

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО БИНАРНОГО СПЛАВА**

© 2019 г. *В.Н. Попов, А.Н. Черепанов*

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича  
СО РАН, Новосибирск  
popov@itam.nsc.ru

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект 0323-2018-0012).

DOI: 10.1134/S0234087919110078

Предложена математическая модель неравновесной кристаллизации бинарного сплава алюминия (*Al-Si*) с модифицирующими тугоплавкими наноразмерными частицами, которые являются центрами зарождения кристаллической фазы. Модель описывает термодинамические процессы, а также гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ -компоненты и  $\beta$ -компоненты расплава. Зарождение кристаллической фазы происходит на поверхности нанозатравок при переохлаждении расплава. Температура ликвидуса в расплаве зависит от концентрации растворенного легирующего компонента, которая определяется из уравнения неравновесного рычага. При охлаждении металла до температуры эвтектики происходит кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава, а при дальнейшем охлаждении – эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты. Скорость роста кристаллической фазы пропорциональна переохлаждению. Объем твердой фазы, сформировавшейся вокруг зародыша характеризует размер зеренной структуры в затвердевшем сплаве. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрической форме. Параметры теплообмена системы расплав-форма с окружающей средой определены в результате экспериментов. Рассмотрены особенности кинетики гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации остывающего расплава. Определено, что условия зародышеобразования, темп кристаллизации, переохлаждение и время затвердевания существенно различаются внутри отливки. Согласно полученным результатам установлено, что по мере охлаждения расплава имеет место объемно-последовательная кристаллизация металла. Область с наиболее мелкой структурой застывшего металла находится вблизи стенки формы. Оценка размеров зеренной структуры в отливке согласуется с результатами экспериментов. Достоверность предложенной модели подтверждена сравнением результатов численного расчета с данными физического эксперимента по измерению температуры при затвердевании расплава и изучении свойств отливки.

Ключевые слова: численное моделирование, бинарный сплав, модифицирование, наноразмерные тугоплавкие частицы, кристаллизация.

## MODELING OF NANO-MODIFIED BINARY ALLOY CRYSTALLIZATION PROCESSES

*V.N. Popov, A.N. Cherepanov*

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk

A mathematical model of nonequilibrium crystallization of a binary aluminum alloy (*Al-Si*) with modifying refractory nanosized particles, which are the centers of nucleation of the crystalline phase, is proposed. The model describes thermodynamic processes, as well as heterogeneous nucleation and crystallization of  $\alpha$ -component and  $\beta$ -component of the melt. The nucleation of the crystalline phase occurs on the surface of the nanoparticles during the supercooling of the melt. The liquidus temperature in the melt depends on the concentration of the dissolved alloying component, which is determined from the non-equilibrium lever equation. When the metal is cooled down to eutectic temperature, the crystallization of the alloy  $\alpha$ -component takes place, followed by crystallization of the  $\beta$ -component if the cooling continues. The growth rate of the crystal phase is proportional to the supercooling. The volume of the solid phase formed around the nucleus determines the size of the grain structure in the solidified alloy. Numerical simulation of melt solidification in cylindrical mold is carried out. The parameters of heat exchange of the melt-mold system with the environment are determined in experiments. The features of the heterogeneous nucleation and crystallization kinetics during the melt cooling are considered. It is determined that the conditions of nucleation, crystallization rate, supercooling and solidification time differ significantly within the cast. According to the results obtained, it is found out that as the melt cools, there is a volume-sequential crystallization of the metal. The area with the finest structure of the solidified metal is located near the wall of the mold. The estimation of the grain structure size in the cast is consistent with the experimental results. The reliability of the proposed model is confirmed by comparing the results of numerical calculation with the data of a physical experiment on measuring the temperature during solidification of the melt and studying the properties of the cast.

Key words: numerical simulation, binary alloy, metal modification, nano-size refractory particles, crystallization.

