

На правах рукописи

ИВАНОВ Иван Алексеевич

КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Специальности 01.04.07. - Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов
(технологическом университете)

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Дуб Алексей Владимирович

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор

Капуткина Людмила Михайловна,

кандидат физико-математических наук

Каширский Юрий Всеволодович

Ведущая организация

Институт металлургии и металловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится “31” мая 2007 года в 15 часов 40 минут на заседании диссертационного совета Д-212.132.08 Московского государственного института стали и сплавов (технологическом университете) по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. Б-436.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского института стали и сплавов (технологического университета).

Автореферат разослан “30” апреля 2007 года

Ученый секретарь Совета

профессор,

доктор физико-математических наук



Мухин С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Процесс кристаллизации металла в большинстве случаев является решающим этапом получения металлоизделий, определяющим их качество и служебные свойства.

Известны классические работы Гиббса, Таммана, Чернова и многих других, внесшие существенный вклад в понимание механизма кристаллизации. Вместе с тем, существующие подходы к описанию фазовых переходов первого рода, к которым относится кристаллизация металла, не учитывают роль особенностей теплоотвода и индивидуальных свойств компонентов расплава, без чего сложно адекватно описать кинетику и морфологию возникающего кристаллического твердого тела. Классическая теория роста кристаллов рассматривает этот процесс как последовательность осуществления двух этапов: зарождения частиц твердой фазы критического размера (зародышей), зависящего от величины переохлаждения ΔT , и последующий рост твердой фазы. В современной литературе обычно обходят механизм такого роста, принимая, что рост происходит путем присоединения в наиболее энергетически выгодном месте к зародышу атомов из жидкой фазы. Однако эти подходы не объясняют наблюдаемые в экспериментах скорости кристаллизации (от 10^{-2} см/с до 5 м/с).

Является общепризнанным, что основным фактором, влияющим на протекание кристаллизации и определяющим характеристики структуры затвердевшего металла, является интенсификация теплоотвода. Вместе с тем, известны факты того, что малые изменения содержания определенных не фазообразующих (не микролегирующих) компонентов в расплаве приводят к существенному изменению морфологии образующейся кристаллической структуры и качественному изменению физических свойств твердого металла.

Таким образом, актуальными задачами являются:

1. Развитие представлений о кристаллизации металла, которые:
 - учитывают влияние на морфологию и свойства твердой фазы как условий теплоотвода, так и других факторов;
 - обеспечивают скорости кристаллизации в реальных диапазонах.
2. Комплексная оценка значимости различных факторов, в том числе индивидуальных свойств примесей и их концентрации, на конечные физические свойства закристаллизовавшегося металла.
3. Оценка возможности воздействия на процесс кристаллизации.

Цель диссертационной работы – развитие физических представлений о кинетике фазового перехода при кристаллизации металла из расплавов и

формировании первичной кристаллической структуры; разработка способов управления процессом кристаллизации.

Основные этапы достижения этой цели:

- критический анализ существующих представлений о кристаллизации;
- развитие физических представлений о процессе кристаллизации металлов из расплава и образовании первичной кристаллической структуры;
- разработка алгоритма и компьютерная реализация кинетической имитационной модели кристаллизации металлов и образования первичной кристаллической структуры;
- компьютерное исследование влияния различных факторов на кристаллизацию металлов;
- экспериментальное исследование влияния примесей (кремния и фосфора) на формирование первичной кристаллической структуры и структурночувствительные свойства сталей.

Научная новизна работы заключается:

- в применении стохастически-детерминированного подхода к описанию процесса кристаллизации металлов;
- в использовании гипотезы о постадийном протекании кристаллизации (первая стадия - формирование кластеров в пограничном предкристаллизационном слое расплава, и вторая - последующее их присоединение к твердой фазе);
- в использовании фрактальной параметризации для количественного описания геометрии образующейся первичной кристаллической структуры;
- в компьютерном моделировании развитых представлений о процессе кристаллизации металлов, позволившем выявить ряд возможных управляющих воздействий на процесс кристаллизации металла, таких как концентрация и индивидуальные свойства примеси.

Основными результатами исследования можно считать следующие:

- развитие представлений о стадийности процесса кристаллизации металлов, состоящего из формирования кластеров в пограничном кристаллизационном слое и их последующего присоединения к твердой фазе. Особенности строения структуры твердой фазы являются следствием неоднородностей и дефектов, возникающих на этих стадиях кристаллизации, связанных с конкуренцией процессов перехода кластеров жидкой фазы в твердое состояние и вытеснения кластеров примеси на границе фронта;

- разработка алгоритма и компьютерная реализация имитационной модели кинетического фазового перехода при кристаллизации металлов из расплава и образования первичной кристаллической структуры;
- выявление значимости (на основании результатов моделирования) влияния индивидуальных свойств примесей на формирование первичной кристаллической структуры и свойств твердой фазы, проявляющееся в том, что даже незначительное изменение содержания определенных примесей может привести к существенному (качественному) изменению характеристик кристаллизующегося материала.

Практическая ценность работы состоит:

- в исследовании значимости влияния параметров модели на процесс кристаллизации металлов из расплава, которое показало, что наряду с основным фактором, определяющим структуру твердой фазы, которым является интенсивность охлаждения, существенное влияние на характеристики закристаллизовавшегося металла оказывают индивидуальные свойства и концентрация примеси;
- в использовании фрактальной размерности в качестве комплексной характеристики морфологии (геометрии) первичной кристаллической структуры;
- в обосновании влияния концентрации примеси на формирование первичной кристаллической структуры металла и его физических свойств;
- в объяснении (подтверждении) влияния концентрации кремния на первичную кристаллическую структуру и физические свойства сплавов на основе железа.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Концепция двухстадийного протекания процесса кристаллизации – формирование кластеров в пограничном предкристаллизационном слое и их последующее присоединение к твердой фазе.
2. Компьютерная кинетическая имитационная математическая модель кинетического фазового перехода при кристаллизации металлов из расплава.
3. Теоретическое и экспериментальное обоснование влияния индивидуальных свойств и концентрации примеси на формирования первичной кристаллической структуры слитка и его физические свойства.

Апробация результатов работы

Основные результаты докладывались на следующих конференциях:

1. Десятой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Москва, 2004 год)

2. Третьей Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (Москва, 2006 год)
3. IX Конгресс сталеплавильщиков (Старый Оскол, 2006 год)

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 9 работ, список которых приведен в конце реферата.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов. Включает 35 рисунков, 4 таблицы и библиографию из 70 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, изложены цели и методы достижения этих целей.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы, посвященной кристаллизации и факторам, которые на нее влияют.

Анализ существующих механизмов роста кристаллов показал, что они в полной мере не могут объяснить многообразие наблюдаемых экспериментальных данных, в частности, высокую скорость кристаллизации расплавов. Наблюдаемые на практике скорости кристаллизации металлов на несколько порядков превышают максимально возможную скорость роста твердой фазы, рассчитанную исходя из общепринятого механизма последовательного присоединения новых атомов к кристаллам из жидкой фазы. Такие значения скорости кристаллизации можно достичь лишь при реализации следующих механизмов: или одновременным присоединением большого числа частиц, или присоединением к твердой фазе агрегатов частиц (кластеров) с близким к кристаллическому состоянию строением.

Основным фактором, определяющим кинетику процесса кристаллизации, является интенсификация теплоотвода от поверхности затвердевающего объекта. Однако такой подход является недостаточным для управления кристаллизацией. Многие авторы (Есин В.О., В.Т. Борисов и др.) отмечают факты того, что минимальное изменение концентрации определенных элементов в расплаве существенно влияет на кристаллизацию и приводит к качественному изменению свойств кристаллизующегося вещества.

