

3. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах. – Самара: СамГТУ, 1995. – 248 с.
4. Кондратюк С. Є. Структуроутворення, спадковість і властивості литої сталі. – Київ: Наук. думка, 2010. – 175 с.
5. Рутман М. М. О наследственной связи между шихтой (лигатурой) и свойствами отливки // Литейн. пр-во. – 1991. – № 4. – С. 16-19.
6. Замятин В. М., Баум Б. А. К вопросу металлургической наследственности и формирования свойств металлопродукции // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 8. – С. 6-12.
7. Стеценко В. Ю. Элементы структурной наследственности при затвердевании металлов и сплавов // Там же. – 2008. – № 6. – С. 19-21.

Поступила 01.02.2013

УДК 669.018

Я. Ю. Дмитришина

Институт импульсных процессов и технологий Национальной академии наук Украины, Николаев

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РОСТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ ПЕРВИЧНОГО КРЕМНИЯ В ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНАХ

Описана еволюція зародку кристаллів первинного кремнію в заевтектичних силумінах. Проаналізована кінетика росту фази первинного кремнію. На основі проведеного аналізу запропоновано методика прогнозування розмірів кристаллів первинного кремнію.

Ключевые слова: заэвтектический силумин, первичный кремний, зародышеобразование, рост кристаллов, прогнозирование.

Описана еволюція зародків кристалів первинного кремнію в заевтектичних силумінах. Проаналізовано кінетику росту фази первинного кремнію. На підставі проведеного аналізу запропоновано методика прогнозування розмірів кристалів первинного кремнію.

Ключові слова: заевтектичний силумін, первинний кремній, зародкоутворення, ріст кристалів, прогнозування.

The description of evolutions of primary silicon crystals nucleation in hypereutectic silumins is proposed. The kinetic of primary silicon crystals growth is analyzed. Prediction of the primary silicon crystals size is proposed basing on performed analysis.

Keywords: hypereutectic silumin, primary silicon, nucleation, growth of the crystals, prediction.

Введение

З аэвтектические силумины являются перспективным материалом для изготовления деталей поршневой группы ввиду их относительной дешевизны и достаточно высоких показателей тепло- и износостойкости. Однако основной их проблемой является крупный размер кристаллов первичного кремния, который, как

Кристаллизация и структурообразование сплавов

известно, играет определяющую роль в формировании механических и технологических свойств. Управление размером кристаллов первичного кремния является ключом к управлению свойствами этих материалов. Поэтому моделирование кинетики его образования и прогнозирование размера кристаллов кремния являются актуальными задачами.

Последние исследования [1, 2], касающиеся изучения структуры и свойств металлических расплавов, отмечают их микронеоднородное строение, что позволяет по-новому взглянуть на процессы массопереноса, диффузии, формирования и роста в расплаве различных фаз.

Цель данной работы – анализ кинетики роста кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах и разработка методики прогнозирования их размеров в отливках.

Постановка задачи

Рассмотрим кристаллизацию системы заэвтектического состава в равновесных условиях, когда времени для протекания диффузионных процессов достаточно и переохлаждение расплава минимально. В идеальном случае при полном растворении элементов шихты, способных быть подложками, и отсутствии соответствующих модификаторов первичный кремний кристаллизуется по гомогенному механизму, присоединяя атомы своего типа. Но так как температура плавления чистого кремния превышает температуру начала кристаллизации первичных кристаллов кремния из расплава Al-Si, сомнительно, что кремний в расплаве можно рассматривать как полностью растворенный в алюминии. Например, эксперименты, представленные авторами в [1, 2], подтверждают существование кремния в силуминах в виде обособленных микрогруппировок с количеством атомов ~ 1000. В связи с этим предлагается рассматривать алюминиево-кремниевую жидкость в надликвидусной области как раствор, содержащий метастабильные зародыши первичного кремния и растворенный в алюминиевой матрице кремний. При этом переход зародышей из метастабильного состояния в стабильное, согласно теории метастабильных состояний [3, 4] происходит флуктуационным путем при преодолении некоторого потенциального барьера, а время жизни метастабильной фазы конечно.

Методика решения

Концентрации кремния в алюминиевой и кремниевой фазах представим следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{\text{Si}}^1 &= C_{\text{Si}}^{\text{общ}} - C_{\text{Si}}^{\text{жф}} - C_{\text{Si}}^{\text{Al}}, \\ C_{\text{Si}}^{\text{Al}} &= C_{\text{Si}}^{\text{Al}}(T), \end{aligned} \quad (1)$$

где C_{Si}^1 – концентрация кремния в метастабильной фазе; $C_{\text{Si}}^{\text{общ}}$ – содержание кремния в расплаве; $C_{\text{Si}}^{\text{жф}}$ – содержание кремния в железистых фазах; $C_{\text{Si}}^{\text{Al}}$ – содержание кремния, растворенного в алюминии, согласно диаграмме состояния задается как функция температуры. При этом и радиус критического зародыша $r_{\text{к}}(T)$ меняется в зависимости от температуры [5].