### 1. Введение

Сплавы алюминия (*Al-Si*) находят широкое применение в автомобильной и воздушно-космических отраслях, обладая превосходными механическими и физическими свойствами. Однако в настоящее время существуют задачи повышения прочности, уменьшения дефектов и улучшения других свойств отливок алюминия. Эти проблемы могут быть решены измельчением структуры затвердевшего металла при добавлении в расплав нанораз-

мерных тугоплавких частиц. В качестве модификаторов используются предварительно подготовленные частицы ( $TiN$ ,  $TiC$ ,  $AlN$  и др.), которые позволяют при относительно малой массовой доле в расплаве, не более 0.1%, увеличить количество центров кристаллизации [1, 2]. На частицах может происходить гетерогенное зародышеобразование, зависящее от размеров, формы и смачиваемости их поверхности, а также согласованности их атомных решеток с материалом зародыша [3-5].

Существует значительное количество работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям по формированию заданной структуры литых металлов и сплавов, например, [6-10]. Технология обработки металлов и сплавов наноразмерными тугоплавкими химическими соединениями в литейном производстве изложена в [11,12]. Ряд публикаций посвящен исследованиям влияния наноразмерных тугоплавких частиц в сплавах алюминия на его характеристики [2,13-16]. Экспериментально подтверждено уменьшение среднего размера зерна в слитке, приводящее к улучшению прочностных свойств металла [13,14]. В ходе исследований замерено изменение температуры в расплаве во время его кристаллизации [15,16].

В [17-19] описаны математические модели затвердевания, гетерогенного зародышеобразования и последующей кристаллизации двухкомпонентного сплава с диаграммой состояний эвтектического типа. Однако предложенные модели не позволяют рассматривать эвтектическую кристаллизацию в малых объемах металла и имеют узкую область применения. Поэтому построение модели затвердевания многокомпонентного сплава, описывающей процессы в широком диапазоне исходных параметров, остается актуальной задачей. Совершенствование старых и разработка новых моделей, применение численного моделирования часто является единственным способом, позволяющим получить представление о рассматриваемых процессах при сопоставлении получаемых результатов с имеющимися экспериментальными данными.

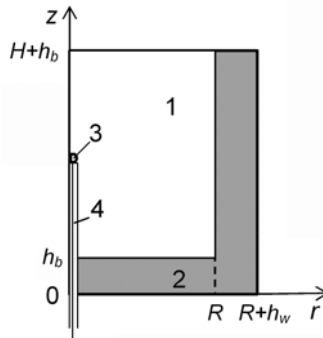
В настоящей работе рассматривается процесс затвердевания двухкомпонентного сплава алюминия  $Al-Si$ , модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами, в керамической форме. Исходные параметры задачи определены согласно имеющимся в литературе условиям эксперимента и полученным данным [16]. Сформулирована математическая модель, описывающая термодинамические явления в металле и форме, а также гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию  $\alpha$ -компоненты и  $\beta$ -компоненты бинарного расплава. По результатам численного моделирования подтверждена адекватность модели кристаллизации при наличии ульт-

радисперсных тугоплавких частиц в бинарном сплаве алюминия. Определены кинетика роста твердой фазы и температурные режимы в затвердевающем расплаве отливки.

## 2. Математическая модель и алгоритм реализации

Рассматривается объемное затвердевание алюминиевого сплава  $Al-Si$  в цилиндрической форме. Высота отливки  $H$ , радиус  $R$ , толщина термоизоляционной прокладки в донной части формы –  $h_b$ , а боковой стенки –  $h_w$  (схема на рис.1). Расплав модифицирован тугоплавкими наноразмерными частицами, с характерным размером  $l_p$  много меньше  $H$  и  $R$ , их массовое содержание  $m_p$  не превышает 0.05 %, и поэтому они не влияют на теплофизические характеристики расплава. Теплофизические параметры металла в жидком и твердом состояниях полагаются постоянными и равными средним значениям в рассматриваемых интервалах температур.

Между внешними поверхностями формы, свободной поверхностью расплава и окружающей средой происходит теплообмен, коэффициенты теплоотдачи определены в [16]. На поверхностях контакта расплав-форма учитывается термическое сопротивление  $R_h$ , определенное по результатам экспериментов [16]. Температуры расплава и формы в начальный момент одинаковые и выше температуры кристаллизации металла. В центральной части расплава через тонкую (0.25 мм) керамическую трубку введена термопара, фиксирующая температуру. Предполагается, что присутствие термопары не влияет на изменение температуры в отливке.



