

ТЕОРИЯ  
МЕТАЛЛОВ

УДК 536.421.4

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
В МОДИФИЦИРОВАННОМ РАСПЛАВЕ

© 2022 г. В. Н. Попов\*

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия*

*\*e-mail: popov@itam.nsc.ru*

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

Проведено численное моделирование затвердевания модифицированного расплава алюминия (Al–Cu) в цилиндрическом тигле. Используемая модель описывает термодинамические процессы, гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент расплава. Зарождение кристаллической фазы происходит на поверхности сферических частиц при охлаждении расплава ниже температуры ликвидуса, которая меняется в зависимости от концентрации растворенного легирующего материала. Показана связь между величиной переохлаждения и размером зародышей, образующихся на поверхности наноразмерных частиц. При охлаждении расплава от температуры ликвидуса до температуры эвтектики происходит кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава, а при дальнейшем охлаждении – эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты. Определено, что условия зародышеобразования, темп кристаллизации и время затвердевания существенно различаются внутри расплава. Объем твердой фазы, сформировавшейся вокруг зародыша, характеризует размер зерен в затвердевшем сплаве. Достоверность предложенной модели подтверждена сравнением результатов численного расчета с данными физического эксперимента.

*Ключевые слова:* численное моделирование, бинарный сплав, модифицирование, наноразмерные сферические частицы, гетерогенное зародышеобразование, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0015323022050126

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы алюминия, обладая отличными физическими и механическими свойствами, широко применяются в различных отраслях промышленности. Однако при получении отливок алюминия актуальны проблемы уменьшения дефектности и повышения прочности материала. Одним из способов решения этих проблем является измельчение структуры затвердевшего металла при добавлении в расплав наноразмерных тугоплавких частиц. На частицах, в зависимости от их размеров, формы и смачиваемости поверхности, возможно гетерогенное зародышеобразование. В качестве модификаторов используются предварительно подготовленные частицы TiN, TiC и др., которые при массовой доле в расплаве не более 0.1%, способствуют увеличению количества центров кристаллизации [1–4].

В настоящее время существует значительное количество публикаций, посвященных исследованиям влияния модифицирования тугоплавкими частицами расплавов алюминия. Экспериментально

подтверждено уменьшение среднего размера зерна в слитках и улучшение прочностных свойств затвердевшего металла [1–4]. Попытки математического описания процессов гетерогенного зародышеобразования осуществляются уже длительное время [5–16], однако широкого распространения эти модели при исследовании кристаллизации пока не получили.

Вместе с тем в [17] предложена модель, сочетающая подход популяционной динамики с методом клеточных автоматов для исследования формирования микроструктуры в модифицированных алюминиевых сплавах. Модель описывает кинетику растворения инокулированных частиц, зародышеобразование и последующий рост кристаллов. Результаты численного моделирования сравниваются с данными, полученными в ходе экспериментальных исследований затвердевания сплава Al–Cu, модифицированного наноразмерными частицами TiC. Однако не все результаты согласуются с общепринятой теорией и практикой. Авторы исследовали кристал-

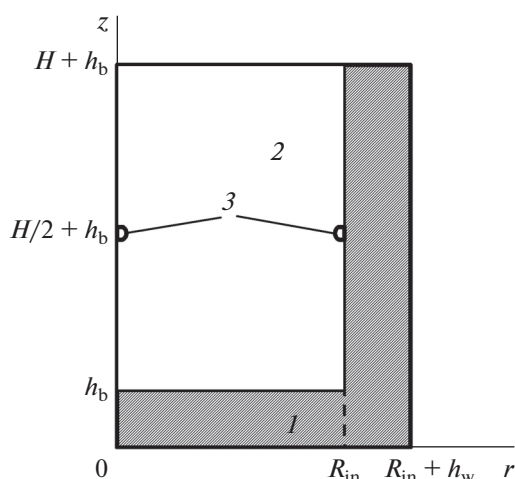


Рис. 1. Схема сечения цилиндрического тигля (1) с расплавом (2), 3 – точки контроля температуры.

лизацию при массовой доле частиц в расплаве от 0.05 до 1.2%. Тогда как как результаты исследований свидетельствуют, что при массовой доле частиц в расплаве более 0.1% происходит их коагуляция и желаемый результат модифицирования не достигается [18].

В работах [19, 20] рассмотрена математическая модель затвердевания металла, модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами, и описаны процессы гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации бинарных сплавов на основе алюминия с диаграммами состояний эвтектического типа. По результатам численного моделирования описаны особенности кинетики гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации расплава в цилиндрическом тигле. Получено удовлетворительное совпадение результатов численных расчетов с данными экспериментальных исследований. Процесс зародышеобразования рассматривался в предположении, что наноразмерные частицы имеют форму куба с плоскими поверхностями. Однако, очевидно, что частицы после предварительной обработки имеют сложную форму, а их поверхность может быть плоской только частично. Поэтому полезно рассмотреть возможность гетерогенного зародышеобразования на частицах сферической формы, часто используемых в моделях различных авторов [8, 11–16]. Это позволит уточнить наше представление о процессах гетерогенного зародышеобразования особенно при использовании новой информации, полученной в ходе экспериментов.