Согласно сложившимся современным представлениям процесс кристаллизации протекает в далеких от равновесия условиях. Уббелоде впервые предположил о том, что перед фронтом кристаллизации может

существовать пограничный слой, состоящий из кластеров, и в дальнейшем это предположение получило фактическое подтверждение. По данным И. Пригожина свойства этого пограничного с твердой фазой слоя существенно отличаются от свойств жидкости и твердой фазы, что позволяет рассматривать его в качестве самостоятельной системы. В рамках представлений о таком переходном пограничном слое как открытой, обменивающейся энергией с окружающей средой системе, происходящие в нем процессы, должны определяться принципом “Пригожина – Гленсдорфа”, т.е. принципом минимума производства энтропии. Согласно “S-теореме” при фазовых переходах происходит скачкообразное уменьшение энтропии. Следовательно, в рассматриваемой задаче *кластеры* можно определить как структуры с более низким (по сравнению с жидкой фазой) уровнем симметрии, *которые возникают в результате самоорганизации (упорядочения структуры) в пограничном слое*. При этом размер таких кластеров согласно опубликованным данным достигает нескольких десятков ангстрем.

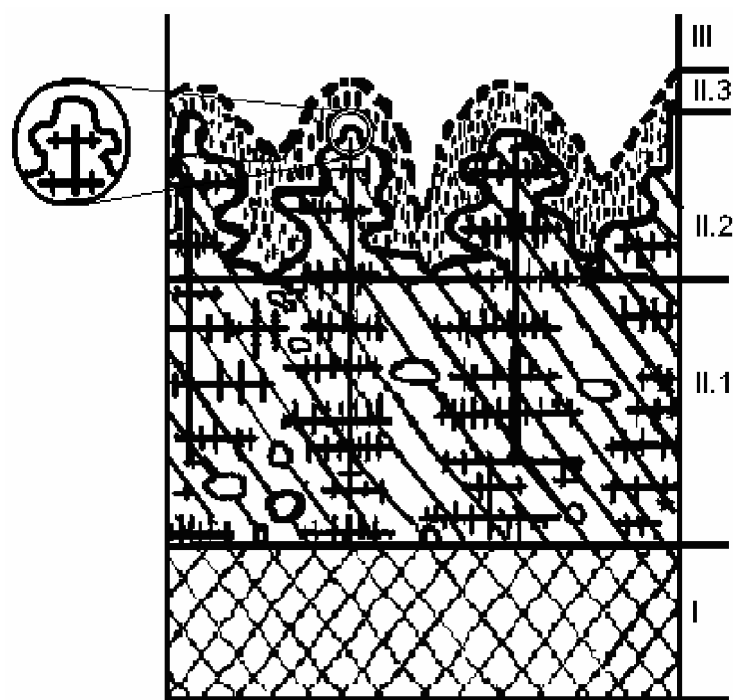


Рисунок 1. Общая схема кристаллизации металла: (I) – закристаллизовавшаяся область твердой фазы; (II) – переходная межфазная область (пограничный слой): (II.1) – твердо – жидкая зона, (II.2) – жидко-твердая зона, (II.3) – зона предкристаллизационного состояния; (III) – область жидкой фазы

На микроуровне при кристаллизации расплава можно рассматривать три области: закристаллизовавшуюся область твердой фазы (I), переходную межфазную область, в которой металл находится в особом состоянии в виде кластеров (II), и область жидкой фазы (III) (рис. 1). Подчеркнем то, что

процесс кристаллизации трактуется настоящей работе как присоединение кластеров из расплава к уже твердой фазе и происходит в две стадии, для каждой из которых характерным является свой масштабный уровень. На первой стадии в объеме жидкости вблизи поверхности раздела жидкой и твердой фаз формируются кластеры, и образуется пограничный слой. На этой стадии возникают дефекты структуры типа вакансий. На второй, эти кластеры непосредственно присоединяются к кластерно-шероховатой поверхности твердой фазы, и в ней возникают дефекты структуры типа дислокаций. Рассмотрение структуры слитка как иерархической соподчиненности масштабных уровней “микро – мезо – макро” позволяет определить свойства макрообразца на основе микроструктуры (на этапе образования первичной кристаллической структуры).

Вторая глава посвящена компьютерному моделированию кинетического фазового перехода при кристаллизации из расплава и обсуждению результатов моделирования.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов изучения поведения микрообъектов (микро- и мезоуровня) является имитационное математическое моделирование. Существует большое число работ по моделированию образования кристаллической структуры. Современные модели построены на принципах вероятностного присоединения частиц из прилежащего к поверхности слоя (модель Идена); присоединения частиц, движущихся по случайной, броуновской траектории (модель диффузно-ограниченной агрегации - ДОА) или случайно-линейной траектории (модель “случайного дождя”). В результате моделирования получены дисперсные структуры со сложным рельефом (напоминающих при некоторых параметрах модели) по внешнему виду столбчатые или дендритные кристаллы. При этом авторами этих работ не ставилась задача интерпретировать закладываемые в модели параметры как физические. Поэтому в процессе моделирования не учитывали ни характеристики присоединяющихся к растущей твердой фазе частиц, ни характеристики самой твердой фазы. В эти модели, за исключением ДОА, не заложено никаких специальных физических представлений, кроме взаимодействия при присоединении частицы к твердой фазе. Существуют модели кристаллизации, изначально построенные на классических представлениях о последовательности присоединений частиц к твердой фазе, например, модель В. Т. Борисова. Однако в этой модели имеется ограничение, согласно которому фронт кристаллизации является условно плоским (присоединение частиц возможно только нормально к поверхности раздела).

Согласно предположению о двухстадийном протекании процесса кристаллизации, моделирование разделяется на два этапа: моделирование образования кластеров и последующее присоединение их к твердой фазе.

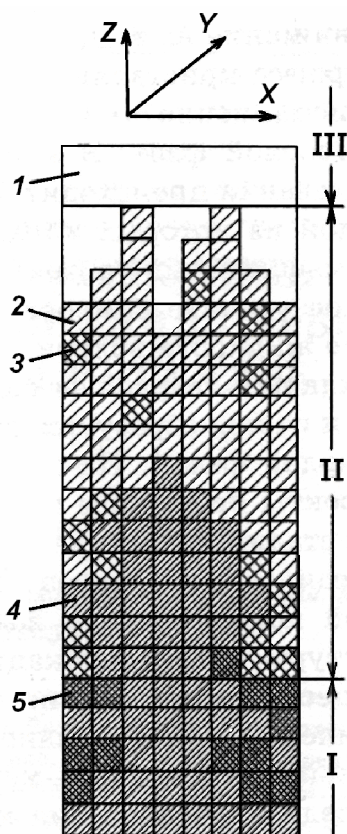


Рисунок 2. Схема кристаллизации металла из расплава на микроуровне при $T_I < T_{II} < T_{III}$ (I – III – то же, что на рис. 1): 1 - жидкая фаза без кластеров; 2 - кластеры основного вещества в жидком состоянии; 3 - кластеры примеси в жидком состоянии; 4 - кластеры основного вещества в твердом состоянии; 5 – кластеры примеси в твердом состоянии

Компьютерное моделирование образования кластеров основывается на следующих положениях:

1. Кластеры имеют в своем составе атомы двух типов – основы **C** и примеси **B**.
2. Вероятность присоединения атомов к кластеру зависит от коэффициента аккомодации присоединяющегося атома, коэффициента аккомодации преобладающих в кластере атомов и динамических характеристик атома. Коэффициент аккомодации, определяющий индивидуальные свойства атома, равен:

$$A = \exp\left(\frac{Q_{nl}}{RT_{nl}}\right).$$

Он отражает индивидуальные особенности вещества и его поведение при кристаллизации (Q_{nl} - теплота плавления компонента, T_{nl} – температура плавления). Соответственно, в случае кристаллизации многокомпонентного расплава **C-B**, элемент примеси **B** будет оказывать тем большее влияние на кристаллизацию расплава в целом, чем сильнее

отличается его коэффициент аккомодации от коэффициента аккомодации элемента основы C :

$$\Delta A^{C-B} = \Delta A = |A^C - A^B|,$$

где A^C , A^B – коэффициенты аккомодации элементов основы и примеси, соответственно. Величина ΔA зависит от различия индивидуальных характеристик основного вещества и примеси (заряда ядра, радиуса атома, электронной конфигурации ядра и др.). В общем случае вероятность присоединения атома к кластеру определяется соотношением:

$$W = F(\Delta A, E),$$

где E – энергия атома.

3. Индивидуальные свойства кластеров определяются преобладающим в нем типом атомов.

