



*The new approach at calculation of two-phase zone in the interval of crystallization of aluminum-silicon alloys with use of thermal analysis is given.*

П. Е. ЛУЩИК, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, БНТУ

УДК 669.131.7

## РАСЧЕТ ДВУХФАЗНОЙ ЗОНЫ В ИНТЕРВАЛЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При разработке алгоритма расчета двухфазной зоны в интервале кристаллизации и вычисления объемной доли твердой фазы алюминий-кремниевых сплавов необходимо учитывать ряд особенностей при формировании структуры отливок: при литье под высоким давлением и в кокиль (наиболее распространенные способы литья алюминиевых сплавов) затвердевание происходит в неравновесных условиях; модифицирование и рафинирование сплавов существенно изменяют характер затвердевания; использование вторичных материалов для производства отливок также влияет на затвердевание сплавов.

Наиболее известные способы определения объемной доли твердой фазы построены на использовании «правила рычага» или уравнения Шейла, которые основываются на использовании равновесных фазовых диаграмм бинарных сплавов [1, 2]. Однако данные уравнения не удовлетворяют условиям для корректного расчета, так как не учитывают многокомпонентность сплавов, процессы обработки расплава и металлургическую наследственность материалов шихты.

Получение достоверных значений выделившейся твердой фазы возможно только при проведении экспериментальных исследований методами термометрии. Наиболее простым и относительно легко реализуемым в производственных условиях является метод компьютерного термического анализа пробы расплава по кривой охлаждения [3]. При использовании методов компьютерного термического анализа расчет зависимости выделения твердой фазы основывается на использовании математических моделей, являющихся решениями уравнений теплового баланса системы «расплав-форма» (уравнения Ньютона-Рихмана, Фурье, Гиршовича). Однако необходимость использования

в ряде случаев в таких моделях различных подгоночных параметров («базовой линии», «нулевой кривой») и справочных данных (теплоемкости, теплоты кристаллизации сплава) значительно снижают достоверность и практическую ценность полученных результатов [2]. Недостатки указанных выше методов подробно описаны в работах [3, 4].

Большинство методов определения объемной доли твердой фазы основаны на анализе уравнения теплового баланса для системы «отливка-форма» [2, 5]:

$$\frac{dQ}{dt} - mc_p \frac{dT}{dt} = aF(T - T_0), \quad (1)$$

где  $m$  – масса отливки (образца);  $a$  – коэффициент теплопередачи;  $F$  – площадь поверхности образца;  $T$  – температура сплава;  $t$  – время;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $c_p$  – теплоемкость расплава;  $Q$  – общее количество скрытой теплоты затвердевания ( $q = Q/m$ ).

Авторы работы [4] для определения объемной доли твердой фазы при использовании методов КТА развивают модель, предложенную в [5].

Согласно подходу, описанному в [4], объемная доля твердой фракции может быть рассчитана как:

$$f_S(t) = V_S(t) / V_0 = \beta \int_{t_L}^t (T(\tau) - T_0) d\tau + \frac{c_p}{q} (T(t) - T_L), \quad (2)$$

где  $\beta = \frac{aF}{q\rho V_0}$  – коэффициент, определяемый эмпирически для состояния образца при условии, что  $f_S = 1$  (полностью затвердевший образец) и известно отношение  $C_p/q$ ;  $V_0$  и  $V_S$  – объем пробы расплава и объем твердой фазы;  $T_L$  – температура ликвидус.

Температура отливки до и после затвердевания экспоненциально уменьшается в соответствии с законом:

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0 = (T_f - T_0) \exp(-\alpha t) = \Delta T_0 \exp(-\alpha t) \quad (3)$$

и в течение периода затвердевания, принимая, что  $\alpha(t_S - t_L) \ll 1$  [5], температура образца как функция времени может быть записана в виде:

$$\Delta T(t) \approx \Delta T_0 \exp(-\alpha t) + \frac{q}{c_P} \frac{V_S(t)}{V_0}, \quad (4)$$

где начальная температура измерений  $T_f = T(0)$  и  $\alpha = \frac{aF}{c_P \rho V_0}$ .

