

# ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА, ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 669.1 519.642

Е.А. Якунин, канд. физ.-мат. наук, доц.

Государственное высшее учебное заведение „Национальный горный университет“, г. Днепропетровск, Украина,  
e-mail: yevgenyakunin@rambler.ru

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРИМЕНЕНИИ К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННЫХ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Ye.A. Yakunin. Cand. Sci. (Phys.-Math.),  
Associate Professor

State Higher Educational Institution  
“National Mining University”, Dnipropetrovsk, Ukraine,  
e-mail: yevgenyakunin@rambler.ru

## MATHEMATICAL SIMULATION OF CRYSTALLIZATION PROCESS IN APPLICATION TO PROGNOSTICATION OF STRUCTURE OF HARD-TEMPERED FROM THE LIQUID STATE METALS

**Цель.** Прогнозирование структуры металлов и сплавов, закаленных из жидкого состояния, и определение оптимальных режимов охлаждения расплава для получения требуемой структуры материала.

**Методика.** Проведено математическое моделирование процесса затвердевания расплава. Была предложена модель, базирующаяся на полученном ранее неизотермическом кинетическом уравнении кристаллизации. Для прогнозирования структуры металлов алгоритм был дополнен возможностью получения распределения кристаллов по размерам. С использованием разработанного алгоритма проведено модельное исследование влияния скорости охлаждения на структуру никеля. При моделировании использовался широкий интервал скоростей охлаждения вплоть до критической скорости, обеспечивающей аморфизацию расплава.

**Результаты.** Были получены распределения кристаллов никеля по размерам. По распределению кристаллов по размерам рассчитаны такие структурные характеристики закристаллизовавшегося металла как средний размер кристаллов и наиболее вероятный размер кристаллов. Также определены те размеры кристаллов, на которые приходится наибольшая доля закристаллизованного объема. Показано, что в узком интервале скоростей охлаждения, близких к критической, возможно изотермическое затвердевание расплава при переохлаждении ниже равновесной температуры кристаллизации более чем на 800 градусов. Рассчитанное для такого экстремального режима кристаллизации распределение кристаллов по размерам свидетельствует об образовании достаточно однородной по размерам зерен структуры. Средний и наиболее вероятный размеры кристаллов не превышают нескольких десятков нанометров, т.е. достигается такой структурное состояние, которое получают обычно при помощи аморфизации расплава и последующем отжиге аморфного материала.

**Научная новизна.** Был разработан алгоритм получения распределения растущих кристаллов по размерам в процессе моделирования сверхбыстрого затвердевания расплава.

**Практическая значимость.** Предложенный алгоритм позволяет рассчитывать режимы охлаждения для получения металлов с однородной мелкокристаллической структурой непосредственно в процессе кристаллизации расплава.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, закалка из жидкого состояния, кристаллизация, аморфный, структурное состояние, упрочнение, кинетическое уравнение

**Вступление.** Механические, антикоррозионные и другие свойства металлов и сплавов в значительной

мере определяются их структурой. Повышенной антикоррозионной стойкостью и механической прочностью обладают сплавы и металлы в аморфном состоянии и с мелкозернистой структурой. Широко известны

© Якунин Е.А., 2012

различные методы закалки металлов из жидкого состояния, позволяющие получать такие структурные состояния. Разработка математического моделирования закалки металлов из жидкого состояния ведется достаточно давно [1, 2]. Большинство предлагаемых алгоритмов базируется на полученном Колмогоровым кинетическом уравнении кристаллизации. Однако это уравнение не учитывает возможность столкновения растущих кристаллов на заключительных этапах кристаллизации. В работах [3, 4] развивается метод моделирования сверхбыстрого затвердевания металлов и сплавов, использующий неизотермическое уравнение кристаллизации с учетом данного аспекта. Этот метод позволяет как прогнозировать критические скорости охлаждения для получения материала в аморфном состоянии, так и оценить средний размер кристаллических зерен в случае его полной либо частичной кристаллизации. Однако оставалась нерешенной задача о детальном прогнозировании структуры полностью закристаллизованного образца – получении распределения кристаллических зерен по размерам.

