УДК 519.6:669.017

Моделирование гетерогенного зародышеобразования при модифицировании расплава сферическими наночастицами^{*}

В.Н. Попов

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

E-mail: popov@itam.nsc.ru

Рассмотрена модель зарождения кристаллической фазы на поверхности сферических частиц при охлаждении модифицированного расплава ниже температуры ликвидуса. Показана связь между величиной переохлаждения, размером зародышей, образующихся на поверхности частиц, и количеством затрачиваемой энергии. Проведено численное моделирование затвердевания модифицированного двухкомпонентного расплава алюминия в цилиндрическом тигле с рассмотрением термодинамических процессов, гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации. Определены условия образования зародышей кристаллов размером как меньше, так и больше размеров частиц-затравок. Показано, что для эффективного модифицирования металла необходимо использование порошков с частицами максимально однородного размера. Достоверность предложенной модели подтверждена удовлетворительным совпадением результатов численного расчета с данными физического эксперимента.

Ключевые слова: численное моделирование, модифицирование, наноразмерные сферические частицы, гетерогенное зародышеобразование, кристаллизация, сплав алюминия.

Введение

В настоящее время существует достаточно много публикаций, посвященных использованию порошков из наноразмерных тугоплавких частиц для модифицирования сплавов алюминия. Так, в работах [1-4] было экспериментально получено измельчение структуры и подтверждено улучшение прочностных свойств затвердевшего металла. Однако сохраняется множество не решенных задач по выбору параметров частиц модификаторов, которые могут поспособствовать радикальному измельчению макроструктуры отливок и слитков. Для решения этих проблем необходимо развитие теории кристаллизации и уже длительное время предпринимаются попытки математического описания процессов гетерогенного зародышеобразования [5-16]. Однако широкого распространения эти модели не получили, так как на сегодняшний день отсутствуют подтверждения их возможности удовлетворительно описывать процессы кристаллизации. Тем не менее, в работе [17]для исследования формирования микроструктуры в модифицированном сплаве Al-Cu

^{*} Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 121030500137-5).

[©] Попов В.Н., 2023

Попов В.Н.

использовалась модель, сочетающая подход популяционной динамики с методом клеточных автоматов. Модель включала в себя описание зародышеобразования и последующий рост кристаллов при постоянной скорости охлаждения расплава. Результаты расчетов сравнивались с данными, полученными в ходе экспериментов по исследованию процессов затвердевания сплава, модифицированного наноразмерными частицами TiC. При этом авторы сами отмечали недостаток, присущий моделям клеточных автоматов, которые позволяют рассчитывать скорость зарождения зародышей только на основе экспериментально определенного числа зерен в затвердевшем металле, что приводит к неточному описанию эволюции микроструктуры. Наряду с этим, в работе [18] была предложена математическая модель, описывающая процессы при затвердевании бинарного сплава Al-Si, модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами. Процесс рассматривался в предположении, что зародышеобразование происходит на плоских поверхностях частиц, имеющих форму куба. По результатам численного моделирования были описаны особенности кинетики гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации расплава в тигле. Получено удовлетворительное совпадение результатов расчетов с данными экспериментальных исследований.

Для развития теории кристаллизации важна оценка влияния на процессы гетерогенного зародышеобразования как размеров, так и формы модифицирующих частиц. Очевидно, что поверхность частицы порошка после предварительной обработки, включая плакирование, имеет сложную конфигурацию, и может быть плоской лишь частично. Поэтому полезно рассмотреть условия гетерогенного зародышеобразования на частицах сферической формы, часто используемых в моделях различных авторов [9, 11–14, 16]. Результаты подобных исследований могут способствовать расширению и уточнению представлений о процессах образования зародышей кристаллов. В работе [19] уже предпринималась попытка использования модели гетерогенного зародышеобразования на частицах сферической формы при расчетах кристаллизации сплава алюминия, однако анализ диапазона применения такого приближения при наличии модификаторов неодинаковых размеров и при различных переохлаждениях не проводился.

В настоящей работе рассматриваются процессы, происходящие при затвердевании сплава алюминия в тигле. Расплавленный металл модифицирован плакированными алюминием тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Геометрические и теплофизические параметры задачи взяты из работы [17]. Предложенная математическая модель описывает термодинамические процессы в расплавленном металле и тигле, гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию двухкомпонентного расплава. В развитие ранее проведенных исследований [19], рассматривается кинетика гетерогенного зародышеобразования в переохлажденном расплаве и определяются связи между величиной переохлаждения, количеством затрачиваемой энергии и зародышами, образующимися на поверхности сферических частиц различных размеров. По результатам численного моделирования выполняется сравнение результатов процесса и итогов формирования структуры затвердевшего металла в центральной части отливки и у стенки тигля. Достоверность модели кристаллизации при наличии наноразмерных сферических частиц в расплаве подтверждается удовлетворительным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов, представленными в работе [17].

