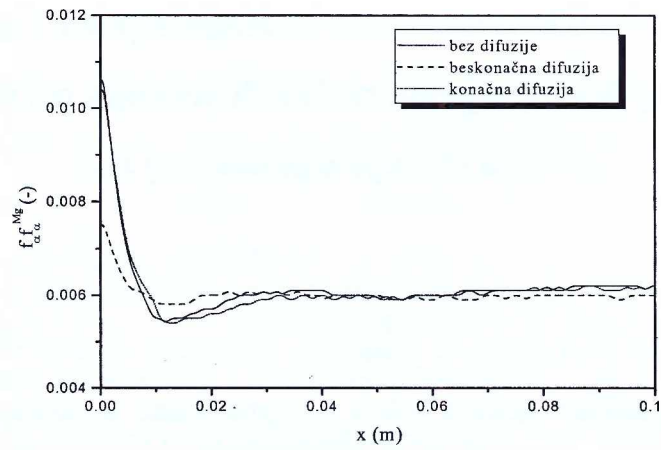
Takodje, upoređujući makrosegregacione slike srednjeg masenog sastava magnezijuma 8.13b) sa slikama 8.29 koje prikazuju sastav u primarnoj fazi, vidi se da je magnezijum u donjem desnom dijelu u glavnom skoncentrisan u sekundarnoj S fazi, jer je u primarnoj veoma malo zastupljen. S obzirom da su zadnje sračunate vrijednosti koje su prikazane na dijagramima 8.30 dobijene kada se na tim mjestima odigravala sekundarna a negdje i eutektička reakcija, vrijednosti srednjih masenih sastava Mg u primarnoj fazi $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{\text{Mg}}$ su znatno manje nego u početnoj fazi kada se na tim mjestima odigravala primarna solidifikacija. Dakle, korišćenjem ravnotežnog modela gubi se informacija o istoriji procesa solidifikacije koja može biti značajna za informaciju o srednjem masenom sastavu legirajućeg elementa u pojedinoj fazi, kao što je ovdje slučaj.

Na slikama 8.31 i 8.32 prikazani su makrosegregacione mape srednjih masenih sastava magnezijuma u primarnoj fazi sa horizontalnim profilima na tri različite visine za leguru 4. Sastav legure 4 slično kao i legura 2 je takav da primarna faza čini manje od 10% od ukupno očvrnutog materijala, dok su sekundarna i tercijarna faza dominantne. Kao i kod legure 3 solidifikacija se odigrava duž druge binarne doline tokom koje se kao sekundarna izdvaja S faza (Al_2CuMg) dok se θ faza (Al_2Cu) izdvaja kao tercijarna. Sekundarna solidifikacija duž ove binarne doline je karakteristična po tome što se duž nje smanjuje maseni udio magnezijuma u tečnosti, što nije slučaj sa prvom binarnom dolinom. Slično kao i kod legure 3, vrijednosti srednjih masenih sastava magnezijuma u primarnoj fazi manji su za slučaj sa beskonačnom difuzijom u primarnoj fazi, od slučajeva sa limitiranom difuzijom i slučaja bez difuzije u primarnoj fazi. Razlozi za to su isti kao i kod prethodne legure. Maseni udio magnezijuma u tečnosti tokom sekundarne solidifikacije opada, a ravnotežni model ne uzima u obzir istoriju procesa solidifikacije kao modeli sa difuzijom i bez difuzije u primarnoj fazi. Razlike između slučajeva sa limitiranom difuzijom i bez difuzije u primarnoj fazi su zanemarljive, što je i očekivano s obzirom na kratko trajanje primarne solidifikacije, a koje je posledica početnog sastava legure 4.

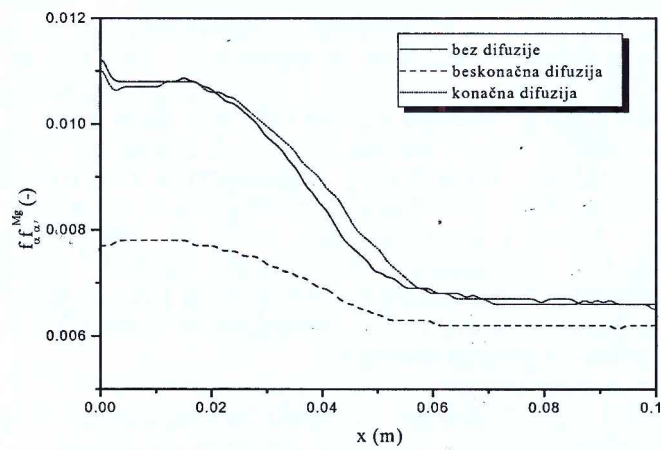


Slika 8.31 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava magnezijuma u primarnoj fazi za leguru 4(Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

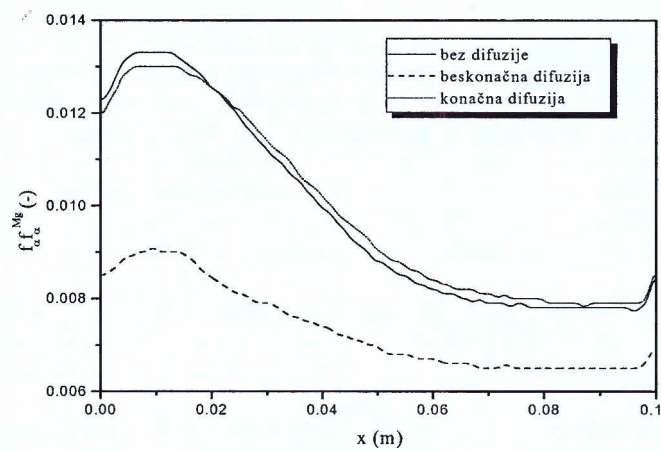
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



c)

Slika 8.32 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\alpha \bar{f}_\alpha^{Mg}$ za leguru 4 (Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

8.5 Analiza masenih sastava bakra i magnezijuma u sekundarnoj i terciarnoj fazi sa aspekta različitih pristupa pri opisivanju procesa difuzije u primarnoj fazi

Promjena masenih udjela legirajućih bakra i magnezijuma u tečnosti f_l^{Cu} i f_l^{Mg} tokom procesa očvršćavanja imaju za posledicu izdvajanje slojeva čvrste faze koji imaju različite vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u fazama, uslijed čega se u čvrstoj fazi formiraju gradijenti koji mogu indukovati proces difuzije. Gradijenti masenih sastava legirajućih elemenata (bakra ili magnezijuma) mogu se formirati i u sekundarnoj fazi, ali je tada problem difuzije složeniji za opisivanje zato što se tokom sekundarne solidifikacije čvrsta faza koja se izdvaja sastoji od dvije faze koje se istovremeno izdvajaju iz tečnosti koja očvršćava. Radi boljeg sagledavanja makrosegregacionih mapa za srednje masene sastave bakra i magnezijuma, ovdje će biti prikazane mape masenih sastava bakra i magnezijuma u sekundarnoj i terciarnoj fazi, za neke od slučajeva legura koje su odabrane za proračun prema tabeli 8.2.

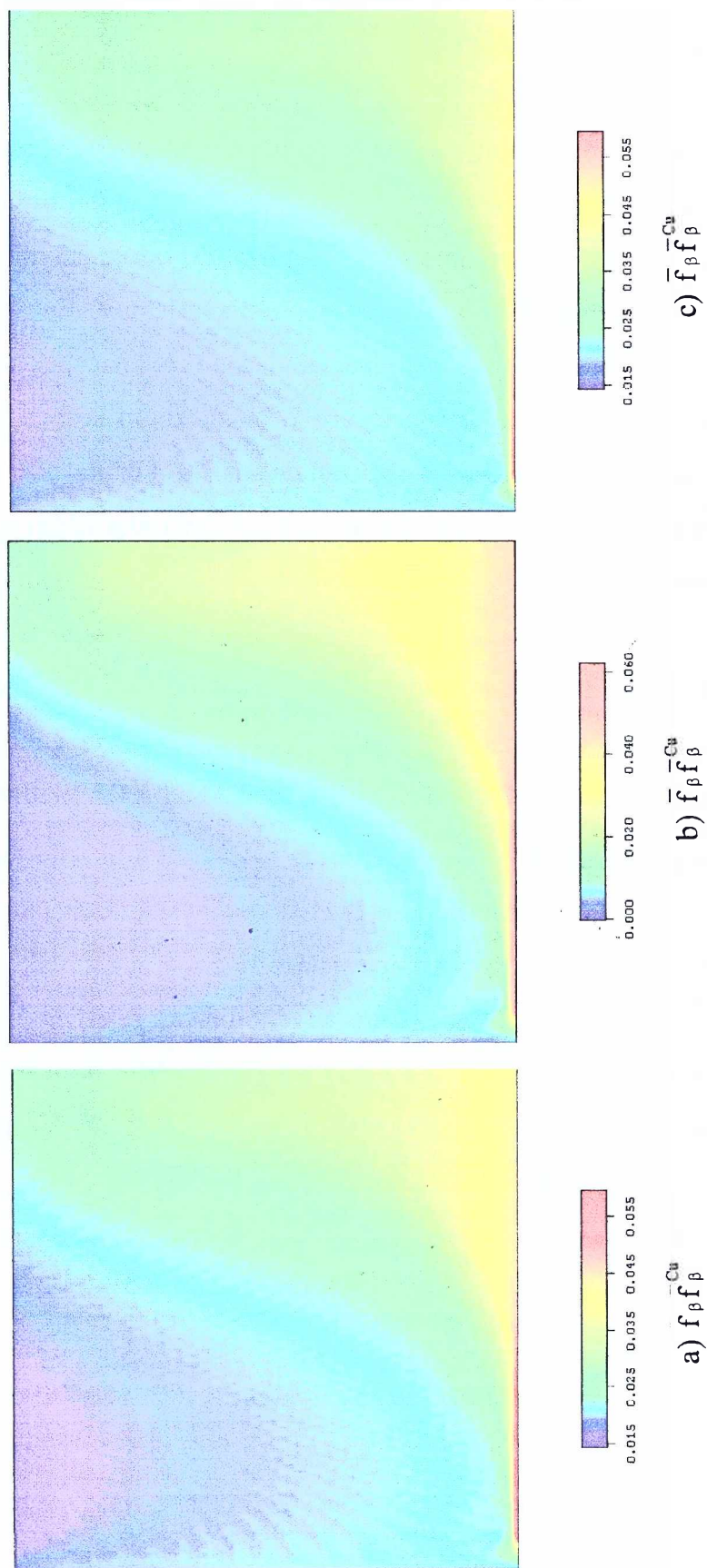
Na slikama 8.33 i 8.34 prikazani su makrosegregacione mape masenog sastava bakra u sekundarnoj fazi $\bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Cu}}$, sa horizontalnim profilima istih sastava na tri različito odabrane visine fizičkog domena za leguru 1. Sa dijagrama se vidi da su zone sa sekundarnom fazom u glavnom smještene na dnu domena dok je na vrhu domena udio sekundarne faze znatno manji. Difuzija u primarnoj fazi nema velikog uticaja na promjenu putanje solidifikacije duž površi tečnosti, dok određene razlike postoje u odnosu na slučaj kada se difuzija smatra beskonačno brzom (ravnotežni model). Maseni sastav bakra u sekundarnoj θ fazi (Al_2Cu) je izuzetno visok i značajno utiče na srednji maseni sastav bakra koji je prikazan na slici 8.8a) Sa dijagrama 8.34 se takodje vidi da su vrijednosti za slučaj sa beskonačnom difuzijom manje od onih sa limitiranom i bez difuzije. Razlog za to je što kod ravnotežnog modela maseni sastav bakra u primarnoj fazi ima značajan uticaj jer se računa po ravnotežnom modelu, pa je njegovo učešće u sekundarnoj fazi manje.

Na slikama 8.35 i 8.36 prikazani su maseni sastavi bakra u eutektičkoj S fazi $\bar{f}_\delta \bar{f}_\delta^{\text{Cu}}$ za leguru 1. Ravnotežni model čak ne predviđa postojanje eutektičke reakcije sa

legurom 1 s obzirom da je njen početni sastav takav da je znatno "udaljen" u faznom dijagramu od binarnih dolina i eutektičke tačke. Za slučaj ravnotežnog modela sa beskonačnom difuzijom tragovi eutektičke faze postoje samo na dnu domena, gdje je uslijed gomilanja bakra i magnezijuma konvekcijom, došlo do pomjeranja početnog sastava legure bliže eutektičkoj tački. Za slučajeve bez difuzije i sa limitiranom difuzijom vidljivo je da svuda u kalupu postoje zone sa eutektičkom "S" fazom, što može biti veoma važno pri određivanju mehaničkih karakteristika dobijene legure. Eutektička faza takodje je veoma bogata bakrom tako da pored sekundarne faze značajno utiče na srednji maseni sastav bakra. Tokom solidifikacije legure 1, magnezijum koji se izdvaja tokom sekundarne solidifikacije je zanemarljiv, s obzirom da se u "θ" fazi nalazi u zanemarljivoj količini, dok je maseni udio magnezijuma u eutektičkoj S fazi (Al_2CuMg) znatno veći.