**Постановка задачи исследований.** В представленной работе решалась задача по разработке алгоритма прогнозирования структуры закаленных из жидкого состояния металлов. Этот алгоритм должен основываться на неизотермическом уравнении кристаллизации, учитывающем максимально все аспекты процесса сверхбыстрого затвердевания расплава. С его помощью необходимо определять не только критические режимы охлаждения, способствующие аморфизации расплава, но и распределение кристаллических зерен по размерам в случае его кристаллизации. Также необходимо определить режимы охлаждения, при которых возможно получить наиболее однородную по размерам кристаллов и наиболее мелкокристаллическую структуру металлов.

**Основная часть.** Представленное в работах [3, 4] неизотермическое кинетическое уравнение кристаллизации имеет следующий вид

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_0^t I(t')(1-x(t')) \left[ R_k(t') + \int_{t'}^t u(\tau)(1-x(\tau)) d\tau \right]^3 dt'. \quad (1)$$

Здесь  $x(t)$  – доля закристаллизовавшегося к моменту времени  $t$  объема расплава;  $R_k(t')$  – радиус гомогенно образовавшегося в момент времени  $t' < t$  в расплаве критического зародыша;  $I(t')$  – скорость гомогенного зарождения кристаллов в момент времени  $t'$ ;  $u$  – скорость кристаллического роста зерен, образовавшихся в момент времени  $t'$  и растущих до момента времени  $t$ . Множители  $(1-x)$  в уравнении корректируют процессы роста и образования кристаллов. В первом случае  $(1-x(t'))$  учитывает тот факт, что с ростом доли закристаллизовавшегося объема уменьшается объем жидкой фазы, в которой могут зарождаться новые кристаллы. Второй множитель  $(1-x(\tau))$  необходим для учета процесса столкновения растущих зерен, из-за которого эффективная скорость кристаллизации уменьшается.

Для компьютерного моделирования процесса затвердевания расплава уравнение (1) путем последовательного дифференцирования преобразовывалось в систему дифференциальных уравнений, которая решалась затем численно методом Эйлера

$$dx(t) = (1-x(t)) \left( S_{yo}(t)u(t) + I(t) \frac{4}{3} \pi R_k^3(t) \right) dt; \quad (2)$$

$$dS_{yo}(t) = I(t)(1-x(t))4\pi R_k^2(t)dt + 8\pi u(t)(1-x(t))A(t)dt; \quad (3)$$

$$dA(t) = I(t)(1-x(t))R_k(t)dt + u(t)B(t)(1-x(t))dt; \quad (4)$$

$$dB(t) = I(t)(1-x(t))dt, \quad (5)$$

где  $S_{yo}$ ,  $A$ ,  $B$  – суммы, соответственно, площадей поверхности, радиусов и числа растущих кристаллов, приходящиеся на единицу объема;  $dx$ ,  $dS_{yo}$ ,  $dA$ ,  $dB$  – это приращения этих параметров за малый промежуток времени  $dt$  (на одном временном шаге моделирования процесса затвердевания).

Для получения распределения кристаллических зерен по размерам представленная схема дополнялась следующим алгоритмом. По размерам образца и скорости охлаждения расплава оценивался возможный диапазон размеров кристаллических зерен. Далее этот диапазон разбивался на равные интервалы – размерные группы равной ширины  $dR$ . На каждом временном шаге решения системы уравнений (2–5), т.е. моделирования процесса затвердевания расплава, образуются в количестве  $dB(t)$  (5) критические зародыши кристаллизации одинакового радиуса  $R_k(t)$ . Если разделить радиус этих критических зародышей на ширину размерных групп  $dR$ , получим номер размерной группы, в которую попадают зародившиеся кристаллы. Таким образом, за счет процесса зарождения кристаллов за каждый промежуток времени  $dt$  на величину  $dB$  увеличивается число кристаллов в размерной группе, номер которой равен целой части от результата деления  $R_k$  на  $dR$ . Но одновременно с процессом зарождения идет и процесс роста образовавшихся кристаллов. Поэтому на каждом временном шаге производится расчет увеличения, с накоплением размеров всех уже имеющихся кристаллов, на величину  $u(t)(1-x(t))dt$ . Если на каком-то очередном шаге по времени накопившееся увеличение размеров кристаллов становится больше  $dR$ , значит возможен переход кристаллов каждой размерной группы в соседнюю, соответствующую большим размерам кристаллов. Возможно, что при интенсивном росте на одном временном шаге увеличение размеров кристаллов будет больше либо равно  $2 dR$ , или  $3 dR$ , или  $5 dR$  и т.д. Тогда происходит переход числа кристаллов из каждой группы не в соседнюю группу, а через несколько номеров групп.