Таким образом, если затвердевание завершилось ( $V_S = V_0$ ), соотношение  $c_P/q$  может быть приблизительно вычислено из уравнения:

$$\frac{c_P}{q} = \frac{1}{\Delta T(t_S) - \Delta T_0 \exp(-\alpha t_S)}. \quad (5)$$

Согласно [5], коэффициент  $\alpha$  эмпирически определяется из уравнения (3) для начальной части кривой охлаждения, соответствующей жидкому состоянию сплава.

Данный подход применим только в случае проведения лабораторных исследований, в которых образец нагревают вместе с измерительным стаканчиком (тиглем) в печи. На рис. 1 показана кривая охлаждения, полученная в промышленных условиях при заливке металла в холодный пробоотборник.

Из рисунка видно, что в начальный период времени происходит выравнивание температур пробоотборника и расплава вследствие нестационарного (неустановившегося) процесса теплообмена между ними. В этом случае параметр  $\alpha$  представляет собой не постоянную величину, а сложную функцию от времени. Построение экспоненциальных кривых на основании уравнения (3) на участке до начала затвердевания приводит к результатам, показанным на рис. 2.

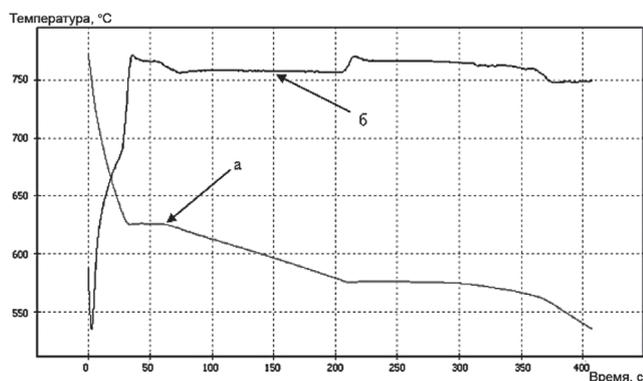


Рис. 1. Кривая охлаждения алюминий-кремниевого сплава (АК7), полученная в производственных условиях (а), и ее первая производная (б)

В силу неустановившегося процесса на начальном этапе охлаждения пробы расплава невозможно получить единственную экспоненциальную кривую, однозначно описывающую процесс изменения температуры сплава в жидкой фазе. Таким образом, актуальной задачей является разработка алгоритма расчета двухфазной зоны в интервале кристаллизации и вычислений объемной доли твердой фазы алюминий-кремниевого сплава, независимых от особенностей неустановившегося процесса в начальный период времени затвердевания пробы расплава.

Для решения поставленной задачи использовали следующий подход.

Уравнение теплового баланса (1) на участках с нулевым выделением скрытой теплоты кристаллизации ( $\frac{dQ}{dt} = 0$ ), где не происходят фазовые превращения (выше температуры ликвидус и ниже температуры солидус), можно записать в виде

$$-mc_P \frac{dT}{dt} = aF(T - T_0). \quad (6)$$

Введем следующие обозначения:

$$\xi = \frac{aF}{c_P m}, \quad \Delta T = T - T_0. \quad (7)$$

Параметр  $\xi$  характеризует процесс теплообмена для пробы расплава определенного состава, а  $\Delta T$  – превышение температуры пробы расплава над температурой окружающей среды (температурный «напор»).