Переход зародышей кремния из метастабильного состояния в стабильное опишем в рамках теории зародышеобразования Фольмера-Вебера-Френкеля [3, 4, 6]. Пусть кремний, нерастворенный в алюминии с концентрацией C_{Si}^1 , образует метастабильные зародыши. Будем полагать, что при понижении температуры каждый метастабильный зародыш, достигший критического размера, переходит в систему стабильных зародышей, выделившись из жидкости в твердую фазу, чтобы не на-

Кристаллизация и структурообразование сплавов

рушать равновесие. Условием равновесия примем постоянство общего количества атомов в системе зародышей

$$n_0 = N_m \cdot n_m + N_S \cdot n_S,$$

где n_m и n_S – количество атомов в метастабильном и стабильном зародышах соответственно; N_m – количество метастабильных зародышей; N_S – количество стабильных зародышей.

Тогда эволюция стабильной фазы первичного кремния опишется системой, решение которой представлено на рис. 1

$$\begin{cases} N_m = \frac{C_{Si}^1 \rho_{Si} a_{Si}^3}{\pi (A r_k(T))^3 m_{Si}}; \\ N_S = 1 - A N_m \exp\left[\frac{-\Delta F}{RT}\right], \end{cases} \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; a_{Si} – наиболее вероятное межатомное расстояние в метастабильных зародышах кремния; m_{Si} – масса одного атома кремния; ρ_{Si} – плотность кремния; ΔF – энергия образования стабильного зародыша; A – безразмерный коэффициент пропорциональности, зависящий от разницы в размерах метастабильного и стабильного зародышей, из логических соображений можно принять равным $\approx 0,33$.

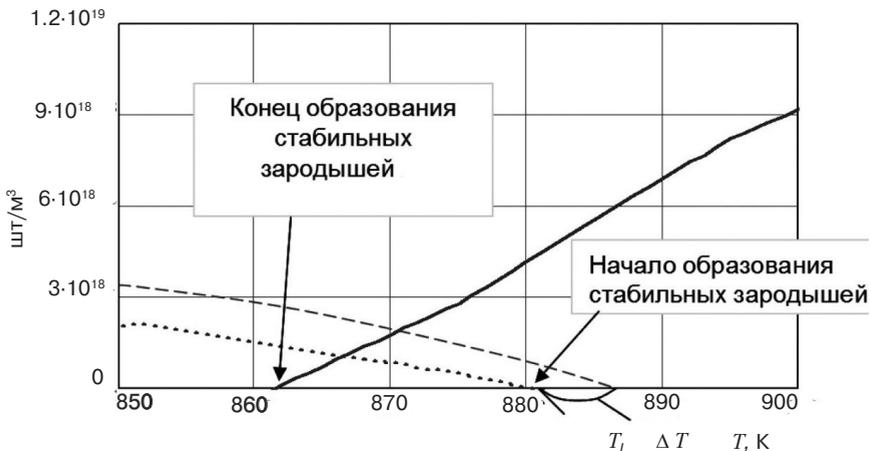


Рис. 1. Эволюция зародышей кристаллов первичного кремния при содержании 14 % Si: сплошная линия – метастабильные зародыши; точки – стабильные, штрихи – стабильные при переохлаждении ~ 5 К

Уменьшение количества метастабильных зародышей, как показано на рис. 1, означает, что их размер с понижением температуры увеличивается, а при постоянстве общего количества атомов до начала выделения стабильной фазы количество метастабильных зародышей уменьшается. Температура начала образования стабильных зародышей согласуется с данными диаграммы состояния Al-Si. При введении в выражение (2) переохлаждения $\Delta T \approx 5$ К получим некоторое увеличение количества зародышей за счет уменьшения размера критических зародышей и, следовательно, энергии ΔF , необходимой на их образование. Конечно, переохлаждение не является единственным фактором, влияющим на зарождение стабильной фазы, но в рамках данной работы рассматривается, в основном, его влияние.

