

Я. Ю. Дмитришина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РОСТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЗЕРНА АЛЮМИНИЯ В ДОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИЛУМИНАХ

Проанализирована кинетика роста фазы первичного алюминия в условия искусственного переохлаждения. На основании проведенного анализа предложена методика прогнозирования размеров кристаллов первичного алюминия.

Ключевые слова: доэвтектический силумин, первичный алюминий, рост кристаллов, прогнозирование.

Проаналізовано кінетику росту фази первинного алюмінію в умовах штучного переохолодження. На підставі проведеного аналізу запропоновано методику прогнозування розмірів кристалів первинного алюмінію.

Ключові слова: доэвтектичний силумін, первинний алюміній, ріст кристалів, прогнозування.

The kinetic of primary aluminum crystals growth in terms of artificial is analyzed. Prediction of the primary aluminum crystals size is proposed basing on performed analysis.

Keywords: hypoeutectic silumin, primary aluminum, nucleation, prediction.

Доэвтектические силумины являются перспективным материалом для изготовления автомобильных деталей ввиду их относительной дешевизны, коррозионной стойкости, отменных литейных, механических и технологических свойств. Однако, как известно, основным фактором, влияющим на их механические и технологические свойства, является размер зерна алюминия. Управление размером зерна является ключом к управлению свойствами этих материалов. Поэтому моделирование кинетики его роста, как и прогнозирование размера, являются актуальными задачами.

Последние исследования [1-3], 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.

Поэтому анализ кинетики роста кристаллов алюминия в доэвтектических силуминах и разработка методики прогнозирования их размеров в отливках является актуальной задачей.

Рассмотрим кристаллизацию системы доэвтектического состава в равновесных условиях, когда есть достаточное время для протекания диффузионных процессов и переохлаждение расплава минимально. Согласно диаграмме состояния Al-Si, из расплава доэвтектического состава, в первую очередь, кристаллизуется первичный алюминий, и именно в этот, начальный, момент кристаллизации, закладывается размер зерна в алюминиевом слитке, который зависит от количества избыточной энергии в расплаве, которая расходуется на образование дополнительных поверхностей раздела. Соответственно, чем больше избыточной энергии сообщено расплаву на момент кристаллизации, тем больше поверхностей раздела в нем может образоваться по гомогенному механизму. Для интенсификации процессов гетерогенного зародышеобразования в расплав вводят модификаторы-инокулянты, служащие уже готовыми поверхностями раздела.

Рассмотрим идеальный случай: при полном растворении элементов шихты, способных быть подложками, и отсутствии соответствующих модификаторов-инокулянтов первичный алюминий кристаллизуется из расплава по гомогенному механизму, присоединяя атомы своего типа. Теория микронеоднородного строения металлической жидкости рассматривает расплав как набор кластеров с мерцающими границами. Например, эксперименты, представленные авторами в [1-3], подтверждают существование кластеров алюминия в виде обособленных микрогруппировок с количеством атомов от 800 до 2700. В связи с этим предлагается рассматривать алюминиево-кремниевую жидкость в надликвидусной области как раствор, содержащий метастабильные зародыши первичного алюминия и растворенные в алюминиевой матрице кремний и другие элементы сплава. При этом переход зародышей из метастабильного состояния в стабильное, согласно теории метастабильных состояний [4, 5], происходит флуктуационным путем при преодолении некоторого потенциального барьера, а время жизни метастабильной фазы конечно.

Методика решения

Концентрацию алюминия в расплаве представим следующим образом:

$$C_{Al} = 1 - C_{Si}^{общ} - C_{Si}^{Al} - C_{прим}, \quad (1)$$

где C_{Al} – концентрация алюминия в изначальной метастабильной фазе, $C_{Si}^{общ}$ – содержание кремния в расплаве, $C_{прим}$ – содержание других элементов и примесей. При этом и радиус критического зародыша $r_k(T)$ меняется в зависимости от температуры [4].