С учетом (7) уравнение (6) имеет вид

$$-\frac{dT}{dt} = \xi \Delta T. \quad (8)$$

Значения параметра  $\xi$  могут быть легко рассчитаны для всех однофазных участков кривой охлаждения сплава:

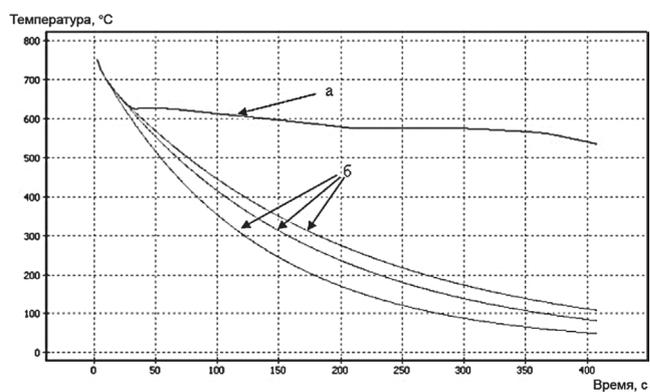


Рис. 2. Кривая охлаждения алюминий-кремниевого сплава, полученная в производственных условиях (а), и экспоненциальные кривые (б), построенные на участке до начала затвердевания в соответствии с уравнением (3)

$$\xi = -\frac{dT/dt}{\Delta T} \quad (9)$$

Таким образом, для моментов времени начала ( $t = t_L$ ) и конца затвердевания ( $t = t_S$ ) пробы расплава параметр  $\xi$  будет принимать следующие значения:

$$\xi_L = -\frac{dT_L/dt}{\Delta T_L} \quad (10)$$

$$\xi_S = -\frac{dT_S/dt}{\Delta T_S} \quad (11)$$

где  $T_L$  – температура, соответствующая моменту начала затвердевания пробы расплава  $t_L$ ;  $T_S$  – температура, соответствующая моменту окончания затвердевания пробы расплава  $t_S$ .

Отношение  $\xi_L / \xi_S$  зависит от значений температур ликвидуса, солидуса и производных в этих точках:

$$\frac{\xi_L}{\xi_S} = \frac{\frac{dT_L/dt}{\Delta T_L}}{\frac{dT_S/dt}{\Delta T_S}} \quad (12)$$

Из уравнения (12) легко показать, что производная от температуры в точке, соответствующей началу затвердевания пробы расплава, может быть вычислена из соотношения:

$$\frac{dT_L/dt}{\Delta T_S} = \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} \frac{dT_S/dt}{dt} \frac{\xi_L}{\xi_S} \quad (13)$$

В уравнении (13) параметры  $\Delta T_S$ ,  $\frac{dT_S}{dt}$ ,  $\xi_S$  можно рассчитать с использованием зависимости  $\frac{dT}{dt} = f(t)$ , учитывая, что производная от температуры в момент окончания затвердевания соответствует локальному минимуму на кривой  $\frac{dT}{dt}$ .

Для определения параметров  $\Delta T_L$ ,  $\xi_L$  можно использовать метод последовательных приближе-

ний (итераций), задав начальное приближение момента начала затвердевания пробы расплава  $t_L$ .

Выбор начального приближения можно осуществить следующим образом. Значение момента начала затвердевания пробы расплава  $t_L$  можно найти, если принять, что произведение  $\frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} \frac{\xi_L}{\xi_S} \approx 1$ . В этом случае  $\frac{dT_L}{dt} = \frac{dT_S}{dt}$ .

В таблице приведены экспериментальные данные определения параметров уравнения теплового баланса (13), полученные при обработке результатов термического анализа сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Mg. Температура начала затвердевания сплавов рассчитывалась на основе анализа второй производной полученной термограммы [6]. Следует отметить, что данный метод определения температуры ликвидуса дает хорошую сходимость результатов только при отсутствии шумовых помех при измерениях.

Как видно из таблицы, произведение  $\frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} \frac{\xi_L}{\xi_S}$

варьируется для исследованных сплавов в интервале 1,007–1,079, т. е. незначительно отличается от 1.

В этом случае уравнение теплового баланса в дифференциальной форме для однофазных участков кривой охлаждения (13) принимает простой вид

$$\frac{dT_L}{dt} = \frac{dT_S}{dt} \quad (14)$$

С учетом найденных в первом приближении значений  $t_S$ ,  $\frac{dT_S}{dt}$  определяются  $\frac{dT_L}{dt}$  и соответствующие этому значению момент времени  $t_L$  и температуры  $T_L$ .