В настоящей работе рассматриваются процессы при затвердевании двухкомпонентного сплава алюминия Al–1% Cu в чугунном тигле. Расплавленный металл модифицирован плакированными

ми алюминием тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Исходные параметры задачи определены из имеющихся в литературе условий экспериментов и полученных результатов [17]. Сформулирована математическая модель, описывающая термодинамические явления в расплавленном металле и тигле, а также гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ -компоненты и  $\beta$ -компоненты бинарного расплава. Определена связь между величиной переохлаждения и размером зародышей, образующихся на поверхности наноразмерных частиц. В ходе численного моделирования определена кинетика роста твердой фазы в затвердевающем расплаве. Адекватность модели кристаллизации при наличии ультрадисперсных сферических частиц в сплаве алюминия подтверждается удовлетворительным совпадением результатов расчетов и имеющихся экспериментальных данных.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И АЛГОРИТМ РЕАЛИЗАЦИИ

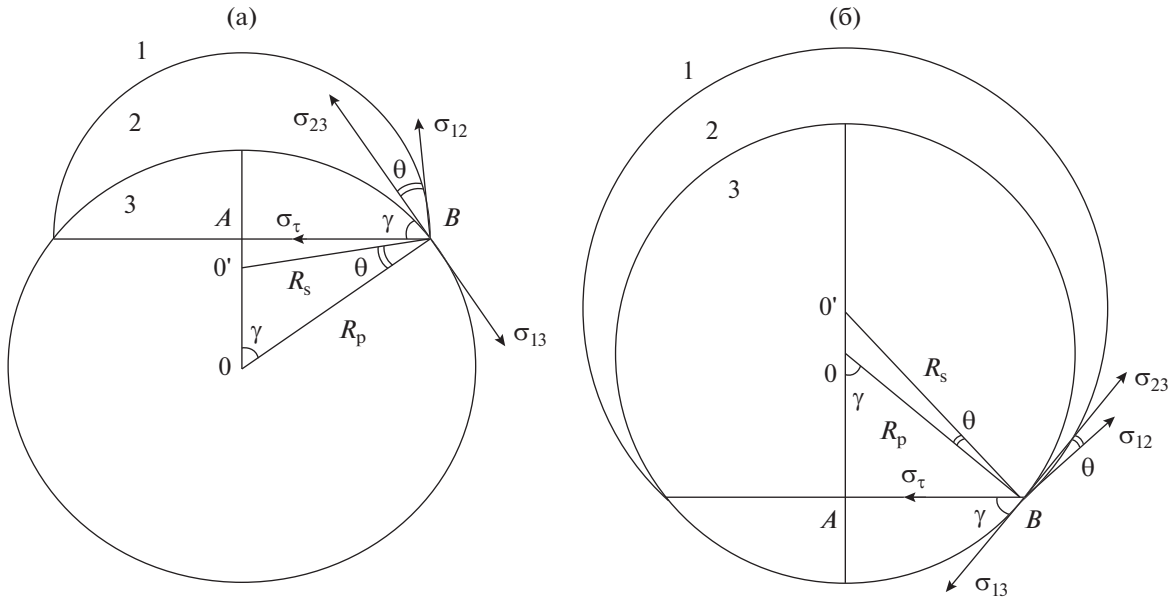
Используя данные об эксперименте, описанном в [17], рассматривается затвердевание алюминиевого сплава Al–Cu в чугунном цилиндрическом тигле. Высота отливки  $H$ , радиус –  $R_{in}$ , толщина донной части тигля –  $h_b$ , а боковой стенки –  $h_w$  (схема на рис. 1). Расплав модифицирован тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами радиусом  $R_p$  много меньше  $H$  и  $R_{in}$ , а их массовое содержание  $m_p$  составляет 0.05%. Между внешними поверхностями тигля, свободной поверхностью расплава и окружающей средой происходит теплообмен. На поверхностях контакта расплав–тигель учитывается термическое сопротивление  $R_{th}$ , определенное по результатам экспериментов [21]. Температуры расплава и тигля в начальный момент одинаковые и выше температуры кристаллизации металла. В центральной части расплава размещена термопара, фиксирующая температуру. Теплофизические параметры металла в жидком и твердом состояниях постоянные и равны средним значениям в рассматриваемых интервалах температур.

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

$$c_e \rho_e \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_2 \kappa_0 \frac{\partial f_s}{\partial t}; \quad (1)$$

$$0 \leq r \leq R_{in}, \quad h_b \leq z \leq h_b + H,$$

где локальное значение 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  $f_s$  – объемная доля твердой фазы в расплаве,  $\lambda$ ,  $c$ ,  $\rho$  – теп-



**Рис. 2.** Схемы образования зародышей кристаллов на поверхности частицы при  $R_p > R_s$  (а) и  $R_p < R_s$  (б) 1 – жидкая фаза, 2 – зародыш, 3 – частица.

лопроводность, теплоемкость и плотность соответственно,  $\kappa_0$  – удельная теплота плавления, индексы физических параметров для жидкой ( $i = 1$ ) и твердой ( $i = 2$ ) фаз материала сплава. Для материала тигля  $i = 3$ .