**Рис.1.** Схема затвердевания расплава (1) в цилиндрической форме (2), 3 – термопара, 4 – керамическая трубка.

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

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

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  $c_e=c_1(1-f_s)+c_2f_s$ ,  $\rho_e=\rho_1(1-f_s)+\rho_2f_s$ ,  $\lambda_e=\lambda_1(1-f_s)+\lambda_2f_s$  в случае  $0 < f_s < 1$ . Здесь  $f_s$  – доля твердой фазы в расплаве,  $\lambda$ ,  $c$ ,  $\rho$  – теплопроводность, теплоемкость и плотность соответственно,  $\kappa$  – удельная теплота плавления,  $i=1$  для жидкой и  $i=2$  для твердой фаз материала сплава. Для материала формы  $i=3$ .

Изменение температуры в форме 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 подложке

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

Согласно [16] условие теплообмена между свободной поверхностью расплава и окружающей средой

$$\lambda_i(\partial T / \partial z) = \alpha_1(T_c - T), \quad 0 \leq r \leq R, \quad z = h_b + H, \quad i=1,2;$$

граничные условия на боковой поверхности формы

$$\lambda_3(\partial T / \partial r) = \alpha_2(T_c - T), \quad r = R + h_b, \quad 0 \leq z \leq h_b + H,$$

на её дне

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T - T_c), \quad 0 \leq r \leq R + h_b, \quad z = 0,$$

на верхней поверхности боковой стенки

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T_c - T), \quad R \leq r \leq R + h_b, \quad z = h_b + H,$$

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи.

Условия на поверхностях соприкосновения металла с формой

$$\lambda_i(\partial T / \partial r)|_{R-} = \lambda_3(\partial T / \partial r)|_{R+} = (T|_{R+} - T|_{R-}) / R_h, \quad r = R, \quad h_b \leq z \leq h_b + H,$$

$$\lambda_i(\partial T / \partial z)|_{h_b+} = \lambda_3(\partial T / \partial z)|_{h_b-} = (T|_{h_b+} - T|_{h_b-}) / R_h, \quad 0 \leq r \leq R, \quad z = h_b, \quad i=1,2.$$

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

$$T = T_0.$$

Рассматриваемый расплав содержит высокоактивированные смачиваемые тугоплавкие наночастицы. Из результатов работы [20] следует, что гомогенное зародышеобразование в процессе затвердевания такого расплава практически не наблюдается, а зарождение и рост кристаллической фазы происходит лишь на затравках. Согласно [18], в предположении, что нанозатравки имеют форму куба, грани которого характеризуются углом смачивания  $\theta$ , скорость образования зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава ( $I$ ) определяется формулой

$$I = \frac{m_p \rho_1}{100 \rho_p l_p^3} \frac{2\pi^2 D_0}{l_a^4 l_c^2} R_c^4 (1 - \cos \theta) (\sin \theta)^2 \exp \{ -(E + \Delta G^*) / (k_B T) \},$$

где  $m_p \rho_1 / (100 \rho_p l_p^3) = n_p$  – число наноразмерных частиц-затравок в единице объема расплава,  $\rho_p$  – плотность вещества частицы,  $l_p$  – длина ребра нанозатравки,  $l_a, l_c$  – межатомное расстояние в расплаве и в наночастице соответственно,  $k_B$  – константа Больцмана,  $D_0$  – предэкспонента в законе Аррениуса,  $E$  – энергия активации процесса диффузии в расплаве,  $\Delta G^*$  – энергия Гиббса критического зародыша

$$\Delta G^* = \pi \sigma_{12}^\infty R_0 (R_0 - 6\delta) (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) / 3,$$

$R_c$  – критический радиус зародыша, определяемый соотношением  $R_c = R_0 - \delta$  [15],  $\delta$  – параметр Толмена [21],  $R_0 = 2\sigma_{12}^\infty T_{10} / (k\rho_1 \Delta T_{10})$ ,  $\sigma_{12}^\infty$  – поверхностное натяжение на поверхности раздела зародыш–расплав,  $T_{10}$  – исходная температура ликвидуса,  $\Delta T_{10} = T_{10} - T$ .

