

Процесс кристаллизации при наличии течения

© Е.Д. Эйдельман^{1,2}, М.А. Дурнев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Предложен метод расчета распределения по размерам закритических зародышей при наличии течений в расплаве или паре для фазового перехода первого рода, а именно для кристаллизации или конденсации. Предложенный метод подтверждается сравнением с результатами экспериментальных исследований центробежного литья Al.

Ключевые слова: кристаллизация, зародышеобразование, Al.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48727.28ks

1. Введение

В фазовом переходе первого рода выделяют две стадии. Первая [1, §162] — образование в метастабильной системе зародышей критического размера, а именно такого размера, что система не возвращается в первоначальное однофазное состояние. Начальная стадия фазовых переходов первого рода общезвестна. На этой стадии не имеет значения есть или нет в первичной фазе макроскопическое движение. Вторая стадия [2, §99–102] — это развитие закритических „больших“ зародышей новой фазы. Именно такие быстрорастущие зародыши аккумулируют, присоединяют, поглощают метастабильную фазу с мелкими зародышами.

В настоящей работе внимание будет сосредоточено именно на второй стадии, причем, на примере кристаллизации. Теория этой стадии процесса нуклеации при отсутствии макроскопических течений в метастабильном материале хорошо известна, правда, такая теория строится на примере конденсации пара (см., например, обзор [3]). В самые последние годы в рамках такой теории найдено распределение закритических зародышей по размеру и его изменение с течением времени [4,5]. В этих работах теория строится для системы, в которой макроскопическое движение отсутствует.

В настоящей работе ставится задача найти распределение закритических зародышей при наличии течения. Такое распределение будет получено теоретически и подтверждено на примере исследования композита, полученного методом центробежного литья из алюминиевого сплава АК12 и частиц Al_2O_3 и C [6].

2. Постановка задачи

В [5] установлено, что на конечной стадии фазового перехода первого рода для закритических зародышей

в отсутствие макроскопического движения за время t устанавливается следующее распределение зародышей по их размеру x :

$$P(x) = \frac{B}{\sqrt{Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right). \quad (1)$$

Амплитудный параметр B и диффузия зародышей с коэффициентом D являются характеристиками конкретного фазового перехода.

Основная идея дальнейшего рассмотрения при наличии макроскопического движения в среде заключается в том, что движение на конечной стадии фазового перехода первого рода для закритических зародышей считается не диффузией, а перемешиванием. Такой переход имеет место, например, при превращении ламинарного течения в турбулентное [7]. Перемешивание определяется скоростью v и длиной перемешивания. Из соображений размерности следует, что коэффициент диффузии заменяется величиной

$$D = CvR, \quad (2)$$

где R — усредненный размер растущих закритических зародышей; C — безразмерный коэффициент порядка единицы.

3. Решение задачи о распределении для центробежного литья

В данном разделе будет рассмотрено влияние течения при фазовом переходе первого рода жидкость — твердое тело, создаваемого центростремительными силами и силой вязкого трения закритических зародышей именно на заключительной стадии кристаллизации, стадии коалесценции, когда рост крупных зародышей, имеющих

плотность ρ , определяется поглощением мелких. При переходе из жидкой фазы при кристаллизации, в частности при центробежном литье, при вращении расплава с угловой скоростью ω необходимо учитывать макроскопическое движение малых зародышей в метастабильном состоянии — наличие течений на расстоянии r от оси вращения.

Основными силами, действующими на растущий зародыш — образующуюся вокруг него область твердой фазы размером R , являются внешняя сила, далее будет рассматриваться центробежная сила, и сила вязкого трения $6\pi\eta Rv$, если зародыш движется в расплаве с вязкостью η со скоростью v . Далее зародыш считается шарообразным с радиусом R . Если зародыш расположен так, что твердую фазу вокруг нее нужно считать цилиндром, вытянутым по направлению центробежной силы, то сила вязкого трения будет в 2 раза меньше. Легко найти, что начальная скорость ωr затухает со временем t по закону

$$v = \frac{2}{9} \frac{\rho R^2}{\eta} \omega^2 r - \omega r \exp\left(\frac{9\eta}{2\rho R^2} t\right). \quad (3)$$

Именно эта скорость заменяет среднеквадратичную скорость движения малых зародышей, которые поглощаются — соединяются — с большими в отсутствие течения. За время меньшее, чем характерное время затухания, именно эта скорость определяет вероятность поглощения большим — растущим, зародышем малых.

При наличии вращения нужно вместо коэффициента диффузии подставлять в (1) величину

$$D = CR \left(\frac{2}{9} \frac{\rho R^2}{\eta} \omega^2 r - \omega r \exp\left(\frac{-9\eta}{2\rho R^2} t\right) \right). \quad (4)$$

При сильном вращении центробежные силы способствуют росту преимущественно в направлении от оси вращения к изложнице. Отсюда следует, что размер зародыша x становится равен расстоянию от первоначального положения зародыша до внешней границы расплава.