Математическая модель и алгоритм реализации

Полагаем, что расплав Al-Cu модифицирован плакированными алюминием тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Образование зародышей происходит на смачиваемых поверхностях частиц, так как затраты энергии в этом случае меньше, чем при гомогенном зародышеобразовании [9, 11, 12]. Поверхности зародышей, граничащих с расплавом, считаем сферическими. Схемы расположения зародышей кристаллов на поверхности сферической подложки иллюстрирует рис. 1.

Рассмотрим образование зародыша кристаллической фазы на твердой сферической частице, находящейся в переохлажденном расплаве. Принимаем, что R_p — радиус частицы с центром в точке 0, R_s — радиус зародыша с центром в точке 0' на поверхности частицы, θ — краевой угол смачивания на сферической частице (подложке) в точке *B*, σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} — поверхностные натяжения границ раздела жидкость – зародыш, жидкость – подложка, зародыш – подложка. Тогда изменение свободной энергии системы при образовании равновесного зародыша в соответствии с уравнением Гиббса, согласно [11, 12], определяется соотношением

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_{10}} V^2 + \sigma_{12} S_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) S_{23} + \tau (2\pi R_p \sin \gamma)$$

здесь T_{l0} — исходная температура ликвидуса сплава, $\Delta T = T_l - T$ — переохлаждение расплава, T_l — текущая температура ликвидуса, S_{12} — площадь поверхности раздела жидкость – зародыш, S_{23} — площадь поверхности раздела зародыш – подложка, V_2 — объем зародыша, τ — линейная энергия поверхностного натяжения на границе между жидкой фазой, зародышем и частицей, $AB = R_p \sin \gamma$ — радиус линии контакта, $2\pi R_p \sin \gamma$ — длина линии контакта, где значение γ находится из выражений

$$tg\gamma = R_{s}\sin\theta / (R_{p} - R_{s}\cos\theta), \ R_{p} > R_{s},$$
$$tg\gamma = -R_{s}\sin\theta / (R_{p} - R_{s}\cos\theta), \ R_{p} < R_{s}.$$

Для точки *B* (рис. 1) условие равновесия вдоль касательной к поверхности частицы с учетом влияния линейного натяжения периметра смачивания, согласно [9, 12], описывается уравнением

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12}\cos\theta + \sigma_{\tau}\cos\gamma,$$

где $\sigma_{\tau} = \sigma/(R_{\rm p} \sin \gamma)$ — линейное натяжение линии контакта трех фаз,

$$\tau = \frac{a_0}{\sin\theta} \sigma_{12} (1 + \cos\theta) \Big[2\cos\theta - \sqrt{2(1 + \cos\theta)} \Big],$$

где *a*₀ — радиус сферы молекулярного действия.



Рис. 1. Схемы расположения зародышей кристаллов на поверхности частицы для случаев $R_p > R_s(a)$ и $R_p < R_s(b)$. *I* — жидкая фаза, 2 — зародыш, 3 — частица.

Представив уравнение, описывающее изменение свободной энергии системы при образовании зародыша, в виде

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_{l0}} V_2 + \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) + \tau \left(2\pi R_p \sin \gamma - \frac{S_{23} \cos \gamma}{R_p \sin \gamma} \right), \tag{1}$$

можно определить критическую энергию ΔG^* и критический размер зародыша R^* для различных значений переохлаждения ΔT . Здесь учитывается, что $\sigma_{12} = \sigma_{12}^{\infty} (1 - 2\delta / R_s)$, σ_{12}^{∞} — поверхностное натяжение границы раздела жидкость – зародыш на плоской поверхности, δ — параметр Толмена [20]. Из уравнения (1) следует, что в случае выполнения условия $\tau [2\pi R_p \sin\gamma - S_{23} \cos\gamma / (R_p \sin\gamma)] < 0$ при появлении зародыша критического размера затрачивается меньше энергии.

Согласно [5], для описания скорости образования зародышей кристаллов *α*-компоненты сплава (Al) используется соотношение

$$I = K \exp\left\{-\Delta G^* / (k_{\rm B}T)\right\},\tag{2}$$

где *К* — кинетический коэффициент, *k*_в — константа Больцмана, *T* — температура. Выражение для параметра *К* имеет следующий вид:

$$K = n_{\rm s} \frac{k_{\rm B}T}{h} \exp\left\{-E / (k_{\rm B}T)\right\},\,$$

здесь $n_{\rm s} = n_{\rm p} (4\pi R_{\rm p}^2 / l_{\rm a}^2)$ — число атомов металла, соприкасающихся с поверхностью наноразмерных частиц, $n_{\rm p} = m_{\rm p} \rho_{\rm l} / [100 \rho_{\rm p} (4\pi R_{\rm p}^3 / 3)]$ — число наноразмерных частиц в единице объема расплава, $\rho_{\rm p}$ — плотность вещества частицы, $l_{\rm a}$ — межатомное расстояние в расплаве, h — постоянная Планка, E — энергия активации процесса диффузии в расплаве.