Число кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава, образовавшихся при переохлаждении жидкого металла после времени  $t_{10}$ , когда температура достигла  $T_{10}$

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

где  $f_s$  – доля растущей твердой фазы, описываемая подобно [22],

$$f_s(r, z, t) = 1 - \exp \{ -NV_s \}, \quad V_s(r, z, t) = (4\pi / 3)(R^3 - R_{e0}^3),$$

$V_s$  – объем твердой фазы, образовавшейся на нанозатравке. Предполагая, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму и определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\dot{R} = K_\alpha \Delta T$  [1, 9], где  $R$  – радиус кристалла, точка означает производную по

времени,  $K_\alpha$  – физическая константа,  $\Delta T = T_l - T$ ,  $T_l$  – текущая температура ликвидуса,  $R(r, z, t) = R_{e0} + \int_{t_{l0}}^t K_\alpha \Delta T d\tau$ ,  $R_{e0} = (1.5/\pi)^{1/2} l_p$  – радиус сферической частицы, имеющей площадь поверхности, равную поверхности кубической частицы.

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 [19, 22]  $D = D_0 \exp\{-E/(k_B T)\}$ .

Переохлаждение  $\Delta T = T_l - T$  имеет вид

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

Здесь температура ликвидуса  $T_l$  аппроксимируется зависимостью от концентрации  $C$  растворенного компонента ( $Si$ ),  $T_A$  – температура плавления чистого металла-растворителя ( $Al$ ),  $\beta$  – модуль коэффициента наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния  $Al-Si$ . Концентрация легирующего компонента определяется из уравнения неравновесного рычага  $C = C_0 / (1 - f_s)^{1-k}$  [7, 9], где  $C_0$  – исходная концентрация,  $k$  – коэффициент распределения растворенного компонента. Рост твердой фазы  $\alpha$ -компоненты (алюминия) сплава происходит в температурном интервале  $T_{l0} \geq T \geq T_E$ , где  $T_{l0} = T_A - \beta C_0$ ,  $T_E$  – температура эвтектики. Величина  $\partial f_s / \partial t$  определяется согласно

$$\partial f_s / \partial t = [V_s I (1 - f_s) + 4\pi N_p K_\alpha R^2 (T_l - T)] (1 - f_s). \quad (3)$$

При расчетах кристаллизации в уравнении (1) для параметра  $k$  используется значение удельной теплоты плавления  $\alpha$ -компоненты сплава. 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 кремния предполагается, что при дальнейшем охлаждении расплава рост твердой фазы подчиняется нормальному механизму, характеризуемому константой роста  $K_\beta$ . Радиус зародыша  $R$ , растущего после момента времени  $t = t_E$ , когда температура расплава достигла температуры  $T_E$ ,

$$R(r, z, t) = R_\alpha + \int_{t_E}^t K_\beta (T_E - T) d\tau, \quad R_\alpha(r, z, t_E) = R_{e0} + \int_{t_0}^{t_E} K_\alpha \Delta T d\tau,$$

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  $k_{Si}$  – удельная теплота плавления для кремния – и формула

$$\partial f_{s\beta} / \partial t = 4\pi NK_\beta R^2 (T_E - T)(1 - f_{s\beta}). \quad (4)$$

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 (1)-(4) применялся конечно-разностный алгоритм. Расчётная область была разбита на  $I \times K$  ячеек. Шаги пространственной сетки ( $h_r, h_z$ ) выбирались таким образом, чтобы границы расплав-форма располагались посередине расстояния между соседними узлами, расположенными в расплаве и форме. Вдоль временной переменной использовалась равномерная сетка  $t = n \cdot \tau$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  с шагом  $\tau$ . Разностные уравнения строились посредством аппроксимации балансных соотношений, получаемых интегрированием уравнений (1), (2) с использованием соответствующих граничных условий. Порядок аппроксимации –  $O(\tau, h_r^2, h_z^2)$ . Распределение температуры описывалось значениями в узлах сетки. Решение алгебраической системы, полученной при неявной аппроксимации уравнений теплопереноса, осуществлялось итерационным методом блочной последовательной верхней релаксации [23]. Расчеты продолжались до момента полного затвердевания расплава. Адекватность модели и алгоритма ее реализации подтверждаются качественным и количественным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов [16].



