

К ВОПРОСУ О МАССОПЕРЕНОСЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФАЗ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

С.С. Петров, *А.Г. Пригунова, Д.М. Ключник, С.В. Пригунов

Национальная металлургическая академия Украины

**Министерство промышленной политики Украины*

Ранее [1; 2] на примере формирования кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах было показано, что высокая скорость роста кристаллов объясняется с позиций микронеоднородного строения расплавов. Там же было установлено, что рост фазы из жидкости обеспечивается не только атомарной диффузией, но и движением микрогруппировок. Было высказано предположение, что такой механизм образования фаз имеет место и при образовании интерметаллидов в многокомпонентных Al-Si сплавах.

В качестве объекта исследований был выбран сплав АК9М2, дополнительно легированный магнием (0,6 – 1,2 %), а также модельном сплаве АК9М2 с пониженным содержанием магния (0,05 %). Этот сплав изготавливается из вторичного сырья. Основным интерметаллидом является игольчатая фаза $FeSiAl_5$, в дальнейшем называемая β , которая определяет общий вид структурной панорамы, и, в конечном счете, уровень механических свойств сплава. Для определения термокинетических параметров роста фазы необходимо было провести детальные металлографические исследования [3]. Комплексная методика, включающая в себя дифференциальный термический, закалочный-микроструктурный, рентгеноспектральный, микроанализ, рентгеноспектральный анализ, а также электролитическое травление, позволила получить полную микрокартину процесса формирования структуры.

Установлено, что вторым превращением после выделения первичных дендритов алюминия является эвтектическая реакция $Ж \rightarrow \beta + Al_{\alpha}^2$, которая осуществляется, как правило, путем раздельного роста фаз (рис.1).

На фотографиях структур после электролитического травления отчетливо видно как одновременно с ростом иглы на первичных дендритах алюминия выделяется алюминиевый раствор эвтектического состава, обозначенный как Al_{α}^2 . Обратим внимание, что продвижение иглы в глубину расплава осуществляется путем врастания в жидкость ее "острия", в направлении определенной оси, что позволяет представить задачу роста фазы как одномерный случай массопереноса. Отметим, что рост боковой грани незначителен в силу стехиометрической природы интерметаллида.

Таким образом, для оценки кинетики двухфазного превращения $Ж \rightarrow \beta + Al_{\alpha}^2$ можно использовать уравнение массопереноса, разработанного для случая выделения первичных кристаллов кремния [1; 2]. Микрокартина трехфазного эвтектического превращения выглядит несколько сложнее (рис.2).

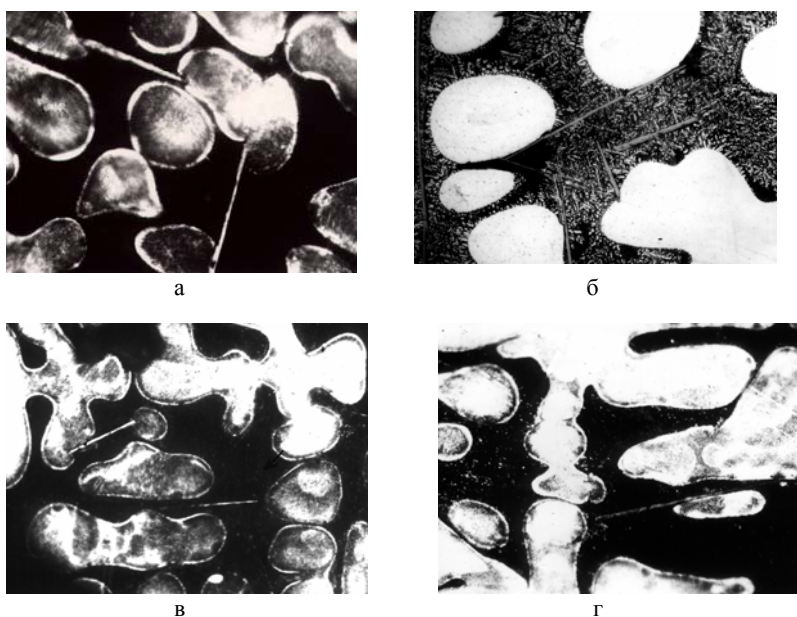


Рис. 1. Эвтектическое превращение $Ж \rightarrow \beta + Al_{\alpha}^2$, $V_{охл} = 25$ °C/мин:
 а - $t_{зак.} = 580$ °C, х 400; б - $t_{зак.} = 580$ °C, х 400, электролитическое травление;
 в - $t_{зак.} = 585$ °C, х 250, электролитическое травление;
 г - $t_{зак.} = 585$ °C, х 320, электролитическое травление.