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Химические потенциалы кремния μ_m и μ_s в метастабильной и стабильной фазах представим зависимостью от количества принадлежащих им зародышей (рис. 2)

$$\begin{aligned}\mu_m &= \mu_0^{\text{Si}} + S_m^{\text{Si}}\Delta T + RT \ln(N_m); \\ \mu_s &= \mu_0^{\text{Si}} + S_s^{\text{Si}}\Delta T + RT \ln(N_s),\end{aligned}\quad (3)$$

где S_i^{Si} – энтропия кремния в фазе; ΔT – температура переохлаждения; μ_0^{Si} – стандартный химический потенциал кремния.

Из рис. 2 следует, что разность химических потенциалов кремния в метастабильной и стабильной фазах положительная только до определенной температуры. Это означает, что образование стабильных зародышей для рассмотренных сплавов энергетически выгодно не во всем интервале кристаллизации, а только в его определенной части. Образование стабильных зародышей прекращается в температурной области от 870 до 865 К. С дальнейшим понижением температуры, вплоть до эвтектической точки, продолжается их рост. При этом выделившийся из алюминия кремний в результате понижения растворимости может находиться в расплаве в виде метастабильных зародышей, расходясь на образование частиц эвтектического кремния.

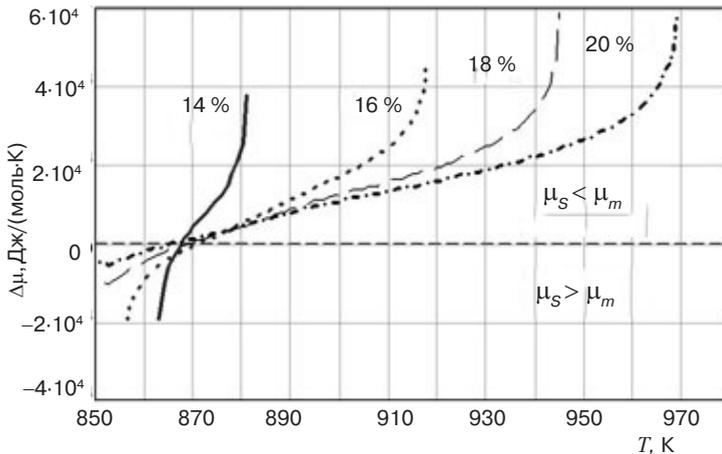


Рис. 2. Разность химических потенциалов при содержании кремния, %: 14, 16, 18, 20

Согласно представлениям о микронеоднородном строении расплавов, рассмотрим два возможных механизма роста кристаллов кремния: моноатомный и кооперативный, которые, по сути, являются механизмами диффузии, описанными в работе [7]. При моноатомном – присоединение атомов кремния к растущему кристаллу происходит поатомно и механизм их диффузии к зародышу осуществляется преимущественно при разрыве кластеров алюминия, когда кремний, растворенный в алюминиевой матрице, высвобождается из междоузлий. Частота присоединений ν_1 обусловлена частотой разрыва кластеров алюминия. При кооперативном механизме к растущему кристаллу присоединяются микрогруппировки атомов кремния, образующиеся в результате разрыва кластеров кремния, их диффузия к зародышу обусловлена частотой разрыва кластеров кремния ν_k .

$$\nu_1 = [\tau_a \exp(E_{\text{Al}}/kT)]^{-1}; \quad \nu_k = [\tau_a \exp(E_{\text{Si}}/kT)]^{-1}, \quad (5)$$

где τ_a – собственная частота колебаний атомов; E_{Al}, E_{Si} – энергия, необходимая для разрыва кластеров алюминия и кремния соответственно.

При этом будем полагать, что при реализации моноатомного механизма радиус кристалла увеличивается на наиболее вероятное межатомное расстояние в кристалле кремния $R_1 = a_{Si}$. При реализации кооперативного механизма радиус кристалла увеличивается на величину, равную $r_k(T)/6$.

Движущей силой роста кристаллов стабильной фазы, согласно работе [6], является разность химических потенциалов кремния в метастабильной и стабильной фазах. Поэтому, рассматривая кинетический механизм роста кристалла, когда скорость диффузии достаточно велика и подвод вещества осуществляется беспрепятственно, линейную скорость роста по каждому из механизмов представим как

$$I_1 = v_1 R_1 \frac{-\Delta\mu}{RT}, I_k = v_k R_k \frac{-\Delta\mu}{RT}. \quad (6)$$

Очевидно, что вклад каждого из механизмов неодинаков, поэтому введем коэффициенты η_1, η_k , определяющие долю их вклада, и представим их как $\eta_1 + \eta_k = \theta C_{Si}^1 + \theta C_{Si}^{Al} = 1$, где θ – коэффициент пропорциональности. Тогда

коэффициенты определяются как $\eta_1 \approx 0,12, \eta_k \approx 0,88$, из чего следует, что вклад моноатомного механизма в процесс роста первичного кристалла незначительный.

