



The work is devoted to actual theme of alloy solidification – investigation of influence of overlapping of thermal and concentration fields of neighboring crystals to forming of non-dendrite structures. Experimental research of microstructure of Al-Si alloy for wide range of silicon concentration is conducted, and corresponding numerical simulation develop too. The conclusion about different schemes of forming of rosette structures is adopted.

Е. И. МАРУКОВИЧ, ИТМ НАН Беларуси,

А. Г. БОРИСОВ, Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,

Ю. А. ЛЕБЕДИНСКИЙ, А. М. БРАНОВИЦКИЙ, ИТМ НАН Беларуси

УДК 548.52

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ С РОЗЕТОЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПРИ ЛИТЬЕ СИЛУМИНОВ

Введение

Преимущества литья из жидко-твердого состояния, где твердая фаза имеет недендритную розеточную или глобулярную морфологию, необходимую для обеспечения достаточной жидкотекучести расплава, в последнее время вызывают повышенный интерес среди производителей отливок. Сопоставление традиционных способов литья и использования частично закристаллизованных сплавов демонстрирует для последних практическое отсутствие макросегрегации и пористости, более низкая температура заливки снижает энергозатраты, сокращает время производственного цикла и увеличивает длительность эксплуатации дорогостоящих литейных форм [1–3]. Следует отметить, что недендритная морфология была получена для большого числа сплавов на основе Al, Cu, Fe, Co, Ni [4], однако, несмотря на достаточно широкое практическое применение, физический механизм формирования такой морфологии не раскрыт [5].

Одной из возможных причин формирования недендритной структуры может являться высокая интенсивность зародышеобразования. Так, в [6] предполагается, что ключевой является стадия зарождения. Если оно носит множественный характер, то это приводит к массовой кристаллизации, при которой кристаллы уже на самой ранней стадии роста «мешают» друг другу. При этом температурные и концентрационные поля соседних кристаллов перекрываются, соответствующие градиенты у поверхности растущих кристаллов уменьшаются, что приводит к повышению устойчивости межфазных границ. Также следует обратить внимание на то, что если в одних работах множественное зарождение связывается с воздействием на расплав в процессе кристаллизации, то в других

аналогичные результаты были получены исключительно модифицированием.

Однако с принципиальной точки зрения не важно, за счет чего имеет место множественное зарождение, за счет модифицирования или особенностей перемешивания, важно другое – является ли порожденное массовой кристаллизацией перекрытие температурных и концентрационных полей соседних кристаллов необходимым условием или же недендритная структура может формироваться и при его отсутствии.

В рамках настоящей работы предпринята попытка ответить на этот вопрос для сплавов системы Al – Si, имеющих широкое промышленное применение.

Эксперимент и его результаты

Идея эксперимента заключалась в том, чтобы в рамках известных из литературы методических подходов, использующихся для получения недендритной структуры, создать такие условия, при которых первичных кристаллов алюминия было бы мало, и они находились в расплаве на больших расстояниях, и выяснить, будут ли эти первичные кристаллы иметь недендритную морфологию. Такая ситуация возможна в двух случаях: если концентрация сплава близка к эвтектической и α -Al там практически нет, а также на начальных стадиях затвердевания (при маленьком переохлаждении), когда доля выделившегося первичного алюминия незначительна.

Исходя из сказанного выше, проводили две группы экспериментов. В первом случае сплавы системы Al – Si с содержанием кремния от 4,5 до 10,8 мас.% с перегревом 5–10 градусов над ликвидусом заливали в стальной кокиль комнатной температуры (прямой термический метод реолитья

