



On the basis of solution of the problem of cooling of the smelt up to the moment of the beginning of crystallization during the process of hardening from liquid condition a transformation curve is drawn, allowing to define the subcooling depth of the liquid metal, using the subcooling value of the smelt, the volume of the strand hardening during the recalescence process is determined.

А. С. КАЛИНИЧЕНКО, Ю. К. КРИВОШЕЕВ, БГА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА И ХАРАКТЕРА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 621.746.6

Введение

Переохлаждение расплава перед кристаллизацией служит движущей силой для образования центров и скорости роста кристаллов и, следовательно, во многом определяет характер микроstructures затвердевающей отливки. Необходимо отметить, что количество центров кристаллизации является функцией переохлаждения. Таким образом, зная величину переохлаждения расплава, можно предсказать размер микрочастиц. С другой стороны, величина переохлаждения зависит от многих параметров: химического состава расплава и его теплофизических свойств, скорости охлаждения. В традиционных процессах литья величина переохлаждения составляет от десятых долей до нескольких градусов и может быть достаточно точно измерена широко известными способами. В процессах, где скорость охлаждения расплава составляет до 10^6 К/с и выше, экспериментально определить величину переохлаждения крайне проблематично. При этом следует учитывать, что в высокоскоростных процессах затвердевания наблюдается образование неравновесных и метастабильных фаз, включая формирование аморфного состояния. Все изложенное выше подчеркивает значение переохлаждения для управления микроstructure затвердевающего сплава [1, 2].

Величина переохлаждения может быть установлена на основании теоретических исследований, включающих в себя расчет тепловых потоков во взаимосвязи с диаграммами состояния, а также экспериментально. В последнем случае используются методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) для определения величины переохлаждения. Косвенно величину переохлаждения можно определить на основе измерений дендритного параметра.

Причем экспериментальные исследования имеют важное значение для подтверждения и уточнения разрабатываемых математических моделей. Так, установлено, что порошки из бинарного доэвтек-

тического сплава Al—3%Ni (массовый состав) могут переохладиться на 170 К ниже температуры ликвидуса при скорости охлаждения 500 К/с. При охлаждении эвтектического сплава Al—6%Ni наблюдается полностью другая морфология затвердевания. Микроstructure характеризуется образованием трех зон: двухфазной, ячеистой и эвтектической Al—Al₃Ni. Образование ячеистой и затем эвтектической структур связано с процессом рекалесценции (выделение скрытой теплоты кристаллизации) и замедлением скорости роста зерен. Заэвтектический сплав Al—12%Ni при аналогичных условиях охлаждения переохлаждался на 200 К ниже температуры ликвидуса [3].

Максимальное переохлаждение было достигнуто при охлаждении расплава заэвтектического состава системы алюминий—железо (320 К). При затвердевании формировались субмикронные частицы метастабильной фазы Al₆Fe. Кроме того, наблюдалось подавление образования первичной фазы Al₃Fe и формирование ячеистой и эвтектической структур [4].

Интерес к данной проблеме не ослабевает, об этом свидетельствует появление новых публикаций. Так, в работе [5] методом интегрального баланса решена задача для случая роста кристаллов в переохлажденном расплаве. Установлено, что с увеличением отношения поверхности к объему скорость роста кристаллов повышается. Методологический подход рассматривается в работе [6], где в качестве меры метастабильности жидких металлов предложено использовать их активность относительно твердых металлов при температуре гомогенного зародышеобразования.

Расчет скорости охлаждения тонкого слоя расплава

Рассмотрим процесс получения быстроохлажденной ленты из расплава, подаваемого на поверхность вращающегося вала. Расплав (например, алюминия) при заданной температуре подается на поверхность вращающегося вала из литнико-

вой коробки, установленной сверху. Порция металла, попавшая на периферию вала, удерживается на нем силами поверхностного натяжения, охлаждаясь при вращении. После затвердевания лента сбрасывается центробежными силами и охлаждается на воздухе. Совершив полный оборот, выделенный участок вала захватывает новую порцию металла и процесс повторяется. В подвижной системе координат, связанной с валком кристаллизатора, можно выделить для вала три зоны: зона контакта жидкого металла и вала, зона охлаждения расплава до его затвердевания на валке, зона охлаждения вала без ленты [1].