Число кристаллов α -компоненты сплава, образовавшихся в единице объема при переохлаждении жидкого металла после времени t_{l0} , когда температура достигла значения T_{l0} , определяется по формуле [21]

$$N(r,z,t) = \int_{t_{10}}^{t} I(r,z,\zeta) [1 - f_{s}(r,z,\zeta)] d\zeta ,$$

где *f*_s — объемная доля растущей твердой фазы, описываемая подобно [22]:

$$f_{\rm s}(r,z,t) = 1 - \exp\{-NV_{\rm s}\}, \quad V_{\rm s}(r,z,t) = (4\pi/3)(R^3 - R_{\rm p}^3),$$

здесь $V_{\rm s}$ — объем твердой фазы, образовавшейся на наноразмерной частице. Предполагается, что рост кристаллической фазы происходит в соответствии с нормальным механизмом, а её граница *R* определяется линейной зависимостью скорости роста от переохла-

ждения:
$$\partial R/\partial t = K_{\alpha} \Delta T$$
 [7], $R(r, z, t) = R_{p} + \int_{t_{l_{0}}}^{t} K_{\alpha} \Delta T d\zeta$, где K_{α} — физическая константа.

Для оценки кинетической константы K_a используется формула [23]

$$K_{\alpha} = (D\Delta H_{\rm a}) / (l_{\rm a} k_{\rm B} T_A^2) ,$$

176

где ΔH_a — энтальпия плавления в расчете на один атом, коэффициент диффузии в жид-кости D определяется уравнением Аррениуса $D = D_0 \exp \{-E / (k_{\rm B}T)\}$.

Согласно [17], рассматривается затвердевание двухкомпонентного расплава Al-Cu. В этом случае формулу для определения переохлаждения $\Delta T = T_l - T$ представим в виде

$$\Delta T = T_A - \beta C_0 / (1 - f_s)^{1 - k} - T$$

Здесь температура ликвидуса T_l связана с концентрацией C растворенного компонента (Cu), T_A — температура плавления чистого металла-растворителя (Al), β — модуль коэффициента наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния Al-Cu. Изменение концентрации легирующего компонента в расплаве определяется из уравнения Шейла $C = C_0 / (1 - f_s)^{1-k} [7, 24]$, где C_0 — исходная концентрация, k — коэффициент распределения растворенного компонента. Рост твердой фазы α -компоненты (алюминия) сплава происходит в температурном интервале $T_{l0} \ge T \ge T_E$, где $T_{l0} = T_A - \beta C_0$, T_E — температура эвтектики. Полагаем, что при $T = T_E$ доля твердой фазы равна $f_{s\alpha}$.

После охлаждения расплава ниже температуры T_E происходит затвердевание эвтектики. Зародыши кристаллов алюминия больше не образуются и $N = N(r, z, t_E)$. Ввиду малой взаимной растворимости алюминия и меди предполагается, что при дальнейшем охлаждении расплава рост твердой фазы подчиняется нормальному механизму, характеризуемому константой роста K_E . Радиус границы твердой фазы R, растущей вокруг частицы после момента времени $t = t_E$, когда температура расплава достигла температуры T_E , определяется по формуле

$$R(r,z,t) = R_{\alpha} + \int_{t_{\rm E}}^{t} K_{\rm E}(T_{\rm E} - T)d\zeta, \quad R_{\alpha}(r,z,t_{\rm E}) = R_{\rm p} + \int_{t_{l0}}^{t_{\rm E}} K_{\alpha} \Delta T d\zeta,$$

а объем твердой фазы в эвтектическом расплаве V_{sE} , образовавшейся к моменту времени t, записывается в виде

$$V_{\rm sE}(r,z,t) = (4\pi/3)(R^3 - R_{\alpha}^3)$$

Доля твердой фазы $f_{\rm sE}$ в затвердевающем эвтектическом расплаве определяется соотношением

$$f_{\rm sE} = 1 - \exp\left\{-NV_{\rm sE}\right\}.$$

Затвердевание эвтектики происходит в диапазоне температур $T_{\rm E} > T \ge T_{\rm end}$, где $T_{\rm end}$ — температура полного затвердевания расплава. Доля твердой фазы $f_{\rm s}$ в процессе затвердевания сплава определяется как

$$f_{\rm s} = f_{\rm s\alpha} + f_{\rm sE}.$$

Используя описанную выше модель гетерогенного зародышеобразования и данные об эксперименте, представленные в исследованиии [17], рассмотрим затвердевание алюминиевого сплава Al-1 %Си в чугунном цилиндрическом тигле. Расплав был предварительно модифицирован наноразмерными тугоплавкими сферическими частицами, перемешан и выдержан в тигле при постоянной температуре выше температуры ликвидуса металла в течение заданного времени. На рис. 2 приведена схема цилиндрического тигля, где H и R_{in} — высота отливки и ее радиус соответственно, h_b и h_w — толщина донной части тигля и боковой стенки. Радиус модифицирующих частиц R_p много меньше H и R_{in} , а их массовое содержание m_p составляет 0,05 %. На поверхностях контакта