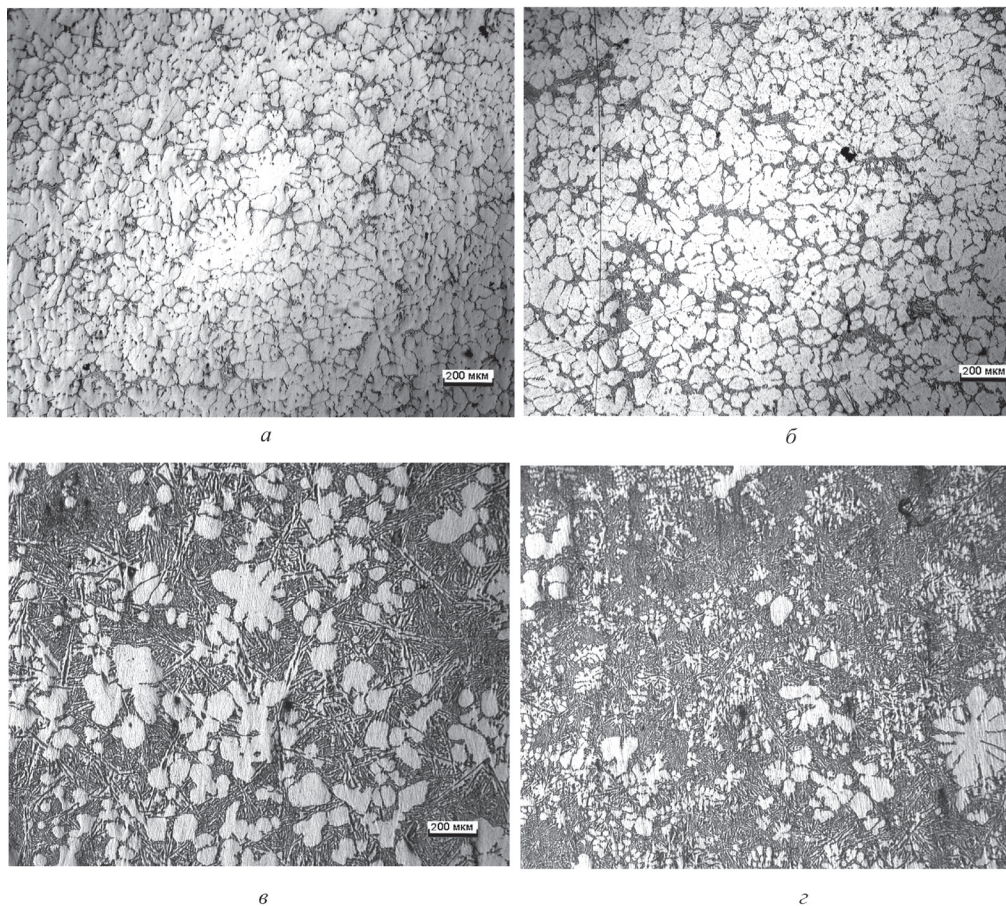


Рис. 1. Микроструктуры отливок из сплавов системы Al- Si с различным массовым содержанием кремния, отлитых в стальной кокиль комнатной температуры: а – Al – 4,5% Si; б – Al – 6,9% Si; в – Al – 10,2% Si; г – Al – 10,8% Si

[7]). Во втором случае применяли традиционную для реолитья схему [8] – расплав АК7пч перемешивали в процессе охлаждения. После того, как температура опускалась на 2–5 градусов ниже ликвидуса, из объема расплава отбирали пробу в кварцевую трубку.

Во всех экспериментах температуру ликвидус исследуемых сплавов определяли методом термического анализа [9]. Полученные образцы разрезали и их структуру исследовали металлографически.

На рис. 1 представлены структуры образцов, полученных прямым термическим методом для сплавов Al – Si с содержанием кремния от 4,5 6,9, 10,2 и 10,8 мас.%. Как видно из рисунка, увеличение концентрации кремния приводит к заметному увеличению расстояний между недендритными зернами. Здесь следует отметить, что такое увеличение не приводит к тому, что структура становится более «дендритной», чего можно было бы ожидать вследствие уменьшения взаимного влияния соседствующих кристаллов.

На рис. 2 показаны структуры, полученные закалкой пробы сплава АК7пч. На рисунке видны розетка, аналогичная наблюдающейся на рис. 1, 2, которая развивалась в объеме расплава, и окружа-

ющая ее дендритная структура, сформировавшаяся при охлаждении пробы. Здесь необходимо отметить тот факт, что дендриты не только образуются вдалеке от розеток, но и «прорастают» непосредственно от них.

Как видно из рисунков, недендритные структуры формируются и при достаточно больших расстояниях между кристаллами, однако возникает вопрос – можно ли такие расстояния квалифици-

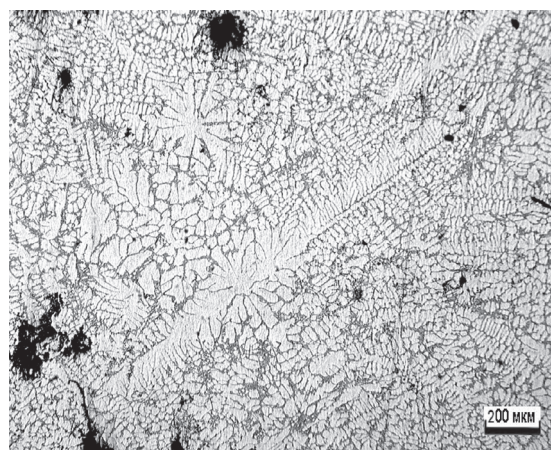


Рис. 2. Микроструктура пробы сплава АК7пч, охлаждавшегося при непрерывном перемешивании в чугунном тигле. Проба взята при температуре на 5 К ниже ликвидуса