В работах [7—11] приведены результаты расчетов интенсивности охлаждения ленты расплава на основе аналитического решения одномерного уравнения теплопроводности. Недостатком выполненных расчетов является значительное количество упрощений и допущений (не учитывается теплообмен затвердевшей ленты и кристаллизатора с окружающей средой, постоянство теплофизических свойств и т. д.), что приводило к неточному определению скорости охлаждения. Кроме того, отсутствие достаточно достоверных методов непосредственного контроля температуры расплава вызывает необходимость корректного математического моделирования тепловой задачи, описывающей охлаждение расплава до его затвердевания и момента отрыва ленты, разогрев вала и последующее его охлаждение.

Толщина ленты намного меньше толщины стенки вала, поэтому задачу теплообмена "валок—лента" можно рассматривать как плоскую одномерную нестационарную в сопряженной постановке. В этом случае скорость охлаждения слоя расплава заданной толщины (в зависимости от условий разлива) определялась решением системы уравнений [12]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < d - h, \quad d < x < d + \delta, \quad t > 0, \quad (1)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_3 (T_1 - T_3), \quad x = 0, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \alpha (T_2 - T_1), \quad x = d - h, \quad t > 0, \quad (3)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \alpha (T_2 - T_1), \quad x = d, \quad t > 0, \quad (4)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \alpha_0 (T_2 - T_0) + \varepsilon_2 \sigma (T_2^4 - T_0^4), \quad (5)$$

$$x = d + \delta, \quad t > 0,$$

где d — толщина стенки вала; δ — толщина ленты; индексы 0, 1, 2, 3 относятся соответственно к воздуху, валку, расплаву, охлаждающей воде.

Строго говоря, граничные условия между расплавом (затвердевшей лентой) и валком должны списываться граничными условиями четвертого

рода. Однако их можно заменить на граничные условия третьего рода путем введения эффективного коэффициента теплоотдачи через воздушный зазор, определяемый высотой микронеровностей периферии вала. Поскольку давление со стороны расплава (ленты) незначительно, то можно считать эффективным коэффициент теплоотдачи следующим образом:

$$\alpha = \frac{2\lambda_0}{h}.$$

Здесь λ_0 — коэффициент теплопроводности воздуха в зазоре; h — средняя высота микронеровностей. Расчеты проводили для валков-кристаллизаторов, поверхность которых подвергали шлифованию и полировке, например, для $h=2,3$ мкм $\alpha=1,5 \cdot 10^5$ Вт/(м²·К).

Следует отметить, что в момент затвердевания лента под действием центробежной силы срывается с поверхности вала-кристаллизатора, валок охлаждается и, описав полный оборот, поступает вновь в зону контакта с расплавом, при этом в качестве начального выступает полученное распределение температуры.

Задача решалась численно, для этого все пространство, в котором ищется распределение температуры, делилось на две области ($K=1,2$), причем для тела вала $K=1$, а ленты $K=2$. Каждая расчетная область разбивалась на N_k интервалов, а значения искоемых переменных T_i ($i=1, 2, \dots$) определяют пространственную дискретизацию задачи. Аппроксимируя пространственные производные в (1)—(5) конечными разностями, приходим к эквивалентной системе, содержащей $N=N_1+N_2+2$ обыкновенных дифференциальных уравнений, решаемых численно методом Рунге—Кутты—Фельдберга с автоматическим выбором шага по времени. Поскольку толщина вала значительно превышает толщину ленты, в области 1 следует ввести сетку с неоднородным шагом по пространственной координате x , причем так, чтобы вблизи границы раздела валок—лента на расстоянии, равном толщине ленты, шаг пространственной дискретизации в валке был одного порядка с шагом в ленте, а в оставшейся области вала — на порядок выше для экономии вычислений [12].

Численное решение системы (1)—(5) было проведено для лент различной толщины (от 50 до 150 мкм), результаты расчетов в виде зависимости $\varepsilon(t)=dT(t)/dt$ представлены на рис. 1 для контактирующей (внутренней) и свободной (внешней) поверхности ленты.

Из рисунка видно, что с увеличением толщины ленты возрастает перепад температур по сечению. Так, если для ленты толщиной 55 мкм разность температуры на контактной и свободной поверхностях не превышает 20 К, то для ленты толщиной 120 мкм соответствующий перепад составит 65 К.