Для получения из (1) распределения P зародышей непосредственно перед кристаллизацией в (1) нужно подставить время фазового перехода t_f , и подставить в (1) величину D , которая определяется течением в соответствии с формулой (4).

Запишем распределение — содержание, закритических зародышей перед фазовым переходом в зависимости от расстояния x , отсчитанного от внешней стенки образца или, что тоже самое при центробежном литье, от изложницы. Имеем,

$$P(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right), \quad (5)$$

Здесь A — амплитуда, максимальное значение функции распределения. Среднеквадратичное отклонение в рас-

пределении имеет вид

$$\sigma^2 = Dt_f = R \left(\frac{2}{9} \frac{\rho R^2}{\eta} \omega^2 r - \omega r \exp\left(\frac{-9\eta}{2\rho R^2} t_f\right) \right) t_f. \quad (6)$$

Величина C из (2) включена в величину t_f , определенную наиболее грубо.

4. Сравнение с экспериментом

Для сравнения с развитой выше теорией удалось использовать результаты работ, изложенные в [6]. Эти работы посвящены созданию градиентных композиционных материалов (ГКМ) могут помочь в решении задач, возникающих при проектировании конструкций, предназначенных для работы в экстремальных условиях [8]. Перспективным методом получения ГКМ является центробежное литье, особенно для материалов на основе алюминия [6]. Для получения ГКМ кроме основного материала используются дополнительные материалы. ГКМ отличаются от традиционных изотропных композитных материалов наличием пространственно-неоднородных структур дополнительных материалов, благодаря которым они приобретают новые свойства и новые функции. Для сравнения с теорией важно, что частицы дополнительного материала после кристаллизации видны под микроскопом и их можно рассматривать как зародыши в состоянии расплава в закритической области перед кристаллизацией. Это позволяет проводить определение распределения зародышей в закритической области по данным о положении частиц дополнительного материала после кристаллизации с помощью микроскопа (рис. 1).

Сравнение теории с экспериментом проводилось на образцах (см. [6]), в которых в качестве основного материала использовался сплав АК12, имеющий в жидком состоянии плотность $\rho_{Al} \approx 2.67 \text{ g/cm}^3$. В качестве дополнительных материалов использовались частицы оксида алюминия Al_2O_3 со средним наибольшим размером $40 \mu\text{m}$, имеющие плотность $\rho_{Al_2O_3} = 4.00 \text{ g/cm}^3$, и графит C со средним наибольшим размером $400 \mu\text{m}$ и плотностью $\rho_C = 1.70 \text{ g/cm}^3$. Использование для сравнения с теорией результатов полученных для образцов с совместным введением двух добавок связано с тем, что $\rho_{Al_2O_3} > \rho_{Al}$, а $\rho_C < \rho_{Al}$. Для образцов с другими типами дополнительного материала результаты аналогичны [9–11]. Образцы изготавливались в одинаковых условиях с температурой оснастки $T = 210 \pm 10^\circ\text{C}$ и температурой расплава $T = 750 \pm 10^\circ\text{C}$ методом центробежного литья при угловой скорости $\omega = 40\pi \text{ rad/s}$ и имели форму полых цилиндров с расстоянием r до оси $\sim 60 \text{ mm} \leq r \leq 92\text{--}94 \text{ mm}$ и высотой $60\text{--}90 \text{ mm}$. Разрезанные на сектора цилиндры исследовались на микроскопе Leica с наружной и внутренней стороны боковой поверхности. Типичный результат микроскопического исследования, подготовленный для проведения сравнения с функцией распределения, представлен на рис. 1.