ровать как условия, при которых практически отсутствует взаимодействие между соседями? Поскольку аналитически оценить концентрационный профиль перед поверхностью растущего в объеме переохлажденного расплава кристалла с переменной кривизной не представляется возможным, для оценки максимального расстояния между кристаллами, на котором существенно сказывается их взаимное влияние, было проведено численное моделирование.

Моделирование процесса роста кристаллов алюминия

Формирование используемой модели

Для моделирования роста кристаллов использован метод фазового поля [10]. Он дает информацию непосредственно об эволюции растущего кристалла во времени и является общепризнанным методом для прямого моделирования роста кристаллов. Использован вариант метода [11]. Моделирование проводилось для двумерного случая.

Основной фактор, определяющий скорость роста кристаллов первичного алюминия в сплавах Al – Si, – это диффузия кремния от межфазной поверхности в расплав, поскольку растворимость его в твердом алюминии крайне мала. Поскольку кристаллы имеют компактную форму (рис. 2) и узкие промежутки между «лепестками», на первом этапе было решено имитировать эволюцию кристалла как эволюцию чисто выпуклого тела, пренебрегая стоком кремния из растущих «лепестков» в «межлепестковое» пространство. Однако моделирование роста сферического объекта (что достигалось введением в модель отсутствия анизотропии поверхностного натяжения) показало, что в такой постановке имеет место быстрая остановка фронта кристаллизации, что не соответствует условиям реального эксперимента.

Из этого был сделан вывод, что моделируемая форма должна содержать участки, имеющие относительно малый радиус кривизны. Такие области служат основными источниками стока кремния в расплав. Эти области могут быть моделированы как искажения фронта за счет теплового шума и шума концентрации примеси либо моделированы за счет введения определенной функции анизотропии. Был выбран второй вариант с аппроксимацией анизотропии функцией с шестью или восемью максимумами:

$$A(\varphi) = 1 + \varepsilon \cos(n\varphi). \quad (1)$$

Здесь φ – угол между нормалью к фронту кристаллизации и осью x ; ε – степень анизотропии, в данном случае 0,02; n – число вершин много-

угольника. При $n = 4$ имеем стандартное развитие кристалла как дендрита. При $n = 6$ или 8 имеем рост правильного многоугольника со скругленными краями. Это приводит к образованию и росту объекта вида шестиугольника со скругленными краями.

Тепловые условия в процессе затвердевания моделировались «извне», расчетов теплопереноса не проводилось. Считалось, что начальное переохлаждение было на 5 градусов ниже точки ликвидуса исходного расплава, затем температура равномерно понижалась со скоростью 1 К/с. Понижение температуры и соответственно рост первичных кристаллов прекращался, когда температура была на 5 градусов меньше эвтектической. Данное значение было выбрано с учетом быстрого роста эвтектики при данной температуре [12], что должно блокировать рост первичных кристаллов.

Следует отметить, что при этом переохлаждение вблизи фронта кристаллизации, согласно расчетам, составляло 1,0–1,5 К в начале процесса роста и 0,5–1,0 К – перед прекращением охлаждения.

Ввиду используемой симметрии задачи расчетная область представляла собой четверть зоны роста одного зародыша, при этом вся плоскость была заполнена одинаково растущими зародышами. Расстояние между зародышами составляло в различных расчетах 300–700 мкм для согласования с экспериментальными данными.

Отдельно был рассмотрен случай роста одного зародыша на всей плоскости. При этом просто увеличивался размер расчетной зоны, когда кристалл вырастал до размера, при котором на его рост могли бы повлиять границы зоны.

Результаты расчетов

Вначале рассмотрим случай одного зародыша. Расчеты показывают, что при постоянной скорости убывания температуры линейная скорость роста кристалла постоянна (рис. 3, кривая 1). Можно предполагать, что в процессе роста увеличение радиуса кривизны, растущего в виде многоугольника кристалла, и соответствующее уменьшение скорости диффузии кремния из зоны кристаллизации компенсируются ростом переохлаждения (относительно исходного расплава). Отметим, что при этом переохлаждение в зоне вблизи границы растущего кристалла остается примерно постоянным с величиной порядка 1К, а концентрация кремния в этой области растет.