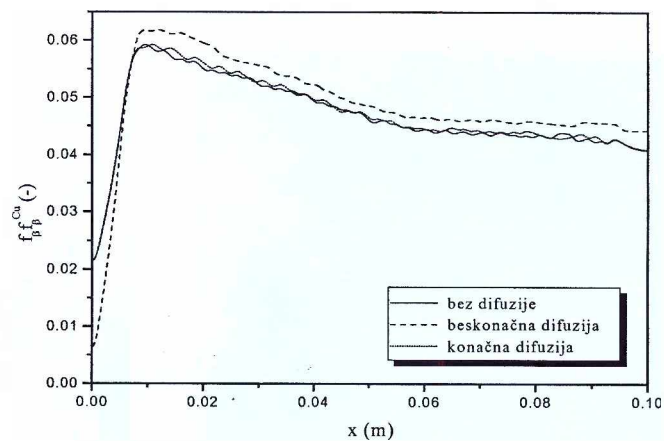
Tokom solidifikacije legure 2, početni sastav legure je takav da primarna solidifikacija ima učešće u ukupnom materijalu manje od 10%, dok su sekundarna i eutektička solidifikacija dominantne. Tokom sekundarne solidifikacije duž glavne binarne doline, maseni sastav bakra u tečnosti je konstantan, dok se maseni sastav magnezijuma rapidno mijenja. Na slikama 8.37 i 8.38 prikazani su maseni sastavi bakra u sekundarnoj "θ" fazi $\bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Cu}}$ i horizontalni profili na tri različite visine za slučaj solidifikacije legure 2. Zona oblika šišarke koja se nalazi u centralnom dijelu bogata je bakrom koji se nalazi u sekundarnoj S fazi. U višim djelovima kalupa nalaze se zone bogate lakšim magnezijumom i primarnim aluminijumom. Sa dijagrama se takodje vidi relativno mala razlika između ravnotežnog modela i modela bez i sa limitiranom difuzijom, što ide u prilog korišćenja ravnotežnog modela za slučajeve solidifikacije legura čiji početni sastav obezbjeđuje mali udio primarne faze.

Slično kao i kod legure 1, kod legure 3 značajni dio bakra i magnezijuma skoncentrisan je u sekundarnoj S fazi i eutektičkoj θ fazi i nema nekih trendova koji odstupaju od onih koji važe za leguru 1, pa ovdje neće biti posebno prikazivani. Legura 4 ima takav početni sastav da primarna faza zauzima manje od 10% ukupno očvrnutog materijala, dok preostali dio čine sekundarna i eutektička faza. Solidifikacija ove legure je karakteristična po tome što se tokom sekundarne solidifikacije vrši smanjivanje masenog sastava magnezijuma u tečnosti, dok maseni sastav bakra nastavlja da raste i tokom sekundarne solidifikacije.

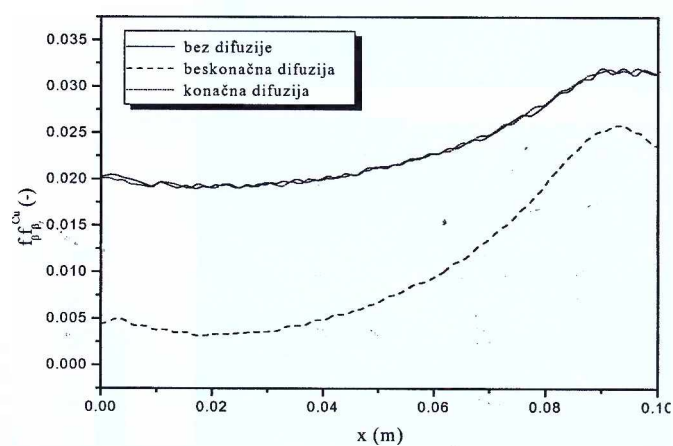


Slika 8.33 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u sekundarnoj fazi za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

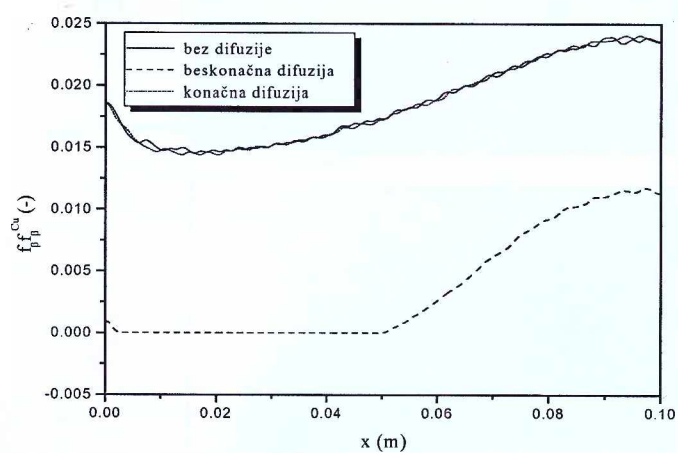
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



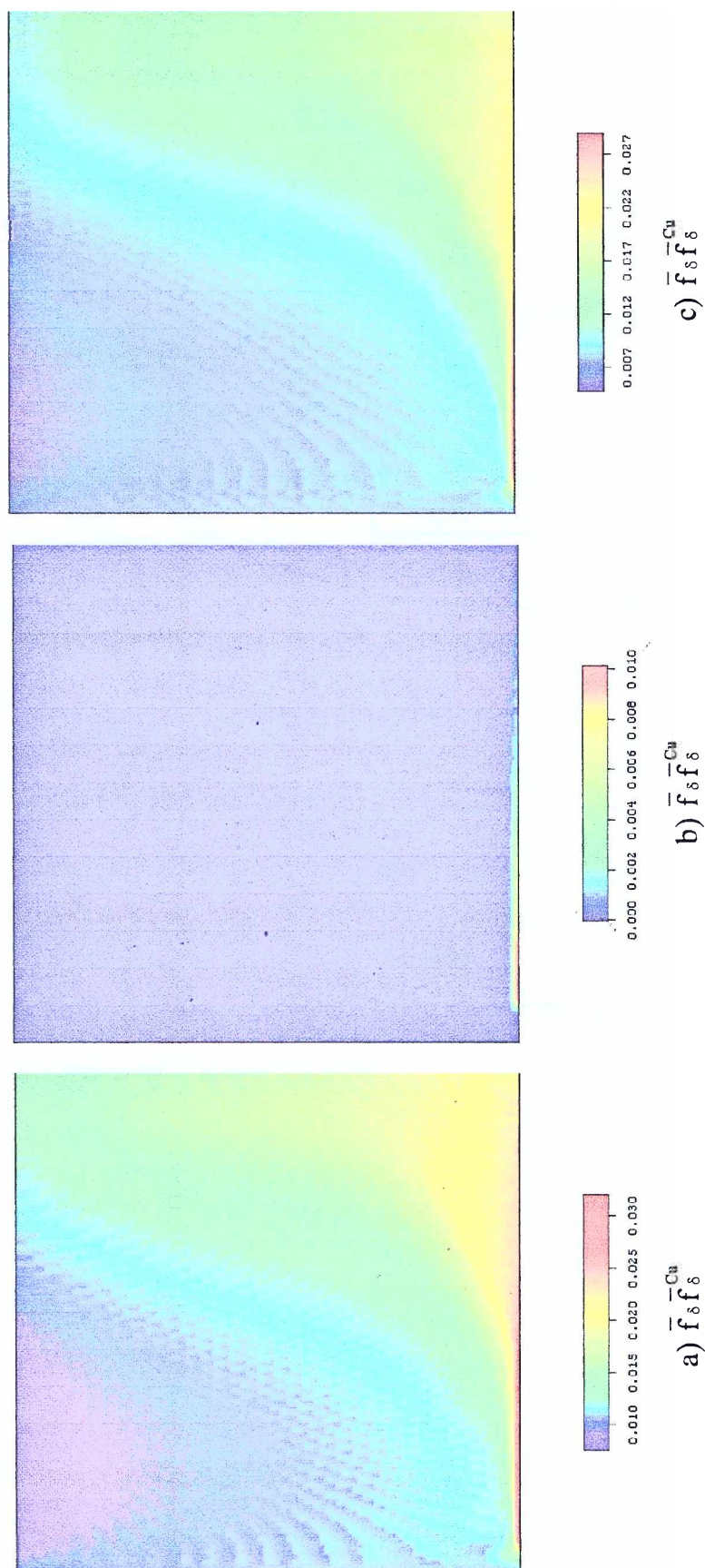
b)



c)

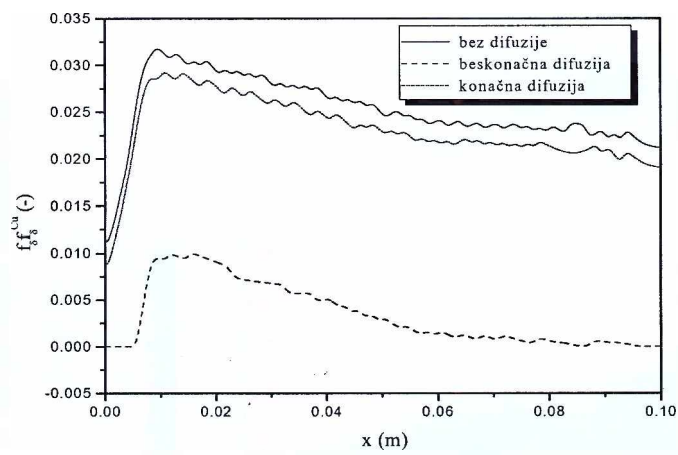
Slika 8.34 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{Cu}$ za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

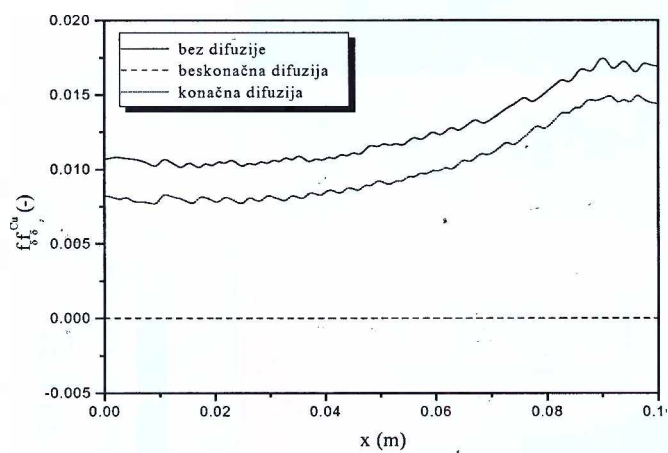


Slika 8.35 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u terciarnoj fazi za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

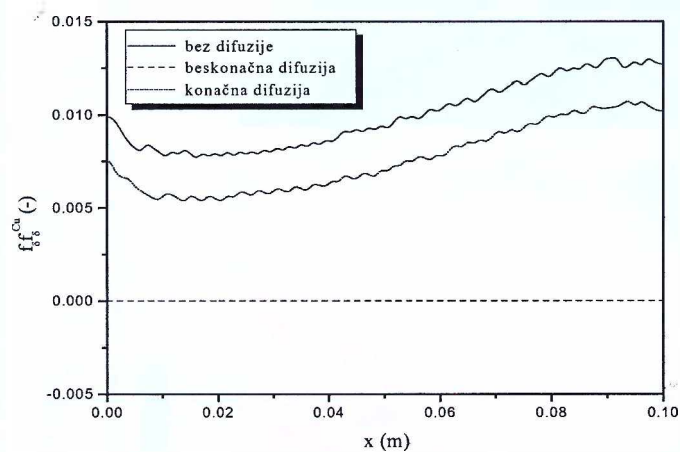
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



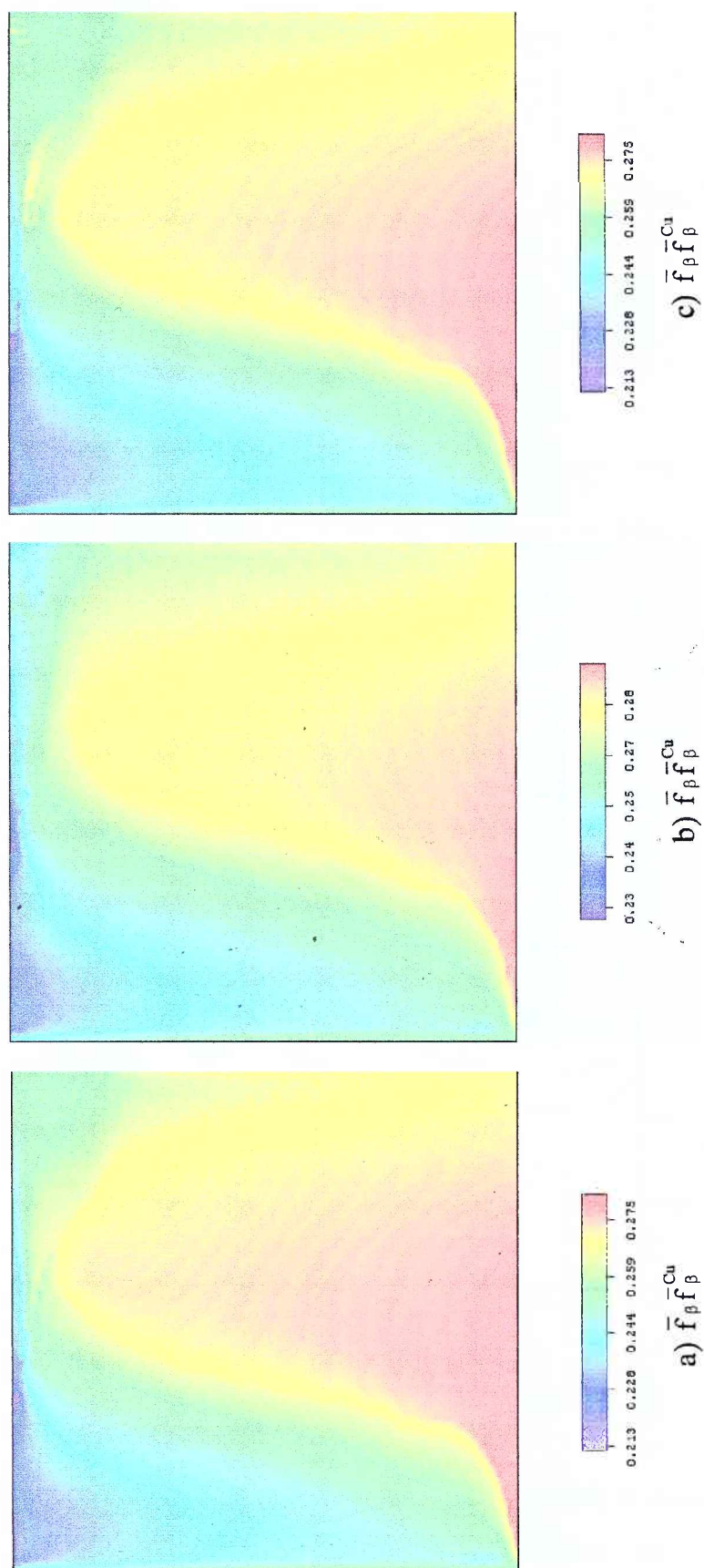
b)



c)