На втором этапе моделирования (формирование твердой фазы) рассматривается непосредственное присоединение кластеров к твердой фазе со следующими допущениями (рис. 2):

1. Расплав представляет собой двух компонентный раствор $C-B$, и, следовательно, в узлах модельной сетки могут находиться кластеры двух различных типов. Индивидуальные свойства кластеров каждого типа определяются коэффициентом аккомодации, преобладающего в нем типа атомов. В связи с тем, что вероятность присоединения атома к кластеру зависит в первую очередь от относительного коэффициента аккомодации ΔA (типа частицы), то образовавшиеся кластеры в основном состоят из частиц одного типа, что позволяет перенести понятие коэффициента аккомодации атома на весь кластер.
2. В модели задаются температуры жидкой и твердой фаз. Температура в любой другой точке рассчитывается по линейному закону, причем градиент температуры направлен вдоль направления кристаллизации.
3. Средняя температура на поверхности фронта кристаллизации равна температуре кристаллизации вещества.
4. Аналогом влияния состава на температуру ликвидус локальной области в зависимости от содержания в ней частиц примеси является обратная экспоненциальная зависимость вероятности присоединения примеси от температуры.
5. Примесь, кристаллизуясь при более низкой температуре, может вытесняться основным компонентом на границе фронта. Примесь вытесняется в направлении меньшего числа затвердевших кластеров (рис. 3).
6. Внешние условия охлаждения, определяющие скорость кристаллизации, задаются числом кластеров, переходящих из жидкого состояния в твердое за один цикл расчетов (условную единицу времени).

7. Вероятность элементарного события W (переход кластера в твердое состояние) зависит от градиента температуры, от индивидуальных свойств кластера, от состояния окружающих кластеров и от направления теплоотвода (см. ниже).
8. При переходе от одной частицы к области, состоящей из группы частиц, меняются локальные теплофизические характеристики этой области, в частности температура кристаллизации, и учитывается направление теплоотвода.
9. Все элементарные процессы описываются соответствующими вероятностями и считаются независимыми.

В общем случае вероятность перехода кластера из жидкого состояния в твердое определяется соотношением:

$$W = K \cdot \alpha(\Delta A^{C-B}) \cdot \beta(\Theta) \cdot \gamma(V) \cdot \varphi(T, T_{пл}^i) \cdot \eta(n),$$

где K - нормировочный коэффициент, ΔA^{C-B} - относительный коэффициент аккомодации. Функция α определяет влияние индивидуальных свойств компонентов расплава и зависит от относительного коэффициента аккомодации. Если рассчитывается вероятность присоединения кластера примеси, то $\alpha < 1$, и, $\alpha = 1$, в случае присоединения кластера основного вещества. Функция β характеризует зависимость вероятности перехода кластера в твердое состояние от кристаллографической ориентации Θ ; функция γ определяет зависимость перехода от скорости кластера V ; φ - зависимость вероятности от градиента температуры и температуры плавления для каждого компонента расплава; η - определяет влияние на вероятность присоединения кластера к твердой фазе состава и состояния окружающих его кластеров.

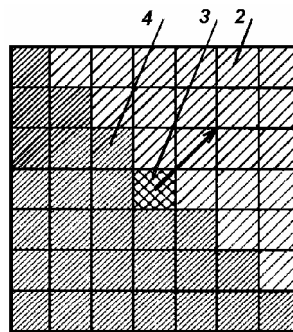


Рисунок 3. Вытеснение примеси на границе фронта кристаллизации

(2 - 4 – то же, что на рис. 2)

Выбор вида функций α , β , γ , φ , η основан на следующих положениях. Чем выше относительный коэффициент аккомодации, тем более существенное влияние оказывает примесь на кристаллизацию. Допускаем, что при увеличении относительного коэффициента аккомодации снижается

вероятность перехода кластера в твердую фазу, тогда вид функции α принимает следующий вид:

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta A^{C-B}}{A}.$$

В настоящей реализации имитационной модели не учитывается скорость движения кластеров и их кристаллографическая ориентация. Согласно термодинамическим представлениям принимаем обратно-пропорциональную экспоненциальную зависимость вероятности присоединения от разности температуры кристаллизации и локальной температуры кластера:

$$\varphi = \exp^{-k \cdot (T - T_{nl}^i)},$$

где k - константа. Полагаем, что чем больше соседей в зоне возможного присоединения находятся в твердом состоянии, тем лучше условия теплоотвода и выше вероятность присоединения. Исходя из этого:

$$\eta = n,$$

где n – число затвердевших соседей в первом круге вокруг данного кластера.

Механизм образования кристалла из кластеров подобен механизму образования кластера из атомов расплава. Главное отличие образования твердой фазы от присоединения атомов к кластеру состоит в том, что при присоединении кластера к твердой фазе необходимо учитывать условия теплоотвода.

Для количественного описания морфологии (геометрии) дендритных структур (как модельных, так и экспериментальных) использовалась фрактальная размерность D . Фрактальная размерность определялась исходя из формулы:

$$N(\epsilon) \approx K \cdot \epsilon^{-D},$$

где $N(\epsilon)$ – число квадратов (кубов) с ребром ϵ , покрывающих соответствующие структуры, K – коэффициент пропорциональности. Следовательно, фрактальная размерность D равна модулю тангенса угла наклона зависимости $N(\epsilon)$, построенной в двойных логарифмических координатах.

Таким образом, разработана вероятностная имитационная модель кристаллизации металлов из расплава, основанная на определении вероятности из жидкого состояния в твердое, определяющееся суперпозицией основных процессов при кристаллизации.

Третья глава посвящена результатам компьютерного моделирования. В настоящей работе проведено моделирование влияния внешних условий охлаждения, индивидуальных свойств и концентрации компонентов расплава

на формирование первичной кристаллической структуры. В силу ограничения вычислительных возможностей масштаб моделирования составляет величину порядка нескольких нанометров (рис. 4). Вместе с тем, реальный масштаб дендритных структур порядка сотен микрон. Для того чтобы перенести результаты моделирования на масштаб реальных дендритных структур, было проведено специальное моделирование, которое показало, что фрактальная размерность, соответствующая разным масштабам, составляет величину около 1,3 и совпадает со статистической точностью.

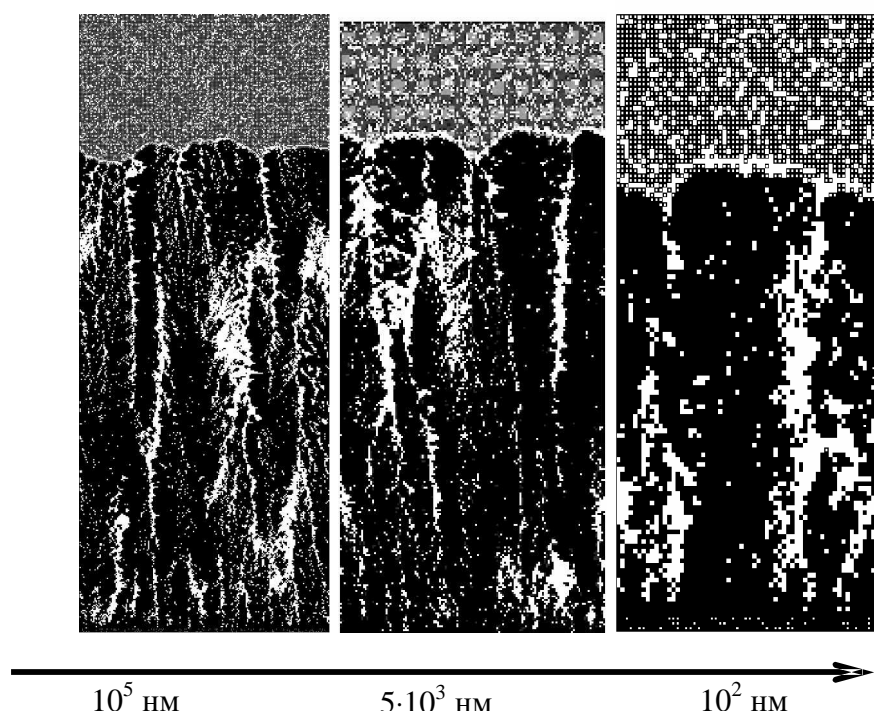


Рисунок 4. Влияние масштаба моделирования на вид модельных структур и величину фрактальной размерности.