Известно, что при дендритном развитии кристалла имеет место постоянная линейная скорость роста вершины дендрита при постоянной температуре, форма которой при этом неизменна. Анало-

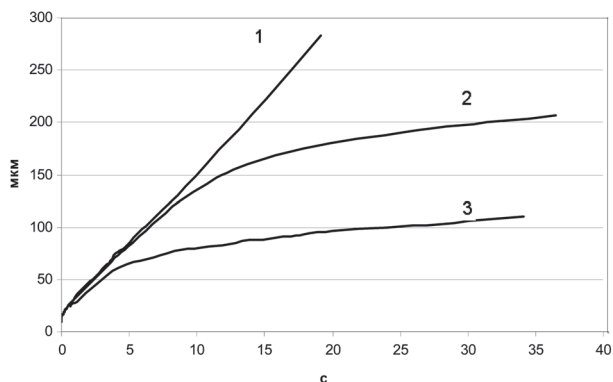


Рис. 3. Эволюция «радиуса» кристалла в виде правильного шестиугольника со скругленными краями: 1 – свободный рост; 2 – расстояние между зародышами 500 мкм; 3 – расстояние между зародышами 300 мкм. Начальная концентрация кремния 7%

гично для тел выпуклой формы в виде многоугольника, как показывают расчеты, имеет место постоянная линейная скорость роста при постоянной скорости понижения температуры, форма в виде многоугольника тоже неизменна.

В случае, когда на плоскости расположена решетка из зародышей, с ростом кристаллов скорость роста замедляется, причем чем меньше расстояние между зародышами, тем естественно скорость роста замедляется раньше (рис. 3, кривые 2 и 3). В первую очередь это связано с накоплением кремния в области между кристаллами и постепенном уменьшении размеров этой области. Поскольку температура падает медленно, концентрация кремния в межкристалльной области близка к однородной, отличаясь в разных точках не более чем на 0,25%. Несколько другие условия роста получаются для концентраций кремния, близких к эвтектическим. При скорости падения температуры 1 К/с кристаллу α -алюминия не хватает времени, чтобы вырасти до максимального размера. В отличие от 7% концентрации кремния здесь скорость роста кристалла практически не замедляется из-за повышения концентрации кремния в зоне между кристаллами, а рост обрывается просто из-за падения температуры, достаточного для активного роста эвтектики (рис. 4). При выборе расстояния между зародышами 500 мкм и описанной выше температурной зависимости в ходе затвердевания расчетные данные о размере кристаллов, как видно из представленных результатов, качественно согласуются с экспериментом для области середины отливки.

Была произведена оценка общего количества α -алюминия для различных концентраций кремния. Чтобы избежать ошибок, связанных с двухмерностью решаемой задачи, неточностью выбора среднего расстояния между зародышами и т. д.,

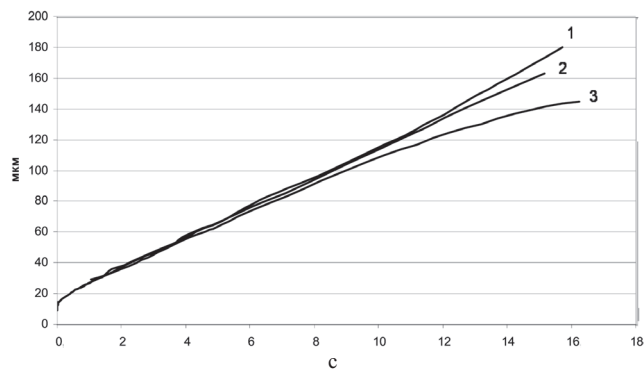


Рис. 4. Эволюция «радиуса» кристалла для начальной концентрации кремния 10,2%: 1 – свободный рост одного зародыша; 2 – расстояние между зародышами 700 мкм; 3 – расстояние между зародышами 500 мкм

оценка не осуществлялась прямо на основании расчета размеров кристаллов методом фазового поля.