Изменение температуры в тигле описывается уравнением:

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

Условия симметрии в расплаве и тигле:

$$r(\partial T / \partial r) = 0, \quad r = 0, \quad 0 \leq z \leq h_b + H.$$

Условие теплообмена между свободной поверхностью расплава и окружающей средой:

$$\lambda_e (\partial T / \partial z) = \alpha_1 (T_c - T), \quad 0 \leq r \leq R_{in}, \quad z = h_b + H;$$

граничные условия на боковой поверхности тигля:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial r) = \alpha_2 (T_c - T), \\ r = R_{in} + h_w, \quad 0 \leq z \leq h_b + H,$$

на его дне:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial z) = \alpha_2 (T - T_c), \\ 0 \leq r \leq R_{in} + h_w, \quad z = 0,$$

на верхней поверхности боковой стенки:

$$\lambda_3 (\partial T / \partial z) = \alpha_2 (T_c - T), \\ R_{in} \leq r \leq R_{in} + h_w, \quad z = h_b + H,$$

$\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи,  $T_c$  – температура окружающей среды.

Условия на поверхностях соприкосновения металла с тиглем:

$$\lambda_e (\partial T / \partial r) \Big|_{R_{in-}} = \lambda_3 (\partial T / \partial r) \Big|_{R_{in+}} = \\ = (T \Big|_{R_{in+}} - T \Big|_{R_{in-}}) / R_h, \\ r = R_{in}, \quad h_b \leq z \leq h_b + H, \\ \lambda_e (\partial T / \partial z) \Big|_{h_b+} = \lambda_3 (\partial T / \partial z) \Big|_{h_b-} = \\ = (T \Big|_{h_b+} - T \Big|_{h_b-}) / R_h, \\ 0 \leq r \leq R_{in}, \quad z = h_b.$$

Начальное значение ( $t = 0$ ) температуры в расплаве и тигле

$$T = T_0.$$

Рассматриваемый расплав содержит плакированные алюминием тугоплавкие наноразмерные частицы. В процессе затвердевания такого расплава зарождение кристаллов происходит на поверхности частиц, так как при этом затрачивается меньше энергии, чем при гомогенном зародышеобразовании [11, 15]. Считаем, что на смачиваемой поверхности наноразмерной сферической частицы возможно образование зародыша. Поверхность зародыша, граничащую с расплавом, также полагаем поверхностью части сферы. Зародыш может быть как меньше, так и больше частицы. Рисунок 2 иллюстрирует расположение зародышей кристалла на поверхности сферической подложки.

Рассмотрим образование зародыша кристаллической фазы на твердой сферической частице, находящейся в переохлажденном расплаве. Пусть  $R_p$  – радиус частицы с центром в точке 0,  $R_s$  – ра-

диус зародыша с центром в точке  $O'$  на поверхности частицы,  $\theta$  – краевой угол смачивания на сферической подложке (частице) в точке  $B$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  – 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 [12, 13] будет определяться соотношением:

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_0} V_2 + \sigma_{12} S_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) S_{23} + \tau (2\pi R_p \sin \gamma),$$

где  $V_2$  – объем зародыша,  $S_{12}$  – площадь поверхности раздела жидкость–зародыш,  $S_{23}$  – площадь поверхности раздела зародыш–подложка.  $2\pi R_p \sin \gamma$  – длина линии контакта и  $\tau$  – линейная энергия поверхностного натяжения на границе между жидкой фазой, зародышем и частицей. Радиус  $AB$  линии контакта определяется соотношением  $R_p \sin \gamma$ , где значение  $\gamma$  следует из:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \gamma &= R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p > R_s, \\ \operatorname{tg} \gamma &= -R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p < R_s, \end{aligned}$$

$T_0$  – исходная температура ликвидуса сплава,  $\Delta T = T_l - T$  – переохлаждение,  $T_l$  – текущая температура ликвидуса.

Условие равновесия вдоль касательной в точке  $B$  к поверхности частицы с учетом влияния линейного натяжения периметра смачивания [11, 13]

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_\tau \cos \gamma, \quad (3)$$

где  $\sigma_\tau = \tau / (R_p \sin \gamma)$  – линейное натяжение линии трехфазного контакта. В результате уравнение (3) приводится к

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta + \tau / (R_p \operatorname{tg} \gamma).$$

Линейная энергия поверхностного натяжения описывается соотношением

$$\tau = \frac{a_0}{\sin \theta} \sigma_{12} (1 + \cos \theta) [2 \cos \theta - \sqrt{2(1 + \cos \theta)}], \quad (4)$$

где  $a_0$  – радиус сферы молекулярного действия. Из (4) следует, что  $\tau < 0$  при  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ .

Примем во внимание, что  $\sigma_{12} = \sigma_{12}^\infty (1 - 2\delta / R_s)$ ,  $\delta$  – параметр Толмена [22],  $\sigma_{12}^\infty$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности раздела зародыш–расплав для алюминия. Тогда используя выражение

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_0} V_2 + \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) + \tau \left( 2\pi R_p \sin \gamma - \frac{S_{23} \cos \gamma}{R_p \sin \gamma} \right), \quad (5)$$

описывающее изменение свободной энергии системы при образовании зародыша, можно вычислить критический размер зародыша  $R^*$  и критическую энергию Гиббса  $\Delta G^*$  при различных значениях переохлаждения  $\Delta T$ . При выполнении условия  $\tau [2\pi R_p \sin \gamma - S_{23} \cos \gamma / (R_p \sin \gamma)] < 0$  для появления зародыша критического размера затрачивается меньше энергии.

Скорость образования зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава (Al) согласно [7] определяется соотношением:

$$I = K \exp \left\{ -\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right\}, \quad (6)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $K$  – кинетический параметр, зависящий в общем случае от поверхностного натяжения, размеров модифицирующих частиц и числа атомов на их поверхности,  $T$  – температура (К).

Выражение для кинетического параметра  $K$  в формуле (6), согласно [7] представим в виде:

$$K = n_s \frac{k_B T}{h} \exp \{ -E / (k_B T) \},$$

где  $n_s = n_p (4\pi R_p^2 / l_a^2)$  – число атомов металла соприкасающихся с поверхностью наноразмерных частиц,  $n_p = m_p \rho_1 / [100 \rho_p (4\pi R_p^3 / 3)]$  – число наноразмерных частиц в единице объема расплава,  $\rho_p$  – плотность вещества частицы,  $l_a$  – межатомное расстояние в расплаве,  $h$  – постоянная Планка,  $E$  – энергия активации процесса диффузии в расплаве.

Число кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава, образовавшихся при переохлаждении жидкого металла после времени  $t_0$ , когда температура достигла значения  $T_0$ :

$$N(r, z, t) = \int_{t_0}^t I(r, z, \zeta) [1 - f_s(r, z, \zeta)] d\zeta,$$

где  $f_s$  – объемная доля растущей твердой фазы, описываемая подобно [23]:

$$\begin{aligned} f_s(r, z, t) &= 1 - \exp \{ -NV_s \}, \\ V_s(r, z, t) &= (4\pi/3) (R^3 - R_p^3), \end{aligned}$$

$V_s$  – объем твердой фазы, образовавшейся на наноразмерной частице. Предполагается, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму, а радиус ее границы  $R$  определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\partial R / \partial t = K_\alpha \Delta T$  [6],

$R(r, z, t) = R_p + \int_{t_0}^t K_\alpha \Delta T d\zeta$ , где  $K_\alpha$  – физическая константа.

Для оценки кинетической константы  $K_\alpha$  возможно использовать формулу:

$$K_\alpha = (D\Delta H_a) / (l_a k_B T_A^2),$$

где  $\Delta H_a$  – энтальпия плавления в расчете на один атом, коэффициент диффузии в жидкости  $D$  определяется уравнением Аррениуса  $D = D_0 \exp\{-E/(k_B T)\}$  [24].

Формулу для определения переохлаждение  $\Delta T = T_l - T$  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),  $\beta$  – модуль коэффициента наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния Al–Cu. Концентрация легирующего компонента определяется из уравнения неравновесного рычага (уравнение Шейла)  $C = C_0 / (1 - f_s)^{1-k}$  [6, 25], где  $C_0$  – исходная концентрация,  $k$  – коэффициент распределения растворенного компонента. Рост твердой фазы  $\alpha$ -компоненты (алюминия) сплава происходит в температурном интервале  $T_0 \geq T \geq T_E$ , где  $T_0 = T_A - \beta C_0$ ,  $T_E$  – температура эвтектики.

При расчетах кристаллизации  $\alpha$ -компоненты сплава в уравнении (1) для параметра  $\kappa_0$  используется значение удельной теплоты плавления алюминия  $\kappa_{Al}$ . Полагаем, что при  $T = T_E$  доля твердой фазы равна  $f_{s\alpha}$ .

После охлаждения металла до температуры эвтектики происходит затвердевание  $\beta$ -компоненты сплава. Образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава не происходит 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, характеризуемого константой роста  $K_\beta$ . Радиус границы твердой фазы  $R$ , растущей вокруг частицы после момента времени  $t = t_E$ , когда температура расплава достигла температуры  $T_E$ ,

$$R(r, z, t) = R_\alpha + \int_{t_E}^t K_\beta (T_E - T) d\zeta,$$

$$R_\alpha(r, z, t_E) = R_p + \int_{t_0}^{t_E} K_\alpha \Delta T d\zeta,$$

а объем твердой фазы  $\beta$ -компоненты сплава  $V_{s\beta}$ , образовавшейся к моменту времени  $t$ :