Определив температуры критических точек (начала и конца затвердевания пробы расплава), можно рассчитать зависимость выделения твердой фазы от температуры. Рассмотрим приведенное уравнение теплового баланса в интервале кристаллизации:

$$\frac{1}{mc} \frac{dQ}{dt} - \frac{dT}{dt} = \xi \Delta T \quad (15)$$

Параметры уравнения теплового баланса (13) для алюминиевых сплавов систем Al-Si, Al-Cu, Al-Mg

Сплав	$t_L$	$t_S$	$\frac{dT_L}{dt}$	$\frac{dT_S}{dt}$	$\xi_L$	$\xi_S$	$\frac{\xi_L}{\xi_S}$	$\Delta T_L$	$\Delta T_S$	$\frac{\Delta T_L}{\Delta T_S}$	$\frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} \frac{\xi_L}{\xi_S}$
Al-1,5%Si	12	139	-2,16	-2,02	0,00339	0,00375	0,903	637	538	1,184	1,069
Al-5% Si	20,7	164,2	-2,32	-2,15	0,00378	0,00399	0,946	613,6	538,3	1,139	1,079
Al-10% Si	27,14	128,8	-2,83	-2,81	0,00494	0,00522	0,946	572,6	537,9	1,064	1,007
Al-15% Si	26,2	195	-2,36	-2,3	0,00399	0,0043	0,928	591,3	534,8	1,105	1,026
Al-2%Mg	61,2	168	-1,83	-1,8	0,00278	0,00318	0,875	657,6	566,1	1,161	1,016
Al-2,5%Cu	41,1	250,8	-1,1	-1,08	0,00169	0,00194	0,874	648,2	556,6	1,164	1,018

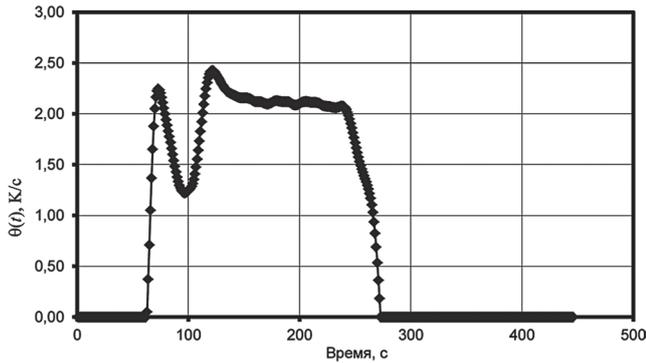


Рис. 3. Зависимость  $\theta(t)$  от времени для сплава Al-10%Si

Учитывая, что  $\frac{dQ}{dt} = q \frac{dm_S}{dt}$ , где  $m_S$  – масса твердой фазы, выделившаяся во время  $t$ , а масса образца  $m = \text{const}$ , и  $\frac{m_S}{m} = \varphi_S \in [0...1]$  (доля твердой фазы), можно записать

$$\frac{q}{c} \frac{d(m_S / m)}{dt} - \frac{dT}{dt} = \xi \Delta T$$

или

$$\frac{q}{c} \frac{d\varphi_S}{dt} - \frac{dT}{dt} = \xi \Delta T. \quad (16)$$

После интегрирования уравнение (16) принимает вид

$$\frac{q}{c} \int_{t_L}^t \frac{d\varphi_S}{dt} dt = \xi \int_{t_L}^t \Delta T dt + \int_{t_L}^t \frac{dT}{dt} dt. \quad (17)$$

Учитывая, что в момент времени  $t = t_S$  (проба расплава полностью затвердела) и  $\varphi_S = 1$ , отношение  $q/c$  можно найти следующим образом:

$$\frac{q}{c} = \xi_S \int_{t_L}^{t_S} \Delta T dt + (T_S - T_L). \quad (18)$$

Обозначив  $\frac{q}{c} = \psi$ , уравнение (18) примет вид:

$$\psi \frac{d\varphi_S}{dt} = \xi \Delta T + \frac{dT}{dt},$$

откуда

$$\frac{d\varphi_S}{dt} = \frac{\xi \Delta T}{\psi} + \frac{1}{\psi} \frac{dT}{dt}. \quad (19)$$