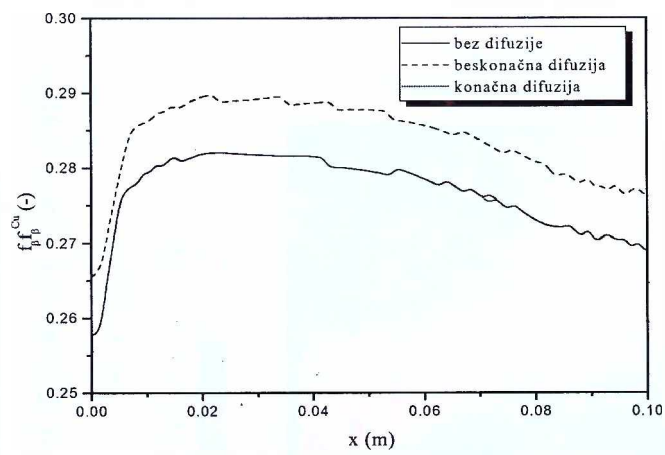
Slika 8.36 Horizontali profili funkcije \bar{f}_{δ}^{Cu} za leguru 1 (Al-5mu%Cu-1mu%Mg)

a) $y=0mm$; b) $y=50mm$; c) $y=100mm$.

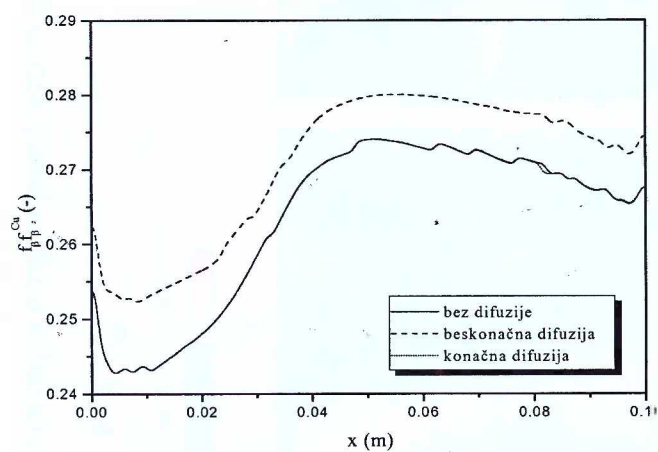


Slika 8.37 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u sekundarnoj fazi za leguru 2 (Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

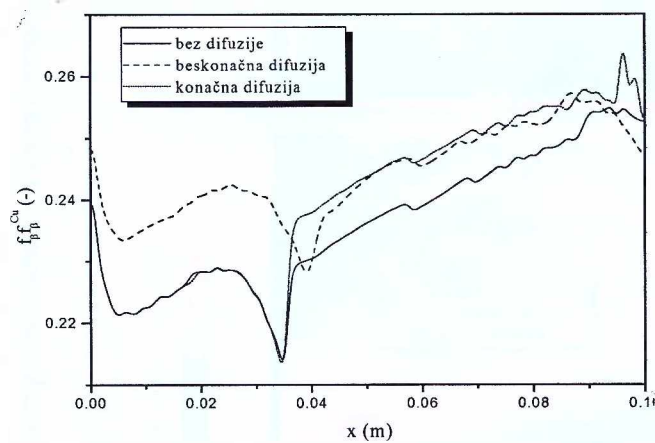
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



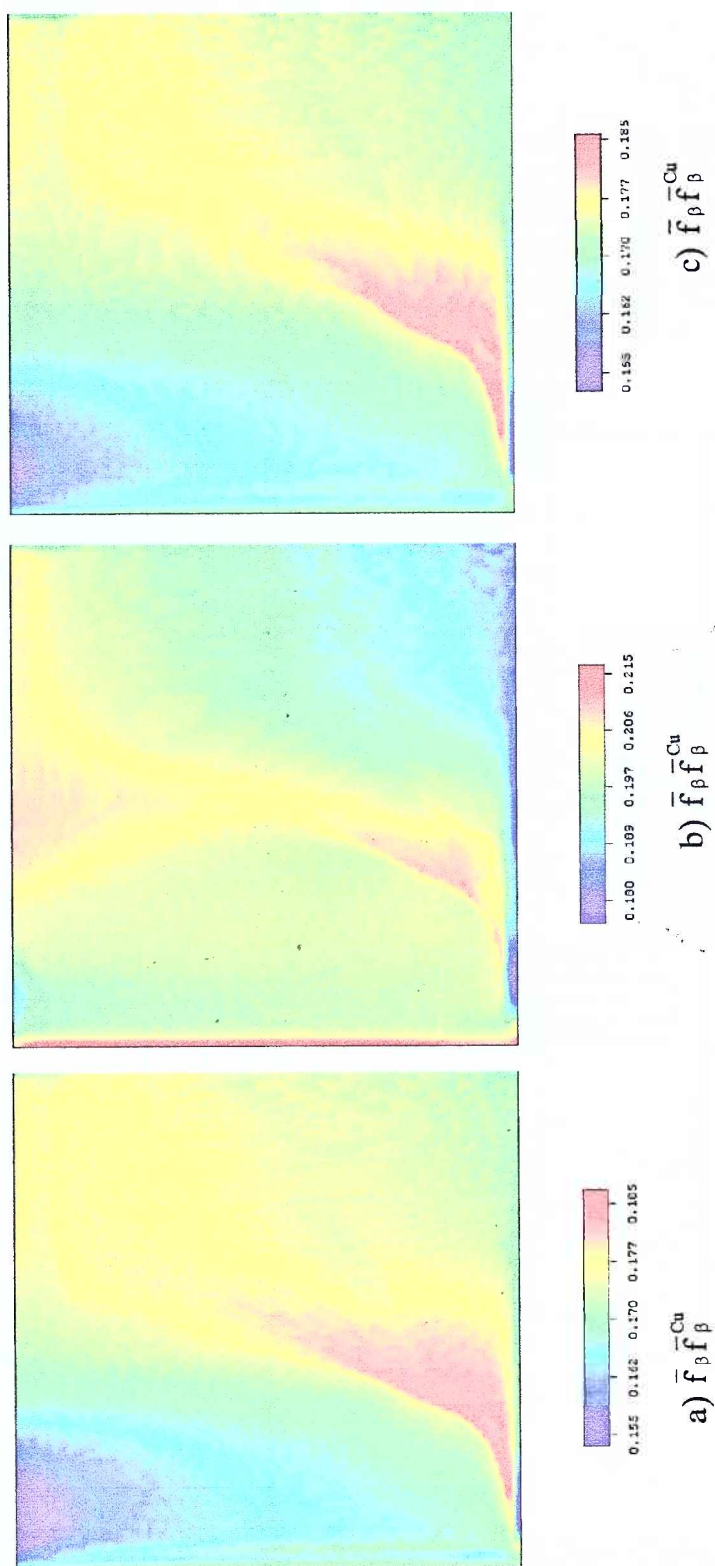
b)



c)

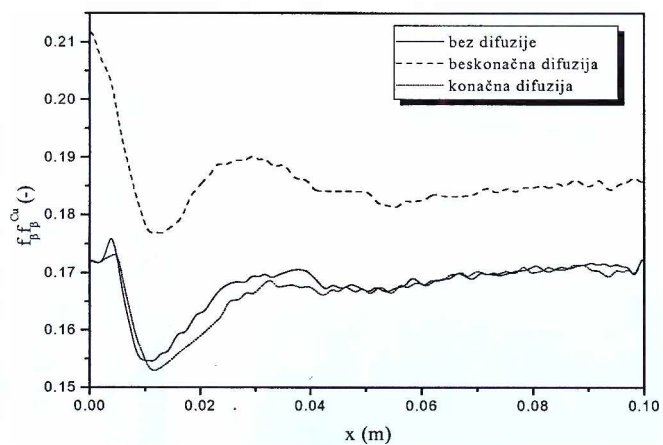
Slika 8.38 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\beta \bar{f}_\beta^{\text{Cu}}$ za leguru 2 (Al-32mu%Cu-2mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

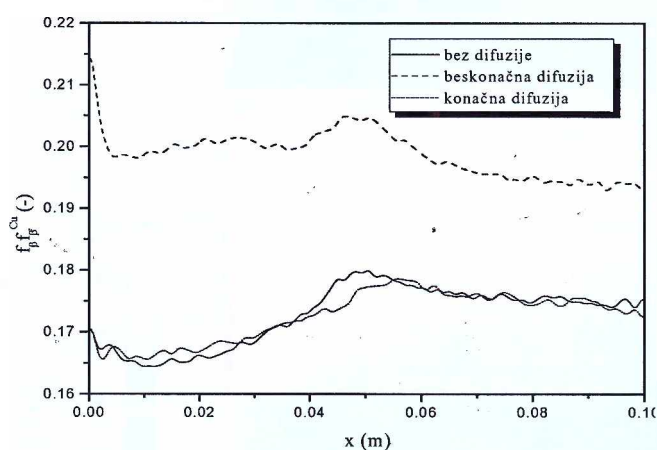


Slika 8.39 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u sekundarnoj fazi za leguru 4 (Al-27%Cu-8%Mg)

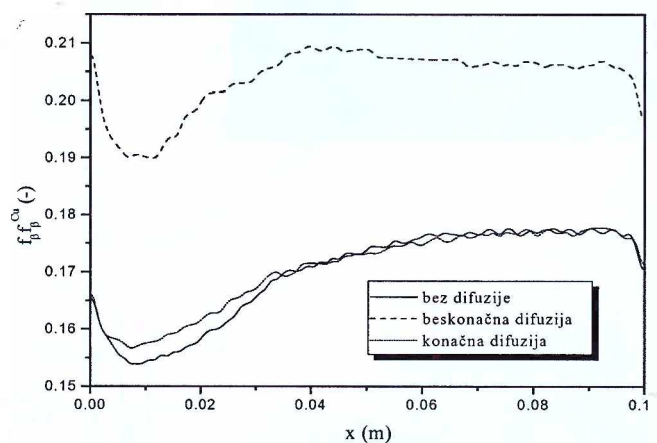
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



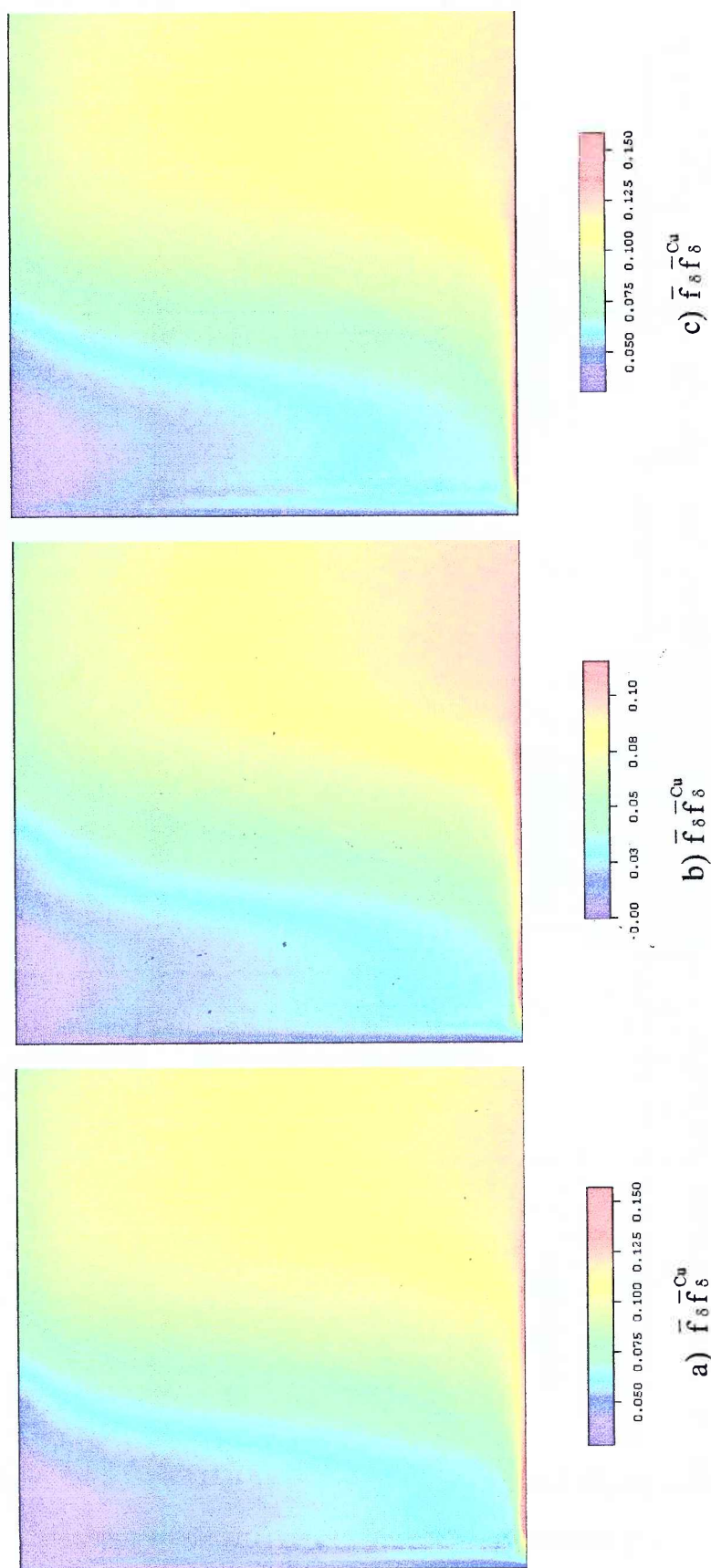
b)



c)