Переход зародышей алюминия из метастабильного в стабильное состояние опишем в рамках теории зародышеобразования Фольмера-Вебера-Френкеля [3-6]. Представим кластеры алюминия как метастабильные зародыши, постоянно распадающиеся и возникающие. Будем полагать, что при понижении температуры каждый метастабильный зародыш, достигший критического размера, переходит в систему выделившихся из жидкости в твердую фазу стабильных зародышей, чтобы не нарушать равновесие. Условием равновесия примем постоянство общего количества атомов в системе зародышей: $n_o = N_m \cdot n_m + N_s \cdot n_s$, 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 эволюцию стабильной фазы алюминия опишем системой, решение которой представлено на рис. 1:

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

где R – универсальная газовая постоянная, a_{Al} – наиболее вероятное межатомное расстояние в метастабильных зародышах алюминия, m_{Al} – масса одного атома алюминия, ρ_{Al} – плотность алюминия, ΔF – энергия образования стабильного зародыша, A – безразмерный коэффициент пропорциональности, зависящий от разницы в размерах метастабильного и стабильного зародыша, примем его значение равное 0,33.

Уменьшение количества метастабильных зародышей, как изображено 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 [3]. Температура начала образования

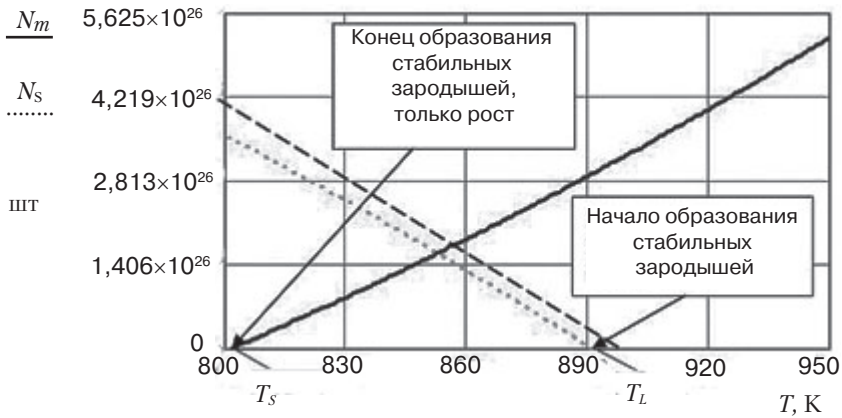


Рис. 1. Эволюция зародышей кристаллов первичного алюминия; сплошная линия – метастабильные зародыши, точки – стабильные, штрихи – стабильные при переохлаждении ~ 5 К

стабильных зародышей согласуется с данными диаграммы состояния Al-Si. При введении в (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. Следует отметить, что искусственное переохлаждение является не причиной, а следствием образования дополнительных поверхностей раздела в расплаве и факторы, влияющие на их образование, не могут быть ограничены изменением температурного режима обработки. В работах авторов показано, что [7, 8] для случая электрогидроимпульсного воздействия и обработки расплава импульсным током необходимо детальное рассмотрение процессов диссипации энергии в расплаве. Однако в рамках данного исследования стоит цель разработать метод экспресс-анализа максимального размера алюминиевого зерна в зависимости от предполагаемой температуры переохлаждения, которая была установлена экспериментальным путем.

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

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

где S_i^{Al} – энтропии алюминия в стабильной и метастабильной фазе соответственно, ΔT – температура переохлаждения, стандартный химический потенциал алюминия.

Из рис. 2 следует, что разность химических потенциалов алюминия в метастабильной и стабильной фазах положительна 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 865 до 850 К, и с дальнейшим понижением температуры, вплоть до эвтектической точки, продолжается их рост.

Согласно представлениям о микронеоднородном строении расплавов рассмотрим два возможных механизма роста кристаллов: моноатомный и кооперативный, которые, по сути, являются механизмами диффузии, описанными в [1]. При моноатомном – присоединение атомов алюминия к растущему кристаллу происходит поатомно и механизм их диффузии к зародышу осуществляется преимущественно