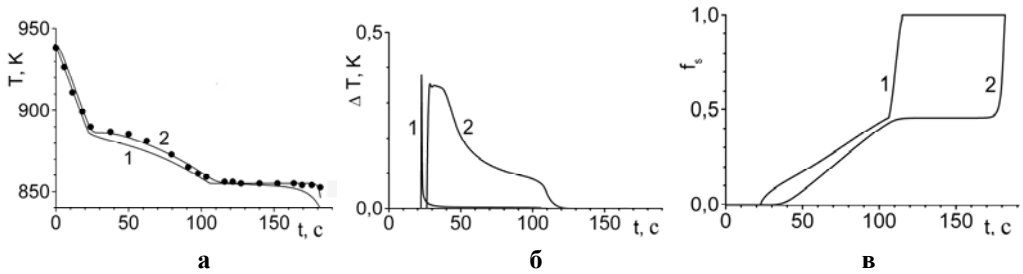
### 3. Результаты численных экспериментов

Численное исследование динамики кристаллизации модифицированного расплава проводилось при параметрах для формы и сплава  $Al-6.5\%Si$  [16, 19, 24]:  $c_1=1050$  Дж/(кг·К),  $\lambda_1=70$  Вт/(м·К),  $\rho_1=2.57 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_2=1050$  Дж/(кг·К),  $\lambda_2=152.5$  Вт/м·К,  $\rho_2=2.57 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\kappa=3.89 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $\kappa_{Si}=1.64 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $T_0=838$  К,  $T_A=933$  К,  $T_{l0}=886.85$  К,  $T_E=855$  К,  $\beta=7.1$  К/%,  $C_0=6.5$  % масс.,  $k=0.14$ ,  $K_\alpha=4 \cdot 10^{-5}$  м/(с·К),  $K_\beta=4 \cdot 10^{-5}$  м/(с·К),  $\alpha_1=90$  Вт/(м<sup>2</sup>·К); плотность модифицирующих наночастиц  $AlN$   $\rho_p=3260$  кг/м<sup>3</sup>, концентрация  $m_p=0.05\%$  масс.,  $l_p=8 \cdot 10^{-8}$  м,  $l_a=2.86 \cdot 10^{-10}$  м,  $l_c=1.68 \cdot 10^{-10}$  м,  $D_0=10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\Delta H_a=1.75 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $E=4.2 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $\sigma_{12}^\infty=0.093$  Дж/м<sup>2</sup>,  $k_B=1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $\delta=2.98 \cdot 10^{-10}$  м,  $\theta=5^\circ$ ;  $R=0.017$  м,  $H=0.051$  м,  $h_b=10^{-2}$  м,  $h_w=1.5 \cdot 10^{-3}$  м,  $c_3=1080$  Дж/(кг·К),  $\rho_3=1.65 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_3=1.28$  Вт/(м·К),  $\alpha_2=90$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $R_h=10^{-4}$  м<sup>2</sup>·К/Вт,  $T_c=293$  К. Термопара, фиксирующая изменение температуры в расплаве, расположена в центре слитка ( $r=0$ ,  $z=h_b+H/2$ ).