Моделирование влияния внешних условий охлаждения. Внешние условия охлаждения в модели определяются скоростью охлаждения V , равной количеству кластеров, переходящих в твердую фазу за один цикл расчетов (условную единицу времени). Чем выше скорость охлаждения (чем больше количество кластеров переходящих в твердую фазу за один цикл расчетов), тем больше тепла должно отводиться через твердую фазу. Это приводит к увеличению площади поверхности границы раздела между фазами и более дисперсной структуре, характеризующейся более высокими значениями фрактальной размерности. На рисунке 5 показаны примеры модельных структур для разных условий теплоотвода. Скорость охлаждения растет от 5(a) к 5(г). На рисунке 6 представлена зависимость фрактальной размерности структур D , полученная при моделировании, от скорости охлаждения V . Каждая точка на графике является статистическим

результатом исследования модельных структур, аналогичных представленным на рисунке 5. Следует обратить внимание на существование двух критических значений скорости охлаждения $V_1^{крит.}$ и $V_2^{крит.}$, около которых качественно меняется структура твердой фазы.

Принятые в модели условия теплоотвода, иллюстрируемые рисунком 5(а), таковы, что примесь не сразу переходит в твердое состояние, успевая перераспределиться на границе фронта. При увеличении скорости охлаждения все более заметным становится процесс перехода примеси в твердую фазу (рис. 5(б)). Развитие этого процесса до определенной степени не приводит к появлению каких-либо скачков в изменении характера вида модельных структур и оба процесса (вытеснение и переход в твердую фазу) равнозначны (рис. 5(в)). На рисунке 5(г) изображена ситуация с относительно большой заданной скоростью охлаждения, при которой кластеры примеси не успевают перегруппироваться (вытесняться на границе фронта) и сразу переходят в твердую фазу.

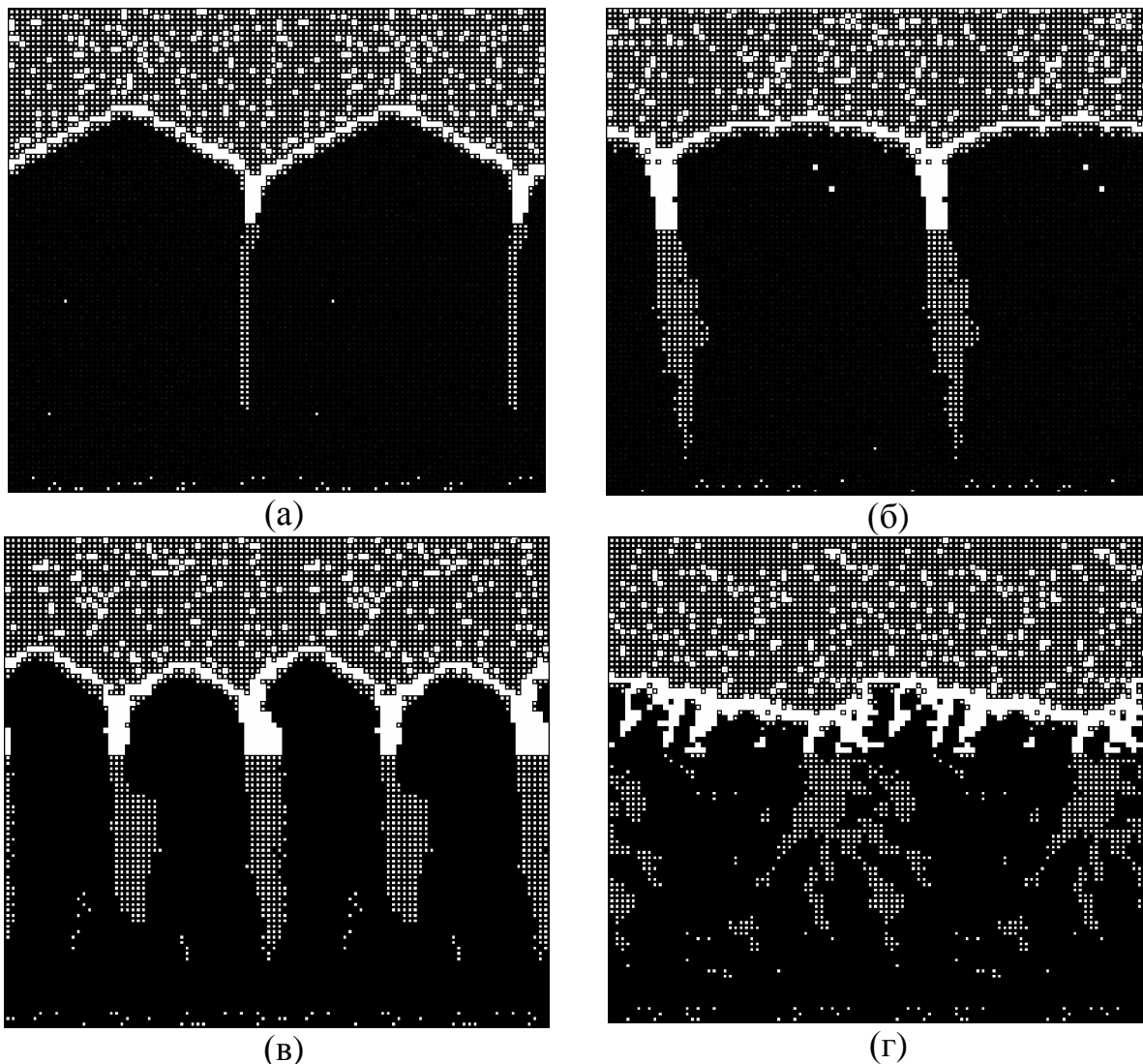


Рисунок 5. Влияние скорости охлаждения V (внешних условий теплоотвода) на геометрию формирующейся модельной структуры (V растет от а к г)

В рамках возможностей разрабатываемой модели геометрию модельных структур, по-видимому, можно объяснить конкуренцией двух процессов: перехода кластеров примеси в твердое состояние (I) и вытеснения (перераспределения) кластеров примеси на границе фронта (II). При скоростях охлаждения, меньших $V_1^{крит.}$ основное влияние на первичную кристаллическую структуру оказывает перераспределение примеси. В диапазоне между критическими значениями скоростей охлаждения $V_1^{крит.}$ и $V_2^{крит.}$ оба процесса конкурируют друг с другом. После $V_2^{крит.}$ условия теплоотвода являются преобладающими и полностью определяют морфологию твердой фазы.

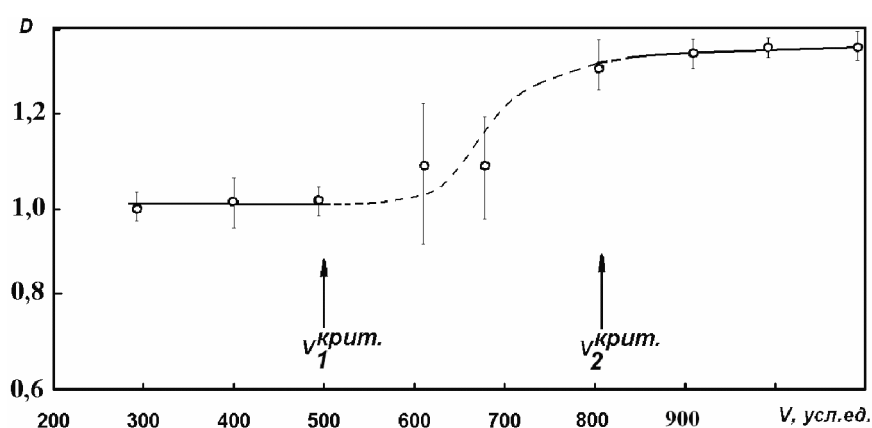


Рисунок 6. Зависимость фрактальной размерности D модельных структур в зависимости от скорости охлаждения V

Моделирование влияния индивидуальных свойств примеси. Индивидуальные свойства примеси (величина относительного коэффициента аккомодации, ΔA) оказывают существенное влияние на формирование первичной кристаллической структуры (рис. 7). Зависимость фрактальной размерности D от относительного коэффициента аккомодации ΔA (рис. 8) показывает наличие критических значений относительного коэффициента аккомодации $\Delta A_1^{крит.}$ и $\Delta A_2^{крит.}$, около которых резко меняется динамика второй стадии кристаллизации, то есть присоединение кластеров к твердой фазе. До первого критического значения $\Delta A_1^{крит.}$ основным фактором, определяющим структуру твердой фазы, являются индивидуальные свойства примеси. Как и при моделировании влияния внешних условий охлаждения, $\Delta A_2^{крит.}$ соответствует преобладанию влияния теплоотвода на формирование первичной кристаллической структуры.