расплав – тигель учитывается термическое сопротивление R_h , определенное по результатам экспериментов [25]. С целью упрощения модели теплофизические параметры металла в жидком и твердом состояниях будем полагать постоянными и равными средним значениям в рассматриваемом интервале температур ликвидуса и эвтектики. Термопара, фиксирующая температуру, размещается в центральной части расплава.

Процесс охлаждения и затвердевания металла рассматривается с момента начала теплоотдачи в окружающую среду с внешней поверхности тигля и свободной поверхности расплава.

С учетом принятых допущений теплоперенос в сплаве описывается уравнением в цилиндрической системе координат (r, z):

$$c_e \rho_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_2 \kappa_0 \frac{\partial f_s}{\partial t}, \quad 0 \le r \le R_{\rm in}, \quad h_b \le z \le h_b + H, \tag{3}$$

здесь *T* — температура, *t* — время, f_s — объемная доля твердой фазы в расплаве, λ , *c*, ρ — теплопроводность, теплоемкость и плотность соответственно, κ_0 — удельная теплота плавления. Локальные значения коэффициентов $c_e = c_1$, $\rho_e = \rho_1$, $\lambda_e = \lambda_1$ при $f_s = 0$; $c_e = c_2$, $\rho_e = \rho_2$, $\lambda_e = \lambda_2$ при $f_s = 1$ и $c_e = c_1(1 - f_s) + c_2 f_s$, $\rho_e = \rho_1(1 - f_s) + \rho_2 f_s$, $\lambda_e = \lambda_1(1 - f_s) + \lambda_2 f_s$ в случае $0 < f_s < 1$. Здесь и далее индексы 1 и 2 соответствуют жидкой и твердой фазам материала сплава, 3 — материалу тигля.

Изменение температуры в тигле описывается уравнением

$$c_3 \rho_3 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \tag{4}$$

Условия симметрии в расплаве и тигле имеют вид:

$$r(\partial T / \partial r) = 0, \quad r = 0, \quad 0 \le z \le h_{\rm b} + H.$$

Условие теплообмена между свободной поверхностью расплава и окружающей средой записывается следующим образом:

$$\lambda_e(\partial T / \partial z) = \alpha_1(T_{\rm c} - T), \quad 0 \le r \le R_{\rm in}, \quad z = h_{\rm b} + H;$$

граничные условия на боковой поверхности тигля определяются как

$$\lambda_3(\partial T / \partial r) = \alpha_2(T_{\rm c} - T), \quad r = R_{\rm in} + h_{\rm w}, \quad 0 \le z \le h_{\rm b} + H,$$

на его дне —

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T - T_c), \quad 0 \le r \le R_{\rm in} + h_{\rm w}, \quad z = 0,$$

на верхней поверхности боковой стенки —

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T_{\rm c} - T), \quad R_{\rm in} \le r \le R_{\rm in} + h_{\rm w}, \quad z = h_{\rm b} + H,$$

где α_1 , α_2 — коэффициенты теплоотдачи, T_c — температура окружающей среды.

Условия на поверхностях соприкосновения металла с тиглем имеют вид:

$$\begin{split} \lambda_e \left(\partial T / \partial r \right) \Big|_{R_{\text{in}}-} &= \lambda_3 \left(\partial T / \partial r \right) \Big|_{R_{\text{in}}+} = \left(T \Big|_{R_{\text{in}}+} - T \Big|_{R_{\text{in}}-} \right) / R_h, \ r = R_{\text{in}}, \ h_b \le z \le h_b + H; \\ \lambda_e \left(\partial T / \partial z \right) \Big|_{h_b+} &= \lambda_3 \left(\partial T / \partial z \right) \Big|_{h_b-} = \left(T \Big|_{h_b+} - T \Big|_{h_b-} \right) / R_h, \quad 0 \le r \le R_{\text{in}}, \ z = h_b. \end{split}$$

Начальное значение (t = 0) температуры в расплаве и тигле определяется как $T = T_0$.