Для проверки модели кристаллизации было рассмотрено объемное затвердевание алюминиевого сплава  $Al-6.5\%Si$  в цилиндрической форме с инокулированными тугоплавкими частицами  $AlN$  размером  $8 \cdot 10^{-8}$  м в количестве 0.05% от массы (объемная концентрация наночастиц  $n_p=7.7 \cdot 10^{17}$  1/м<sup>3</sup>). При расчетах для определения начальных и граничных условий использовались условия эксперимента, в котором фиксировалось изменение температуры в металле при кристаллизации цилиндрической отливки диаметром 34 мм и высотой 51 мм [16]. Рис.2 иллюстрирует изменение температуры, переохлаждение расплава и долю твердой фазы в затвердевающем металле в центре формирующейся отливки ( $r=0$ ) и в точке соприкосновения с боковой поверхностью формы ( $r=R$ ) при  $z=h_b+H/2$ . Переохлаждение определяется как  $\Delta T=T_l-T$  при  $T_{l0} \geq T \geq T_E$  и  $\Delta T=T_E-T$  в случае  $T_E > T \geq T_{end}$ . На рис.2а 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.

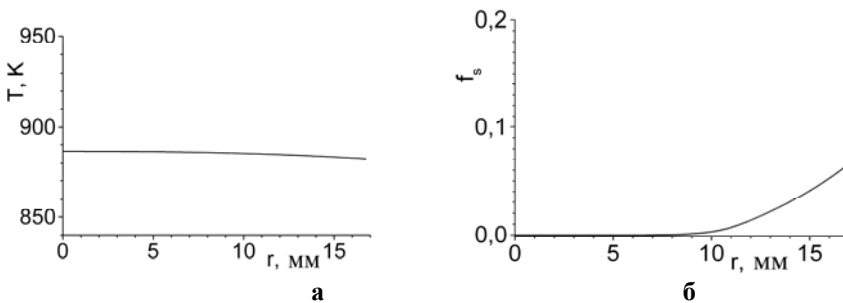
В точке контакта расплава с боковой стенкой перегрев снимается за 22.5 с и далее происходит переохлаждение металла ниже температуры ликвидуса на 0.4К (рис.2а,б). С появлением и увеличением переохлаждения происходит образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты металла, продолжительностью 0.2 с. Время метастабильного состояния, когда доля кристаллической фазы практически равна нулю, составляет около 0.5 с. При

интенсивном росте кристаллической фазы переохлаждение быстро снижается до величины 0,005 К. Кристаллизация  $\alpha$ -компоненты сплава *Al-Si* вблизи стенки продолжается 83 с, достигает величины  $f_{s\alpha}=0,46$ , и далее происходит эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты сплава. Полное затвердевание завершается на 113-й секунде. Увеличения переохлаждения расплава при эвтектической кристаллизации не фиксируется.



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

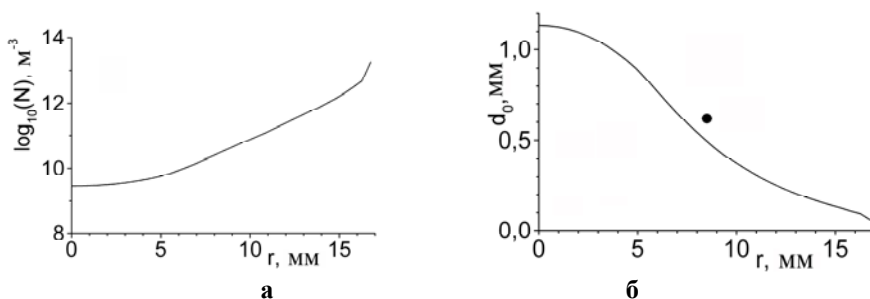
В центре отливки перегрев полностью снимается за 27 секунд. По мере переохлаждения расплава начинается образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты металла. Возникают условия выравнивания интенсивности выделения скрытой теплоты кристаллизации и интенсивности отвода тепла в окружающий расплав. Это приводит к одновременному существованию метастабильного состояния кристаллической фазы и образованию зародышей. Такое состояние сохраняется около 10 с при величине переохлаждения 0,37 К. Интенсивная кристаллизация  $\alpha$ -компоненты (*Al*) сплава начинается с 35-й секунды и длится 75 с. Эвтектическая кристаллизация  $\beta$ -компоненты (*Si*) и полное затвердевание сплава завершается на 181-й секунде (рис.2а,в).