Разработанный алгоритм апробирован на примере сверхбыстрого затвердевания расплава никеля. Никель – это единственный пока чистый металл, полученный в аморфном состоянии. Полученная в результате моделирования по схеме (2–5) критическая скорость охлаждения ( $\sim 10^{10}$  град/с) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В качестве примера представлены результаты расчета для пленки никеля толщиной 0,1 мкм и площадью 1 см<sup>2</sup>, охлажденной из жидкого состояния со скоростью, близкой к критической, –  $8 \cdot 10^9$  градусов в секунду. На рис. 1 показано распределение числа образовавшихся кристаллов по размерам. Наиболее вероятный размер кристаллических зерен – 11 нм, а средний радиус кристаллов – 14 нм. На рис. 2 дано распределение объема того же образца по размерам кристаллов. Кристаллы близкие по размерам к 20 нм занимают наибольшую часть объема закристаллизовавшегося никеля.

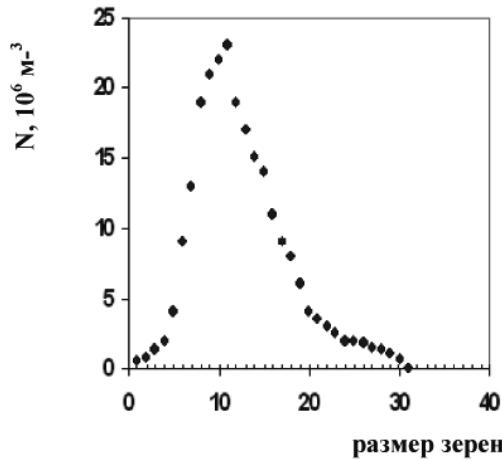


Рис. 1. Зависимость числа кристаллов в единице объема образца от размера кристаллов. Цена деления -1,15 н

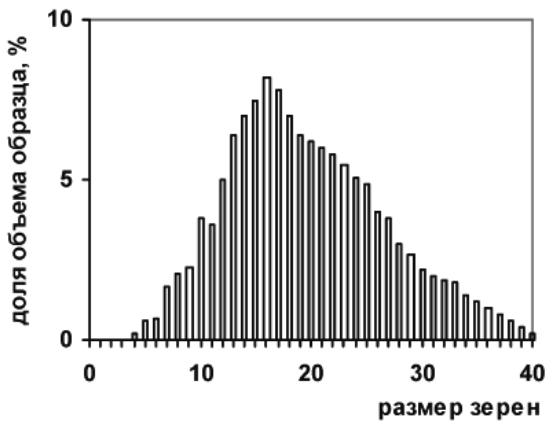


Рис. 2. Зависимость доли закристаллизованного объема от размера кристаллов. Цена деления -1,15 нм

Моделирование проводилось для широкого интервала скоростей охлаждения. Его результаты (наиболее вероятный размер, средний размер и размер кристаллов, занимающих большую часть объема) представлены на рис. 3.