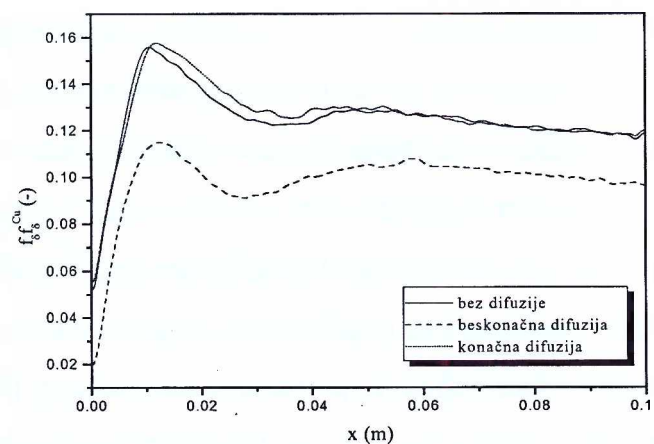
Slika 8.40 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_\beta^{\text{Cu}}$ za leguru 4 (Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

a) $y=0\text{mm}$; b) $y=50\text{mm}$; c) $y=100\text{mm}$.

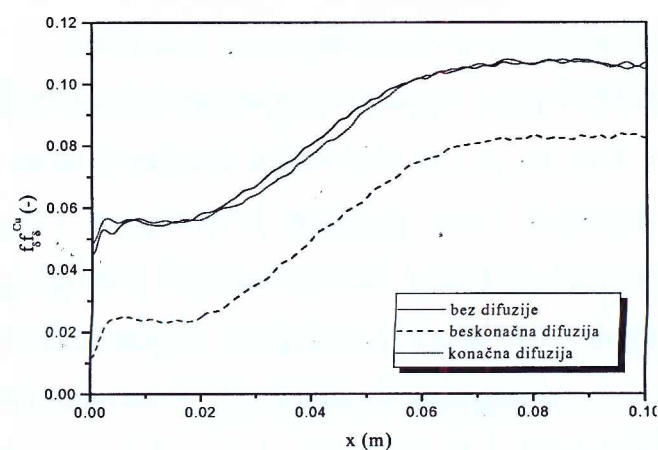


Slika 8.41 Finalna makrosegregaciona slika masenog sastava bakra u tercijarnoj fazi za leguru 4 (Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

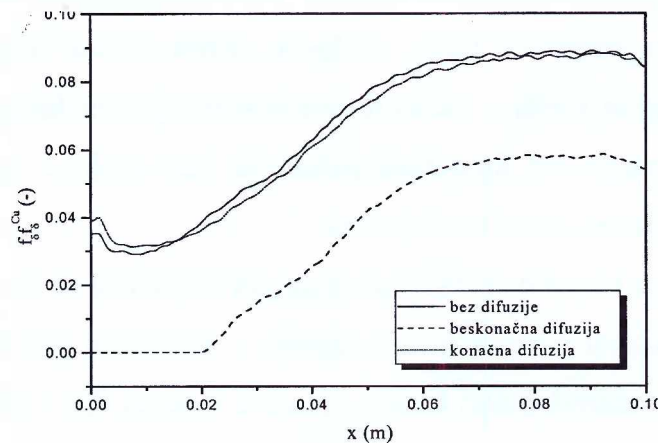
a) bez difuzije u primarnoj fazi; b) beskonačna difuzija u primarnoj fazi; c) konačna difuzija u primarnoj fazi



a)



b)



c)

Slika 8.42 Horizontali profili funkcije $\bar{f}_s \bar{f}_s^{Cu}$ za leguru 4 (Al-27mu%Cu-8mu%Mg)

a) $y=0mm$; b) $y=50mm$; c) $y=100mm$.

Na slikama 8.39 i 8.40 prikazani su maseni sastavi bakra u sekundarnoj S fazi za slučaj očvrsnute legure sastava 4. Zone bogate bakrom u sekundarnoj fazi nalaze se u centralnom dijelu posmatranog domena a imaju formu koja je formirana u ranim fazama solidifikacije. U donjem desnom dijelu domena maseni sastav bakra u sekundarnoj fazi je manji s obzirom da se u tom dijelu posljednja odigrava eutektička reakcija u kojoj se sekundarna faza izdvaja simultano sa primarnom i sekundarnom fazom. Sa slike za slučaj sa beskonačnom difuzijom vidi se da je bakar u sekundarnoj fazi manje zastupljen u donjem desnom dijelu domena u odnosu na slučajeve bez i sa konačnom difuzijom. To je posledica razlike u trajektorijama solidifikacije koje imaju za posledicu različite vrijednosti masenog udjela pojedine od faza u ukupnom materijalu.

Na slikama 8.41 i 8.42 prikazani su maseni sastavi bakra u tercijarnoj fazi za slučaj solidifikacije legure 4. Kao što je i za očekivati u donjem desnom dijelu domena koji posljednji očvršćava legirajući bakar značajno je zastupljen i u eutektičkoj θ fazi. Takodje, nema nekih značajnijih razlika između različitih pristupa u tretiranju difuzije u čvrstoj fazi, što opravdava ranije izrečenu tvrdnju da se ravnotežnim modelom uspješno može opisivati fenomen makrosegregacije legirajućih elemenata. Pri tome se za analize uspješno mogu koristiti samo rezultati koji prikazuju srednje masene sastave legirajućih elemenata, dok se rezultati kojima se opisuju količine pojedinih faza moraju uzeti sa oprezom, posebno za primarnu fazu. Uz lijevu desnu stranu vidljivi su oštri prelazi između zona sa manjim i većim učešćem bakra u tercijarnoj fazi, a koji su posledica kontinuiranog reotapanja već formirane primarne faze i njene zamjene sa tečnošću bogatom legirajućim elementima iz viših zona.

Iz prethodno prikazanih makrosegregacionih mapa vidi se da razlike koje postoje između različitih pristupa u modeliranju difuzije u primarnoj fazi dovode do različitih vrijednosti masenih sastava bakra i magnezijuma u fazama. Te razlike posebno dolaze do izražaja za one legure čiji sastav obezbjeđuje dominantan uticaj primarne faze. U primarnoj fazi tokom procesa solidifikacije formiraju se značajni gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Lokalna vrijednost masenog udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi sa profila je direktno zavisna od masenog učešća bakra i magnezijuma u tečnosti, a ove se vrijednosti značajno mijenjaju tokom procesa solidifikacije. Pozitivno formirani gradijenti u primarnoj fazi su pokretačka sila za proces di-

fuzije, koji može biti značajan ako je solidifikacija dovoljno spora. Iz izloženih rezultata posebno za leguru 1, razlike koje postoje između slučaja bez difuzije u primarnoj fazi (Scheil-ov pristup) i slučaja sa limitiranom difuzijom vidi se da se ona ne može zanemariti. Difuzija u primarnoj fazi preko srednjeg masenog učešća bakra i magnezijuma u njoj ima i uticaj na putanju solidifikacije, jer se vrijednosti masenih učešća Cu i Mg u tečnosti razlikuju od slučaja kada je difuzija zanemarena (vidi sl. 7.16, 7.17).

9. ZAKLJUČAK

Procesi dobijanja metala i legura posebno predstavljaju danas jedne od najvažnijih za istraživanje sa mnogih aspekata. Kao jedan od najvažnijih svakako je dobijanje materijala što boljih mehaničkih i drugih karakteristika. Jedan od neželjenih efekata koji se pojavljuje tokom dobijanja (livenja) legura je razdvajanje (tzv. segregacija) legirajućih elemenata po zapremini kalupa. Ovaj fenomen ne može se ukloniti nekim posebnim tretmanom, pa je zato poznavanje kinetike ovog procesa od izuzetnog značaja za sagledavanje negativnih efekata do kojih on neminovno dovodi. Kao neke od efekata koji su posledica segregacije legirajućih elemenata mogu se navesti pojava zaostalih napona u materijalu, pojava šupljina i zaostalih gasova, stvaranje uslova za elektrohemijску koroziju i slično. Sprovedena istraživanja predstavljaju mali doprinos boljem poznavanju procesa makrosegregacije i mikrosegregacije kod legure Al-Cu-Mg.

Broj radova koji obuhvataju gore navedene fenomene danas je ogroman i on se u glavnom može podijeliti na numerička istraživanja i eksperimentalne analize i istraživanja. Broj eksperimentalnih istraživanja je u poredjenju sa numeričkim analizama nesrazmjerno je mali zbog složenosti eksperimentalnih ispitivanja (visoke temperature, problemi sa mjerenjima u strukturi čvrstog materijala i sl.) dok je broj matematičkih modela za opisivanje fenomena makrosegregacije i mikrosegregacije znatno veći. Mnogi od matematičkih modela za opisivanje fenomena makrosegregacije, a među njima i ovaj koji je predstavljen u ovom radu bazirani su na tzv. kontinuum modelu [41], koji dvofaznu materiju tretira kao pseudo-homogenu. Osnovna prednost ovakvog prilaza predstavlja to što se transportne jednačine ne rješavaju posebno za čvrstu a posebno za tečnu fazu već su one jedinstvene i za jednu i drugu fazu. Kao konstitutivna korelacija koja je potrebna za dobijanje zatvorenog sistema jednačina pogodnog za numeričko rješavanje u radu je korišćen fazni dijagram trokomponentne legure Al-Cu-Mg koji je opisan setom jednačina koje čine tzv. mikrosegregacioni model. Osnovni intencija rada bila je dobijanje matematičkog modela kojim se uspješno može simulirati fenomen makrosegregacije u leguri Al-Cu-Mg, i istovremeno fenomen mikrosegregacije na mikro nivou. Standardne jednačine tzv. kontinuum modela [41] proširene su jednačinom o održanju mase drugog legirajućeg elementa (bakra ili magnezijuma), dok je mikrosegregacioni model

razvijan tako da je na osnovu njega moguće uspješno opisati proces difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu.

Kao polazna osnova u razvoju mikrosegregacionog modela uzet je ravnotežni mikrosegregacioni model [74] koji difuziju u primarnoj fazi tretira kao ravnotežan proces koji se odigrava beskonačno brzo. Proces kristalizacije na mikro nivou predstavlja sukcesivno izdvajanje slojeva čvrste faze koji međusobno imaju različit maseni sastav legirajućih elemenata (bakra i magnezijuma). Uslijed toga u čvrstoj fazi formiraju se manji ili veći gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma koji dovode do difuzije legirajućih elemenata u čvrstoj fazi. Proces difuzije u čvrstoj fazi opisan je standardnim transportnim jednačinama (5.2) i (5.3) koje fenomen difuzije tretiraju kao 1-D nestacionaran problem. U navedenim jednačinama difuzija legirajućih bakra i magnezijuma opisana je tenzorom difuzije koji pored glavnih koeficijenata difuzije sadrži i tzv. unakrsne koeficijente kojima se kvantifikuje uticaj profila masenog sastava jednog legirajućeg elementa (bakra ili magnezijuma) na onaj drugi. U mnogim dosada poznatim radovima [75,76,125] uticaj bočnih koeficijenata je smatran neznatnim, mada ne postoje podaci o vrijednostima ovih koeficijenata. Eksperimentalna istraživanja koja su sprovedena u ovom radu imala su kao primarni zadatak određivanje tzv. unakrsnih koeficijenata za difuziju bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu. Sprovedenim eksperimentom određene su vrijednosti unakrsnih koeficijenata u tenzoru difuzije $D_{\text{Cu-Mg}}$ i $D_{\text{Mg-Cu}}$. Na osnovu rezultata eksperimenta i razvijene metode [128] za određivanje elemenata tenzora difuzije na osnovu poznatih profila masenih sastava bakra i magnezijuma sa pažljivo odabranim sastavima legurama. Za eksperiment su odabrana četiri sastava legura koji su prikazani u tabeli 5.1 na osnovu kojih je sproveden eksperiment. Cilj eksperimenta bio je dobijanje profila atomskih koncentracija bakra i magnezijuma na mikro nivou. Spajanjem posebno dobijenih legura na povišenoj temperaturi ostvaren je proces difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u dovoljno širokoj penetracionoj zoni, a dobijeni profili atomskih koncentracija bakra i magnezijuma prikazani su na slikama 5.12 i 5.13. S obzirom da je koeficijent difuzije magnezijuma skoro za red veličine veći od istog za bakar, penetraciona zona za magnezijum je više nego duplo veća od one za bakar. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata sprovedena je analiza prema razvijenoj metodi Dayananda-e i koautora [128] i dobijeni elementi tenzora difuzije prikazani su u tabeli 5.3. Pri tome treba

reći da je elemente tenzora difuzije moguće odrediti za cijeli posmatrani opseg koji obuhvata kompletnu penetracionu zonu, ili pak za posebno odabrane intervale. U tabeli 5.3 prikazani su rezultati za dvije polu penetracione zone. Iz prikazanih koeficijenata tenzora difuzije može se vidjeti da je zanemarivanje koeficijenta $D_{\text{Cu-Mg}}$ opravdano jer je za red veličine manje od glavnog koeficijenta D_{Cu} , dok je uticaj koeficijenta $D_{\text{Mg-Cu}}$ nešto značajniji. Na osnovu poznatog tenzora difuzije i poznatih početnih atomskih koncentracija elemenata u spoju, tzv. error rješenjem [127] generisani su profili atomskih koncentracija na osnovu poznatih koeficijenata u tzv. error rješenju. Generisani profili atomskih koncentracija bakra i magnezijuma zajedno sa eksperimentalnim rezultatima prikazani su na slikama 5.18 i 5.19. Iz rezultata se vidi opravdanost određivanja profila atomskih koncentracija tzv. error rješenjem, s obzirom na dobra slaganja sa rezultatima eksperimenta.