**Рис.3.** Температура (а) и доля твердой фазы (б) в расплаве в поперечном сечении отливки.

На рис.3 представлено распределение температуры и доли твердой фазы в поперечном сечении отливки от центра до плоскости соприкосновения

с боковой стенкой формы ( $z = h_b + H/2$ ) в момент 27 с. Согласно полученным данным перегрев в расплавленном металле отсутствует. Во всем объеме расплава присутствует твердая фаза, и ее доля в жидкости не превышает 0.07 (рис.3б). С момента снятия перегрева кристаллизация происходит во всем объеме расплава, а граница затвердевшего металла последовательно перемещается от боковой и донной поверхностей формы, а также свободной поверхности расплава к центру отливки.



**Рис.4.** Изменение концентрации возникших зародышей (а) и размера зерна (б) в поперечном сечении отливки. Точка – средний размер зерна, определенный по результатам эксперимента.

Время затвердевания, переохлаждение и темп кристаллизации существенно меняются с удалением от боковой стенки формы (рис.2). Это указывает на различие условий зародышеобразования и начала кристаллизации в отливке. Рис.4а иллюстрирует изменение концентрации возникших зародышей в расплаве от поверхности соприкосновения формой до центра отливки. Область с наиболее мелкой структурой металла находится вблизи боковой стенки формы, что качественно совпадает с имеющимися экспериментальными данными [15]. На рис.4б представлена оценка размеров зеренной структуры металла в отливке, рассчитанных по формуле  $d_0 = 1/N^{1/3}$ , которая согласуется с результатами экспериментов [16].

#### 4. Заключение

Предложена математическая модель неравновесной кристаллизации бинарного сплава (*Al-Si*) с модифицирующими тугоплавкими наноразмерными частицами. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрической форме и рассмотрены особенности кристаллизации. Описана кинетика гетерогенного зародышеобразования и кристаллизации в процессе охлаждения расплава. Определено, что условия зародышеобразования и кристаллизации существенно различаются внутри отливки. Установлено, что по мере охлаждения расплава имеет место объемно-последовательная кристаллизация металла. Рассчитанные температурные

режимы кристаллизации сплава и размеры структуры затвердевшего металла удовлетворительно согласуются с известными опытными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.П. Сабуров, А.Н. Черепанов, М.Ф. Жуков и др. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. – Новосибирск: Наука, 1995, 344 с.  
*V.P. Saburov, A.N. Cherepanov, M.F. Zhukov et al. Plazmokhemieskiy sintez ultradispersnykh poroshkov i ikh primenenie dlia modifitsirovaniia metallov i splavov. – Novosibirsk: Nauka, 1995, 344 s.*
2. I.S. El-Mahallawi, A.Y. Shash, A.E. Amer. Nanoreinforced Cast Al-Si Alloys with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> // *Nanoparticles Metals*, 2015, v.5, no 2, p.802-821.
3. D. Turnbull. Theory of catalysis of nucleation by surface patches // *Acta Metallurgica*, 1953, v.1, issue 1, p.8-14.
4. N.H. Fletcher. Size Effect in Heterogeneous Nucleation // *J. Chem. Phys.*, 1958, v.29, issue 3, p.572-576.
5. I. Maxwell, A. Hellawell. A Simple Model for Grain Refinement during Solidification // *Acta Metallurgica.*, 1975, v.23, issue 2, p.229-237.
6. Г.Ф. Баландин. Основы теории формирования отливки. Часть 2. – М.: Машиностроение, 1979, 335 с.;  
*G.F. Balandin. Osnovy formirovaniia otlivki. Chast 2. – M.: Mashinostroenie, 1979, 335 s.*
7. В.Т. Борисов. Теория двухфазной зоны металлического слитка. – М.: Металлургия, 1987, 222 с.;  
*V.T. Borisov. Teoriia dvukhfaznoi zony metallicheskogo slitka. – M.: Metallurgiiia, 1987, 222 s.*
8. B. Chalmers. Principles of Solidification. – Wiley, New York: 1964, 288 p.
9. M.C. Flemings. Solidification Processing. – New York: McGraw-Hill, 1974, 424 p.
10. A. Ohno. Solidification. The Separation Theory and its Practical Applications. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987, 123 p.
11. K. Borodianskiy, M. Zinigrad. Nanomaterials Applications in Modern Metallurgical Processes // *Diffusion Foundations*, 2016, v.9, p.30-41.
12. В.П. Комишуков, А.Н. Черепанов, Е.В. Протопопов и др. Модифицирование металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Механические и металлографические исследования // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2008, № 10, с.21-24;  
англ. пер.: *V.P. Komshukov, A.N. Cherepanov, E.V. Protopopov, et al. Modification of metal with nanopowder inoculators in the mold of a continuous bar-casting machine: Mechanical and metallographic data // Steel in Translation*, 2008, v.38, № 10, p.807-810.
13. K. Borodianskiy, M. Zinigrad, A. Gedanken. Aluminum A356 Reinforcement by Carbide Nanoparticles // *Journal of Nano Research*, 2011, v.13, p.41-46.
14. Н.М. Божанова, И.Т. Панов, В.К. Манолов и др. Модифицирование свойств алюминия протекторных анодов нанопорошковыми материалами // *Теплофизика и Аэромеханика*, 2018, т.25, № 5, с.791-796;