В подавляющем большинстве случаев железосодержащий интерметаллид определяет облик эвтектического образования и является ведущей фазой превращения (рис. 2а-в). Только в единичных случаях эвтектическая реакция осуществляется раздельно по типу двойных эвтектик: $\beta + Al_{\alpha}^4$ и $Si + Al_{\alpha}^4$ (см. рис. 2г). Поэтому можно предположить, что механизм формирования β -фазы в результате трехфазного эвтектического превращения таков же, как и в случае образования двойной эвтектики $Ж \rightarrow \beta + Al_{\alpha}^2$.

При образовании β -фазы лимитирующим звеном роста является подвод к межфазной границе атомов железа. К моменту начала выделения β - фазы содержание железа в жидкости повышается, вследствие малой растворимости его в первичных дендритах алюминия. Учитывая объемную долю выделившихся первичных дендритов алюминия (порядка 85 %) концентрация железа в жидкости для сплава АК9М2 составит $C_0 = 0,006 : 0,15$. Это значение концентрации (0,04 %) соответствует начальному содержанию железа в расплаве. Содержание железа в β -фазе составляет $C_{Fe} = 0,26$ %. Используя уравнение массопереноса [1; 2] задачу роста интерметаллида можно представить следующим образом:

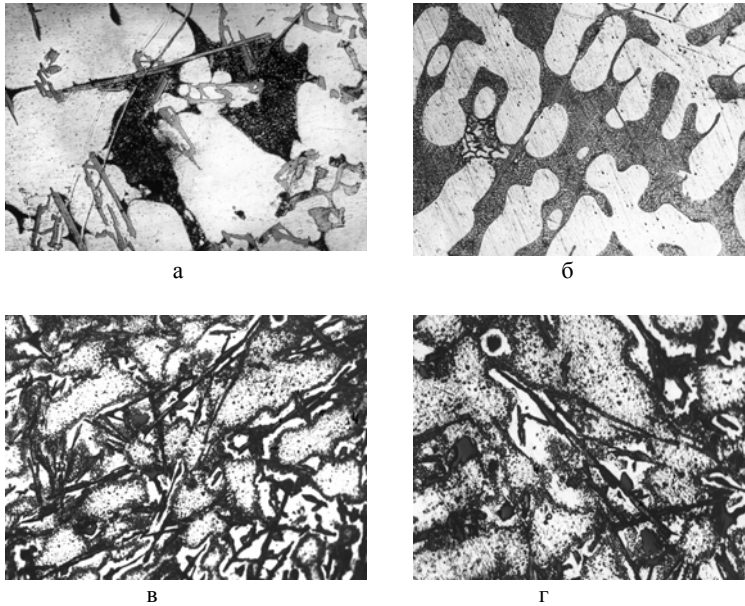


Рис. 2. Эвтектическое превращение $\text{Ж} \rightarrow \beta + \text{Si} + \text{Al}_a^4$.
а- $V_{\text{охл}}=25 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, $t_{\text{зак}}=570 \text{ }^\circ\text{C}$, $\times 800$; б- $V_{\text{охл}}=80 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, $\times 320$, электролитическое травление; в- $V_{\text{охл}}=80 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, $\times 250$, электролитическое травление; г- $V_{\text{охл}}=25 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, $t_{\text{зак}}=572 \text{ }^\circ\text{C}$, $\times 200$.

$$\frac{\partial u_1}{\partial f} = \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + (s_1 + s_2) \frac{\partial u_1}{\partial x}; \quad \frac{\partial u_2}{\partial f} = \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + (s_1 + s_2) \frac{\partial u_2}{\partial x}; \quad (1)$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial x} + s_2 u_1 &= (1 - u_0 e^{-\sigma f}) s_{1x=-1}; & \frac{\partial u_2}{\partial x} + s_2 u_2 &= (1 - u_0 e^{-\sigma f}) s_{1x=1}; \\ \frac{\partial u_1}{\partial x} + s_1 u_1 &= -\left(\frac{\partial u_2}{\partial x} + s_2 u_2\right)_{x=0}; & u_1 &= u_{2x=0}, \end{aligned} \quad (1a)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} f &= \frac{Dt}{L^2}; F(x, t) = u_1 = \frac{C(x, t)}{C_{\text{Fe}}}; s_1 = \frac{VL}{D}; x = \frac{X}{L}; u_0 = \frac{C_0}{C_{\text{Fe}}}; \\ s_2 &= \frac{WL}{D}; x = X - V\tau; C_p = C_0 \cdot e^{-\sigma f}; \end{aligned} \quad (16)$$

τ – текущее значение времени; C – концентрация железа в расплаве; C_0 – начальное значение концентрации железа в расплаве; C_p – конечное значение концентрации железа в расплаве; V – скорость продвижения межфазной границы; W – скорость перемещения микрогруппировок; D – коэффициент диффузии железа в расплаве; L – половина линейного размера β -фазы.