Na osnovu mikrosegregacionog modela koji je u zavisnosti od faze solidifikacije (primarna, sekundarna ili terciarna) predstavljen respektivno setom jednačina (4.66)-(4.74), (4.76)-(4.90) i (4.92)-(4.110), sprovedeni su numerički eksperimenti kojima su opisani fenomeni mikrosegregacije u otvorenom i zatvorenom sistemu za leguru Al-Cu-Mg. Pored zatvorenog sistema koji podrazumijeva nepromjenljivost srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma tokom solidifikacije, simuliran je i tzv. otvoren sistem sa pogodno odabranim gradijentima srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma u vremenu. Odabrani početni maseni sastavi bakra i magnezijuma sa gradijentima entalpija i srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma prikazani su u tabeli 6.1. Početni maseni sastavi legura su tako odabrani da u očvrnutom materijalu primarna solidifikacija učestvuje preko 90%. Sa ovako odabranim masenim sastavima u primarnoj fazi formiraju se izraziti gradijenti masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, a koji su prikazani na slikama 6.4, 6.10 i 6.15. Vrijednosti sa dijagrama predstavljaju ravnotežne vrijednosti dobijene korišćenjem jednačina sa parcijalnim koeficijentima, kojima je opisana jednačina površi čvrste faze. Za slučaj reotapanja kada dolazi do nazadovanja fronta tečnost-čvrsto u primarnoj fazi formiraju se skokoviti prelazi u profilima masenih udjela bakra i magnezijuma, koji mogu biti izvor snažnog lokalnog masenog fluksa. Za slučajeve otvorenog sistema kada dolazi do ubrzane solidifikacije udio primarne faze u očvrnutom materijalu raste u odnosu na slučaj zatvorenog sistema. Maseni sastavi bakra

i magnezijuma u tečnosti za slučaj reotapanja ubrzano teže ka binarnim dolinama i eutektičkoj tački, dok je za slučaj ubrzane solidifikacije trend suprotan. Temperatura tokom primarne solidifikacije je određena sa površi tečnosti, na osnovu masnih sastava bakra i magnezijuma u tečnosti. Za slučaj otvorenog sistema postoje odstupanja od slučaja zatvorenog sistema i ona predstavljaju odraz promjena masenih udjela bakra i magnezijuma u tečnosti. Na slikama 6.5 i 6.6 prikazani su profili srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma kao funkcija masenog udjela čvrste faze za leguru Al-5mu%Cu-1mu%Mg. Nakon završetka primarne solidifikacije dolazi do naglog skoka u profilu za bakar, a posledica je što se u sekundarnoj solidifikaciji simultano sa primarnom izdvaja i sekundarna θ faza (Al_2Cu) koja ima visok maseni sastav bakra. Sa magnezijumom to nije slučaj jer se u θ fazi on nalazi samo u tragovima, pa na profilu za magnezijum postoji nagli pad u profilu srednjeg masenog sastava. Proces solidifikacije navedene legure završava se izoternskom invarijantnom eutektičkom reakcijom, sa konstantnim srednjim masenim sastavom i bakra i magnezijuma. Ravnotežni model ne predviđa odigravanje eutektičke a nekada i binarne solidifikacije za legure sa malim sastavom legirajućih elemenata, kao što je slučaj sa naprijed navedenom. Osnovni razlog zbog kojeg se eutektička reakcija odvija i za slučajeve legura sa malim sastavom legirajućih elemenata, je što je "fiktivni" položaj površi čvrste faze koji se dobija na osnovu srednjih a ne ravnotežnim masenih sastava u primarnoj fazi pomjeren u odnosu na stvarni položaj koji je definisan faznim dijagramom materije. Ovaj fenomen poznat je kao tzv. "corring" problem [75,76] i uspješno je opisan prikazanim mikrosegregacionim modelom. Na slikama 6.7-6.12 prikazana je mikrosegregacija bakra i magnezijuma u leguri Al-6mu%Cu-3.5mu%Mg, koja je karakteristična po tome što se sekundarna solidifikacija kod nje odigrava duž druge binarne doline, duž koje se kao sekundarna faza izdvaja tzv. "S" faza (Al_2CuMg). Trendovi u primarnoj solidifikaciji su slični onima za prethodnu leguru, dok razlike postoje duž sekundarne i eutektičke solidifikacije. Duž druge binarne doline dolazi do smanjivanja masenog udjela magnezijuma u tečnosti, dok maseni udio bakra u tečnosti nastavlja sa rastom. Pri prelazu iz primarne u sekundarnu solidifikaciju dolazi do naglog skoka u srednjim masenim sastavima i bakra i magnezijuma (slike 6.11 i 6.12) jer je u tzv. "S" fazi maseni udio i bakra i magnezijuma značajan. Nakon naglog skoka u profilu masenog sastava magnezijuma dolazi do pada jer se maseni udio mag-

nezijuma u tečnosti smanjuje tokom sekundarne solidifikacije. Za slučaj otvorenog sistema profili srednjih masenih sastava i bakra i magnezijuma su pomjereni u zavisnosti da li se odigrava reotapanje ili ubrzana solidifikacija. U tabeli 6.1 prikazani su maseni udjeli pojedinih faza, zajedno sa rezultatima eksperimentalnih istraživanja [129]. Za primarnu fazu postoje relativno dobra slaganja, dok za sekundarnu i eutektičku fazu postoje značajne razlike. Razlog za to je prije svega jednostavnost usvojenog mikrosegregacionog modela, koji ima ravansku 1-D geometriju, dok složeniji modeli [125,129] imaju sfernu ili cilindričnu geometriju koja je puno realnija u opisivanju geometrije na mikro nivou na kojoj se odigrava proces solidifikacije. Drugi važan razlog za nepreciznost rezultata su nedovoljno tačni podaci za jednačine površi tečne i čvrste faze, koji predstavljaju jedan od glavnih problema za mnoge komercijalne legure u upotrebi danas. To se posebno odnosi na jednačinu površi čvrste faze, a čije je i eksperimentalno određivanje jako komplikovano.

Radi sagledavanja kinetike procesa difuzije u primarnoj fazi, kao i uticaja tzv. unakrsnih koeficijenata sproveden je niz numeričkih eksperimenata sa proračunom difuzije u primarnoj fazi. Odabrani početni sastavi legura prikazani su u tabeli 7.1. Na dijagramima 7.2-7.7 prikazani su profili masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi za slučaj bez difuzije u primarnoj fazi i za dva slučaja kada se računa difuzija u primarnoj fazi sa različitim brzinama hladjenja. Iz dijagrama se vidi da difuzija u primarnoj fazi nije zanemarljiva, s obzirom na povišenu temperaturu pri kojoj se odigrava solidifikacija i brzinu solidifikacije. Uslijed pozitivnog gradijenta masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi vremenom dolazi do kumulativnog pomjeranja međufazne granice tečnost-čvrsto, pa je i udio primarne faze u ukupnom materijalu veći u odnosu na slučaj bez difuzije. Razlike u profilima masenih udjela znatno su veće za magnezijum, koji se karakteriše za skoro red veličine većim koeficijentom difuzije u primarnom aluminijumu u odnosu na bakar. Takođe treba napomenuti da se profili masenih udjela magnezijuma u primarnoj fazi odlikuju znatno manjim gradijentima u odnosu na bakar, ali i u odnosu na dvokomponentni sistem Al-Mg koji se karakteriše snažnom segregacijom magnezijuma. Iz rezultata se vidi da se korišćenjem rezultata mikrosegregacije za sisteme Al-Cu i Al-Mg i njihovo generalizovanje na trokomponentni sistem Al-Cu-Mg može dovesti do grubih grešaka. Na slikama 7.4 i 7.5 prikazani su profili masenih udjela

bakra i magnezijuma u primarnoj sa računanjem difuzije sa i bez tzv. unakrsnih koeficijenata. Sa dijagrama se vidi da je uticaj unakrsnih koeficijenata zanemarljiv, što je bila jedna od pretpostavki u ranijim istraživanjima, ali ipak nedovoljno računski potkrijepljena. Vrijednosti unakrsnih koeficijenata su negativne dok su gradijenti masenih udjela i bakra i magnezijuma pozitivni, pa su unakrsni članovi u jednačinama (7.1) i (7.2) negativni. U postupku numeričke diskretizacije jednačina difuzije (7.1) i (7.2) ovi članovi se razmatraju kao izvorni. Na dijagramima 7.4 i 7.5 profili masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi sa računatim unakrsnim članovima su nešto "strmiji" od profila dobijenih bez računanja unakrsnih članova. Na slikama 7.6 i 7.7 prikazan je uticaj koji difuzija u primarnoj fazi ima na promjenu putanje solidifikacije duž površi tečnosti. Ovaj uticaj nije zanemarljiv što govori o osjetnom uticaju srednjeg masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi na masene udjele bakra i magnezijuma u tečnosti a samim tim i temperaturu. Promjenom putanje solidifikacije dolazi i do promjena u međusobnom odnosu primarne, sekundarne i tercijarne faze, što može biti od značaja za sračunavanje mehaničkih karakteristika legure. Na slikama 7.8-7.13 prikazani su rezultati numeričke simulacije mikrosegregacije legure $\text{Al-3.9}\mu\%\text{Cu-0.9}\mu\%\text{Mg}$, koja je obrađivana i eksperimentalno [129]. Sa uporednih rezultata profila masenih udjela bakra i magnezijuma u primarnoj fazi vide se značajne razlike između rezultata modela i eksperimenta, posebno za bakar dok su za magnezijum slaganja znatno bolja. Razlike proističu iz razloga koji su naprijed navedeni, a to je prije svega jednostavna ravanska geometrija predloženog mikrosegregacionog modela, zatim nedovoljno precizni podaci o površi tečnosti i površi čvrste faze prije svega.

Radi sagledavanja fenomena makrosegregacije i razlike između primjene ravnotežnog mikrosegregacionog modela i modela sa sračunavanjem i zanemarivanjem difuzije u primarnoj fazi (Scheil-ov pristup [75]), sproveden je niz numeričkih eksperimenata makrosegregacije legura različitog sastava u kvadratnom domenu dimenzija $0.1 \times 0.1 \text{ m}$, sa konstantnim koeficijentom prelaza toplote na lijevoj bočnoj strani od $q = 200 \text{ W/m}^2\text{K}$. Odabrani početni sastavi legura prikazani su tabeli 8.2. Sastavi su odabrani u parovima tako da se sekundarna solidifikacija kod legura 1 i 2 odvija duž prve binarne doline a kod legura 3 i 4 duž druge. Legure 1 i 3 imaju dominantnu primarnu fazu u svojoj strukturi dok su sastavi legura 2 i 4 veoma blizu binarnih dolina tako da su

u njima sekundarna i eutektička faza dominantne. Pregled korišćenih izraza za parcijalne koeficijente za sve faze dat je u tabeli 8.1, dok je jednačina površi tečnosti data izrazom (8.2) prema [130]. Tokom solidifikacije legura 1, 3 i 4 u tečnoj fazi se formira strujno polje u smjeru koji je suprotan kretanju kazaljki na satu uslijed temperaturnih gradijenata u tečnosti i gradijenata masenih sastava bakra u tečnosti prije svega. Sekundarna solidifikacija kod legura 1 i 3 posebno traje veoma kratko, i tokom nje oslobođena tečnost bogata magnezijumom nije u stanju da napusti značajno lokalna mjesta na kojima se izdvaja uslijed visokog masenog učešća čvrste faze u smješi, koja generiše enorman pad pritiska koji postojeće zapreminske sile u fluidu ne mogu savladati. Kod legure sastava 2, tokom sekundarne solidifikacije dolazi do snažne segregacije magnezijuma koji se izdvaja tokom sekundarne solidifikacije i izaziva istovremeno strujanje u smjeru kretanja kazaljki na satu. Makrosegregacione mape srednjih masenih sastava bakra i magnezijuma prikazane na slikama 8.5-8.16 ne razlikuju se mnogo od slučajeva ravnotežne difuzije, konačne difuzije i bez difuzije u primarnoj fazi. To govori u prilog opravdanosti korišćenja ravnotežnog modela za opisivanje fenomena makrosegregacije srednjih masenih sastava legirajućih elemenata [74], dok se korišćenjem ravnotežnog mikrosegrecacionog modela za sračunavanje količine faza i sastava pojedinih faza prave ozbiljne greške.