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

Доля твердой фазы  $f_{s\beta}$  в затвердевающем эвтектическом расплаве определяется соотношением:

$$f_{s\beta} = 1 - \exp\{-NV_{s\beta}\}.$$

При расчетах кристаллизации эвтектики в уравнении (1) вместо параметра  $\kappa_0$  используется  $\kappa_{Cu}$  – удельная теплота плавления для меди. Эвтектическая кристаллизация проходит в диапазоне температур  $T_E > T \geq T_{end}$ , где  $T_{end}$  – температура полного затвердевания расплава. Доля твердой фазы  $f_s$  в процессе затвердевания сплава определяется согласно

$$f_s = f_{s\alpha} + f_{s\beta}.$$

Для реализации модели применялся конечно-разностный алгоритм. Расчетная область была разбита на  $I \times J$  ячеек. Шаги пространственной сетки ( $\Delta_r, \Delta_z$ ) выбирали таким образом, чтобы границы расплав–тигель располагались посередине расстояния между соседними узлами, расположенными в расплаве и тигле. Вдоль временной переменной использовали равномерную сетку с шагом  $\Delta_t$ . Разностные уравнения строили посредством аппроксимации балансных соотношений, получаемых интегрированием уравнений (1), (2) с использованием соответствующих граничных условий. Порядок аппроксимации  $O(\Delta_t, \Delta_r^2, \Delta_z^2)$ . Распределение температуры описывалось значениями в узлах сетки. Решение алгебраической системы, полученной при неявной аппроксимации уравнений теплопереноса, осуществляли итерационным методом [26]. Расчеты продолжали до момента полного затвердевания расплава. Адекватность модели и алгоритма ее реализации подтверждаются качественным и количественным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численное исследование динамики кристаллизации модифицированного расплава проводили при параметрах для тигля и сплава Al–1% Cu [17, 19, 21, 27]:  $R_{in} = 0.01$  м,  $H = 0.04$  м,  $h_b = 0.01$  м,  $h_w = 0.01$  м,  $c_1 = 1050$  Дж/(кг К),  $\lambda_1 = 100$  Вт/(м К),  $\rho_1 = 2.35 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_2 = 1150$  Дж/(кг К),  $\lambda_2 = 220$  Вт/м К,  $\rho_2 = 2.57 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\kappa_{Al} = 3.89 \times 10^5$  Дж/кг,  $\kappa_{Cu} = 2.1 \times 10^5$  Дж/кг,  $T_0 = 993$  К,  $T_A = 933$  К,  $T_0 = 929.15$  К,  $T_E = 821$  К,  $\beta = 3.85$  К/%,  $C_0 = 1$  мас. %,  $k = 0.14$ ,  $a_0 = 0.143 \times 10^{-9}$  м,  $K_\alpha = 7 \times 10^{-5}$  м/(с К),  $K_\beta = 7 \times 10^{-5}$  м/(с К), модифицирующие наночастицы TiC –  $\rho_p = 4930$  кг/м<sup>3</sup>,  $m_p = 0.05$  мас. %,  $R_p = 91 \times 10^{-9}$  м;  $l_a = 2.86 \times 10^{-10}$  м,  $l_c = 4.33 \times 10^{-10}$  м,  $D_0 = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\Delta H_a = 1.75 \times 10^{-20}$  Дж,  $E = 4.2 \times 10^{-20}$  Дж,  $\sigma_{12}^\infty = 0.093$  Дж/м<sup>2</sup>,

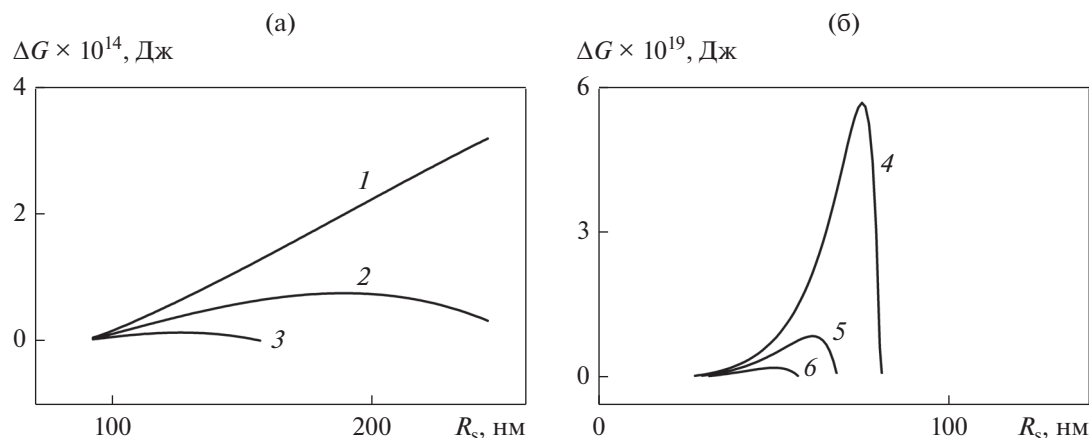


Рис. 3. Изменение  $\Delta G$  при зародышеобразовании для  $\Delta T$  (К): (1) 0.5, (2) 1, (3) 1.5, (4) 2.5, (5) 3, (6) 3.5; а)  $R_s > R_p$ , б)  $R_s < R_p$ .

