

УДК 669.27:527.312:519

© 1993

О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ СО СКОРОСТЬЮ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич

Исследован характер роста α -кристаллов алюминия, легированного 3d-элементами. Установлена корреляция между числом $s+d$ электронов легирующих элементов и скоростью роста зародышей алюминиевых сплавов.

Исследование взаимосвязи между электронным строением компонентов сплава и параметрами кристаллизации сплава является одной из наиболее сложных и наименее изученных проблем физики твердого тела. Эта проблема непосредственно связана с процессами зародышеобразования при фазовых переходах «кристалл—жидкость» [1]. Хотя известно, что электронное строение элемента в сплаве является одним из важнейших факторов структурообразования [2], все же вопрос о том, каким образом оказывает влияние электронное строение элемента в расплаве на процесс зарождения и роста кристаллов, остается открытым.

Целью работы является изучение взаимосвязей между параметрами кристаллизации алюминия, легированного 3d-элементами и числом электронов последних.

В качестве объекта исследования были выбраны расплавы Al— n X, где $n = 0.05, 0.1, 0.3\%$ (ат. %). В качестве легирующих элементов использовали 3d-элементы: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Для изучения процесса кристаллизации использовали модель Колмогорова [3]

$$V_k(t) = V_0 \{1 - \exp(-W(t))\}, \quad (1)$$

$$W(t) = \varphi_1 N_3 \left(\int_{t_{\text{кр}}}^t v(\tau) d\tau \right)^3 + \varphi_2 \int_{t_{\text{кр}}}^t d\tau_1 n(\tau_1) \left(\int_{t_{\text{кр}}}^{\tau_1} v(\tau_2) d\tau_2 \right)^3, \quad (2)$$

где $V_k(t)$ — колмогоровская функция роста твердой фазы (объем); N_3 — количество затравок; φ_1, φ_2 — константы формы зародыша; $v(\tau), n(\tau)$ — функции скорости и числа зародышей; $t_{\text{кр}}$ — время начала кристаллизации; V_0 — объем металла.

Функция роста твердой фазы $V_k(t)$ рассчитывалась по модели Нехендзи—Гиршовича, основанной на уравнении теплового баланса

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_c}{dt} + \frac{dQ_l}{dt}, \quad (3)$$

где dQ/dt — скорость отвода тепла в окружающую среду; dQ_c/dt — скорость выделения тепла расплавом, зависящая от изменения температуры и теплоемкости; dQ_l/dt — скорость выделения тепла кристаллизации при переходе «жидкость—твердое тело».

В уравнение теплового баланса входят следующие составляющие:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha C \rho V_0 [T(t) - T_c], \quad (4)$$

$$\frac{dQ_c}{dt} = -C \rho V_0 \frac{dT}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{dQ_l}{dt} = L \rho \frac{dV}{dt}. \quad (6)$$

После преобразований (4)—(6) из уравнения (3) и условия $V(t) = V_k(t)$ [4] следует, что функция роста твердой фазы такова

$$\frac{V_k(t)}{V_0} = C/L \left[\alpha \int_{t_{кр}}^t [T(\xi) - T_c] d\xi + T(t) - T(t_{кр}) \right], \quad (7)$$

где C/L — отношение удельной теплоемкости сплава к удельной теплоте кристаллизации сплава, определяемое как максимальное отклонение функции $T(t)$ от экспоненциального закона Ньютона—Рихмана; α — константа Ньютона—Рихмана; ρ — плотность металла; $T(t)$ — функция температуры охлаждения; T_c — температура среды.

Таким образом, математическая модель для расчета параметров кристаллизации имеет вид

$$\frac{V_k(t)}{V_0} = C/L \left[\alpha \int_{t_{кр}}^t [T(\xi) - T_c] d\xi + T(t) - T(t_{кр}) \right],$$

$$V_k(t) = V_0 \{1 - \exp(-W(t))\},$$

$$W(t) = \varphi_1 N_3 \left\{ \int_{t_{кр}}^t v(\tau) d\tau \right\}^3 + \varphi_2 \int_{t_{кр}}^t d\tau_1 n(\tau_1) \left\{ \int_{t_{кр}}^{\tau_1} v(\tau_2) d\tau_2 \right\}^3. \quad (8)$$

При определении $v(t)$ предполагалось, что процесс кристаллизации идет от затравок ($n(t) = \text{const}$). Как показали дальнейшие исследования, качественная картина изменения вида функции $v(t)$, удовлетворяющая модели Колмогорова, не изменяется при этом приближении. При решении обратной задачи нахождения функции $n(t)$ использовано условие $v(t) = \text{const}$. Методика расчета функций $v(t)$ и $n(t)$ описана в расчетах [4–6].