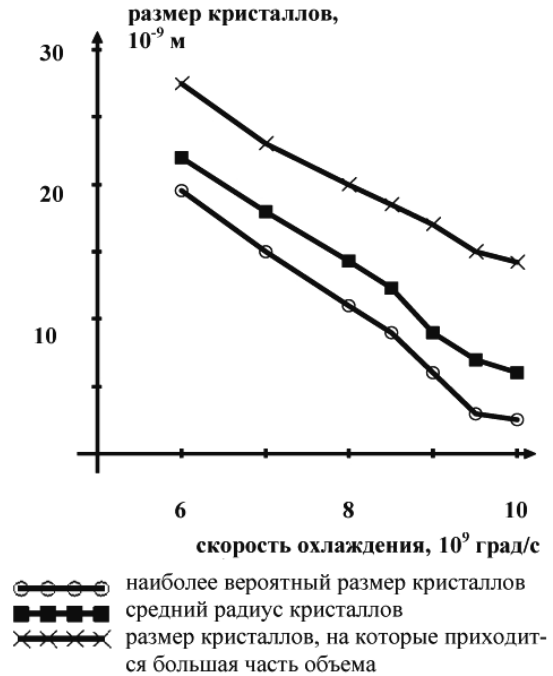


Рис. 3. Зависимость среднего, наиболее вероятного размера кристаллов и размера кристаллов, занимающих наибольший объем образца, от скорости охлаждения

Широко известно, что увеличение скорости охлаждения при кристаллизации расплава приводит к измельчению кристаллических зерен. Как видно на рис. 3, результаты моделирования полностью согласуются с этим фактом. Средний радиус кристаллов, наиболее вероятный размер кристаллов и размер кристаллов, на которые приходится большая часть закристаллизовавшегося объема, практически линейно уменьшаются с примерно одинаковой скоростью,  $4,5 \cdot 10^{-18}$  м·с/град. Линейный характер зависимостей заметно нарушается при скорости охлаждения  $9 \cdot 10^9$  град/с. Рассмотрим представленную на рис. 4 зависимость доли закристаллизованного объема в образце от скорости охлаждения. Скорость охлаждения  $9 \cdot 10^9$  град/с близка к критической: при больших скоростях охлаждения происходит частичная аморфизация расплава. С неполной кристаллизацией расплава, при скорости охлаждения выше  $9 \cdot 10^9$  град/с, связаны, очевидно, изменения в характере кривых на рис. 3.

Температурный режим процесса затвердевания расплава определяется близостью к критической скорости охлаждения. Так, если скорость охлаждения заметно ниже критической, то на кривых охлаждения присутствуют участки глубокого переохлаждения, которые, с началом массовой кристаллизации, сме-

няются участками рекалесценции – резкого подъема температуры (рис. 5, а). При скорости охлаждения выше критической процесс кристаллизации не успевает развиваться в полной мере и температура расплава непрерывно уменьшается, вплоть до температуры стеклования (рис. 5, в). И только в узком интервале скоростей охлаждения –  $(8,5-9) \cdot 10^9$  град/сек, близких к критической, кристаллизация осуществляется практически изотермически при глубоком (около 800 градусов) переохлаждении (рис. 5, б). Средний размер кристаллических зерен при такой скорости охлаждения – около 10 нм, а наибольшая доля объема закристаллизовавшегося образца приходится на зерна размером менее 20 нм. Таким образом, соответствующим образом подобранный режим охлаждения позволяет обеспечить наноструктурное кристаллическое состояние образца непосредственно на этапе кристаллизации из расплава, а не путем отжига аморфного материала.

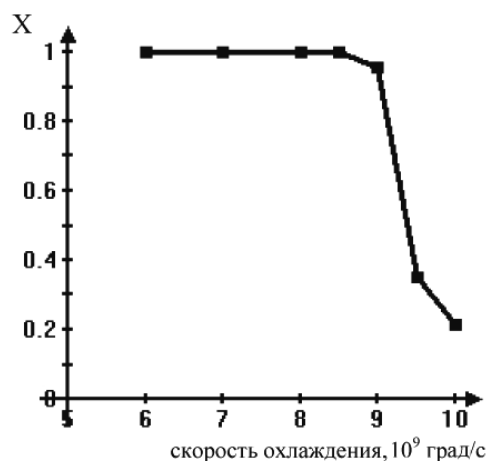


Рис. 4. Зависимость доли закристаллизованного объема образца от скорости охлаждения