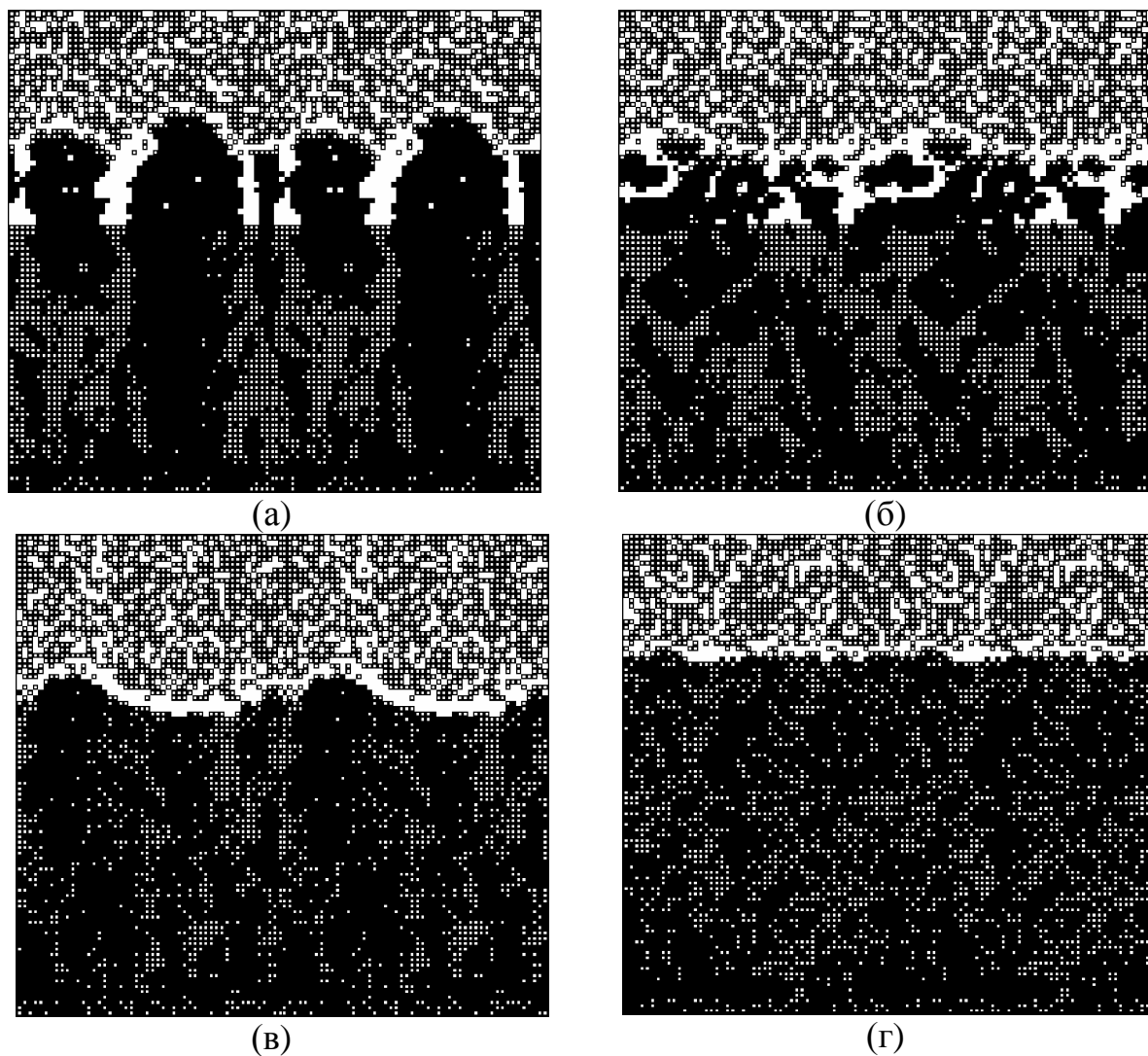


Рисунок 7. Влияние относительного коэффициента аккомодации примеси ΔA (индивидуальных свойств примеси) на геометрию формирующейся модельной структуры (ΔA растет от а к г)

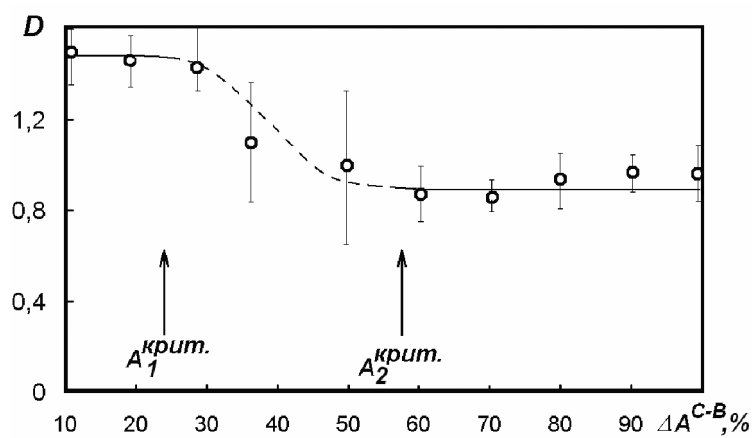


Рисунок 8. Зависимость фрактальной размерности D модельных структур от относительного коэффициента аккомодации ΔA

Влияние примесей, имеющих большее относительное отличие в коэффициенте аккомодации от основы, проявляется до более высоких скоростей охлаждения (рис. 9). Чем выше скорость охлаждения, тем меньшее влияние оказывает примесь на формирование первичной кристаллической структуры. Физически это соответствует снижению эффекта влияния индивидуальных свойств примеси при улучшении условий теплоотвода.

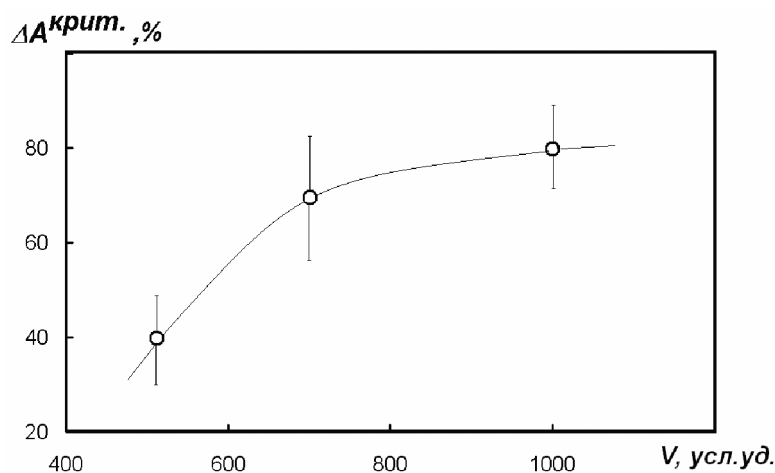


Рисунок 9. Зависимость критического значения коэффициента аккомодации $\Delta A_1^{\text{крит.}}$ от скорости охлаждения V