На первом этапе исследования были изучены кривые охлаждения $T(t)$ алюминия, содержащего 3d-элементы на уровне твердого раствора алюминия и близ эвтектики. Для определения функции $T(t)$ использовали установку по термоанализу, состоящую из пробоотборника, вольтметра В7-34А, интерфейса, персонального компьютера ЕС 1840.05.1840.05. Считывание сигнала с хромель-алюмелевой термопары осуществлялось через 0.25 с, что позволило обеспечить точность измерения температуры не выше 0.1%.

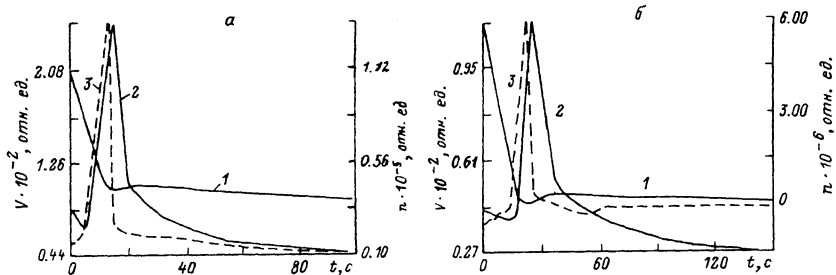


Рис. 1. Зависимость температуры (1), скорости роста (2) и числа (3) зародышей от времени кристаллизации для алюминия (а) и сплава Al—0.1% Ti б).

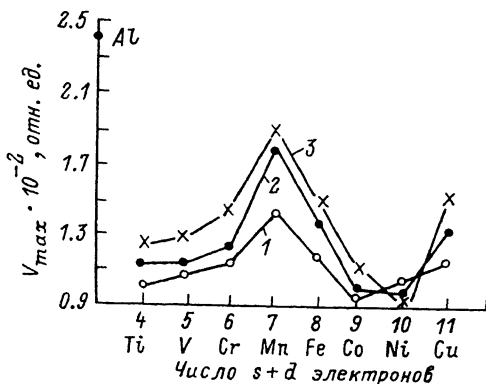
На втором этапе исследования для каждой из экспериментально измеренных кривых $T(t)$ сплавов по разработанной программе были определены функции числа $n(t)$ и скорости роста зародышей $v(t)$. На рис. 1 представлены типичные кривые $n(t)$ и $v(t)$, полученные в результате расчета, для чистого алюминия (а) и сплава Al+0.1% Ti (б). Как видно из рис. 1, для кривых $n(t)$ и $v(t)$ имеются ярко выраженные максимумы в области переохлаждения, свидетельствующие о максимальной скорости роста зародышей и их числа в температурном интервале переохлаждения. Причем максимумы функций $n(t)$ и $v(t)$ не совпадают и сдвинуты относительно температуры, соответствующей максимальному переохлаждению. Этот факт вполне согласуется с основными положениями модели Колмогорова.

Смещение максимума функции $n(t)$ относительно температуры переохлаждения (рис. 1) свидетельствует о том, что первые зародыши в сплаве появляются при температуре, соответствующей отклонению $T(t)$ от экспоненциальной зависимости, что согласуется с положениями закона Ньютона—Рихмана.

Анализ рассчитанных функций $n(t)$ и $v(t)$ для изученных сплавов показал, что введение 3d-элементов в алюминий приводит к изменению параметров кристаллизации модели Колмогорова. В частности, это легко видеть из рис. 2, на котором представлена зависимость максимальной скорости роста зародышей α -твердого раствора от числа электронов, находящихся на 3d-оболочке. Значение V_{\max} для алюминия помечено точкой. Величина V_{\max} характеризует скорость обмена атомами зародыша и расплава [7]. Как видно из рис. 2, увеличение числа d-электронов (переход от Ti к Cr) приводит к увеличению числа зародышей α -твердого раствора и их скорости с максимизацией у марганца. Дальнейший рост числа электронов (от Mn до Ni) приводит к падению скорости роста зародышей α -твердого раствора и возрастает с введением меди. Из рис. 2 видно, что максимальная скорость роста зародышей увеличивается у элементов с полузаполненной (Mn) и заполненной (Cu) оболочками, т. е. у элементов, которые имеют стабильные атомные конфигурации d^5 , d^{10} . В то же время у чистого алюминия V_{\max} выше, чем у легированного (рис. 2).