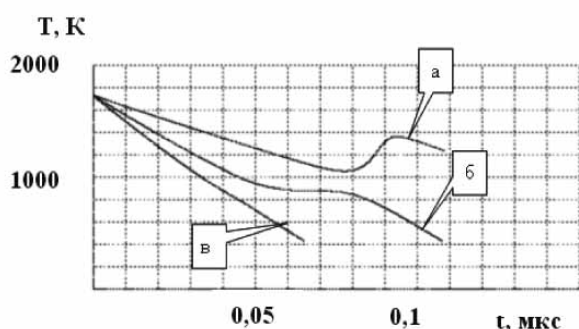


Рис. 5. Зависимость температуры металла от времени для трех скоростей охлаждения: а)  $5 \cdot 10^9$  град/с; б)  $9 \cdot 10^9$  град/с; в)  $12 \cdot 10^9$  град/с

Увеличение скорости охлаждения способствует также и образованию более однородной по составу зе-

рен структуры: уменьшению дисперсии в размерах кристаллических зерен (рис. 6).

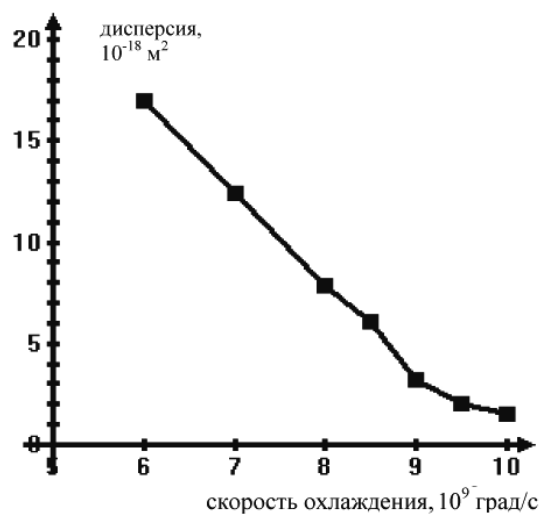


Рис. 6. Зависимость дисперсии размеров кристаллов от скорости охлаждения образца

**Выводы.** В работе был получен алгоритм моделирования процесса сверхбыстрого затвердевания расплавов, который дает возможность рассчитывать распределение кристаллических зерен по размерам. В результате этого стала доступной для анализа связь режимов закалки из жидкого состояния с такими важными структурными характеристиками как средний размер зерен и наиболее вероятный размер зерен. Модельные исследования показали, что возможно подобрать такую скорость охлаждения, близкую к критической, при которой расплав кристаллизуется полностью, но при условиях, значительно отличающихся от равновесных. Кристаллизация осуществляется при практически постоянной температуре, на несколько сотен градусов отличающейся от равновесной. Такой температурный режим кристаллизации способствует формированию наиболее однородной по составу зерен структуры. Размер зерен при этом соответствует нанодиапазону. Для практического применения, в основном, используются сплавы, а не чистые металлы, и неравновесные структурные состояния также намного легче достигаются при увеличении числа компонентов в расплаве. Поэтому алгоритм, полученный для чистых металлов, целесообразно распространить на многокомпонентные системы.

**Список литературы / References**

1. Lisov, V.I., Tsaregradskaya, T.L., Turkov, O.V. and Kharkov, V.E. (1999), “The crystallisation kinetics of amorphous alloys of Fe-B system”, *Metallfizicheskiye Novyeishie Tekhnologii*, vol.21, no.12, pp. 34–37.
2. Betz, G. (1997), “Computer modeling of initial stages of thin film formation”, *Proc. “Evolution of Surface Morphology and Thin-Film Microstructure”*, p. 134.
3. Якунин А.А. Моделирование процесса затвердевания в двухкомпонентных системах / Якунин А.А., Яку-

нин Е.А. // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 1999. – вип. 4, Т. 1. – С. 23–32.

Yakunin, A.A. and Yakunin, Ye.A. (1999), “Design of process of solidification in the binary systems”, *Visnyk Dnipropetrovskogo univertyetu. Fizyka. Radioelektronika*, vol.1, issue 4, pp. 23–32.

4. Лысенко А.Б. Вывод неизотермического кинетического уравнения кристаллизации / Лысенко А.Б., Якунин Е.А. // Сборник научных трудов Национального горного университета. – Днепропетровск, 2004. – №20. – С. 143–147.