Для реализации модели (1)–(4) применялся конечно-разностный алгоритм. Расчетная область разбивалась на $I \times J$ ячеек. Шаги пространственной сетки выбирались таким образом, чтобы границы расплав – тигель располагались посередине расстояния между соседними узлами, расположенными в расплаве и тигле. Распределение температуры описывалось значениями в узлах сетки. Вдоль временной переменной использовался постоянный шаг. Решение алгебраической системы, полученной при неявной аппроксимации уравнений теплопереноса, осуществлялось итерационным методом [26]. Вычисления продолжались до момента полного затвердевания расплава. При расчетах кристаллизации α -компоненты сплава в уравнении (3) для параметра κ_0 использовалось значение удельной теплоты плавления алюминия κ_{Al} . При расчетах затвердевания эвтектики в уравнении (3) вместо параметра κ_0 использовалось значение удельной теплоты плавления для меди κ_{Cu} . Адекватность модели и алгоритма ее реализации подтверждаются качественным и количественным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов [17].

Результаты расчетов

Численное исследование зародышеобразования и кристаллизации в расплавленном металле Al-1 % Cu проводилось при следующих параметрах [17, 18, 24, 25, 27]: $R_{in} = 0,01 \text{ M}$, H = 0,04 M, $h_b = 0,01 \text{ M}$, $h_w = 0,01 \text{ M}$, $c_1 = 1050 \text{ Дж/(кг-K)}$, $\lambda_1 = 100 \text{ Br/(M-K)}$, $\rho_1 = 2,35 \cdot 10^3 \text{ кг/M}^3$, $c_2 = 1150 \text{ Дж/(кг-K)}$, $\lambda_2 = 220 \text{ Br/(M-K)}$, $\rho_2 = 2,57 \cdot 10^3 \text{ кг/M}^3$, $\kappa_{Al} = 3,89 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, $\kappa_{Cu} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ Дж/(кг-K)}$, $\lambda_2 = 220 \text{ Br/(M-K)}$, $\rho_2 = 2,57 \cdot 10^3 \text{ кг/M}^3$, $\kappa_{Al} = 3,85 \text{ K/}$ %, $C_0 = 1$ % масс., k = 0,14, $a_0 = 0,143 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $K_{\alpha} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M/(c-K)}$, $K_E = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M/(c-K)}$, $R_h = 10^{-4} \text{ M}^2 \cdot \text{K/BT}$, $\alpha_1 = 150 \text{ Br/(M}^2 \cdot \text{K})$, $\alpha_2 = 150 \text{ Br/(M}^2 \cdot \text{K})$, $T_c = 300 \text{ K}$, модифицирующие наночастицы TiC: $\rho_p = 4930 \text{ кг/M}^3$, $m_p = 0,05$ % масс, $R_p = 91 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $l_a = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, $D_0 = 10^{-7} \text{ M}^2/\text{c}$, $\Delta H_a = 1,75 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $E = 4,2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_{12}^{\infty} = 0,093 \text{ Дж/M}^2$, $\theta = 5^{\circ}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/K}$, $\delta = 2,98 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, $c_3 = 540 \text{ Дж/(кг-K)}$, $\lambda_3 = 45 \text{ Br/(M-K)}$, $\rho_3 = 7,3 \cdot 10^3 \text{ кг/M}^3$. Здесь R_p — средний размер используемых частиц [17]. Во время экспериментов термопара, фиксирующая изменение температуры, располагалась в центре слитка $(r = 0, z = h_b + H/2)$.

На рис. За отображено изменение ΔG , описываемое уравнением (1), в зависимости от величины переохлаждения расплавленного металла. Из результатов, полученных в ходе расчетов, следует, что при переохлаждении, равном 0,5 K, условия для возникновения устойчивого зародыша размером, сопоставимым с размером частицы, отсутствуют. Зародышеобразование происходит при 1 K $\leq \Delta T \leq 3,5$ K. При величинах переохлаждений 1 или 1,5 K зародыши, образующиеся на поверхности сферической частицы, имеют критические размеры R^* при соответствующих величинах свободной энергии ΔG^* . Точки на оси R_s , в которых фукция ΔG принимает макимальные значения, определяют значения

Попов В.Н.



Рис. 3. Изменение ΔG при ΔT (K). $\Delta G = 0,5$ (1), 1 (2), 1,5 (3), 2,5 (4), 3 (5), 3,5 (6); $a - R_{\rm s} > R_{\rm p}, b - R_{\rm s} < R_{\rm p}$.

критических радиусов. Согласно результатам расчетов, при $\Delta T \le 2,08$ К критические радиусы образовавшихся зародышей будут больше радиуса модифицирующих частиц $R_p = 91$ нм (рис. 3*a*). При $\Delta T \ge 2,15$ К возникают условия для образования зародышей с критическими радиусами меньше радиуса модифицирующих частиц R_p (рис. 3*b*).

Рисунок 4*a* отображает зависимость изменения критических радиусов зародышей R^* от величины переохлаждения расплава. Так как используется фиксированный краевой угол смачивания на поверхности сферической частицы ($\theta = 5^\circ$), зародыши, имеющие критический размер $R^* \approx R_p$, не определяются, и следствием этого является разрыв кривых на рисунке.