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К,  $\theta = 5^\circ$ ,  $\delta = 2.98 \times 10^{-10}$  м,  $c_3 = 540$  Дж/(кг К),  $\lambda_3 = 45$  Вт/(м К),  $\rho_3 = 7.3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $R_h = 10^{-4}$  м<sup>2</sup> К/Вт,  $\alpha_1 = 150$  Вт/(м<sup>2</sup> К);  $\alpha_2 = 150$  Вт/(м<sup>2</sup> К),  $T_c = 293$  К. Во время экспериментов термopара, фиксирующая изменение температуры, расположена в центре слитка ( $r = 0$ ,  $z = h_b + H/2$ ) [17].

Рисунок 3а иллюстрирует изменение величины  $\Delta G$ , описываемой уравнением (5), при различных величинах переохлаждения расплавленного металла. Из результатов, полученных в ходе расчетов, следует, что при переохлаждении 0.5 К отсутствуют условия возникновения устойчивого зародыша размером, сопоставимым с размером частицы. При переохлаждении 1 К радиус сферического зародыша, образующегося на поверхности частицы, может достигнуть критического размера  $R^*$ , чему будет соответствовать максимальная величина свободной энергии (энергия Гиббса)  $\Delta G^*$ . Величинам критических радиусов соответствуют точки на оси  $R_s$ , в которых функция  $\Delta G$  принимает максимальные значения. Так при  $\Delta T = 1$  К —  $R^* = 189$  нм,  $\Delta G^* = 7.4 \times 10^{-15}$  Дж, при  $\Delta T = 1.5$  К —  $R^* = 126$  нм,  $\Delta G^* = 1.2 \times 10^{-15}$  Дж. Таким образом при малых величинах переохлаждения критические радиусы образующихся зародышей больше радиуса модифицирующих наноразмерных частиц  $R_p = 91$  нм (рис. 3а).

Так как используется фиксированный краевой угол смачивания на сферической частице  $\theta = 5^\circ$ , то зародыши, имеющие критический размер  $R^* \approx R_p$ , не появляются. При переохлаждении больше 2.3 К возникают условия для образования зародышей с критическими радиусами меньше радиуса модифицирующих частиц  $R_p$  (рис. 3б). Так при  $\Delta T = 2.5$  К —  $R^* = 75$  нм,  $\Delta G^* = 5.6 \times 10^{-19}$  Дж, при  $\Delta T = 3$  К —  $R^* = 61$  нм,  $\Delta G^* = 8.2 \times 10^{-20}$  Дж, при  $\Delta T = 3.5$  К —  $R^* = 50$  нм,  $\Delta G^* = 1.6 \times 10^{-20}$  Дж.

Необходимо отметить, что при увеличении переохлаждения для появления зародышей, имеющих критический размер, затрачивается гораздо меньше энергии. А именно величина энергии  $\Delta G^*$ , согласно уравнения (6), имеет решающее влияние на возможность образования зародышей.

Для проверки модели кристаллизации было рассмотрено объемное затвердевание алюминиевого сплава Al–1% Cu в цилиндрическом тигле с инокулированными тугоплавкими частицами TiC. При расчетах для определения начальных и граничных условий использовали условия эксперимента, в котором фиксировали изменение температуры в металле при кристаллизации цилиндрической отливки диаметром 0.02 м и высотой 40 мм [17]. Рисунок 4 иллюстрирует изменение температуры и долю твердой фазы в затвердевающем металле в центре формирующейся отливки ( $r = 0$ ,  $z = h_b + H/2$ ) и в точке соприкосновения с боковой поверхностью тигля ( $r = R$ ,  $z = h_b + H/2$ ). На рис. 4а представлены результаты расчетов, которые качественно и количественно совпадают с данными физического эксперимента и свидетельствуют о том, что предложенная модель удовлетворительно описывает изменение температуры в центре отливки при кристаллизации модифицированного сплава.

В точке контакта металла с боковой стенкой тигля перегрев снимается за 1.09 с, и далее происходит переохлаждение расплава ниже температуры ликвидуса на 2.52 К (рис. 4а, 5а). При  $\Delta T \leq 2.3$  К зародышеобразование отсутствовало. При  $\Delta T > 2.43$  К в продолжение 0.01 с происходит интенсивное образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты металла (рис. 5а). С появлением и ростом кристаллической фазы переохлаждение быстро снижается ниже величины 2.43 К и зародышеобразование прекращается. С учетом того, что зародыши возникали при переохлаждении выше 2.3 К, их размер меньше размера модифи-