Lysenko, A.B. and Yakunin, Ye.A. (2004), “Nonisothermal kinetic equalization of crystallization”, *Sbornik nauchnykh trudov Natsionalnogo gornogo universiteta*, no.20, pp. 143–147.

**Мета.** Прогнозування структури металів і сплавів, загартованих із рідкого стану, і визначення оптимальних режимів охолодження розплаву для отримання необхідної структури матеріалу.

**Методика.** Проведено математичне моделювання процесу твердіння розплаву. Було запропоновано модель, що базується на отриманому раніше неизотермічному кінетичному рівнянні кристалізації. Для прогнозування структури металів алгоритм був доповнений можливістю отримання розподілу кристалів за розмірами. З використанням розробленого алгоритму проведено модельне дослідження впливу швидкості охолодження на структуру нікелю. При моделюванні використовувався широкий інтервал швидкостей охолодження аж до критичної швидкості, що забезпечує аморфізацію розплаву.

**Результати.** Було отримано розподіли кристалів нікелю за розмірами. По розподілу кристалів за розмірами розраховано такі структурні характеристики металу, що закристалізовувався, як середній розмір кристалів і найбільш вірогідний розмір кристалів. Також визначено ті розміри кристалів, на які доводиться найбільша доля об'єму, що закристалізовувався. Показано, що у вузькому інтервалі швидкостей охолодження, близьких до критичної, можливе ізотермічне твердіння розплаву при переохолодженні нижче рівноважної температури кристалізації більше ніж на 800 градусів. Розрахований для такого екстремального режиму кристалізації розподіл кристалів за розмірами свідчить про утворення досить однорідної за розмірами зерен структури. Середній і найбільш вірогідний розміри кристалів не перевищують декількох десятків нанометрів, тобто досягається такий структурний стан, який отримують, зазвичай, за допомогою аморфізації розплаву і наступному відпалі аморфного матеріалу.

**Наукова новизна.** Був розроблений алгоритм отримання розподілу зростаючих кристалів за розмірами в процесі моделювання надшвидкого твердіння розплаву.

**Практична значимість.** Запропонований алгоритм дозволяє розраховувати режими охолодження для отримання металів з однорідною дрібнокристалічною структурою безпосередньо в процесі кристалізації розплаву.

**Ключові слова:** математичне моделювання, загартовування з рідкого стану, кристалізація, аморфний, структурний стан, зміцнення, кінетичне рівняння

**Purpose.** To forecast the structure of metals and alloys hard-tempered from the liquid state and to determine the optimal modes of cooling of the melt for obtaining of the required structure of the material.

**Methodology.** The mathematical simulation of the process of solidification of melts was conducted. A model based on early obtained nonisothermic kinetic equalization of crystallization was offered. For forecasting of structure of metals an algorithm was complemented by the possibility of receiving of crystal distribution by size. By means of the new algorithm the modeling of influence of cooling speed on the structure of nickel was conducted. During modeling wide interval of cooling speeds including the critical speed providing the amorphization of the fusion was used.

**Findings.** Distribution of crystals of nickel by size was obtained. By data on distribution of crystals by size such structural characteristics of crystallized metal as average and most probable size of crystals were calculated. Those sizes of crystals which made the biggest part of volume of the crystallized metal were also determined. It is shown that in the narrow interval of cooling rates, close to the critical one, isothermal solidification of the melt during overcooling at the temperature of 800 degrees below the equilibrium temperature is possible. Size distribution of crystals, calculated for such an extreme mode of crystallization, proves the formation of the structure rather homogeneous in its grain size. The average and the most probable sizes of crystals do not exceed several dozens of nanometers. Thus the structural state, which is normally obtained by means of melt amorphization and the following annealing of the amorphous material was achieved.

**Originality.** The algorithm of determining of distribution of growing crystals by size in the process of modeling of ultra fast solidification of fusion was obtained.

**Practical value.** The offered algorithm allows calculating cooling modes in order to obtain metals with the homogeneous structure directly in the process of crystallization of fusion.

**Keywords:** mathematical model, hardening from liquid state, crystallization, amorphous, structural state, strengthening, kinetic equation

Рекомендовано до публікації докт. фіз.-мат. наук А.В. Чернаєм. Дата надходження рукопису 25.11.11.