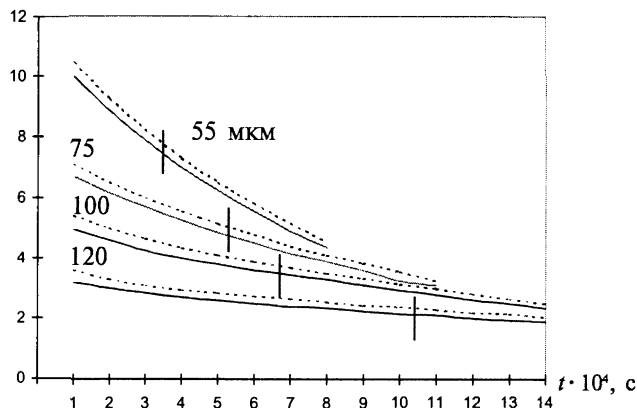
$\varepsilon \cdot 10^{-5}, \text{ K/c}$ 

Рис. 1. Изменение скорости охлаждения от времени для алюминиевых лент различной толщины (пунктирные линии относятся к контактной поверхности, сплошные — к свободной). Вертикальными линиями обозначен момент времени, соответствующий достижению равновесной температуры затвердевания

Скорость охлаждения $\varepsilon(t)$ в зависимости от толщины ленты может достигать величины 10^6 K/c (лента толщиной 55 мкм) и последовательно снижается до $2,8 \cdot 10^5 \text{ K/c}$ (лента толщиной 120 мкм).

Расчет глубины переохлаждения

Для расчета параметров процессов, происходящих при переохлаждении расплава, обычно применяется кинетическая модель, основанная на теории классического зародышеобразования и роста. Такой подход включает в себя определение изотермической трансформационной кривой для затвердевания весьма малой, но фиксированной объемной доли x материала в твердую фазу из переохлажденного расплава. Трансформированная доля x за время t подчиняется соотношению Аврами

$$x = 1 - \exp(-\pi I U^3 t^4 / 3), \quad (6)$$

которое с учетом малости x иногда записывается в виде:

$$x = \pi I U^3 t^4 / 3, \quad (7)$$

где I — частота зародышеобразования; U — скорость роста поверхности раздела жидкость—кристалл.

Выражения для I и U также хорошо известны [4]:

$$I = \frac{D_n N_v}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (8)$$

$$U = \frac{D_g}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \right], \quad (9)$$

где D_n — коэффициент диффузии для межфазной границы зародыш—жидкость; N_v — число атомов в единице объема; a_0 — средний диаметр атома; D_g — коэффициент диффузии для межфазной границы кристалл—жидкость; k и R — соответственно постоянные Больцмана и универсальная газовая.

Из классической теории кристаллизации следует, что движущая сила зародышеобразования ΔG^* выражается следующим образом:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2}. \quad (10)$$

Здесь σ — межфазное "зародыш—расплав" поверхностное натяжение на единицу площади; ΔG_v , ΔG_m — разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз соответственно на единицу объема и на один моль.

Принимаем оба коэффициента диффузии D_n и D_g равными среднему коэффициенту диффузии в расплаве D , который связан с вязкостью η расплава соотношением Стокса—Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{3\pi a \eta}. \quad (11)$$

Это предположение в настоящем случае оправдано, если вспомнить, что эвтектическое образование управляется диффузией атомов в поперечном направлении относительно фронта роста в пределах только жидкой фазы, а также принимая во внимание тот факт, что образование малого количества кристаллов существенно не изменит состав жидкости. Подставляя соотношения (8)—(11) в (6), получаем уравнение, из которого можно построить кривую ГТТ, если положить $x = 10^{-6}$ [13].

Как известно, вязкость переохлажденных расплавов наилучшим образом описывается уравнением Фогеля—Фуллера—Таммана (ФФТ) [14, 15]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (12)$$

где A , B и T_0 — константы.

Для целого ряда металлов и стеклообразующих сплавов эти константы приведены в работах [7, 16]. Кроме того, значения постоянных можно получить и расчетным путем. С этой целью, используя экспериментальные данные при двух температурах выше T_m (температура плавления) и значении $\eta = 10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$, соответствующее температуре стеклования T_g , решаем систему трех алгебраических уравнений и определяем неизвестные A , B и T_0 . Полученная таким методом зависимость $\eta(T)$ для алюминия имеет вид:

$$\eta_{\text{Al}}(T) = 3,06 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{1105}{T - 165}\right) \quad (13)$$

Как видно из соотношений (8)—(10), одним из важнейших параметров во многом определяющих кинетику кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса ΔG . Для глубоких переохлаждений, при которых может происходить кристаллизация в процессе сверхбыстрого охлаждения расплава, необходимо учитывать температурные зависимости значений энтальпии H и энтропии S расплава и кристаллической фазы. В общем виде можно записать

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST,$$

$$\Delta H = \Delta H_m + \int_T^{T_m} \Delta c_p dT, \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta c_p}{T} dT.$$

Здесь Δc_p — разность теплоемкостей жидкой и твердой фаз, так как температурная зависимость теплоемкости имеет вид

$$c_p(T) = a + bT, \quad (15)$$

где a и b — константы, приведенные в справочнике [17].