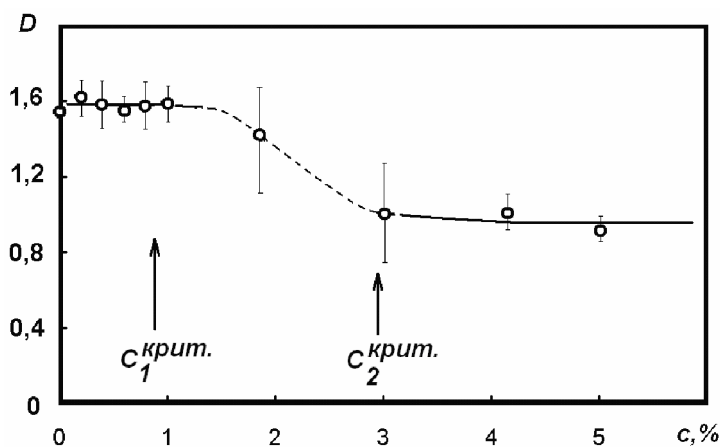


Рисунок 10. Зависимость фрактальной размерности D модельных структур в зависимости от концентрации примеси c

Моделирование влияния концентрации примеси. Существенными являются результаты моделирования влияния концентрации примесей, аккомодационно трудно совместимых с основным веществом, на структуру формирующейся твёрдой фазы. Важным является вывод о скачкообразном изменении фрактальной размерности D при достижении концентрацией примеси c некоторых критических значений $c_1^{\text{крит.}}$ и $c_2^{\text{крит.}}$ (рис. 10). При небольших концентрациях примеси вероятность её перераспределения

(объединения) мала, в результате чего, структура твердой фазы более дисперсная и содержит большое число мелких дефектов. При концентрациях примеси больших $c_1^{крит.}$, перераспределение начинает играть более существенную роль, приводя к укрупнению дефектов, огрублению структуры и, следовательно, к уменьшению ее фрактальной размерности.

Таким образом, концентрационный фактор оказывает существенное влияние на образование первичной кристаллической структуры.

Для проверки выводов компьютерного моделирования было проведено экспериментальное исследование влияния концентрационного фактора на кристаллизацию металлов из расплава.

В четвертой главе рассматривается экспериментальное исследование влияния примесей, аккомодационно трудно совместимых с основным веществом, на формирование первичной кристаллической структуры и свойства твердой фазы.

Таблица 1. Химический состав металла опытных плавок

Номер плавки	Содержание элементов, %								
	Si	C	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Al
1	0,05	0,247	0,006	0,029	1,47	3,02	0,37	0,01	0,001
2	0,14	0,236	0,006	0,029	1,50	3,08	0,38	0,01	0,002
3	0,27	0,231	0,006	0,029	1,52	3,07	0,38	0,01	0,001
4	0,4	0,234	0,006	0,029	1,48	3,04	0,38	0,01	0,001

Были проведены эксперименты по определению взаимосвязи между фрактальной размерностью и параметрами реальной дендритной структуры. На практике при оценке характеристик кристаллической металлической системы используются параметры такие, как ширина межосных промежутков и расстояние между осями дендритов (1-ого и 2-го порядков). Общеизвестно, что дендриты являются фрактальными структурами, и, следовательно, первичная кристаллическая структура может быть описана соответствующей фрактальной размерностью. Для установления взаимосвязи параметров дендритных структур и их фрактальной размерности была проведена серия плавок. Состав металла опытных плавок приведен в таблице 1.

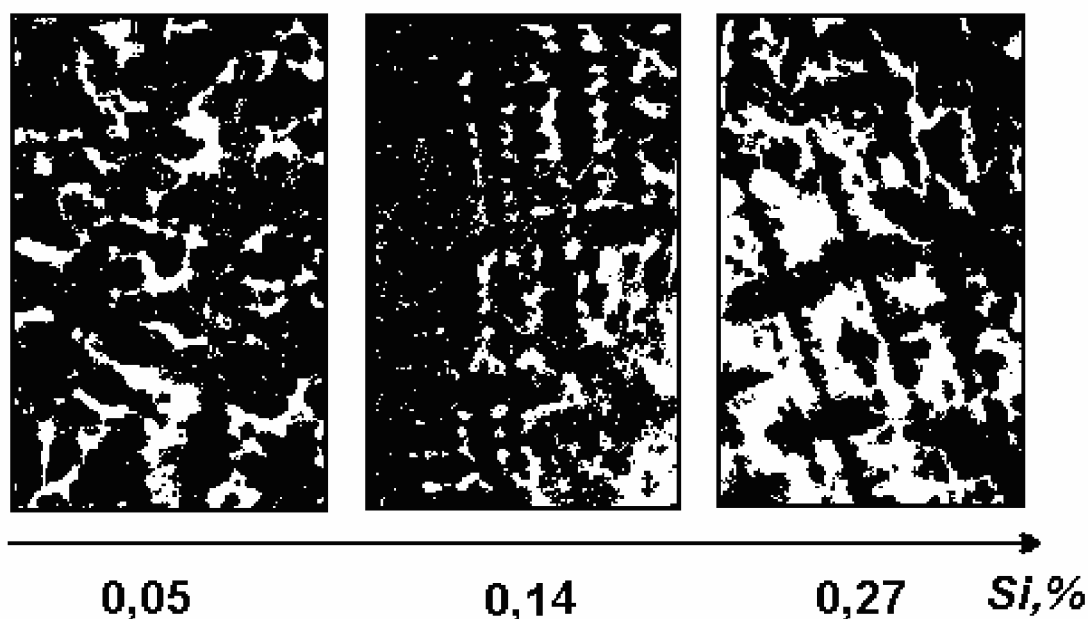


Рисунок 11. Кристаллические структуры образцов при разном содержании кремния

Для каждого образца металла была выявлена дендритная структура и определена величина зерна согласно ГОСТ 5639-82 “Сталь. Методы выявления и определения величины зерна” при пятидесятикратном увеличении. Для определения характеристик дендритной структуры была вычислена ширина межосных промежутков, расстояния между осями дендритов второго порядка и фрактальная размерность. Для экспериментального определения фрактальной размерности использовались оцифрованные оптические изображения (рис. 11) соответствующих кристаллических структур, затем и по соотношению интенсивности окраски определяли границы дендритов. Значения фрактальной размерности экспериментальных структур вычисляли по описанной выше методике. Зависимости логарифма дендритных параметров от фрактальной размерности представляют собой линейную зависимость и представлены на рисунке 12. Коэффициенты корреляции полученных данных равны 0,98 (по модулю), что говорит о функциональной зависимости этих данных и подтверждает корректность использования фрактальной размерности в качестве количественной характеристики реальных дендритных структур.

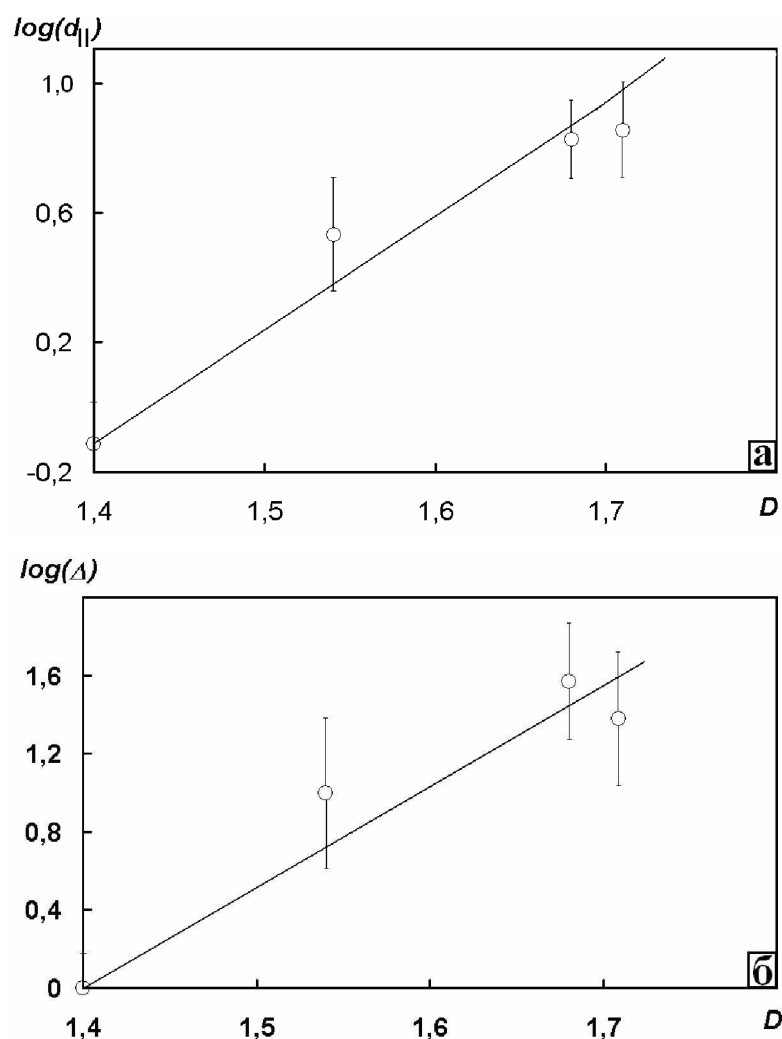


Рисунок 12. Зависимость логарифмов расстояния между осями второго порядка $d_{||}$ (а) и межосных промежутков Δ (б) от фрактальной размерности D