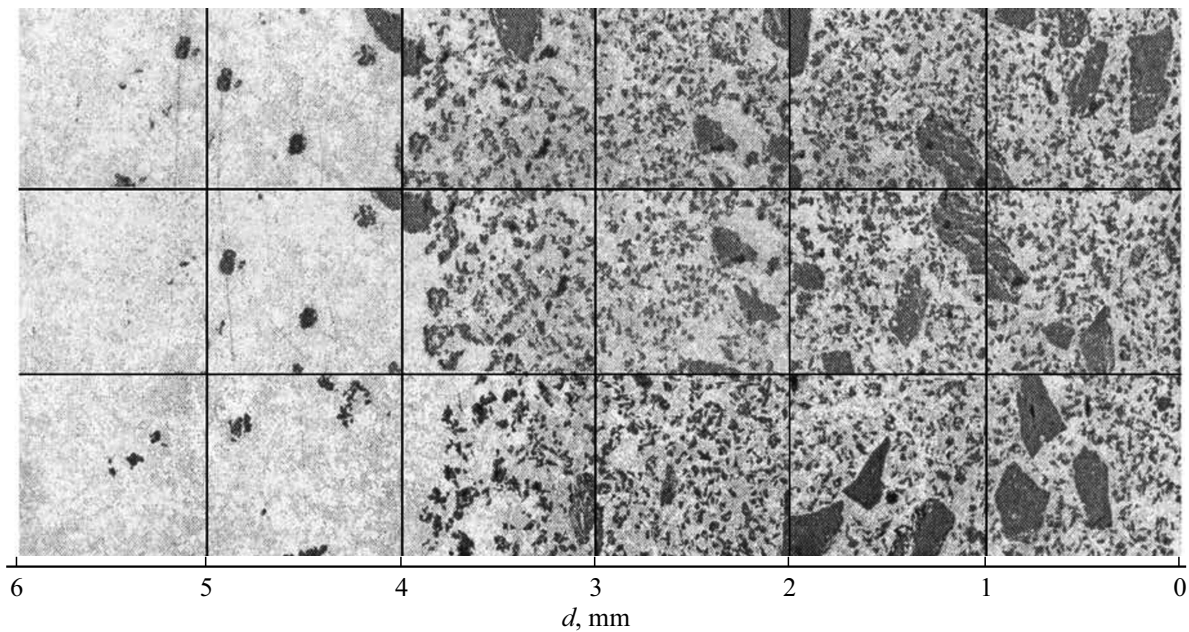


Рис. 1. Микроструктура образцов АК12 + 10% Al_2O_3 + 2% С после кристаллизации. Темные области — дополнительный материал. Частицы С имеют средний наибольший размер $400\ \mu\text{m}$, а частицы Al_2O_3 — $40\ \mu\text{m}$. Справа налево отложено расстояние d от наружной стенки в миллиметрах.

В каждой клетке подсчитывалась доля зародышей — частиц дополнительного материала. Эта доля в зависимости от расстояния d от наружной стенки представлена

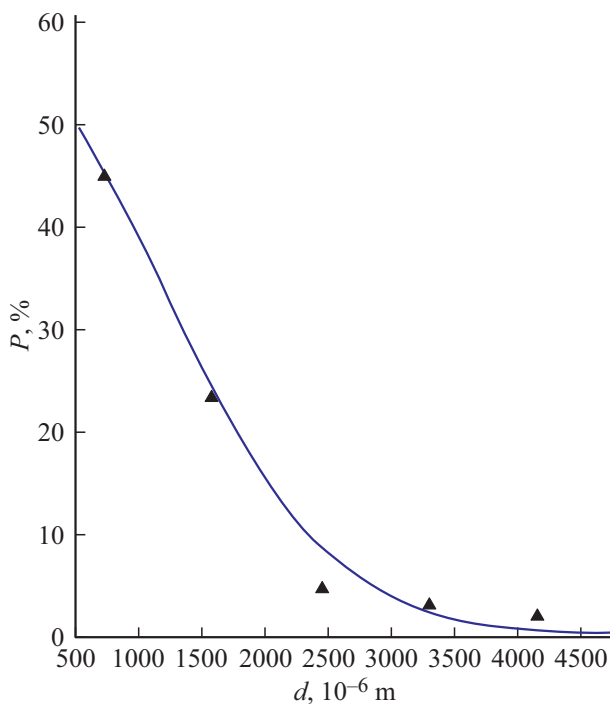


Рис. 2. Распределение армирующих примесей — зародышей — в средней части образца, которая показана на рис. 1. Гауссова кривая проведена методом наименьших квадратов отклонений от экспериментальных значений. Полуширина $\sigma = 3.6\ \text{mm}$.

точками на рис. 2. В качестве примера использована средняя часть образца, микроскопическое исследование которого представлено на рис. 1. Сплошная линия — гауссова кривая — проведена методом наименьшего квадрата отклонения. Максимальное значение составляет 50%, а полуширина $\sigma_{ex} = 3.6 \pm 0.4\ \text{mm}$.

Полученная таким образом кривая представляет собой найденное из эксперимента распределение зародышей в закритической области. Это распределение будем сравнивать с распределением (5), полученным теоретически. Кристаллизация [4,5] происходит в основном на центрах конденсации, образующихся вокруг частиц дополнительного материала.