Radi sagledavanja razlika u sračunavanju masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj fazi, za sve legure prikazane su uporedne mape i horizontalni profili masenih sastava bakra i magnezijuma u primarnoj fazi za tri slučaja: bez difuzije u primarnoj fazi, sa beskonačnom difuzijom u primarnoj fazi i sa limitiranom difuzijom u primarnoj fazi. Uporedne analize prikazane su na slikama 8.17-8.32. Najočiglednije razlike u sastavima u primarnoj fazi su za leguru 1 za bakar koja je prikazana na slici 8.17. S obzirom na postojanje izrazitog gradijenta masenog sastava bakra u primarnoj fazi f_{α}^{Cu} razlika između ravnotežne vrijednosti sa dijagrama i srednje integralne vrijednosti je ogromna, što se vidi sa prikazanih mapa. Difuzija u primarnoj fazi takodje nije beznačajna s obzirom na profile na slici 8.18. Nagomilani bakar koji je skoncentrisan na dnu kalupa za slučaj solidifikacije legure 1, skoncentrisan je u glavnom u sekundarnoj θ fazi, dok je njegov udio u primarnoj fazi manji, s obzirom na izrazite gradijente u primarnoj fazi. Razlike u masenim sastavima bakra u primarnoj fazi za legure 2,3 i 4 su znatno manje u

odnosu na leguru 1, što je i očekivano s obzirom da su za legure 2,3 i 4 gradijenti masenih udjela bakra u primarnoj fazi znatno manji, a i primarna faza zauzima manji udio u ukupnoj masi očvrsnutog materijala. Za razliku od bakra gdje postoje značajne razlike između ravnotežnog mikrosegregacionog modela i modela sa i bez difuzije u primarnoj fazi, kod magnezijuma su razlike znatno manje. Osnovni razlog za to je što su gradijenti masenih sastava magnezijuma u primarnoj fazi znatno manji od onih za bakar, pa su i razlike između ravnotežnih vrijednosti masenih sastava magnezijuma u primarnoj fazi i srednjih integralnih vrijednosti znatno manje.

Makrosegregacione mape za maseni sastav bakra i magnezijuma u sekundarnoj i eutektičkoj fazi za legure koje su istraživane prikazane su na slikama 8.33-8.42. Za razliku od primarne faze koja je bila u žiži istraživanja u ovom radu, maseni sastavi bakra i magnezijuma u sekundarnoj i eutektičkoj fazi značajno zavise od putanje solidifikacije tokom primarne solidifikacije, kao i od toga duž koje se binarne doline odvija sekundarna solidifikacija. Eutektička reakcija je izoternskog karaktera, sa konstantnim definisanim masenim sastavima u sve tri faze koje se simultano izdvajaju tokom nje. Za leguru 1 nema značajnih razlika u trendovima između masenih sastava bakra u sekundarnoj fazi, dok su najveće razlike u rezultatima uz lijevu vertikalnu površinu, duž koje se vrši hlađenje kalupa. Osnovni razlog za to je što se uz lijevu hladjenu stranu nalazi uglavnom materijal sa izrazito dominantnom primarnom fazom u kojoj su razlike između ravnotežnog pristupa i pristupa sa i bez difuzije najveće. Razlike koje postoje u primarnoj fazi reflektuju se na putanje solidifikacije duž površi tečnosti, pa sekundarna solidifikacija počinje u različitim tačkama na binarnoj dolini. Na slici 8.35 prikazani su maseni sastavi bakra u tercijarnoj fazi za slučaj solidifikacije legure 1. Na mapama se vidi da za ravnotežni pristup skoro da i nema eutektičke faze osim lokalno na dnu kalupa, gdje je početni sastav legure uslijed segregacije bakra i magnezijuma takav da se znatno približio eutektičkoj tački. Tokom eutektičke reakcije izdvaja se tercijarna faza (θ ili S u zavisnosti od binarne doline), koja ima visok maseni sastav bakra pa njeno ne uzimanje u obzir dovodi do značajne greške pri određivanju nekih mehaničkih karakteristika materijala. Na slici 8.37 prikazana je makrosegregaciona mapa za maseni sastav bakra u sekundarnoj θ fazi (Al_2Cu) za leguru 2. Sa mapa i dijagrama na slici 8.38 vidi se da nema neke značajne razlike između različitih pristupa pri tretiranju faznog dijagrama legure.

Bakar se dominantno nalazi u sekundarnoj fazi što je i očekivano s obzirom da se glavni dio solidifikacije odigrava duž glavne binarne doline. Razlike između prilaza sa i bez difuzije su praktično zanemarljive jer se difuzija računa samo tokom kratkog trajanja primarne solidifikacije, što predstavlja jedno od uprošćenja modela. Maseni sastavi bakra u sekundarnoj fazi sa horizontalnim profilima na tri različite visine za leguru 3 prikazani su na slikama 8.39 i 8.40. Zone sa bogatim sastavom bakrom u sekundarnoj fazi formirane su u centralnoj zoni još za vrijeme trajanja sekundarne solidifikacije. U donjem desnom uglu sastav bakra je nešto manji jer taj dio kalupa poslednji očvršćava sa eutektičkom reakcijom u kojoj se izdvajaju tri faze simulatno pa je udio sekundarne faze manji. S obzirom da se najteži element legure bakar gomila u donjim djelovima kalupa, maseni sastav bakra u tercijarnoj fazi je najveći u donjim djelovima kalupa za sve četiri legure generalno. Ono što je veoma važno što pravi razliku između ravnotežnog modela i modela sa i bez difuzije je što se eutektička reakcija uvijek odigrava kod neravnotežnog modela, a što je u skladu sa prirodom procesa solidifikacije.

Razvijeni mikrosegregacioni model uspješno se može koristiti za proračun mikrosegregacije legura različitog sastava koje se nalaze u blizini Al-ugla legure Al-Cu-Mg. Model dozvoljava ispitivanje otvorenog sistema koji uzima u obzir reotapanje ili ubranu solidifikaciju u zavisnosti od gradijenata masenih sastava legirajućih elemenata. Model razmatra ravansku geometriju, koja predstavlja i jedan od njegovih glavnih nedostataka. Takodje, jednačine površi tečnosti i čvrste faze su djelovi modela koje je moguće poboljšati u smislu dobijanja preciznijih rezultata u skladu sa eksperimentom. Koeficijenti difuzije su najčešće eksponencijalne funkcije temperature, a u radu su uzimate srednje vrijednosti. Unošenjem temperaturske zavisnosti moguće je preciznije opisati proces difuzije u primarnoj fazi, a jedan od glavnih izazova svakako predstavlja i modeliranje fenomena difuzije u sekundarnoj i eutektičkoj fazi, koje karakteriše površinsko izdvajanje odredjenih faza. Kao jedan od glavnih nedostataka rada je eksperimentalno istraživanje fenomena makrosegregacije u leguri Al-Cu-Mg, koje nije bilo moguće sprovesti do sada uslijed nedostatka materijalnih sredstava na ovom istraživanju. Eksperiment koji je sproveden u ovom radu fokusiran je na određivanje elemenata tenzora difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu. Pri određivanju koeficijenata difuzije korišćen je novi prilaz, koji kao ulazne parametre za proračun za-

htijeva profile atomskih koncentracija bakra i magnezijuma na mikro nivou. Dobijeni rezultati pokazuju da i koeficijenti difuzije nisu konstantne vrijednosti i da zavise od profila atomskih koncentracija na mikro nivou. Sprovedeni proračuni sa tzv. unakrsnim koeficijentima su razmatrali samo srednje vrijednosti. Makrosegregacioni model koji je baziran na tzv. kontinuum modelu je dobra osnova za nadgradnju, jer poboljšanja se mogu praviti uvođenjem eventualno treće koordinate radi određivanja uticaja treće dimenzije na proces makrosegregacije. Kao jedna od glavnih nepoznanica u makrosegregacionom modelu predstavlja tačno opisivanje permeabilnosti (propustljivosti) u tzv. "mushy" zoni sa tečnom i čvrstom fazom. U ovom radu kao osnova za sračunavanje permeabilnosti uzeto je rastojanje između bočnih dendrita (DAS-dendrite arm spacing) koje je uzeto kao konstanta mada je poznato da se navedena vrijednost mijenja tokom procesa solidifikacije. Permeabilnost predstavlja osnovnu vrijednost u Darcy-evom članu kojim je opisan pad pritiska uslijed pojave čvrste faze u fluidu, a ovaj član najznačajnije utiče na proces makrosegregacije i redistribuciju legirajućih elemenata.

LITERATURA

- [1] *F. Neuman* (ca. 1860) : Lectures given in 1860's. cf. Riemann - Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, 5th edition, 1912, Vol. 2, p. 121.
- [2] *J. Stefan* : "Über die Theorie des Eisbildung isbesonder uber die Eisbildung im Polarmere, Ann. Phys. u Chem., Neue Folge, Bd. 42, Ht. 2, p. 269 - 286.
- [3] *K. A. Rathjen and Jiji* : Heat Conduction with Melting or Freezing in a Corner, J. Heat Transfer, Trans. ASME, 93 (1971), 101.
- [4] *N. M. H. Lightfoot* : The Effect of Latent Heat on the Solidification of Steel Ingots, Third Rep. of the Committee on Heterogeneity of Steal Ingots, J. Iron Steel Inst., 1 (1929), 364.
- [5] *H. Budhia, F. Keith* : Heat Transfer with Melting in a Wedge, Int. J. Heat Mass Transfer, 16 (1973), 195.
- [6] *B. A. Boley* : Upper and Lower Bounds for the Solution of a Melting Problem, Q. Appl. Math., 21 (1963), 1.
- [7] *R. I. Pedroso, G. A. Domoto* : Perturbation Solutions for Spherical Solidification of Saturated Liquids, Transactions of ASME, february, 1973.
- [8] *H. Emerman, D. L. Turcotte* : Stoke's Problem with melting, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 26, pp. 1625 - 1630, 1983.
- [9] *J. M. Hill, A. Kucera* : Freezing a saturated liquid inside a sphere, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 26, No. 11, pp. 1631 - 1637, 1983.
- [10] *W. D. Murray, F. Landis* : Numerical and Machine Solution of Transient Heat Conduction Problems Involving Melting or Freezing, Trans. ASME, 81, (1959), 106.
- [11] *G. S. Springer, D. R. Olson* : Method of Solution of Axisymmetric Solidification and Melting Problems, ASME Paper 62 - WA - 246 (1962), 1.
- [12] *A. Lazaridis* : A Numerical Solution of the Multidimensional Solidification (or Melting) Problem, Int. J. Heat Mass Transfer, 13 (1970), 1945.

- [13] *F. B. Cheung, T. C. Crawla, D. R. Pedersen* : The effects of the heat generation and wall interaction on freezing and melting in a finite slab, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 27. No. 1, pp 29 - 37, 1984.
- [14] *K. Katayama, M. Hattori* : A Study of Heat Conduction with Freezing (1st Report, Numerical Method of Stefan Problem), *Trans. JSME*, 40 - 33 (1974), 1404.
- [15] *N. Samsunder, E. M. Sparrow* : Analysis of Multidimensional Conduction Phase Change via the Enthalpy Model, *J. Heat Transfer, Trans. ASME*, 97 (1975), 333.
- [16] *A. B. Crowley* : Numerical Solution of Steffan Problems, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 21, (1978), 215.
- [17] *V. R. Voller, C. Prakash* : A fixed grid numerical modelling methodology for convection - diffusion mushy region phase - change problems, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 30, No. 8, pp. 1709 - 1719, 1987.
- [18] *W. Shyy, M. H. Chen* : Steady - state natural convection with phase change, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, No. 11, pp. 2545 - 2563, 1990.
- [19] *S. P. Burke, T. E. W. Schumann* : Diffusion Flames, *Ind. Engng. Chem.*, 20 (1928), 998.
- [20] *P. G. Kroger, S. Ostrach* : The Solution of a Two - dimensional Freezing Problem Including Convection Effects in the Liquid Region, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 17 (1974), 1191.
- [21] *M. E. Rose* : On the Melting of a Slab, *SIAM J. Appl. Math.*, 15 - 3 (1967), 495.
- [22] *F. L. Chernous'ko* : Solution of Nonlinear Heat Conduction Problems in Media with Phase Changes, *Int. Chem. Eng.*, 10 - 1 (1970), 42.
- [23] *R. C. Dix, J. Cizek* : The Isotherm Migration Method for Transient Heat Conduction Analysis, *Proc. 4th Int. Heat Transfer Conf.*, Paris, vol.1, ASME, N.Y. (1971).
- [24] *J. Crank, R.S. Gupta* : Isotherm migration method in two dimensions, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 1101 - 1107, 1975.
- [25] *J. Crank, R.S. Gupta* : Isotherm migration along Orthogonal Flow Lines in Two Dimensions, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 21, (1978), 393.
- [26] *T. Saitoh* : Numerical Method for Multi ö dimensional Freezing Problems in Arbitrary Domains, *J. Heat Transfer, Trans. ASME*, 100 (1978), 294.