Описанный ход изменения максимума $v(t)$ может быть объяснен на основе конфигурационной модели вещества. Исходя из конфигурационной модели вещества, полагаем, что конфигурации валентных электронов в изолированном состоянии s^2p , s^2p^2 стремятся за счет $s \rightarrow p$ переходов и обмена электронами приобрести квазиустойчивую sp^2 конфигурацию, что имеет место в алюминии [8]. В то же время наиболее высокой атомной стабильностью обладают состояния d^0 , d^5 , d^{10} . По-видимому, движущей силой роста кристалла с точки зрения конфигурационной модели является стремление конфигураций приобретать устойчивые конфигурации sp^3 , d^0 , d^5 , d^{10} . Чем ближе у элемента атомная конфигурация к этим состояниям, тем меньше вероятность захвата соседних электронов и тем медленнее идет рост кристаллов.

Рис. 2. Зависимость скорости роста зародышей α -твердого раствора, легированного 3d-элементами в количестве 0.05 (1), 0.1 (2), 0.3 % (3) (ат. %), от числа $s+d$ электронов.



Таким образом, можно предложить следующую трактовку полученным зависимостям (рис. 2). Введение элементов с высоким весом атомных стабильных конфигураций, таких как Mn (d^5), Cu (d^{10}), в алюминий приводит к незначительному понижению V_{max} α -твердого раствора относительно алюминия, так как эти элементы не приводят к сильным изменениям переходов алюминия $s^2p \rightarrow sp^3$, поскольку имеют устойчивые атомные конфигурации. Введение марганца и меди в качестве легирующих элементов α -твердого раствора незначительно изменяет ход кривой $v(t)$ в области первого переохлаждения, относящегося к образованию α -твердого раствора. В то же время введение Ti, V, Cr, имеющих невысокий вес d^5 -состояний и активные d^2 -, d^3 -, d^4 -состояния, приводит к нарушению переходов $s^2p \rightarrow sp^3$ алюминия, так как эти элементы, находясь в α -твердом растворе, стремятся увеличить вес d^5 -энергетически стабильных состояний за счет электронов алюминия. В этом случае вероятность алюминия приобретать устойчивую sp^3 -конфигурацию уменьшается, что и приводит к снижению скорости роста зародышей α -твердого раствора. При этом часть атомов алюминия может связываться 3d-элементами в группировки типа « d^n-sp^3 ».

Аналогичный ход рассуждений можно предложить для легирующих элементов Fe, Co, Ni с той лишь разницей, что последние стремятся к образованию высокого веса d^{10} -состояний. Эти элементы также нарушают переходы $s^2p \rightarrow sp^3$ алюминия, что и наблюдается на кривой V_{max} (рис. 2).

Касаясь влияния концентраций 3d-элементов на зародышеобразование α -твердого раствора, следует отметить, что каких-либо качественных отклонений от полученных зависимостей (рис. 2) не выявлено. Этот результат свидетельствует о том, что свойства α -твердого раствора с точки зрения зародышеобразования не претерпевают сильных изменений при увеличении степени легированности алюминия.

Таким образом, скорость роста и число кристаллов α -твердого раствора алюминия, легированного 3d-элементами, зависят от электронного строения последних. Наиболее сильно снижают вероятность образования и скорость роста кристаллов α -твердого раствора элементы, имеющие невысокий вес d^5 - и d^{10} -атомных конфигураций, и слабо влияют на образование кристаллов α -твердого раствора элементы с высоким весом d^5 - и d^{10} -состояний.

Список литературы

- [1] Куклин Р. Н., Кузьмин В. Н. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2400—2407.
- [2] Агеев Н. В. Диаграммы состояний металлических систем. М., 1968. С. 7—10.
- [3] Бельский В. З. Геометрико-вероятностные модели: Феноменологический подход. М., 1980. 84 с.
- [4] Бялик О. М., Ментковский Ю. П. Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок. Киев, 1983. 111 с.
- [5] Чичко А. Н. // Доклады АН РБ. 1992. Т. 36. № 6. С. 515—519.

- [6] Чичко А. Н., Юркевич Н. П., Соболев В. Ф. // Доклады АН РБ. 1992. Т. 36. № 3—4. С. 216—220.
- [7] Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки. Ч. II. М., 1979. 335 с.
- [8] Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. М., 1976. 339 с.

Белорусская государственная
политехническая академия
Минск

Поступило в Редакцию
26 февраля 1992 г.
В окончательной редакции
3 сентября 1992 г.