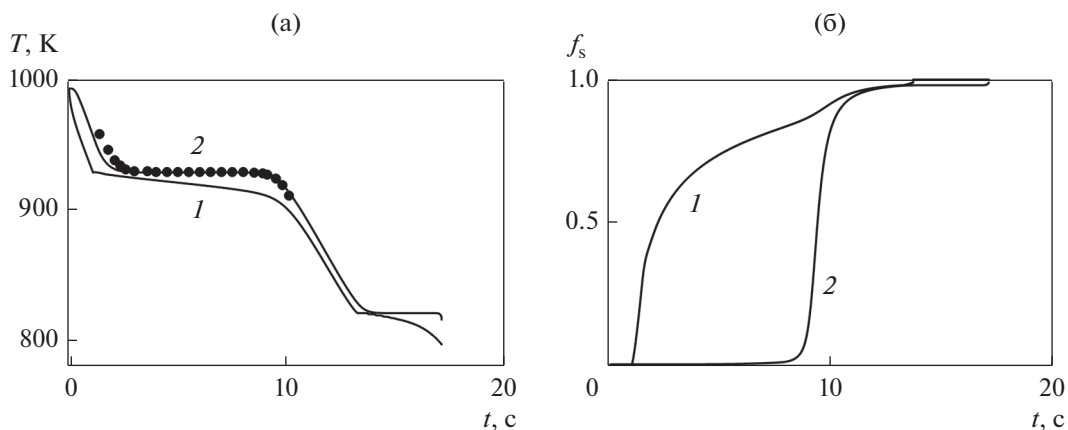


Рис. 4. Изменение температуры (а) и доли твердой фазы (б) в расплаве у боковой поверхности тигля (1) и в центре отливки (2). Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

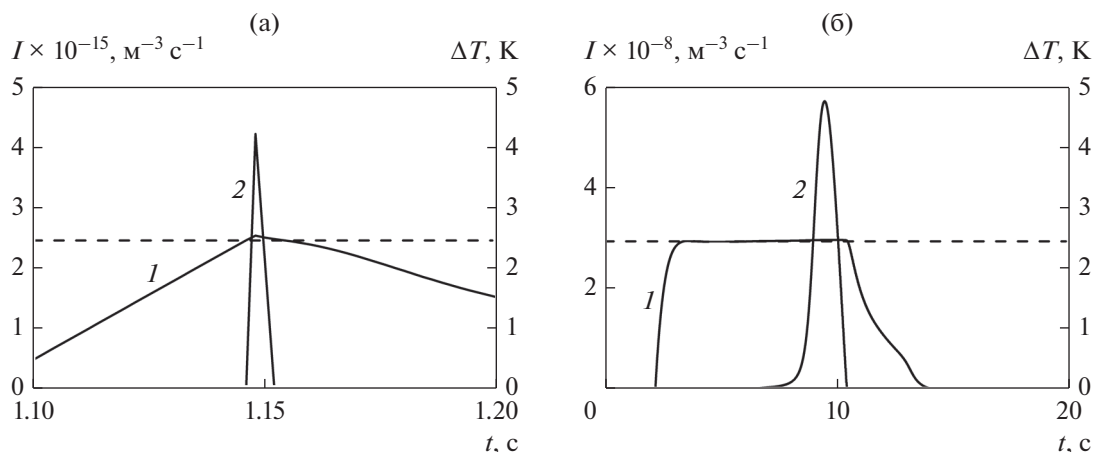


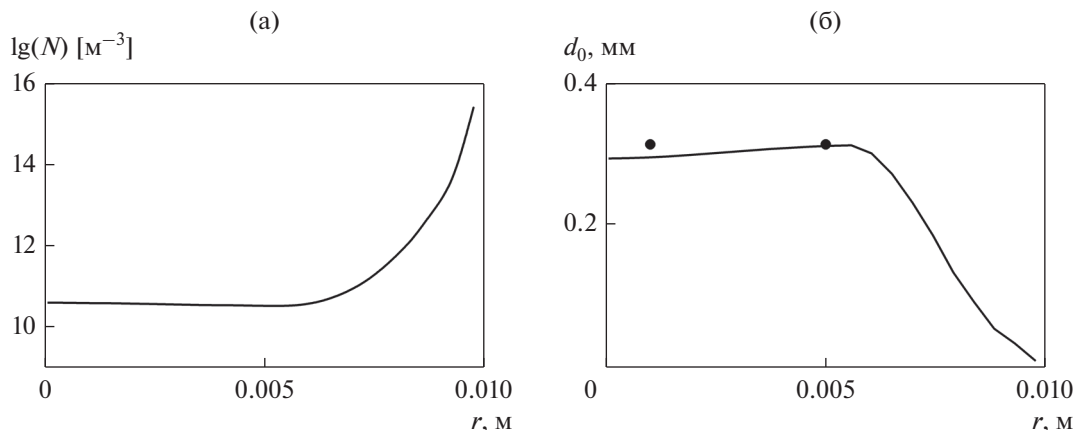
Рис. 5. Величина переохлаждения (1) и скорость зародышеобразования (2) в расплаве у боковой поверхности тигля (а) и в центре отливки (б). Штриховая линия соответствует  $\Delta T = 2.43$  К.

цирующих частиц. Кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава Al–Cu вблизи стенки продолжается 12.65 с, доля твердой фазы в расплаве растет, переохлаждение снижается (рис. 4б, 5а). После достижения расплавом температуры эвтектики  $T_E$  и  $f_{s\alpha} = 0.98$ , происходит эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты сплава. Полное затвердевание завершается на 14-ой секунде.

В центре отливки перегрев полностью снимается за 2.2 с и начинается переохлаждение расплава (рис. 5б). Однако через 1 с 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  $\alpha$ -компоненты метал-

ла. С учетом того, что переохлаждение в расплаве в центре отливки превышает 2.3 К, размер зародышей меньше размера модифицирующих частиц. При  $\Delta T \leq 2.3$  К зародышеобразование отсутствовало. Интенсивная кристаллизация  $\alpha$ -компоненты (Al) сплава начинается с 9-ой секунды и длится 1.5–2 с. Эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты (Cu) и полное затвердевание сплава завершается к 17-ой секунде. (рис. 4б).