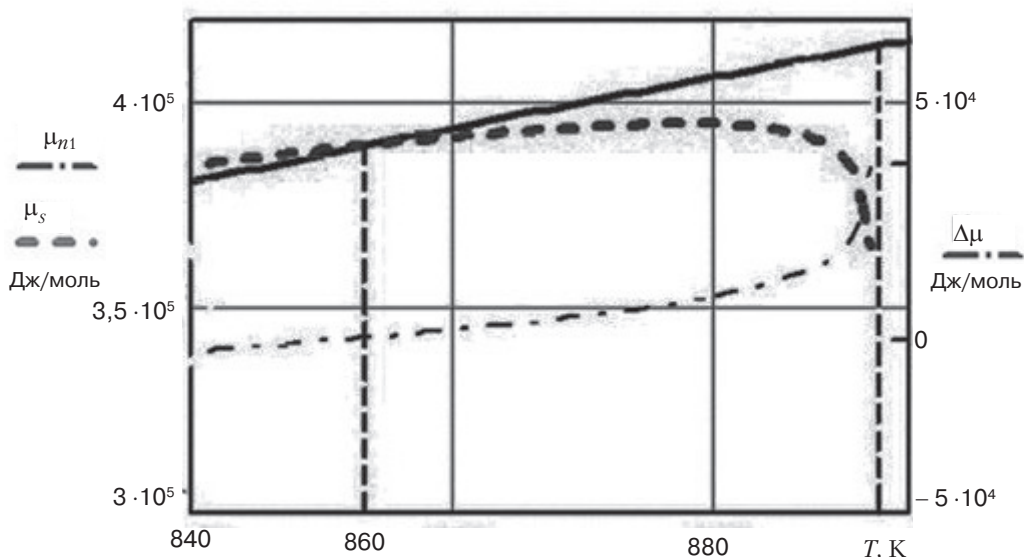


Рис. 2. Химические потенциалы стабильной и метастабильной фазы алюминия

но при разрыве кластеров алюминия, когда алюминий, в результате критических флуктуаций, высвобождается из кластера. Частота присоединений v обусловлена частотой разрыва кластеров алюминия. При кооперативном механизме к растущему кристаллу присоединяются микрогруппировки атомов алюминия, образующиеся в результате разрыва кластеров алюминия, их диффузия к зародышу также обусловлена частотой разрыва кластеров алюминия v .

$$v = [\tau_a \cdot \exp(E_{Al}/kT)]^{-1}, \quad (5)$$

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

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

Движущей силой роста кристаллов стабильной фазы, согласно [5], является разность химических потенциалов алюминия в метастабильной и стабильной фазах. Поэтому, рассматривая кинетический механизм роста кристалла, когда скорость диффузии достаточно велика и подвод вещества осуществляется беспрепятственно, линейные скорости роста по каждому из механизмов представим как:

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

Очевидно, что вклад каждого из механизмов неодинаков, поэтому введем коэффициенты η_1, η_k , определяющие долю их вклада, и представим их как $\eta_1 + \eta_k = P + (1-P) = 1$. Тогда коэффициенты определяются как $\eta_1 \approx P, \eta_k \approx 1-P$, где P – вероятность нахождения атомов алюминия вне кластера. Из чего следует, что вклад моноатомного механизма в процесс роста первичного кристалла незначителен.

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

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

Как следует из рис. 3, в рамках предложенной методики наиболее активный рост кристаллов алюминия наблюдается в первой трети, о чем на основании экспериментальных исследований утверждают авторы [9]. Таким образом, рост первичных кристаллов алюминия может быть разделен на 3 стадии: 1 – период активного роста, 2 – период торможения роста (до достижения нулевого значения скорости роста), 3 – период роста по моноатомному механизму (без образования новых стабильных зародышей).