Влияние внешних условий охлаждения. Моделирование влияния внешних условий охлаждения (рис. 6) качественно подтверждает нелинейную зависимость фрактальной размерности дендритной структуры от скорости охлаждения $V_{охл.}$, наблюдаемую на эксперименте (рис. 13). При небольших скоростях охлаждения возникают крупные кристаллические структуры, у которых расстояние между осями дендритов принимает наибольшие значения. Это соответствует более низким значениям фрактальной размерности. При увеличении скорости охлаждения происходит измельчение структуры, характеризующееся уменьшением значений дендритных параметров и более высокой фрактальной размерности.

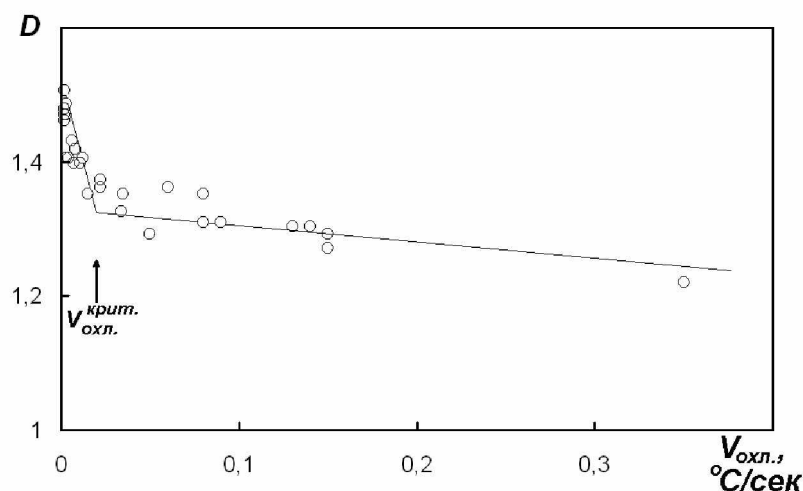


Рисунок 13. Зависимость фрактальной размерности D дендритной структуры от скорости охлаждения V

Исследование влияния индивидуальных свойств и концентрации примеси. Полученные результаты моделирования, подтверждающие возможное резкое изменение вида структуры в зависимости от содержания примеси, наблюдались и описаны многими авторами (В.Т. Борисов, В.О. Есин и др.).

Для подтверждения немонотонного влияния индивидуальных свойств и концентрации примеси было проведено исследование влияния содержания кремния на первичную кристаллическую структуру и физические свойства низколегированных сталей. На рисунке 14 показана зависимость фрактальной размерности дендритных структур D и ширины межосных промежутков $d_{//}$ от содержания кремния. Наличие критического значения концентрации примеси $C^{\text{крит.}}$, около которого меняется наклон рассматриваемой зависимости, качественно подтверждает результаты моделирования (рис. 10). Критическое значение концентрации кремния $C^{\text{крит.}}$, определяющее морфологию дендритной структуры, находятся в интервале 0,1 - 0,15%.

Исследовано также влияние содержания кремния и фосфора (значение коэффициентов аккомодации этих примесей существенно отличается от коэффициента аккомодации железа) на свойства стали (рис. 15). Экспериментальное исследование влияния кремния на характеристики стали показало, что при содержании кремния менее 0,1% наблюдается значительное и стабильное падение температуры хрупко-вязкого перехода. Область нелинейного изменения структурночувствительных свойств стали тесно коррелирует с резкими изменениями морфологии первичной кристаллической структуры. Это подтверждает гипотезу о взаимосвязи микро-макро, где первичная кристаллическая структура микроуровня определяет изменение свойств металла на макроуровне.

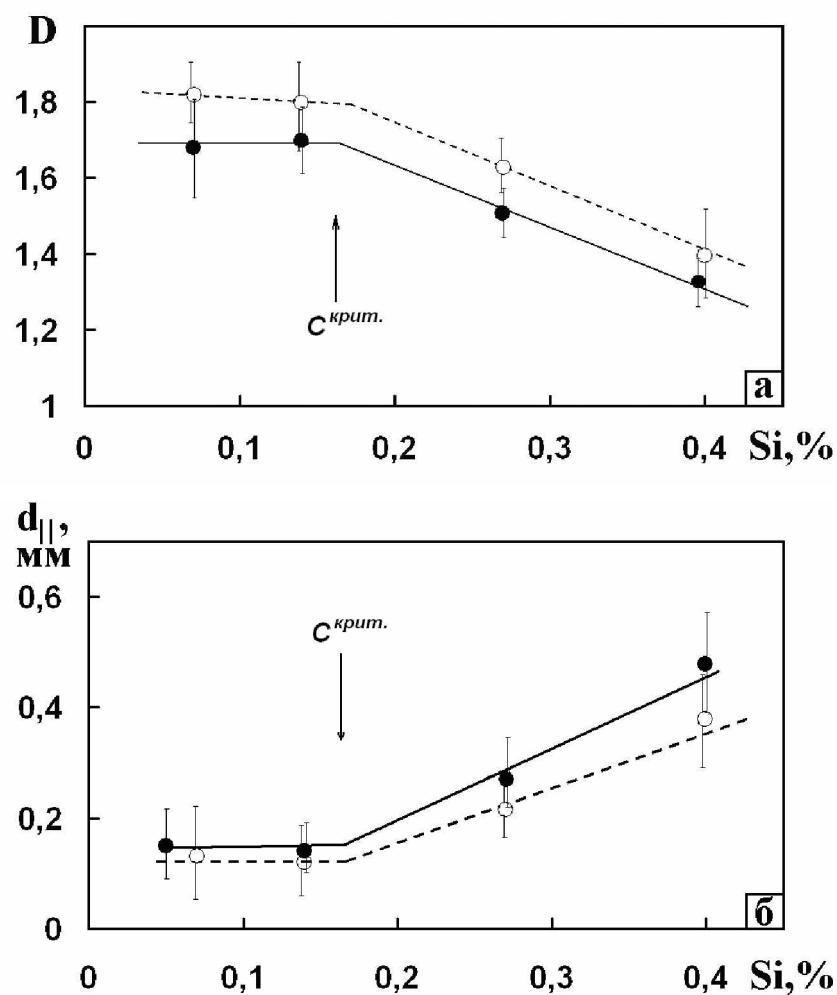


Рисунок 14. Влияние содержания кремния в стали на изменение фрактальной размерности D (а) и ширину межосных промежутков $d_{||}$ (б) в зависимости от концентрации кремния, при содержании фосфора менее 0,003% (сплошная линия) и более 0,03% (пунктирная линия)

Фосфор, также как и кремний, оказывает существенное влияние на характеристики стали. Изменение концентрации фосфора на величину около 0,02% (до 0,03%) приводит к снижению температуры хрупко-вязкого перехода на 300%. К сожалению, данных для построения зависимости влияния концентрации фосфора на структурночувствительные свойства стали, подобной кремнию, недостаточно.