- англ. пер.: *N.M. Bozhanova, I.T. Panov, V.K. Manolov, et al.* Modification of properties of aluminum protective a nodes by nanopowder materials // Thermophysics and Aeromechanics, 2018, v.25, № 5, p.759-764.
15. *R. Lazarova, N. Bojanova, R. Dimitrova, et al.* Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties // International Journal of Metalcasting, 2016, v.10, issue 4, p.466-476.
  16. *P.M. Kuzmanov, S.I. Popov, L.V. Yovkov, et al.* Investigation the effect of modification with nanopowders on crystallization process and microstructure of some alloys // AIP Conference Proceedings, 2017, v.1893, p.030104.
  17. *S. Popov, V. Manolov, P. Kuzmanov, A. Cherepanov.* Mathematical Model of Crystallization of Multicomponent Alloy at Presence of Nanoparticles // Journal of Materials Science and Technology, 2014, v.22, № 3, p.167-174.
  18. *A. Cherepanov, V. Cherepanova, V. Manolov, L. Yovkov.* On crystallization of a metal inoculated with nanoparticles // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 2018, v.1115, p.042042.
  19. *A. Cherepanov, V. Cherepanova, V. Manolov.* To theory of crystallization of nanomodified alloy // AIP Conf. Proc., 2017, v.1893, p.030114.
  20. *А.Н. Черепанов, В.Н. Попов, О.П. Солоненко.* Численный анализ динамики растекания и кристаллизации модифицированной металлической капли на подложке // Теплофизика и аэромеханика, 2008, т.15, № 3, с.513-519;  
англ. пер.: *A.N. Cherepanov, V.N. Popov, O.P. Solonenko.* Numerical analysis of the spreading and crystallization dynamics of the modified metal droplet on the substrate // Thermophysics and Aeromechanics, 2008, v.15, № 3, p.483-489.
  21. *R.C. Tolman.* The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys., 1949, v.17, p.333-337.
  22. *А.Н. Колмогоров.* К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем., 1937, v.1, № 3, с.355-359;  
англ. пер.: *A.N. Shiryayev.* On The Statistical Theory of Metal Crystallization // In: Shiryayev A.N. (eds) Selected Works of A. N. Kolmogorov. Mathematics and Its Applications (Soviet Series), v.26. - Springer, Dordrecht, 1992.
  23. *J.W. Christian.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. – Publisher: Pergamon, 2002, 1200 p.
  24. *А.А. Самарский, Е.С. Николаев.* Методы решений сеточных уравнений. – М.: Наука, 1978, 592 с.;  
англ. пер.: *A.A. Samarskii, E.S. Nikolaev.* Numerical Methods for Grid Equations. Volume II. Iterative Methods. – Birkhäuser Base: 1989, 506 p.
  25. *M. Xue, Y. Heichal, S. Chandra, J. Mostaghimi.* 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.

Поступила в редакцию 25.03.2019

После доработки 25.03.2019

Принята к публикации 20.05.2019