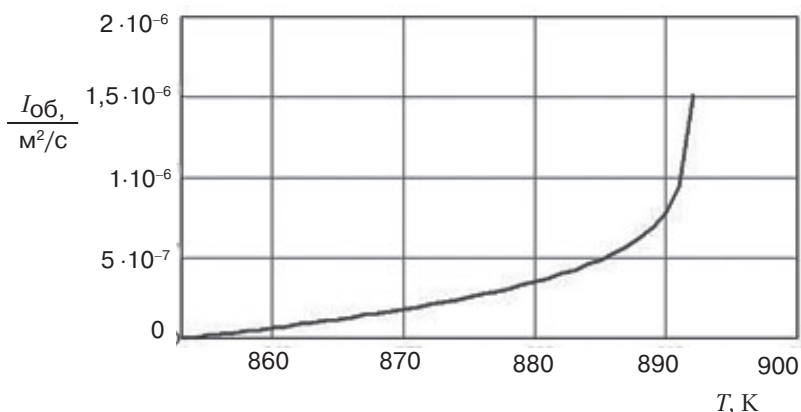


Рис. 3. Зависимость скорости роста кристаллов алюминия от температуры

На всем промежутке кристаллизации для каждого значения температуры существует свое значение скорости роста кристалла алюминия. Если умножить это значение на температурный интервал, в котором происходит рост, $(T_0 - T)$, где T_0 – температура начала выделения стабильных зародышей для некоторой концентрации кремния согласно диаграмме состояния системы, получим прирост радиуса кристалла алюминия 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 алюминия при заданной скорости охлаждения и величине переохлаждения расплава, что позволяет прогнозировать прирост размеров кристалла не только в равновесных, но и в неравновесных условиях, когда скорость охлаждения и величина переохлаждения играют существенную роль в росте кристалла:

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

Длительность времени роста кристалла алюминия при этом обусловлена скоростью охлаждения расплава, что, в принципе, можно наблюдать на практике, когда при быстром остывании расплава кристаллы первичного алюминия имеют меньший размер. Конечный размер кристалла первичного алюминия D_z в рамках предложенной методики определяется суммированием значений функции ΔR на всем интервале роста. Следует отметить, что данная методика позволяет определить наибольший размер кристаллов, выделившихся в период активного роста, что достаточно показательно, так как разброс первичных кристаллов алюминия по размерам, как правило, невелик и именно самые крупные кристаллы имеют наибольшее влияние на механические и технологические свойства отливки.

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

На практике обработка физическими полями обеспечивает повышение скорости охлаждения расплава и искусственное переохлаждение, которое для больших объемов металла составляет до 5 К [10]. При этом обработка, обеспечивающая искусственное переохлаждение расплава, должна применяться в температурном интервале, предшествующем началу выделения первичных кристаллов. Анализ кривых охлаждения доэвтектических 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 ΔT , К полями) показало скорость охлаждения 0,63 К/с. Используя изложенную выше методику, для силуминов, содержащих до 11 % кремния, прогнозируемые размеры зерна первичного кремния зависят от температуры переохлаждения 1, 5 и 7 К, как показано на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что переохлаждение благоприятно влияет на уменьшение максимального размера зерна алюминия. Это объясняется лавинообразным образованием дополнительных центров кристаллизации по гомогенному механизму. В данном случае учтена избыточная энергия в расплаве за счет искусственного переохлаждения.

Также следует отметить, что незначительные изменения концентрации алюминия не влияют на скорость роста кристаллов, так как алюминий является основным компонентом сплава, однако влияет на прирост радиуса кристалла ввиду сокращения интервала кристаллизации, согласно диаграмме состояния.

Выводы

В настоящей работе в рамках теории зародышеобразования из метастабильных состояний и представлений о микронеоднородном строении расплавов проанализирована кинетика роста кристаллов первичного алюминия и предложен метод экспресс-прогнозирования их максимального размера в доэвтектических силуминах. Показано, что образование стабильной фазы алюминия прекращается до температуры солидуса. Процесс роста кристаллов алюминия может быть условно разделен на 3 стадии. В рамках данной методики показана возможность прогнозирования наибольшего размера зерен алюминия. Как показал вычислительный эксперимент, кинетика кристаллизации основной фазы сплава мало зависит от концентрации кремния и других элементов сплава. Выявлено, что в рамках предложенной методики при переохлаждении в расплаве 5 и 7 К размер зерна первичного алюминия уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными по размеру зерна алюминия для силуминов полученных в условиях переохлаждения.