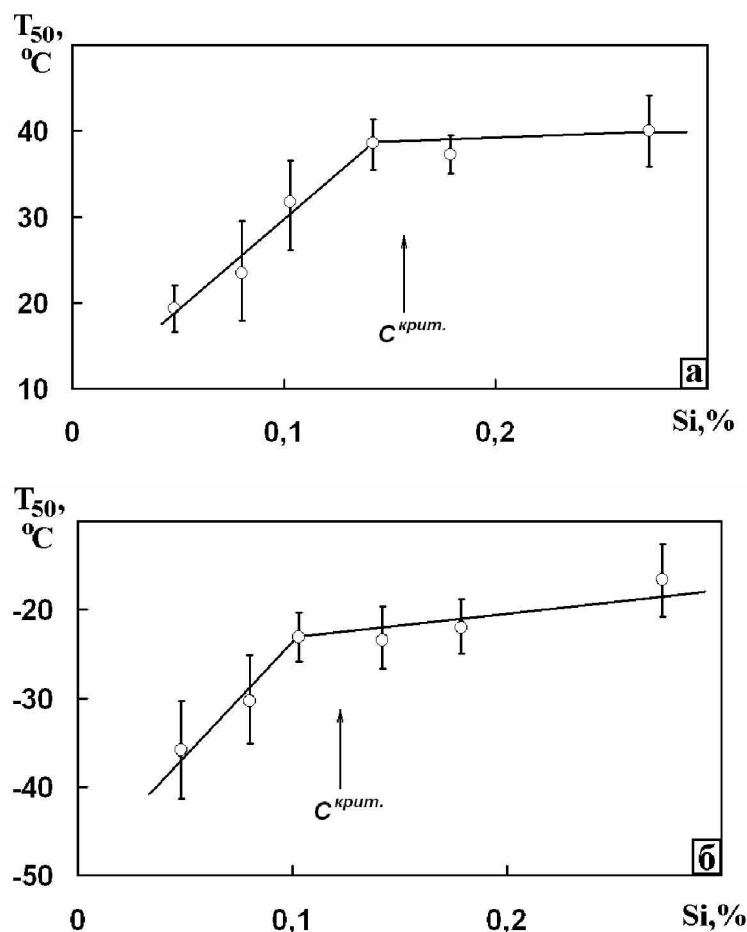


Рисунок 15. Влияние содержания кремния на температуру хрупко-вязкого перехода T_{50} при содержании фосфора 0,03% (а) и <0,01% (б)

На основе модели кристаллизации металлов из расплава разработана вероятностная модель вспенивания алюминия, в которую заложена суперпозиция процессов протекающих при вспенивании, таких как увеличение объема пор, всплытие пор на поверхность под действием силы тяжести и объединения пор при их соприкосновении. Экспериментальное исследование вспенивания алюминия подтвердило результаты моделирования.

Таким образом, экспериментально подтверждены результаты моделирования и показано, что подтверждает правильность физических основ модели

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате развития представлений о стадийности процесса кристаллизации металлов, состоящего из формирования кластеров в пограничном предкристаллизационном слое и их последующего присоединения к твердой фазе, показано:
 - особенности структуры твердой фазы являются следствием неоднородностей и дефектов, возникающих на этих стадиях процесса кристаллизации;
 - формирование и последующее присоединение к твердой фазе агрегатов частиц (кластеров) объясняет высокие скорости кристаллизации металлов.
2. Создана трехмерная компьютерная имитационная модель кинетического фазового перехода при затвердевании металлов, которая позволила:
 - корректно смоделировать в режиме реального времени развитые представления о процессе кристаллизации;
 - проанализировать влияние основных управляющих параметров - внешних условий теплоотвода, индивидуальных свойств компонентов расплава и концентрации примеси - на формирование первичной кристаллической структуры;
 - вычислить фрактальную размерность формы структур, получающихся при моделировании (фрактальная размерность лежит в диапазоне от 1,0 до 1,6).
3. Показано, что фрактальная размерность является адекватной количественной характеристикой описания морфологии (геометрии) образующейся структуры. На основании экспериментальных данных вычислена фрактальная размерность формы дендритных структур (фрактальная размерность лежит в диапазоне от 1,2 до 1,8) и выявлена связь между фрактальной размерностью и параметрами дендритной структуры для сплавов на основе железа.
4. В результате компьютерного моделирования установлено:
 - немонотонное влияние внешних условий теплоотвода (скорость охлаждения), индивидуальных свойств компонентов расплава (относительный коэффициент аккомодации) и концентрации примеси на характер образующейся структуры;
 - механизм влияния основных управляющих параметров на формирование первичной кристаллической структуры слитка может быть объяснён конкуренцией процессов перехода кластеров примеси из жидкой фазы в твердое состояние и вытеснения примеси на границе фронта.

5. Проведено экспериментальное изучение влияния аккомодационно трудно совместимых примесей на формирование первичной кристаллической структуры (микроуровень) и структурночувствительные свойства (макроуровень). На основании экспериментального исследования влияния аккомодационного фактора показано:
- существенное влияние аккомодационно трудно совместимых с основным веществом примесей (кремния и фосфора) на кристаллическую структуру и структурночувствительные свойства стали;
 - установлено критическое значение содержания кремния, равное 0,1%, превышение которого приводит к существенному (и пропорциональному концентрации кремния) огрублению кристаллической структуры при соответствующем уменьшении ее фрактальной размерности;
 - установлено немонотонное влияние концентрации кремния на температуру хрупко-вязкого перехода с критическим значением в диапазоне от 0,1% до 0,2%;
 - установлено существенное влияние концентрации фосфора на температуру хрупко-вязкого перехода, приводящее к уменьшению температуры хрупко-вязкого перехода на величину около 60° при уменьшении его концентрации с уровня 0,03% до $<0,01\%$.
6. Установленное симбатное изменение характеристик микроструктуры и макро-(физических) свойств металла в зависимости от концентрации примесей, аккомодационно существенно отличающихся от свойств основы сплава, подтверждает взаимосвязь микро- и макроуровней структур.
7. На основе экспериментального и компьютерного исследования кинетики фазового перехода предложен механизм нелинейного влияния концентрации и индивидуальных свойств примеси (относительного коэффициента аккомодации) на первичную кристаллическую структуру и, как следствие, на структурно - чувствительные свойства твердой фазы, заключающейся в суперпозиции процессов вытеснения примеси и затвердевания вещества.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Иванов И.А., Дуб А.В. Кинетический фазовый переход при кристаллизации. // Тезисы докладов “Десятой Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых” – Москва: Издательство АСФ России, Т.1, 2004, С. 177-179.
2. Иванов И.А., Дуб А.В. Применение фрактальной параметризации для моделирования процессов формирования первичной кристаллической структуры металлов. // Металлы - Москва: ЭЛИЗ, №4, 2005, С. 17-25.
3. Иванов И.А., Дуб А.В. Влияние условий кристаллизации и индивидуальных свойств примеси на характер первичной кристаллической структуры металлов. // депонировано в ВИНТИ №1312-В2005, Москва, 2005.
4. Дуб А.В., Иванов И.А., Аксенов А.А., Иванов Д.О. Программа имитационного моделирования процесса пенообразования алюминиевых расплавов. // Свидетельство об официальной регистрации программ для ЭВМ № 2005613069, 2005.
5. Дуб А.В., Иванов И.А. Программа имитационного моделирования процесса кристаллизации металлов // Свидетельство об официальной регистрации программ для ЭВМ № 2005613069, 2005.
6. Аксенов А.А., Иванов Д.О., Иванов И.А. Исследование и моделирование пеноалюминия, полученного из вторичного алюминиевого сырья с использованием метода механического легирования. // Тезисы докладов Третьей Евразийской научно-практической конференции “Прочность неоднородных структур” – Москва: Издательство “Учеба” МИСиС, 2006, С. 91.
7. Иванов И.А., Иванов Д.О., Аксенов А.А., Дуб А. В. Имитационная модель процесса пенообразования в алюминиевых расплавах. // Металлы - Москва: ЭЛИЗ, №6, 2006, С. 60-65.
8. Дуб В.С., Дуб А.В., Макарычева Е.В., Иванов И.А. Теоретические основы кристаллизации сплавов на основе железа. // Тезисы докладов IX конгресса сталеплавильщиков - Старый Оскол, 2006.
9. Дуб А.В., Дуб В.С., Макарычева Е.В., Иванов И.А. Факторы управления процессами затвердевания. // Электromеталлургия – Москва: Наука и технологии, №11, 2006, С. 18-22.