Согласно уравнению (2), величина энергии ΔG^* имеет решающее влияние на возможность образования зародышей. Рис. 4b отображает связь ΔG^* с размерами зародышей, имеющих критические размеры. Штриховая линия на рисунке отражает максимальную величину энергии $\Delta G^* = 10^{-18}$ Дж, при которой возможно зародышеобразование. Эта величина была определена по результатам расчетов из условия возникновения хотя бы одного зародыша в единице объема. Она зависит в основном от свойств сплава, при этом влияние на нее размеров модифицирующих частиц очень незначительно. Таким образом, из представленных результатов следует, что размеры образующихся зародышей при рассматриваемых параметрах не превышают 78 нм и меньше R_p .



Рис. 4. Изменения критических радиусов зародышей в зависимости от величины переохлаждения расплава (*a*) и количество затрачиваемой энергии при появлении критических зародышей различных размеров (*b*) при *R*_p = 91 нм.



Рис. 5. Изменения критических радиусов зародышей в зависимости от величины переохлаждения расплава (*a*) и количество затрачиваемой энергии при появлении критических зародышей различных размеров (*b*) при *R*_p = 20, 10, 5 нм.

Расчеты показали возможность возникновения зародышей с критическим размером большим, чем размер частиц. Рис. 5*a* отображает зависимость параметра R^* от величины переохлаждения расплава ΔT , а рис. 5*b* — зависимость ΔG^* от величины R^* при $R_p = 20$, 10, 5 нм и $\theta = 5^\circ$. Из результатов расчетов следует, что в случае $R_p = 20$ нм зародышеобразование возможно при переохлаждении 5 K $\leq \Delta T \leq 11$ K (рис. 5*a*), однако ограничение на количество энергии, затрачиваемой при зародышеобразовании, предполагает возникновение критических зародышей только с радиусом меньше R_p (рис. 5*b*). В случае $R_p = 10$ нм зародышеобразование происходит при переохлаждении 13,5 K $\leq \Delta T \leq 20$ K. Изменение ΔG^* в зависимости от размеров R^* иллюстрирует возможность образования зародышей как меньше, так и больше R_p . В случае $R_p = 5$ нм зародышеобразование происходит при переохлаждении 32 K $\leq \Delta T \leq 37$,5 K, при этом все возникающие зародыши критических размеров больше размера частицы.

В ходе исследований рассматривалась возможность одновременного возникновения критических зародышей на частицах различных размеров. Рис. 6 демонстрирует изменение величин переохлаждений расплава при возникновении критических зародышей в зависимости от величины R_p . Вертикальные отрезки линий иллюстрируют температурный интервал, в котором происходит зародышеобразование. С помощью формул (1) и (2) было определено, что нижняя точка на линии соответствует величине $I \approx 10-100$ зародышей в секунду, верхняя точка — $I \approx 10^{33} - 10^{34}$ зародышей в секунду. Из рисунка видно, что диапазоны переохлаждений для различных значений R_p не пересекаются, см., например, диапазоны для значений 5 и 10 нм, для 10 и 30 нм, для 20 и 80 нм и т.д. То есть, одновременного появления зародышей критических размеров для этих R_p не наблюдается, так как слишком отли-

чаются условия зародышеобразования.

При анализе ситуации для частиц близких размеров, например, 80 и 90 нм, было определено следующее. С увеличением переохлаждения расплава и к моменту появления первых зародышей на час-

Рис. 6. Величины переохлаждений расплава при появлении критических зародышей для различных размеров частиц *R*_p.



Попов В.Н.

тицах 80 нм скорость образования зародышей на частицах 90 нм составляет $\approx 10^{25}$ зародышей в секунду. Это способствует быстрому росту доли твердой фазы в локальном объеме расплава, выделению тепла при кристаллизации, снижению величины переохлаждения и прекращению зародышеобразования. Результаты численного моделирования показали, что даже для частиц большого размера (90 нм), разброс значений R_p не должен превышать $\approx 3 \,$ %. При рассмотрении варианта, когда в расплаве присутствует 50 % частиц размером 90 нм и 50 % — размером 87 нм, было определено, что 90 % общего количества зародышей образовались на крупных частицах, и только 10 % — на малых. Из вышеуказанного следует, что для эффективного модифицирования расплава необходимо использование порошков с частицами максимально однородного размера.

Для проверки модели кристаллизации было рассмотрено затвердевание в объеме алюминиевого сплава Al-1 %Cu с инокулированными тугоплавкими частицами TiC одного размера. Для определения начальных и граничных условий модели использовались результаты эксперимента, в котором фиксировалась температура в расплаве во время кристаллизации цилиндрической отливки диаметром 0,02 м [17]. Рис. 7*a* иллюстрирует изменение температуры в центре отливки r = 0 и в точке соприкосновения с боковой поверхностью тигля $r = R_{in}$ при $z = h_b + H/2$. Представленные результаты расчетов совпадают с данными физического эксперимента и свидетельствуют о том, что предложенная модель удовлетворительно описывает изменение температуры в центре отливки при кристаллизации модифицированного сплава.