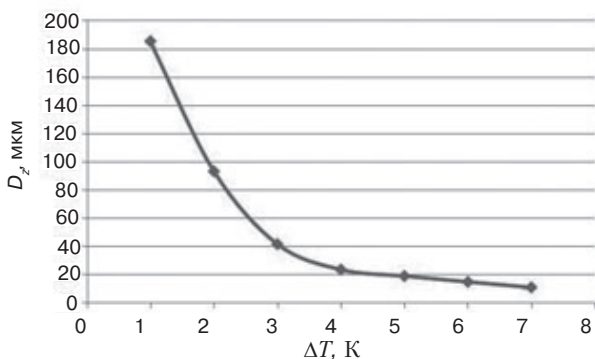


Рис. 4. Прогнозируемый размер кристаллов алюминия при переохлаждении от 1 до 7 К



Список литературы

1. Будова металевих розплавів і її взаємозв'язок з твердим станом // Пригунова А. Г., Петров С. С. /Металознавство та обробка металів. – 2016. – №2. – С. 17-29.
2. Кластеры – структурные составляющие металлических расплавов//Найдек В. Л. Мельник С. Г., Верховлюк А. М. / Металл и литье Украины. – 2015. – № 7. – С. 21-23.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
5. Флеминг 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. Анализ значимости основных факторов, влияющих на диссипацию энергии при электрогидроимпульсной обработке жидкого алюминия//Картузов В. В., Дмитришина Я. Ю. /Процессы литья. – 2014. – №1. – С.11-18.
8. Мультифрактальный анализ микроструктур сплава АК5М2 обработанного электрогидроимпульсным методом // Картузов В. В., Дмитришина Я. Ю./ЭОМ. – Кишинев. – 2015. – № 2. – С.33-39
9. Кінетика формування фаз при кристалізації розплавів// Петров С. С., Пригунова А. Г., Пригунов С. В. / Металознавство та обробка металів. – 2007. – №1. – С.12-15.
10. Крупный слиток / Смирнов А. Н., Макуров С. Л., Сафонов В. М., Цупрун А. Ю. – Донецк: Metallurgia, 2009. – 278 с.



References

1. Pryhunova A. H., Petrov S. S. (2016) Budova metalovykh rozplaviv i yii vzaiemozviazok z tverdym stanom [The structure of the metal melts and its relationship to the solid state]. Metalloznnavstvo ta obrobka metaliv, no. 2, pp. 17-29. [in Ukrainian].
2. Naydek V. L, Melnik S. G., Verkhovlyuk A. M. (2015) Klasteri – strukturnye sostavlyayushchie metallicheskih rasplavov [Clusters – structural components of metallic melts]. Metall i lite Ukrainy, no. 7, pp. 21-23. [in Russian].
3. Frenkel Ya. I. (1975) Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. Lvov: Nauka, 592 p. [in Russian].
4. Folmer M. (1986) Kinetika obrazovaniya novoy fazy [Kinetics of the formation of a new phase]. Moscow: Nauka, 208 p. [in Russian].
5. Fleming M. (1977) Protsesty zatverdevaniya [Curing processes]. Moscow: Mir, 430 p. [in Russian].
6. Brazhkin V. V. (2006) Metastabilnye fazy, fazovye prevrashcheniya i fazovye diagrammy v fizike i khimii [Metastable phases, phase transformations and phase diagrams in physics and chemistry]. Uspekhi fizicheskikh nauk, T. 176, no. 7, pp. 745-750. [in Russian].
7. Kartuzov V. V., Dmitrishina Ya. Yu. (2014) Analiz znachimosti osnovnykh faktorov, vliyayushchikh na dissipatsiyu energii pri elektrogidroimpulsnoy obrabotke zhidkogo alyuminiya [Analysis of the importance of the main factors affecting energy dissipation during electrohydropulse treatment of liquid aluminum]. Protsessy litya, no. 1, p. 11-18. [in Russian].
8. Kartuzov V. V., Dmitrishina Ya. Yu. (2015) Multifraktalnyy analiz mikrostruktur splava AK5M2, obrabotannogo elektrogidroimpulsnym metodom [Multifractal analysis of microstructures of AK5M2 alloy treated by electrohydropulse method]. EOM, Kishinev, no. 2, pp. 33-39. [in Russian].
9. Petrov S. S., Prygunova A. G., Prygunov S. V. (2007) Kinetyka formuvannia faz pry krystalizatsii rozplaviv [Kinetics of formation of phases during crystallization melts]. Metalloznnavstvo ta obrobka metaliv, no. 1, pp. 12-15. [in Ukrainian].
10. Smirnov A. N., Makurov S. L., Safonov V. M., Tsuprun A. Yu. (2009) Krupnyy slitok [Large ingot]. Donetsk: Metallurgiya, 278 p. [in Russian].

Поступила 21.02.2017