Время затвердевания, переохлаждение и темп кристаллизации существенно меняются с удалением от боковой стенки тигля (рис. 4, 5). Следствием этого является различие условий зародышеобразования и начала кристаллизации в расплавленном металле. Рис. 6а иллюстрирует изменение количества возникших зародышей от точки в центре отливки до точки соприкосновения с тиглем при  $z = h_0 + H/2$ . Область с наиболее мелкой структу-



**Рис. 6.** Изменение количества зародышей (а) и размера зерна (б) в поперечном сечении отливки. Точки – средний размер зерна, определенный по результатам эксперимента.

рой металла находится вблизи боковой стенки тигля, что качественно совпадает с имеющимися экспериментальными данными [3]. В центральной части отливки при  $r < 0.007$  м после снятия перегрева условия зародышеобразования почти не различаются и, как следствие, кристаллы имеют одинаковый размер. На рис. 6б представлены средние размеры зерен в структуре металла, рассчитанные по формуле  $d_0 = 1/N^{1/3}$ , которые согласуются с результатами экспериментов [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель кристаллизации бинарного сплава (Al–Cu) с модифицирующими тугоплавкими наноразмерными сферическими частицами. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрическом тигле и рассмотрены особенности кристаллизации. Исходные параметры задачи определены из описанных в литературном источнике условий эксперимента и полученных результатов. Рассмотрена кинетика гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации в процессе охлаждения расплава. Определено, что условия зародышеобразования и кристаллизации существенно различаются внутри отливки. Установлено, что критические радиусы образующихся зародышей меньше радиуса модифицирующих наноразмерных частиц, а зародыши больше модифицирующих частиц не возникают. Рассчитанные температурные режимы кристаллизации сплава и размеры зерен затвердевшего металла удовлетворительно согласуются с известными опытными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 121030500137-5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Mahallawi I.S., Shash A.Y., Amer A.E.* Nanoreinforced Cast Al–Si Alloys with  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  // *Nanoparticles Metals*. 2015. V. 5. № 2. P. 802–821.
2. *Borodianskiy K., Kossenko A., Zinigrad M.* Improvement of the Mechanical Properties of Al–Si Alloys by TiC Nanoparticles // *Metal. Mater. Trans. A*. 2013. V. 44. P. 4948–4953.
3. *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. V. 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 Conference Proceedings*. 2017. V. 1893. P. 030104(1–8).
5. *Chalmers B.* Principles of Solidification. N.Y.: Wiley, 1964. 288 p.
6. *Flemings M.C.* Solidification Processing. N.Y.: McGraw-Hill, 1974. 424 p.
7. *Turnbull D.* Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // *J. App. Phys.* 1950. V. 21. P. 1022–1028.
8. *Fletcher N.H.* Size Effect in Heterogeneous Nucleation // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. № 3. P. 572–576.
9. *Maxwell I., Hellawell A.* A Simple Model for Grain Refinement during Solidification // *Acta Metal.* 1975. V. 23. № 2. P. 229–237.
10. *Popov S., Manolov V., Kuzmanov P., Cherepanov A.* Mathematical Model of Crystallization of Multicomponent Alloy at Presence of Nanoparticles // *J. Mater. Sci. Techn.* 2014. V. 22. № 3. P. 167–174.
11. *Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б.* Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием. Теория и методы исследований // *ТВТ*. 1994. Т. 32. № 4. С. 590–626.
12. *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.
13. *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. V. 126. № 9. P. 094705.
  14. *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. V. 130. P. 214709(1–7).
  15. *Кац А.М.* Совершенствование теории гетерогенной кристаллизации металлов и выбор размеров частиц наномодификаторов // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 2. С. 373–382.
  16. *Iwamatsu M.* Line-tension-induced scenario of heterogeneous nucleation on a spherical substrate and in a spherical cavity // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 014701(1–12).
  17. *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. V. 34. P. 861–871.
  18. *Троцан А.И., Бродецкий И.Л., Каверинский В.В.* Модифицирование железуглеродистых расплавов дисперсными порошками. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 188 с.
  19. *Popov V.N., Cherepanov A.N.* Modeling of the alloy solidification modified by refractory nano-size particles // *Eur. Phys. J. Special Topics.* 2020. V. 229. № 2–3. P. 467–474.
  20. *Понов В.Н., Черепанов А.Н.* Моделирование процессов кристаллизации наномодифицированного бинарного сплава // *Математическое моделирование.* 2019. Т. 31. № 11. С. 89–101.
  21. *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. V. 42. P. 9–18.
  22. *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 333–337.
  23. *Колмогоров А.Н.* К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
  24. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Publisher: Pergamon, 2002. 1200 p.
  25. *Scheil E.* Bemerkungen zur schichtkristallbildung // *Zeitschrift für Metallkunde.* 1942. V. 34. P. 70–72.
  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.