- [27] *J. L. Duda, M. F. Malone, R. H. Notter* : Analysis of two - dimensional diffusion - controlled moving boundary problems, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 901 - 910, 1975.
- [28] *E. M. Sparrow, S. Ramadhyani, S. V. Patankar* : Effect of Subcooling on Cylindrical Melting, *Journal of Heat Transfer*, vol. 100, August 1978.
- [29] *E. M. Sparrow, S. V. Patankar* : Numerical Solution of Moving Boundary Problems by Boundary Immobilization and a Control - Volume Based Finite Difference Scheme, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 24. No. 8. pp. 1335 - 1343, 1981.
- [30] *C. J. Kim, M. Kaviany* : A numerical method for phase - change problems, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, No. 12, pp. 2721 - 2734, 1990.
- [31] *A. G. Bathelt, R. Viskanta* : Heat Transfer at the Solid - Liquid interface during Melting from a Horizontal Cylinder, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 25 (1982), 369.
- [32] *A. G. Bathelt, R. Viskanta* : An Experimental investigation of Natural Convection in the Melted Region around a Heated Horizontal Cylinder, *J. Fluid Mech.*, 90 (1979), 227.
- [33] *M. C. Flemings* : Solidification Processing, McGraw Hill, New York, 1974.
- [34] *M. C. Flemings, G. E. Nereo* : Macrosegregation, Part I, *Trans. TMS - AIME*, vol. 239, pp. 1449 - 1461, 1967.
- [35] *R. Mehrabian, M. A. Kreane, M. C. Flemings* : Interdendritic fluid flow and macrosegregation: Influence of gravity, *Met. Trans.*, vol. 1, pp. 1209 - 1220, 1970.
- [36] *T. Fujii, R. Poirier, M. C. Flemings* : Macrosegregation in multicomponent low alloy steels, *Met. Trans. B*, vol. 10B, pp. 331 - 339, 1979.
- [37] *J. Szekely, A. S. Jassal* : An experimental and analytical study of the solidification of a binary dendritic system, *Met. Trans. B*, vol. 9B, pp. 389 - 398, 1978.
- [38] *S. D. Ridder, S. Kou, R. Mehabrian* : Effect of fluid flow on macrosegregation in axisymmetric ingots, *Met. Trans. B*, vol. 12B, pp. 435 - 447, 1981.
- [39] *V. C. Prantil, P. R. Dawson* : Application of a mixture theory to continuous casting, *Transport Phenomena in Materials Processing*, M. M. Chen, J. Mazumder and C. L. Turker (eds), ASME HTD - Vol. 29, pp. 47 - 54, 1983.
- [40] *R. N. Hills, D. E. Loper, P. H. Roberts* : A thermodynamically consistent model of a mushy zone, *Q. J. Mech. Appl. Math.*, vol. 36, pp. 505 - 539, 1983.

- [41] *W. D. Bennon, F. P. Incropera* : A continuum model for momentum, heat and species transport in a binary solid - liquid phase change system: I. Model formulation, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 30, pp. 2161 - 2170, 1987.
- [42] *S. Patankar* : Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, New York, 1980.
- [43] *C. Beckermann, R. Viskanta* : Double-diffusive convection during dendritic solidification of a binary mixture, *PhysicoChem. Hydrodyn.*, vol. 10, pp. 195 - 213, 1988.
- [44] *S. Ganesan, D. R. Poirier* : Conservation of mass and momentum for the flow of interdendritic liquid during solidification, *Met. Trans. B*, vol. 21B, pp. 173 - 181, 1990.
- [45] *C. Prakash* : Two-phase model for binary solid - liquid phase change. Part I: Governing equations, *Numerical Heat Transfer B*, vol. 18, pp. 131 - 145, 1990.
- [46] *J. Ni, C. Beckermann* : A volume-averaged two-phase model for transport phenomena during solidification, *Met. Trans. B*, vol. 22B, pp. 349 - 361, 1991.
- [47] *A. Bejan* : Heat Transfer, John Wiley & Sons, New York, 1993.
- [48] *G. Amberg* : Scale analysis and numerical simulation of solidification of an alloy cooled at a vertical boundary, In *Interactive Dynamics of Convection and Solidification*, S.H. Davis, H.E. Hupert, U. Muller and M.G. Worster (eds), Kluwer, Amsterdam, 1992.
- [48a] *D. Xu, Q. Li* : Gravity-and solidification-shrinkage-induced liquid flow in a horizontally solidified alloy ingot, *Num. Heat Transfer (A)*, v.20, pp. 203-211.
- [49] *F. C. Chiang, H. L. Tsai* : Shrinkage-induced flow and domain change during solidification of a pure substance, In *Transport Phenomena in Materials Processing*, ASME HTD-Vol. 132, M. Charmichi, M. K. Chyu, Y. yoshi and S. M. Walsh (eds), pp. 73-80, 1992.
- [50] *Q. Z. Diao, H. L. Tsai* : Modeling of solute redistribution in the mushy zone during solidification of aluminum-coper alloys, *Met. Trans. A*, vol. 24A, pp. 963 - 973, 1993.
- [51] *M. C. Flemings, G. E. Nereo* : Macrosegregation, Part II, *Trans. TMS - AIME*, vol. 242, pp. 41 - 49, 1968.
- [52] *M. C. Flemings, G. E. Nereo* : Macrosegregation, Part III, *Trans. TMS - AIME*, vol. 242, pp. 50 - 53, 1968.

- [53] **R. Mehrabian, M. A. Kreane, M. C. Flemings** : Experiments on macrosegregation and freckles formation, *Met. Trans.*, vol. 1, pp. 3238 - 3241, 1970.
- [54] **S. Kou, D. R. Poirier, M. C. Flemings** : Macrosegregation in rotated remelted ingots, *Met. Trans. B.*, vol. 9B, pp. 711 - 719, 1978.
- [55] **S. D. Ridder, S. Kou, R. Mehrabian** : Effect of fluid flow on macrosegregation in axysimetric ingots, *Met. Trans. B.*, vol. 12B, pp. 435 - 447, 1981.
- [56] **H. Shanani, G. Amberg, H. Frederiksson** : On the formation of macrosegregation in unidirectional solidified Sn-Pb and Pb-Sn alloys, *Met. Trans. A.*, vol. 23A, pp. 2301-2311, 1992.
- [57] **P. J. Prescott, F. P. Incropera** : Convective transport phenomena and macosegregation during solidification of a binary metal alloy: I - Numerical predictons, *ASME JHT*, vol. 116, pp. 735 - 741, 1994.
- [58] **R. J. McDonald, J. D. Hunt** : Fluid motion through partially solid regions of a casting and its importance in understanding A type segregates, *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 245, pp. 1993-1997, 1969.
- [59] **S. M. Coupley, A. F. Giamei, S. M. Johnson, M. F. Hornbecker** : The origin of freckles in unidirectional solidified castings, *Met. Trans.* vol. 1, pp. 2193 - 2204, 1970.
- [60] **M. Š. Christenson, W. D. Bennon, F. P. Incropera** : Solidification of an aqueous ammonium chloride solution in a rectangular cavity. II. Comparasion of predicted and mesured results, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 32, pp. 69-79, 1989.
- [61] **M. S. Christenson, F. P. Incropera** : Solidification of an aqueous ammonium chloride solution in a rectangular cavity. I. Experimental study, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 32, pp. 47-68, 1989.
- [62] **W. D. Bennon, F. P. Incropera** : An experimental investigation of binary solidification in a vertical channel with thermal and solutal mixed convection, *ASME JHT*, vol. 111, pp. 706-712, 1989.
- [63] **D. G. Neilson, F. P. Incropera, W. D. Bennon** : Numerical simulation of solidification in a horizontal cylindrical annulus charged with an aqueous salt solution, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 33, pp. 367-380, 1990.

- [64] *C. S. Magirl* : Flow and morphological conditions associated with dendritic solidification of aqueous ammonium chloride, M.S. Thesis, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1992.
- [65] *W. C. Montgomery* : Fragmentation and remelting of dendritic crystals associated with the solidification of aqueous ammonium chloride, M.S. Thesis, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1996.
- [66] *R. Mehrabian, M. C. Flemings* : Macrosegregation in ternary alloys, *Met. Trans.*, vol. 1, pp. 455 - 464, 1970.
- [67] *T. Fujii, R. Poirier, M. C. Flemings* : Macrosegregation in multicomponent low alloy steels, *Met. Trans. B*, vol. 10B, pp. 331-339, 1979.
- [68] *S. D. Felicelli, J. C. Heinrich, D. R. Poirier* : Simulation of freckles during the vertical solidification of binary alloys, *Met. Trans. B*, vol. 22B, pp. 847-859, 1991.
- [69] *D. G. Neilson* : Unidirectional solidification of a binary model alloy and their effects of induced fluid motion, Ph.D. Dissertation, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1991.
- [70] *N. Mori, K. Ogi* : Study on formation of cannel type segregation, *Met. Trans. A*, vol. 22A, pp. 1663-1672, 1991.
- [71] *J. R. Sarazin, A. Hellawell* : Channel formation in Pb-Sn, Pb-Sb and Pb-Sn-Sb alloy ingots and comparasion with the system $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, *Met. Trans. A*, vol. 19A, pp. 1861-1871, 1988.
- [72] *M. C. Schneider, C. Beckermann* : Formation of macrosegregation by multicomponent thermosolutal convection during solidification of steel, *Metall. and Mat. Trans. A*, vol. 26A, pp. 2373-2388, 1995.
- [73] *M. C. Schneider, C. Beckermann* : A numerical study of the combined effects of microsegregation, mushy zone permeablity and flow, caused by volume contraction and thermosolutal convection, on macrosegregation and eutectic formation in binary alloys soliidfication, *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 38, pp. 3455-3473, 1995.
- [74] *M. J. M. Krane* : Transport Pheomena During the Solidification of Binary and Ternary Metal Alloys, Ph.D. Dissertation, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1996.

- [75] *M. Rappaz* : Modelling of microstructure formation in solidification processes, International Materials Reviews, vol. 34, No. 3, pp. 99 - 123, 1989.
- [76] *T. P. Battle* : Mathematical modelling of solute segregation in solidifying materials, International Materials Reviews, vol. 37, No. 6, pp. 249 - 270, 1992.
- [77] *T. Matsumiya*, Mater. Trans. Jpn. Inst. Met., vol. 33, pp. 783 - 794, 1992.
- [78] *L. Kaufman, H. Bernstein* : Calculations of Phase Diagrams, Academic Press, New York, 1970.
- [79] *H. L. Lukas, J. Weiss, E. T. Henig*, CALPHAD, Vol. 6, pp. 229 - 251, 1982.
- [80] *R. M. Sharp, M. C. Flemings*, Metall. Trans., vol. 4, pp. 997 - 2001, 1973.
- [81] *R. M. Sharp, M. C. Flemings*, Metall. Trans., vol. 5, pp. 823 - 830, 1974.
- [82] *E. M. Dunn, K. P. Young, M. C. Flemings*, Metall. Trans. B, vol. 9, pp. 267 - 277, 1978.
- [83] *J. Lazare, G. Lesoult* : State of Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes, ed. H. Frederikson (Strasbourg: Les Editions de Physique, E-MRS), pp. 119-127, 1986.
- [84] *H. D. Brody, M. C. Flemings*, Trans. AIME, vol. 236, pp. 615 - 624, 1966.
- [85] *W. Kurtz, D. J. Fisher* : Fundamentals of Solidification, Auermannsdorf: Trans. Tech. Pub., 1989
- [86] *T. W. Clyne, W. Kurtz*, Metall. Trans. A, vol. 12, pp. 965 - 971, 1981.
- [87] *M. Wolf, W. Kurtz*, Metall. Trans. B, vol. 12, pp. 85 - 93, 1981.
- [88] *T. W. Clyne, M. Wolf, W. Kurtz*, Metall. Trans. B, vol. 13, pp. 259 - 266, 1982.
- [89] *B. Sundman, B. Jansson, J. O. Anderson*, CALPHAD, vol. 9, pp. 153 - 190, 1985.
- [90] *B. Sundmann* : Computer Aided Innovation of New Materials, ed. M. Doyama et al., Elsevier Sci. Pub., pp. 795 - 798, Amsterdam, 1991.
- [91] *G. Eriksson* : GTT CHEMSAGE Handbook, Version 3.01, GTT Technologies, Kaisrestr. 100, D-52134, Herzogenrath, 1994
- [92] *H. L. Lukas et al.*, : Manual of the Computer Programs BINGSS, TERGSS, QUAGSS, BINFKT, TERFKT, QUAFKT und PMLFKT, Version 11, MPI für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, PML, Heisenbergstr. 5, D-70569, Stuttgart, 1988.