Обобщенную скорость роста, учитывающую вклад по обоим механизмам, опишем формулой

$$I_{об} = \sqrt{(I_1 \eta_1)^2 + (I_k \eta_k)^2}. \quad (7)$$

Как следует из рис. 3, в рамках предложенной методики наиболее активный рост кристаллов кремния наблюдается в первой трети, о чем на основании экспериментальных исследований утверждают авторы работы [8]. Таким образом, рост первичных кристаллов кремния может быть разделен на 3 стадии: период активного роста; период торможения роста (до достижения нулевого значения скорости роста); период роста по моноатомному механизму (за счет уменьшения растворимости

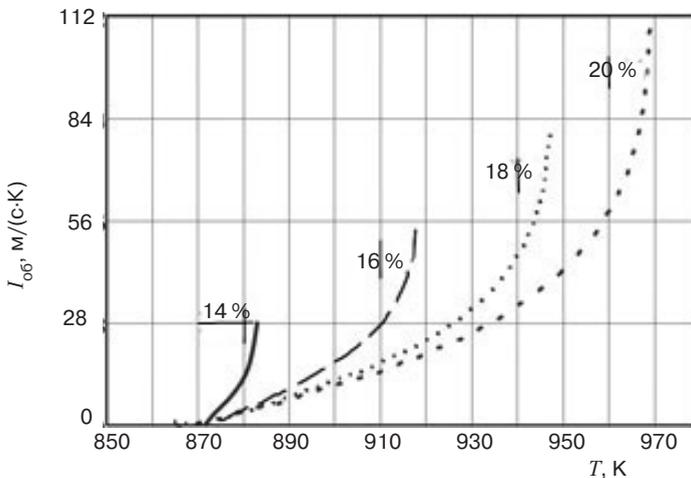


Рис. 3. Зависимость скорости роста первичных кристаллов от температуры

Кристаллизация и структурообразование сплавов

кремния в алюминии представляется возможным дальнейший рост уже образовавшихся кристаллов кремния без образования новых стабильных зародышей).

На всем промежутке кристаллизации для каждого значения температуры существует свое значение скорости роста кристалла кремния. Если умножить это значение на температурный интервал, в котором происходит рост кристаллов кремния ($T_0 - T$), где T_0 – температура начала выделения стабильных зародышей для некоторой концентрации кремния согласно диаграмме состояния системы, получим прирост радиуса кристалла первичного кремния для каждого значения температуры. Однако известно, что величина кристалла находится в обратно пропорциональной зависимости от величины переохлаждения и скорости охлаждения расплава, определяемых путем анализа кривых охлаждения. Учитывая эти значения, получим выражение для определения прироста радиуса кристалла первичного кремния при заданной скорости охлаждения и величине переохлаждения расплава, что позволяет прогнозировать прирост размеров кристалла не только в равновесных, но и неравновесных условиях, когда скорость охлаждения и величина переохлаждения играют существенную роль в росте кристалла.

$$\Delta R = \frac{I_{\text{общ}} (T_0 - T)}{V_{\text{охл}} \Delta T}. \quad (8)$$

Длительность времени роста кристалла кремния при этом обусловлена скоростью охлаждения расплава, что, в принципе, можно наблюдать на практике, когда при быстром остывании расплава кристаллы первичного кремния имеют меньший размер. Конечный размер кристалла первичного кремния в рамках предложенной методики определяется суммированием значений функции ΔR на всем интервале роста (9). Следует отметить, что данная методика позволяет определить наибольший размер кристаллов, выделившихся в период активного роста.

$$D_z = 2r_{\text{кр}} + 2 \sum_{i=T_0}^T \Delta R_i. \quad (9)$$

Для получения более мелкого размера первичных кристаллов кремния силумины подвергают обработке физическими полями и модифицированию. На практике обработка физическими полями обеспечивает повышение скорости охлаждения расплава и искусственное переохлаждение, которое для больших объемов металла составляет до 5 К [9]. При этом обработка, обеспечивающая переохлаждение расплава, должна применяться в температурном интервале, предшествующем началу выделения первичных кристаллов. Анализ кривых охлаждения заэвтектических силуминов показал следующие скорости охлаждения для температурной области выделения и роста первичных кристаллов: 0,43 К/с – при переохлаждении 1 К; 0,51 К/с – при 5 К. Экстраполирование до величины переохлаждения 7 К (теоретически максимально достижимое переохлаждение при обработке физическими – полями) показало скорость охлаждения – 0,63 К/с. Используя изложенную выше методику для силуминов, содержащих от 14 до 22 % Si, прогнозируемые размеры зерна первичного кремния зависят от температуры переохлаждения 1, 5 и 7 К.