Выражение для межфазного "зародыш—расплав" поверхностного натяжения с учетом температурной зависимости $\sigma(T)$ предложил Спаенен [18]:

$$\sigma(T) = \frac{\alpha_m \Delta S_m T}{(N_A V^2)^{1/3}}, \quad (16)$$

где α_m — константа, численное значение которой зависит от схемы упаковки атомов в кристаллической решетке. Для гранецентрированной кубической (Г.Ц.К) и гексагональной плотноупакованной (Г.П.У) $\alpha_m = 0,86$, для объемно-центрированной кубической (О.Ц.К) $\alpha_m = 0,71$. Из соотношения (16) видно, что температурная зависимость $\sigma(T)$ носит линейный характер.

Результаты расчетов по соотношениям (8), (9) с учетом (10)—(16) представлены графически на рис. 2, 3. Из рис. 2 видно, что частота гомогенного зародышеобразования $I(T)$ увеличивается с ростом переохлаждения, но быстро уменьшается вблизи температуры стеклования вследствие значительного роста вязкости. На рис. 3 показано поведение линейной скорости роста $U(T)$, схожее с поведением частоты зародышеобразования $I(T)$. Как видно из рис. 2 и 3, максимум кривой частоты гомогенного зародышеобразования сдвинут к более глубоким переохлаждениям по отношению к максимуму $U(T)$, что отмечалось рядом авторов [19].

Температурная зависимость радиуса критического зародыша $R_k(T)$, образующегося при температуре $T_g < T < T_m$, рассчитывается по отношению:

$$R_k(T) = \frac{2\sigma(T)}{\Delta G_v(T)}. \quad (17)$$

На рис. 4 приведена трансформационная кривая, рассчитанная с помощью соотношения (7), которая позволяет определить функциональную зависимость $T = T(t)$ и тем самым оценить скорость охлаждения $\epsilon = dT/dt$.

Как указывалось выше, определение величины переохлаждения является важной задачей в предсказании формирующейся структуры, а, следовательно, и свойств материала. Сложность расчетов

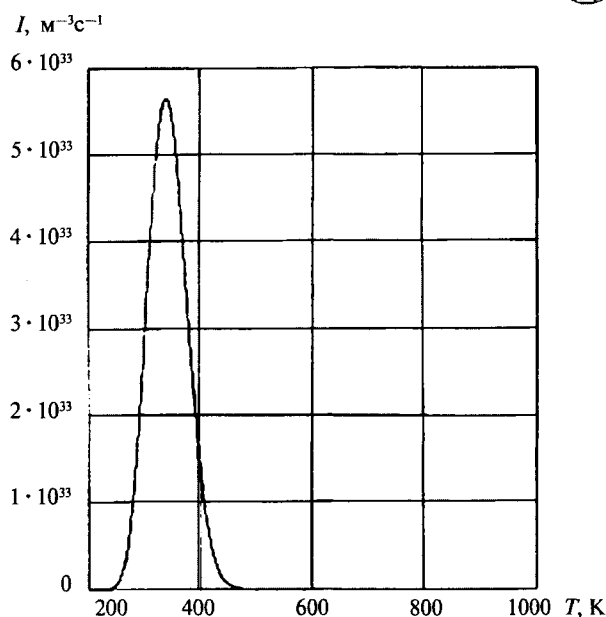


Рис. 2. Частота гомогенного зародышеобразования

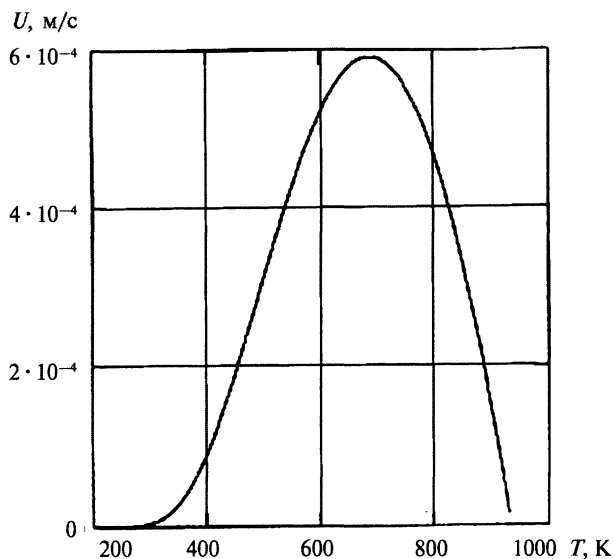


Рис. 3. Скорость роста поверхности раздела "расплав—кристалл"

величины переохлаждения обуславливается влиянием как химического состава, термодинамических свойств материала, так и конкретными условиями охлаждения расплава, т.е. параметрами процесса охлаждения.