В принятых обозначениях (см. формулы 16), концентрация железа в фазе соответствует величине $u_1 = 1$ и $u_0 = C_{\text{Fe}}/0,26$ (начальная концентрация железа в расплаве $u_0 = 0,15$).

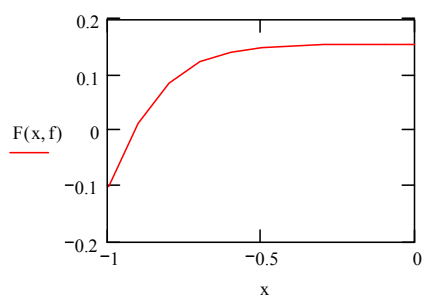
Исходя из расположения игольчатой фазы на микрофотографиях (см. рис. 1), распределение железа в расплаве в начальный момент времени можно считать равномерным. Если допустить, что на некотором расстоянии от зародившейся β -фазы существует точка, в которой суммарный массоперенос равен нулю, то, с определенными оговорками, можно применить к росту β -интерметаллида решения, полученные для кристаллизации первичных кристаллов кремния, то есть решение задачи (1), полное решение которой представлено в работе [1].

При расчетах, использовались следующие данные и допущения. Коэффициент диффузии для атомов железа использован заведомо более высокий, чем он может быть в исследуемом интервале температур. Линейный размер β -интерметаллида определяли на основании статистического анализа количественных металлографических исследований. Временной отрезок выделения фазы, связанный с температурным интервалом и скоростью охлаждения расплава, как и коэффициент диффузии, принимался максимально возможным.

Хаотическое распределение атомов в расплавах предполагает, что массоперенос, связанный с образованием интерметаллида, представлен исключительно диффузией. Это соответствует случаю, когда $s_2 \rightarrow 0$. Результаты расчетов концентрационного распределения кремния, базирующихся на модели хаотического распределения атомов в расплавах, представлены на рисунке 3.

Результат проведенных расчетов свидетельствует о том, что, с позиций исключительно атомарной диффузии объяснить высокую скорость образования β -фазы невозможно. Так, (см. рис. 3а) видно, что в завершающей стадии второго превращения значение концентрации $F(-1, f)$ находится в области отрицательных значений, что физически недопустимо.

В то же время, рассмотрение образования интерметаллида, учитывающее, что массоперенос осуществляется как диффузионным путем, так и перемещением микрогруппировок, дает положительные результаты. Об этом убедительно свидетельствуют результаты расчетов, представленные на рисунке 3б, которые позволяют объяснить реальную скорость образования фазы. Следовательно, можно сделать вывод, что при кристаллизации β -фазы наряду с атомарной диффузией имеет место массоперенос микрогруппировок.



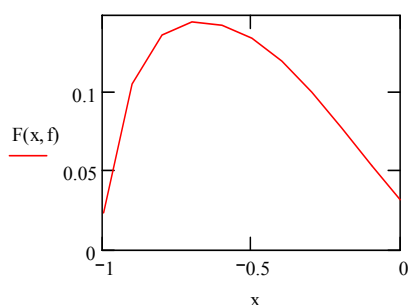
а

$$l = 3 \times 10^{-5} \quad L = 6 \times 10^{-4}$$

$$s_2 = 0 \quad D = 3 \times 10^{-10}$$

$$s_1 = 1.5 \quad F(-1, f) = -0.102$$

$$\int_{-1}^{-1} \frac{-1}{L} F(x, f) dx + \frac{l \cdot u_1}{L} = 0.158$$



$$l = 3 \times 10^{-5} \quad L = 6 \times 10^{-4}$$

$$s_2 = 5.9 \quad D = 3 \times 10^{-10}$$

$$s_1 = 1.5 \quad F(-1, f) = 0.024$$

$$\int_{-1}^{-1} \frac{-1}{L} F(x, f) dx + \frac{l \cdot u_1}{L} = 0.154$$

Рис. 3. Распределение атомов Fe при выделении β -фазы, $V_{\text{охл}} = 25 \text{ }^\circ\text{C/мин}$:

а - модель хаотического распределения атомов в расплаве; б - модель микронеоднородного строения расплава.

Литература

1. Кинетика формирования фаз при кристаллизации расплавов / Петров С.С., Пригунова А.Г., Ключник Д.Н. // Металлознание та обробка металів. – 2007. – № 1. – С. 12 – 19.
2. Кристаллизация микронеоднородных расплавов/ Петров С.С., Пригунова А.Г., Ключник Д.Н. // Теория и практика металлургии. – 2006. – №№ 4–5. – С. 92–95.
3. Фазовые превращения в сплаве АК5М2 при охлаждении с различными скоростями. / Таран Ю.Н., Пригунова А.Г., Петров С.С. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1987. – № 12. – С. 36–38.