Вместо этого данным методом была оценена средняя концентрация кремния в оставшемся на момент окончания расчета расплаве, который, как считалось, в дальнейшем затвердеет как эвтектика. Расчет прекращался по наступлении температуры на 5К ниже эвтектической. Данная величина концентрации менее зависима от размерности решаемой задачи и прочих точно неизвестных входных параметров, чем размер кристалла. Далее на основе этих данных о концентрации можно однозначно вычислить количество первичного алюминия. Если c_1 – начальная концентрация кремния в расплаве, c_2 – конечная средняя концентрация, то объем α -алюминия можно приближенно оценить как:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{c_2 - k \frac{c_1 + c_2}{2}}, \quad (2)$$

где k – коэффициент равновесного распределения. Сравнение расчета данным методом и эксперимента показано в таблице.

Таблица

Исходная концентрация кремния	Расчетная средняя концентрация кремния в расплаве на момент конца расчета	Расчетный объем первичного алюминия	Экспериментально оцененный объем первичного алюминия
4,5	0,133	72,5	75,5
6,8	0,133	54,2	52,6
10,2	0,127	22,3	23,2

Обсуждение результатов

Проведенное моделирование показало, что при концентрации кремния в расплаве более 10% рост α -кристаллов алюминия практически независим друг от друга в любой момент роста при расстояниях между центрами в 500 мкм и более.

При концентрации более 7% рост кристалла остается независимым от соседей до достижения им радиуса 50 мкм даже при расстоянии между зародышами в 300 мкм.

Пусть верно предположение о том, что образование недендритной структуры происходит только после повышения концентрации кремния за счет взаимовлияния соседей по сравнению со свободным ростом. Тогда форма кристалла должна представлять собой сравнительно большое центральное дендритное образование «диаметром» до 100 мкм и набор «нестандартных» ветвей примерно вдвое-втрое меньшей длины, чем размер дендрита.

На плоском срезе пропорции искажаются, но малое количество подобных объектов на представленных микрофотографиях приводит к предположению о том, что существуют и другие механизмы.

В частности, наличие большого числа объектов, состоящих из одного или группы выпуклых фигур примерно одинакового размера внутри круга, свидетельствует о том, что в ряде случаев недендритная кристаллизация происходит значительно раньше достижения объектом размера 100 мкм. Особенно ярко это видно для одиночных объектов, отстоящих от соседей на большое расстояние, которые, согласно расчетам, вообще практически не могут ощущать влияние соседей.

Выводы

Сопоставление результатов экспериментов и численного моделирования позволяет заключить, что формирование недендритных (розеточных) структур не является исключительно следствием перекрытия тепловых и концентрационных полей соседствующих кристаллов.

Литература

1. Олейник Л. В. Обзор методов производства тиксотропных материалов // Технология легких сплавов. 2001. № 3. С. 22–29.
2. Flemings M. C. Semi-solid forming – the process and the pass forward // Metallurgical Science and Technology. 2000. Vol. 18. N 2. P. 3–7.
3. Fan Z. Semisolid metal processing // International Materials Reviews. 2002. Vol. 47. N 2. P. 49–85.
4. Cheng J.-J., Apelian D., Doherty R. D. Processing-structure characterization of rheocast IN-100 superalloy // Metallurgical Transactions A. 1986. Vol. 1. P. 204–206.
5. Wannasin J., Thanabumrungkul S. Development of a semi-solid processing technique for aluminium casting application // Songklanajornal of Science and Technology. 2008. Vol. 30. N 2. P. 215–220.
6. Doherty R. D., Ho-In Lee, Feest E. A. Microstructure of stir-cast metals // Material Science and Engineering. 1984. Vol. 65. P. 181–189.
7. Brown D. J., Hussey M. J., Carr A. J., Brabazon D. Direct thermal method: new process for development of globular alloy microstructure // International journal of cast metals research. 2003. Vol. 16. P. 418–426.
8. Rice C. S., Mendes P. F. Slurry based semi-solid die casting // Advanced materials and processing. 2001. Oct. P. 49–52.
9. Смольский А. А., Семенченко А. И., Елов С. М. Термический анализ алюминиевых сплавов // Процессы литья. 2002. № 1. С. 10–16.
10. Марукович Е. И., Брановицкий А. М., Лебединский Ю. А. Моделирование роста дендритов при кристаллизации с малым переохлаждением силуминовых сплавов на основе метода фазового поля // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2009. № 1. С. 4–13.
11. Echebarria B., Folch R., Karma A., Plapp M. Quantitative Phase Field Model of Alloy Solidification // Physical Review E. Vol. 70. Issue 6.
12. Марукович Е. И., Брановицкий А. М., Лебединский Ю. А. Моделирование роста зерен в непрерывнолитых отливках из эвтектического силумина // Литье и металлургия. 2007. № 4. С. 113–117.