В процессе затвердевания скорости изменения температуры в расплаве у боковой стенки тигля и в центральной области различаются (рис. 7*a*). Вследствие этого отличаются и условия зародышеобразования. Рис. 7*b* иллюстрирует изменение размера зерна в затвердевшем металле от точки в центре отливки до точки соприкосновения с тиглем. Область с наиболее мелкой структурой металла находится вблизи боковой стенки тигля, что качественно совпадает с имеющимися данными, полученными в экспериментах [3]. В центральной части отливки (r < 0,007 м) после снятия перегрева условия образования зародышей почти не различаются и, соответственно, вырастают кристаллы одинакового размера. Размер зеренной структуры металла рассчитывался по формуле $d_0 = 1/N^{1/3}$, и полученные данные согласуются с результатами экспериментов [17].

Рассмотрим подробнее процесс формирования структуры при затвердевании металла. В точке контакта расплавленного металла с боковой стенкой тигля перегрев снимается за 1,09 с и далее происходит переохлаждение ниже температуры ликвидуса



Рис. 7. Температура в расплаве у боковой поверхности тигля (1) и в центре отливки (2) при затвердевании (a), размер зерна в поперечном сечении отливки (b). Сплошные линии — расчет, символы — данные эксперимента [17].



Рис. 8. Переохлаждение (1) и скорость зародышеобразования (2) в расплаве у боковой поверхности тигля (*a*) и в центре отливки (*b*). Штриховая линия соответствует $\Delta T = 2.43$ К.

на 2,52 К (см. рис. 7*a*, 8*a*). При $\Delta T \le 2,3$ К зародышеобразование отсутствует. При $\Delta T > 2,43$ К в продолжение 0,01 с происходит интенсивное образование зародышей кристаллов α -компоненты металла (рис. 8*a*). С появлением и ростом кристаллической фазы переохлаждение быстро уменьшается до величин меньше 2,43 К и зародышеобразование прекращается. В случае, если зародыши возникли при переохлаждении выше 2,3 К, их размер меньше размера модифицирующих частиц (рис. 4). Кристаллизация α -компоненты сплава Al-Cu вблизи стенки продолжается 12,65 с, доля твердой фазы в расплаве растет, переохлаждение уменьшается. После достижения расплавом температуры эвтектики $T_{\rm E}$ и $f_{\rm s}\alpha = 0,98$ происходит затвердевание эвтектического сплава. Полное затвердевание завершается на 14-ой секунде (рис. 7*a*).

В центре отливки перегрев полностью снимается за 2,2 секунды и далее начинается переохлаждение расплава (рис. 8*b*). Однако через 1 секунду величина переохлаждения перестает увеличиваться и несколько секунд сохраняется на уровне 2,43 К. Это происходит из-за выравнивания интенсивности выделения скрытой теплоты кристаллизации и интенсивности отвода тепла в окружающую среду. Далее с увеличением переохлаждения начинается образование зародышей кристаллов α -компоненты металла. С учетом того, что переохлаждение в расплаве в центре отливки превышает 2,3 К, размер зародышей получается меньше размера модифицирующих частиц. При $\Delta T \leq 2,3$ К зародышеобразование отсутствует. Интенсивный рост твердой фазы α -компоненты (Al) сплава начинается с 9-й секунды и длится 1,5–2 с. Эвтектическая кристаллизация сплава завершается к 17-ой секунде (рис. 7*a*).

Заключение

1. Предложена математическая модель гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации в сплаве, модифицированном наноразмерными сферическими частицами. Проведено численное моделирование кристаллизации модифицированного бинарного сплава в цилиндрическом тигле.

2. Исходные параметры для решения задачи затвердевания цилиндрической отливки определялись из описанных в литературном источнике условий эксперимента и полученных результатов. Установлено, что при рассматриваемых параметрах охлаждения расплава критические размеры образующихся зародышей получается меньше размера модифицирующих частиц. Показана связь между скоростью отвода тепла из расплава и условиями зародышеобразования и последующей кристаллизации. Рассчитанные температурные режимы кристаллизации сплава и размер зёренной структуры затвердевшего металла удовлетворительно согласуются с известными опытными данными.

3. В рамках используемого приближения рассмотрена кинетика зародышеобразования на поверхности сферических частиц в переохлажденном расплаве. Определены условия образования зародышей кристаллов размером как меньше, так и больше размеров частиц-затравок. Из анализа возможности одновременного возникновения критических зародышей на частицах различных размеров следует вывод о необходимости использования порошков с частицами максимально однородного размера для эффективного модифицирования металла.