Можно выполнить расчет изменения общего количества скрытой теплоты кристаллизации от времени  $\frac{dQ}{dt}$ , принимая  $\xi = \xi_S$ , при известных значениях массы и теплоемкости сплава:

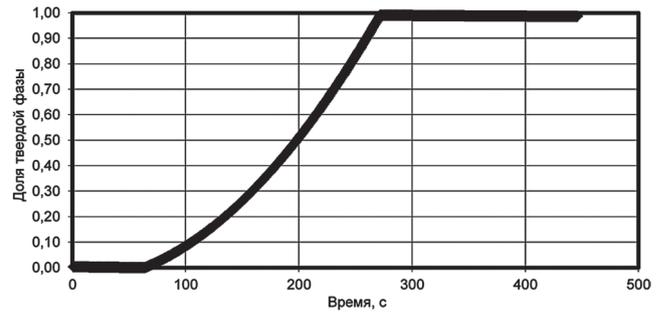


Рис. 4. Зависимость доли твердой фазы, выделившейся в расплаве, от времени для сплава Al-10%Si

$$\frac{dQ}{dt} = (\xi \Delta T(t) + \frac{dT}{dt}) mc. \quad (20)$$

Введем в уравнение (20) параметр  $\theta(t)$ :

$$\theta(t) = \xi \Delta T(t) + \frac{dT}{dt}. \quad (21)$$

Физический смысл параметра  $\theta(t)$  определяется функцией распределения интенсивности выделения скрытой теплоты кристаллизации сплава, т. е. характеризует скорость изменения температуры сплава, вызванного выделением скрытой теплоты кристаллизации. В этом случае изменение общего количества скрытой теплоты кристаллизации от времени можно представить в следующем виде:

$$\frac{dQ}{dt} = \theta(t) mc. \quad (22)$$

Зависимость выделяющейся доли твердой фазы в расплаве от времени можно рассчитать из уравнения

$$\varphi_S(t) = \frac{\xi \int_{t_L}^t \Delta T dt + (T(t) - T_L)}{\psi}. \quad (23)$$

Зависимости  $\theta(t)$  и  $\varphi_S(t)$  от времени для сплава Al-10%Si показаны на рис. 3, 4.

Разработанный алгоритм позволяет проводить расчет двухфазной зоны в интервале кристаллизации и вычисления объемной доли твердой фазы с использованием термического анализа сплавов не только в лабораторных, но и в производственных условиях с использованием стандартизованных измерительных ячеек.

### Литература

1. Saunders N., Li X., Miodownik A. P., Schillé J.-P. Modelling of the thermo-physical and physical properties for solidification of Al-alloys // Light Metals. 2003.
2. Emadi D., Whiting L., Djurdjevic M., Kierkus W. T., Sokolowski J. H. Comparison of Newtonian and fourier thermal analysis techniques for calculation of latent heat and solid fraction of aluminum alloys // Metalurgija – MJoM. 2004. P. 91–106.

3. Рафальский И. В., Арабей А. В., Луцкий П. Е. Моделирование процесса затвердевания многокомпонентных сплавов с использованием данных компьютерного термического анализа. Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: Сб. материалов II Междунар. науч.-техн. конф., 7–11 сентября 2009 г. Краматорск: ДГМА. С. 171–173.
4. Rafalski I., Arabey A., Lushchik P., Chaus A. S. Computer modeling of cast alloys solidification by Computer-Aided Cooling Curve Analysis (CA-CCA) // International Doctoral Seminar, Proceedings. Trnava: AlumniPress, 2009. P. 291–301.
5. Бялик О. М., Ментковский Ю. Л. Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок. Киев: Вища шк., 1983.
6. Перепелкин С. С. Измерение температуры ликвидуса с использованием Вейвлет-преобразования: Автореф. ... канд. техн. наук. С.-Петербург, 2006.