Главное предположение, то есть наиболее грубое допущение, которое при этом будет сделано, состоит в том, что при центробежном литье зародыши под действием центробежной силы при достаточно быстром вращении растут, в основном, именно в радиальном направлении. Поэтому в закритической области можно считать, что размер зародыша x совпадает с расстоянием от частицы дополнительного материала, из которого начинает формироваться зародыш, до внешней границы — до изложницы d . Итак, главное предположение сводится к следующему равенству

$$x \approx d. \quad (7)$$

Коэффициент вязкости в АК12 в расплавленном состоянии $\eta \approx 0.32\ \text{Pa} \cdot \text{s}$; v_i и R_i — соответственно, скорость и размер закритического зародыша Al_2O_3 ($i = 1$) и частицы графита С ($i = 2$). В соответствии с данными, приведенными выше, $R_1 = 20\ \mu\text{m}$, $R_2 = 100\text{--}200\ \mu\text{m}$.

Скорость каждого сорта частиц имеет тот же вид (3), но для частиц соответствующего дополнительного материала. Соответственно в коэффициенте диффузии (2) будет два слагаемых. Запишем,

$$D = D_1 + D_2 = C_1 n_1 v_1 R_1 + C_2 n_2 v_2 R_2. \quad (8)$$

Величина n_i — численная доля большого зародыша соответствующего сорта. Очевидно, что $n_1 \gg n_2$ и поэтому $D_1 \gg D_2$.

Искомое распределение (5) также состоит из двух слагаемых

$$P(x) = A_1 \exp\left(\frac{-x^2}{4\sigma_1^2}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-x^2}{4\sigma_2^2}\right). \quad (9)$$

Параметры A_i обуславливают максимальное значение функции распределения, а само максимальное значение определяется концентрацией дополнительного материала, которая, в свою очередь, определяется седиментацией под действием разности силы тяжести и силы Архимеда — силы плавучести. Из-за того, что плотность графитовых частиц гораздо меньше плотности частиц оксида алюминия, выполняется неравенство $A_1 > A_2$. Отметим, что определение максимального значения функции распределения не является целью настоящей работы (см., впрочем, [10] и [11]).

Среднеквадратичные отклонения — полуширина — в распределении имеют вид

$$\sigma_i^2 = D_i t_f = R_i \left(\frac{2\rho_i R_1^2}{9\eta} \omega^2 r - \left(\frac{-9\eta}{1\rho_i R_i^2} t_f \right) \right). \quad (10)$$

Величины C_i из (10) включены в величину t_f , определенную наиболее грубо.

Важно, что среднеквадратичные отклонения не зависят от сил плавучести. Оказалось, что среднеквадратичные отклонения, вычисленные по формуле (10), составляют $\sigma_{i,theor} \approx 2-4$ мм при времени кристаллизации — времени фазового перехода — t_f порядка 3–10 с. Например, $\sigma_{i,theor} = \sigma_{ex} = 3.6$ мм при $t_f = 7.8$ с.

5. Заключение

Известно, что с помощью подбора дополнительных армирующих материалов, имеющих плотности больше и меньше, чем основной материал, можно создавать ГМК с заданной твердостью методом центробежного литья. Необходимые количества дополнительных материалов могут определяться по их распределению на заключительной стадии кристаллизации, распределению зародышей в закритической области фазового перехода. Этот практический вывод основан на рассмотрении модели действия центробежной силы и предсказаний по распределению армирующих материалов.

С точки зрения теории развитый в данной работе метод открывает путь определения длительности — времени, фазового перехода: расплав — поликристаллическая структура, по экспериментальным данным о распределении зародышей.

Благодарности

Благодарим М.Л. Хейфеца, обратившего наше внимание на проблемы, связанные с получением ГМК методом центробежного литья.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. Физматлит, М. (2004). Т. 5. 584 с.
- [2] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физматлит, М. (2004). Т. 10. 536 с.
- [3] А.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гранин. УФН **171**, 345 (2001).
- [4] V.B. Kurasov. Advances in the first order phase transitions. II. St.-Petersburg.: VVM Publishing Ltd. (2013). 319 pp.
- [5] В.Б. Курасов. Письма в ЖТФ **41**, 7, 89 (2015).
- [6] П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, В.Т. Сеньюль, А.Г. Колмаков, Ю.С. Алексеева, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников. Прогрессивные технологии и системы машиностроения **3** (54), 18 (2016).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Гидродинамика. Физматлит, М. (2004). Т. 6. 584 с.
- [8] М.Л. Хейфец. Проектирование процессов комбинированной обработки. Машиностроение, М. (2005). 272 с.
- [9] M.A. Durnev, E.D. Eidelman. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. **8**, 3, 360 (2017).
- [10] Е.Д. Эйдельман, М.А. Дурнев. ЖТФ **88**, 11, 1667 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46627.2531.
- [11] Е.Д. Эйдельман, М.А. Дурнев. Письма в ЖТФ **44**, 7, 23 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.07.45881.16902.

Редактор Ю.Э. Кутаев