4. По результатам расчетов можно сделать заключение о возможности использования модели гетерогенного зародышеобразования для получения как адекватных качественных, так и количественных результатов при исследовании процессов затвердевания модифицированных расплавов.

Список литературы

- Borodianskiy K., Kossenko A., Zinigrad M. Improvement of the mechanical properties of Al-Si alloys by TiC nanoparticles // Metallurgical and Materials Transactions A. 2013. Vol. 44. P. 4948–4953.
- El-Mahallawi I.S., Shash A.Y., Amer A.E. Nanoreinforced cast Al-Si alloys with Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ // Nanoparticles Metals. 2015. Vol. 5, No. 2. P. 802–821.
- Lazarova R., Bojanova N., Dimitrova R., Manolov V., Panov I. Influence of nanoparticles introducing in the melt of aluminum alloys on castings microstructure and properties // Intern. J. Metalcasting. 2016. Vol. 10, Iss. 4. P. 466–476.
- 4. Kuzmanov P.M., Popov S.I., Yovkov L.V., Dimitrova R.N., Cherepanov A.N., Manolov V.K. Investigation the effect of modification with nanopowders on crystallization process and microstructure of some alloys // AIP Conf. Proceedings. 2017. Vol. 1893. P. 030104-1–030104-8.
- 5. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals // J. App. Phys. 1950. Vol. 21. P. 1022-1028.
- 6. Fletcher N.H. Size effect in heterogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29, Iss. 3. P. 572–576.
- 7. Flemings M.C. Solidification processing. New York: McGraw-Hill, 1974. 424 p.
- Maxwell I., Hellawell A. A simple model for grain refinement during solidification // Acta Metallurgica. 1975. Vol. 23, Iss. 2. P. 229–237.
- 9. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследований // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 4. С. 590–626.
- Greer A.L., Bunn A.M., Tronche A., Evans P.V., Bristow D.J. Modelling of inoculation of metallic melts: Application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 2823–2835.
- 11. Калинина А.П., Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Коротаева З.А. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 2. С. 283–289.
- Hienola A.I., Winkler P.M., Wagne P.E., Vehkamäki H., Lauri A., Napari I., Kulmala M. Estimation of line tension and contact angle from heterogeneous nucleation experimental data. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 094705-1–094705-11.
- 13. Qian M., Ma J. Heterogeneous nucleation on convex spherical substrate surfaces: A rigorous thermodynamic formulation of Fletcher's classical model and the new perspectives derived // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130. P. 214709-1–214709-7.
- 14. Кац А.М. Совершенствование теории гетерогенной кристаллизации металлов и выбор размеров частиц наномодификаторов // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 2. С. 373–382.
- Popov S., Manolov V., Kuzmanov P., Cherepanov A. Mathematical model of crystallization of multicomponent alloy at presence of nanoparticles // J. Materials Science and Technology. 2014. Vol. 22, No. 3. P. 167–174.
- 16. Iwamatsu M. Line-tension-induced scenario of heterogeneous nucleation on a spherical substrate and in a spherical cavity // J. Chem. Phys. 2015. Vol. 143. P. 014701-1–014701-12.
- Song Y., Jiang H., Zhang L., Li S., Zhao J., He J. A model describing solidification microstructure evolution in an inoculated aluminum alloys // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2021. Vol. 34. P. 861–871.

- Popov V.N., Cherepanov A.N. Modeling of the alloy solidification modified by refractory nano-size particles // Eur. Phys. J. Special Topics. 2020. Vol. 229, Iss. 2–3. P. 467–474.
- 19. Попов В.Н. Численное исследование процессов зародышеобразования и кристаллизации в модифицированном расплаве // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123, № 5. С. 469–477.
- 20. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. P. 333–337.
- 21. Лежнин С.И., Чернов А.А. О росте новой фазы в веществе, находящемся в метастабильном состоянии // Прикл. механика и техн. физика. 2007. № 2. С. 75–80.
- 22. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Матем. 1937. Т. 1, № 3. С. 355–359.
- 23. Christian J.W. The Theory of transformations in metals and alloys. Oxford: Pergamon, 2002. 1200 p.
- 24. Scheil E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung // Zeitschrift für Metallkunde. 1942. Vol. 34. P. 70–72.
- 25. Xue M., Heichal Y., Chandra S., Mostaghimi J. Modeling the impact of a molten metal droplet on a solid surface using variable interfacial thermal contact resistance // Mater Sci. 2007. Vol. 42. P. 9–18.
- 26. Самарский А.А., Николаев Е.С. Методы решений сеточных уравнений. М.: Наука, 1978. 592 с.
- 27. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах М.: Металлургия, 1989. 384 с.

Статья поступила в редакцию 31 мая 2022 г., после доработки — 15 ноября 2022 г., принята к публикации 8 декабря 2022 г.