Из рис. 4 следует, что маловероятно получение кристаллов первичного кремния размером менее 30 мкм путем обработки физическими полями даже при достижении переохлаждения максимальной величины. Однако эксплуатационно-технологические требования к деталям, изготавливаемым из заэвтектических силуминов,

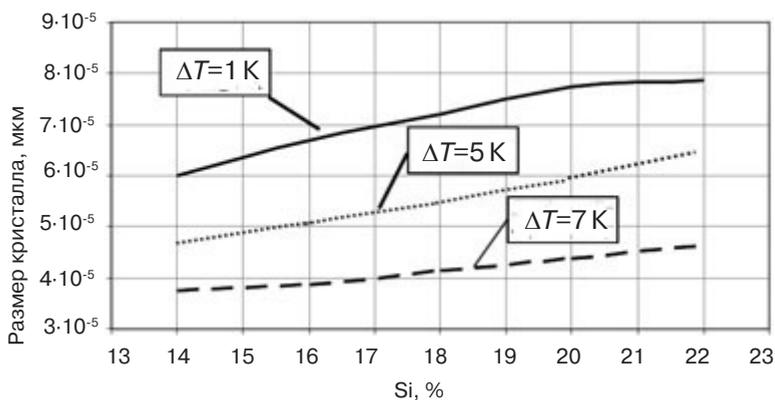


Рис. 4. Прогнозируемый наибольший размер кристаллов первичного кремния при переохлаждении 1, 5 и 7 К в зависимости от содержания кремния

делают необходимым получение первичных кристаллов кремния размером 20 мкм и менее. Решение этой задачи может быть получено путем дополнительного ввода модификаторов, служащих подложкой для образования зародышей по гетерогенному механизму. Согласно теории метастабильных растворов, при искусственном введении в них центров кристаллизации в виде затравки кристаллизация стабильной фазы начинается практически моментально [3-5, 6]. Таким образом, теоретически при формировании стабильной фазы первичного кремния при температурах выше, чем температура равновесного перехода, возможно дополнительное зародышеобразование по гомогенному механизму за счет дополнительной избыточной энергии. Эта энергия, как правило, при отсутствии модификатора расходуется на образование поверхностей раздела между твердой и жидкой фазами. Реализация такого механизма, в свою очередь, может вызвать кристаллизацию фаз, свойственных для заэвтектических силуминов при более высоких скоростях.

Выводы

В настоящей работе в рамках теории зародышеобразования из метастабильных состояний и представлений о микронеоднородном строении расплавов проанализирована кинетика роста кристаллов первичного кремния и предложена методика прогнозирования их максимального размера в заэвтектических силуминах. Показано, что образование стабильной фазы кремния прекращается до температуры выделения эвтектики. Процесс роста кристаллов кремния условно можно разделить на 3 стадии. В рамках данной методики показана возможность прогнозирования наибольшего размера зерен первичного кремния в силуминах с содержанием от 14 до 22 % Si при заданных температурах переохлаждения и скоростях охлаждения расплавов. Показано, что в рамках предложенной методики при переохлаждении в расплаве 5 и 7 К размер зерна первичного кремния уменьшается в 1,5 и 2,0 раза соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными по размеру кристаллов первичного кремния для заэвтектических силуминов, полученных в условиях переохлаждения. Первичное зерно размером менее 20 мкм может быть получено посредством увеличения степени переохлаждения расплава или ввода модификаторов, служащих подложкой для роста первичных зерен по гетерогенному механизму.



Список литературы

1. Кристаллизация систем Al-Si, Al-Ge, Al-Si-Ge при центрифугировании / В. Н. Гурин, С. П. Никаноров, М. П. Волков, Л. Л. Регель и др. // Журнал технической физики. – 2005. – № 3. – С. 56-62.
2. Гаврилин И. В. Ликвация кремния в жидких силуминах // Литейн. пр-во. – 1982. – № 2. – С. 4-6.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
5. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977. – 430 с.
6. Бражкин В. В. Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176, № 7. – С. 745-750.
7. Ершов Г. С., Позняк А. А. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. – Киев: Наук. думка, 1933. – 379 с.
8. Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів // Металознавство та обробка металів. – 2007. – № 1. – С. 12-15.
9. Крупный слиток / А. Н. Смирнов, С. Л. Макуров, В. М. Сафонов и др. – Донецк, 2009. – 278 с.

Поступила 31.01.2013

Вниманию авторов!

*Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объем статьи – не более **10 стр.**, рисунков – не более **5**.*

*Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.*

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.