- [93] *W. Yamada, T. Matsumiya, A. Ito*, 6th Int. iron Steel Congress, vol. 1, pp. 618 - 625, 1990.
- [94] *G. Eriksson*, Acta Chem. Scand., vol. 25, pp. 2651, 1971.
- [95] *S. L. Chen et al.*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 25, pp. 1525 - 1533, 1994.
- [96] *W. J. Boettinger et al.*, : Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes, VII, ed. M. Cross and J. Campbell (Warendalle, PA: TMS), pp. 649 - 656, 1995.
- [97] *A. J. Ogilvy, D. H. Kirkwood*, Appl. Sci. Res., vol. 44, pp. 43 - 49, 1987.
- [98] *A. A. Howe*, Appl. Sci. Res., vol. 44, pp. 51 - 59, 1987.
- [99] *A. A. Howe* : Modeling of Casting, welding and Advanced Solidification Processes V, ed. M. Rappaz et al. (Warendale, PA: TMS), pp. 461 - 466, 1991.
- [100] *T. Matsumiya et al.*, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., vol. 24, pp. 873 - 882, 1984.
- [101] *S. Kobayashi*, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., vol. 28, pp. 535 - 542, 1988.
- [102] *A. L. Dons*, Z. Metallkd, vol. 81, pp. 484 - 489, 1990.
- [103] *H. Combeau, J. Lazare*, EUROMAT 1993, ed. R. Pichor and P. Costa (Paris: Journal de Physique IV), pp. 1157 - 1162, 1993.
- [104] *J. Lazare, L. Lesoult*, ISIJ Int., vol. 35, pp. 658 - 664, 1995.
- [105] *L. Nastac, D. M. Stefanescu*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 27, pp. 4061 - 4074, 1996.
- [106] *L. Nastac, D. M. Stefanescu*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 27, pp. 4075 - 4083, 1996.
- [107] *C. Y. Wang, C. Beckermann*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 27, pp. 2754 - 2765, 1996.
- [108] *A. Roosz, H. E. Exner*, Acta Metall. Mater., vol. 38, pp. 375 - 380, 1990.
- [109] *F. Matsuda, H. Nakagawa, J. B. Lee*, Trans. of JWRJ, vol. 18, pp. 107 - 117, 1989.
- [110] *J. Miettien* : Solidification Processing, ed. J. Beech and H. Jones, Institute of Metals, pp. 63-66, London, 1988.
- [111] *T. Koseki et al.*, Mater. Trans. A, vol. 25, pp. 1309 - 1321, 1994.
- [112] *Y. Ueshima et al.*, Metall. Trans. B, vol. 17, pp. 845 - 859, 1986.
- [112] *K. Ohsasa et al.*, ISIJ Int., vol. 35, pp. 629 - 636, 1995.
- [113] *M. Rettenmayr* : Numerisches Modell zur Beschreibung der Mikroseigerung in ternaren Legierungen, Dissertation, MPI fur Metallforschung, Stuttgart, 1990.
- [114] *Y. A. Chang, S. W. Chen*, Metall. Trans. A, vol. 23, pp. 1038 - 1043, 1992.

- [115] *C. H. Moon et al.*, Solidification Processing 1997, ed. J. Beech and H. Jones, pp. 367-371, University of Sheffield, Sheffield, 1997.
- [116] *T. Kraft, M. Rettenmayr, H. E. Exner*, Model. Simul. Mater. Sci. Eng., vol. 4, pp. 161-177, 1996.
- [117] *A. Roosz, H. E. Exner*, Acta Metall. Mater., vol. 38, pp. 375 - 380, 1990.
- [118] *R. C. Beaverstock*, Solidification Processing 1997, ed. J. Beech and H. Jones, pp. 321-324, University of Sheffield, Sheffield, 1997.
- [119] *X. Dore, A. Jacot, M. Rappaz* : Modelling in Materials Science and Processing, ed. M. Rappaz and M. Kedro, European Commission, pp. 238 - 245, Brussels, 1996.
- [120] *M. Rappaz et al.* : Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties, Material Science Forum, vols. 217-222, ed. J. H. Driver et al., pp. 7-17, Zurich, 1996.
- [121] *A. Jacot, M. Rappaz*, Acta Mater., vol. 45, pp. 575 - 585, 1997.
- [122] *U. R. Kattner, W. J. Boettinger, S. R. Coriell*, Z. Metallkd., vol. 87, pp. 522 - 528, 1996.
- [123] *D. K. Banerjee et al.*, Solidification Processing 1997, ed. J. Beech and H. Jones, pp. 354-357, University of Sheffield, Sheffield, 1997.
- [124] *C. Y. Wang, C. Beckermann*, Metall. Mater. Trans. A, vol. 24, pp. 2787 - 2801, 1993.
- [125] *T. Kraft, Y. A. Chang* ; Predicting Microstructure and Microsegregation in Multicomponent Alloys, Journal of Materials, December 1997, 1997.
- [126] *Simthell's Metals Reference Handbook*, (7th edn.), E. A. Brandes and G. B. Brook (eds), Butterworth-Heinemann, Ltd., Oxford, 1992.
- [127] *M. A. Dayananda* : Diffusion in Multicomponent Alloys: Challenges and Problems, Defect and Diffusion Forum, vol. 83, pp. 73 - 86, 1992.
- [128] *M. A. Dayananda, Y. H. Sohn* : A New Analysis for the Determination of Ternary Interdiffusion Coefficients from a Single Diffusion Couple, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, pp. 535 - 543, 1999.
- [129] *F. Y. Xie, T. Kraft, Y. Zuo, C. H. Moon, Y. A. Chang* : Microstructure and Microsegregation in Al - rich Al - Cu - Mg Alloys, Acta Mater., vol. 47, No. 2, pp. 489 - 500, Elsevier Science Ltd., London, 1999.

- [130] *J. Lacaze, G. Lesoult* : Modelling the development of microsegregation during solidification of an Al-Cu-Mg-Si alloy, *ISIJ International*, v. 35, pp. 658-664, 1995.



PODACI POTREBNI ZA DIGITALIZACIJU DOKTORSKE DISERTACIJE

Ime i prezime autora Igor Vušanović

Godina rođenja: 1968

E-mail: igorvus@ac.me

Organizaciona jedinica Univerziteta Crne Gore

Mašinski fakultet

Naslov doktorske disertacije

Analiza fenomena faznog prelaza u višekomponentnim sistemima sa aspektima tehničke primjene

Prevod naslova na engleski jezik

Analysis of phase change phenomena in multicomponent systems with aspects of technical applying

Datum odbrane: 12.03.2002

Signatura u Univerzitetskoj biblioteci¹

Naslov, sažeci, ključne riječi (priložiti dokument sa podacima potrebnim za unos doktorske disertacije u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore)

Izjava o korišćenju (priložiti potpisanu izjavu)

Napomena

¹ Podatak o signaturi (lokaciji) može ispuniti biblioteka organizacione jedinice/Univerzitetska biblioteka

PODACI POTREBNI ZA UNOS DOKTORSKE DISERTACIJE U DIGITALNI ARHIV UNIVERZITETA CRNE GORE

Prevod naslova disertacije na engleski jezik

Analysis of phase change phenomena in multicomponent systems with
aspects of technical applying

Mentor i članovi komisija (za ocjenu i odbranu)

1. Prof. dr Dimitrije Voronjec, mentor
2. Prof. dr Velimir Radmilović, predsjednik Komisije,
3. Prof. dr Petar Vukoslavčević, član
4. Prof. dr Nenad Kažić, član
5. Prof. Matthew J. M. Krane, ko-mentor i član

Sažetak*

Tokom očvršćavanja legura metala dolazi do stvaranja odredjenih nepravilnosti u strukturi metala koji su direktna posljedica transportnih procesa koji se odigravaju tokom procesa livenja legure. Kao jedan od najvažnijih nepovoljnih fenomena koji se odigrava može se navesti redistribucija (segregacija) legirajućih elemenata, koja je posljedica strujanja u fluidu tokom procesa ocvršćavanja sa jedne strane, i fizike procesa ocvršćavanja koje je pracenjeno promjenom masenog sastava legirajućih elemenata u cvrstim fazama i u tecnosti. Kao pocetna osnova za istraživanje poslužili su razvijeni kontinuum modeli za binarne strukture, koji su prošireni ukljucivanjem u razmatranje treće komponente. Fazni dijagram tro-komponentne legure Al-Cu-Mg koji je opisan trostranom pravilnom prizmom sa temperaturom kao aksijalnom koordinatom i osnovom koju cine binarni dijagrami elemenata legure, opisan je posebnim setom jednačina kojima se opisuju procesi tokom primarnog, sekundarnog i eutektickog ocvršćavanja. Srednje vrijednosti masenih udjela bakra i magnezijuma u fazama sracunavaju se racunanjem integralnih vrijednosti iz dobijenih profila masenih sastava bakra i magnezijuma u fazama. Sa razvijenim mikrosegregacionim i makrosegregacionim modelom sproveden je niz numerickih eksperimenata u cilju sagledavanja razlika izmedju razlicitih pristupa u tretiranju difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnoj fazi. Rezultati mikrosegregacionih analiza uporedjeni su sa rezultatima eksperimenta dostupnim iz literature, i prikazane su dobre i lose strane modela. Numericki eksperimenti sa kojima je opisan fenomen makrosegregacije za cetiri odabrane legure pokazali su razlike izmedju razlicitih pristupa u tretiranju fenomena difuzije u primarnoj fazi. Eksperimentalnim istraživanjem odredjeni su elementi tenzora difuzije legirajućih bakra i magnezijuma u primarnom aluminijumu. Analize su pokazale da koeficijenti difuzije nisu konstantne vrijednosti vec da zavise od atomskih koncentracija legirajućih elemenata.

Sažetak na engleskom (njemačkom ili francuskom) jeziku

During solidification of alloys some defects can arise influenced by transport phenomena, which occurs in process. On such defect is the redistribution (segregation) of alloying elements, which is followed by changing of compositions in solid and liquid phase. Using the continuum model as a basis approach, existing continuum model was extended in order to include third component. Phase diagram of Al-Cu-Mg three component alloy which is described as regular triangular prism with temperature as axial coordinate and base which is contained from three different binary diagrams, was described with different sets of equations for primary, secondary and ternary reaction. Average compositions of copper and magnesium in all phases was calculated using the values from the composition profiles, which are generated during the solidification. With microsegregation and macrosegregation codes couple of calculations are performed in order to considering different approaches in treatment of diffusion of copper and magnesium in solids. Results of microsegregation analysis are compared with existing experimental results and some disadvantages of exposed model are shown. Numerical experiments for chosen four alloys shows differences between equilibrium approach and approach with and without diffusion in primary phase. Experimental analysis has performed in order to determine elements of diffusion tensor of copper and magnesium in primary aluminum. Experimental result shows there is a some influence on diffusion coefficients from atomic concentration of alloying elements.

Ključne riječi

fazni prelaz, mikrosegregacija, makrosegregacija, kontinuum model, "mushy" region, Darcy-ev zakon, legura Al-Cu-Mg, fazni dijagram legure Al-Cu-Mg, difuzija u primarnoj fazi, tenzor difuzije, primarna solidifikacija, binarna dolina, eutekticka reakcija

Ključne riječi na engleskom jeziku

phase change, microsegregation, macrosegregation, continuum model, "mushy" region, Darcy law, alloy Al-Cu-Mg, ternary phase diagram of Al-Cu-Mg, diffusion in primary phase, diffusion tensor, primary solidification, binary trough, eutectic reaction

Naučna oblast/uža naučna oblast

PROSTIRANJE TOLOTE I MASE

Naučna oblast/uža naučna oblast na engleskom jeziku

TRANSPORT PHENOMENA

Ostali podaci

* Ukoliko je predviđeni prostor za polja Sažetak, Sažetak na engleskom jeziku, Ključne riječi i Ključne riječi na engleskom jeziku nedovoljan, priložiti ih u posebnom prilogu.

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku da u **Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore** unese doktorsku disertaciju pod naslovom

Analiza fenomena faznog prelaza u višekomponentnim sistemima sa aspektima tehničke primjene

koja je moj autorski rad.

Doktorska disertacija, pohranjena u Digitalni arhiv Univerziteta Crne Gore, može se koristiti pod uslovima definisanim licencom Kreativne zajednice (Creative Commons), za koju sam se odlučio/la¹.

Autorstvo

Autorstvo – bez prerada

Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

Autorstvo – nekomercijalno

Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada

Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda


¹ Odabrati (čekirati) jednu od šest ponuđenih licenci (kratak opis licenci dat je na poledini ovog priloga)

Autorstvo

Licenca sa najširim obimom prava korišćenja. Dozvoljavaju se prerade, umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio).

Djelo se može koristiti i u komercijalne svrhe.

Autorstvo – bez prerada

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Djelo se ne može mijenjati, preoblikovati ili koristiti u drugom djelu.

Licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela.

Autorstvo – dijeliti pod istim uslovima

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Ukoliko se djelo mijenja, preoblikuje ili koristi u drugom djelu, prerade se moraju distribuirati pod istom ili sličnom licencom.

Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu djela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.

Autorstvo – nekomercijalno

Dozvoljavaju se prerade, umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio).

Komercijalna upotreba djela nije dozvoljena.

Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada

Licenca kojom se u najvećoj mjeri ograničavaju prava korišćenja djela. Dozvoljava se umnožavanje, distribucija i javno saopštavanje djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Djelo se ne može mijenjati, preoblikovati ili koristiti u drugom djelu.

Komercijalna upotreba djela nije dozvoljena.

Autorstvo – nekomercijalno – dijeliti pod istim uslovima

Dozvoljava se umnožavanje, distribucija, javno saopštavanje i prerada djela, pod uslovom da se navede ime izvornog autora (onako kako je izvorni autor ili davalac licence odredio). Ukoliko se djelo mijenja, preoblikuje ili koristi u drugom djelu, prerada se mora distribuirati pod istom ili sličnom licencom.

Djelo i prerade se ne mogu koristiti u komercijalne svrhe.