Для оценки характера затвердевающей микроструктуры необходимо вначале рассчитать скорость охлаждения, т.е. получить функциональную зависимость $\epsilon = f(t)$. Затем найти зависимость $T = T(t)$. Объединение этих функциональных зависимостей позволяет предложить следующую методику определения глубины переохлаждения и характера структурообразования.

Для ленты определенной технологическими условиями литья толщины ($\delta_1 = 55$ мкм и $\delta_2 = 120$ мкм) по конкретной зависимости в момент достижения температуры равновесного затвердевания рас-

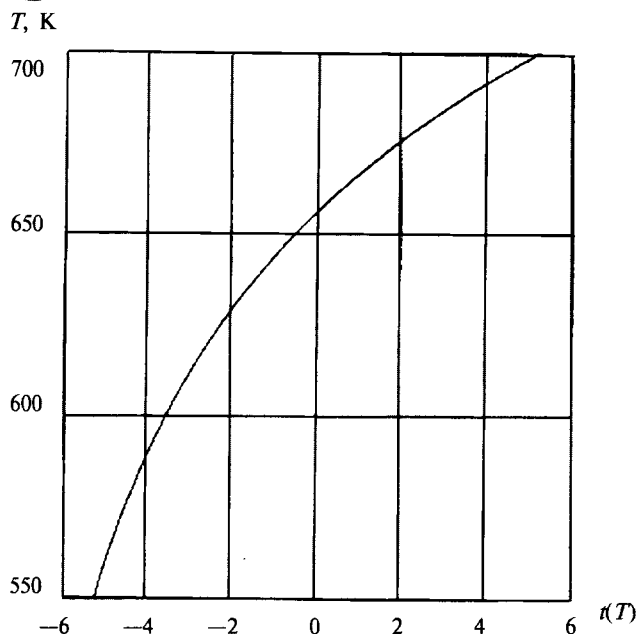


Рис. 4. Трансформационная кривая, рассчитанная с помощью соотношения (7) для определения функциональной зависимости $T=T(f)$

считываем скорости охлаждения (см. рис. 1). Для первого случая $\epsilon_1 = 7,5 \cdot 10^5$ К/с, а для второго — $\epsilon_2 = 2,1 \cdot 10^5$ К/с. Этим скоростям соответствуют моменты времени $0,35 \cdot 10^{-3}$ и $1,05 \cdot 10^{-3}$ с. С помощью трансформационной кривой (см. рис. 4) находим температуру, до которой охладится расплав для этих скоростей охлаждения. Для ленты толщиной 50 мкм — 610 К и для ленты толщиной 150 мкм — 619 К, т. е. получаем взаимно однозначное соответствие между временем охлаждения, скоростью охлаждения и температурой.

Анализ характера формирования структуры

Анализ микроструктур лент различной толщины из сплава Al—2,5%Cr—2,5%Zr показывает, что по сечению можно выделить несколько структурных зон (рис. 5, а). Причем в ленте толщиной 55 мкм присутствуют две зоны (рис. 5, а), а ленте толщиной 120 мкм — три (рис. 5, б). Для объяснения особенностей структурообразования проанализируем данные расчета, приведенные на рис. 1, которые показывают различие в скоростях охлаждения лент по сечению. Видно, что контактная и свободная поверхности (в дальнейшем — "низ" и "верх") ленты достигают одного и того же значения скорости охлаждения ϵ в различные моменты времени, причем различие тем больше, чем толще лента. Появление зародышей новой фазы и их рост в ленте малой толщины (55 мкм) происходит практически одновременно по всему сечению. Одновременно с ростом зерен выделяется скрытая теплота кристаллизации. На контактной поверхности ленты за счет значительного коэффициента теплоотдачи ($\sim 10^5$ Вт \cdot м $^{-2}$ \cdot К $^{-1}$) сохраняется возможность эффективного отвода этого тепловыделения металлическим валком и поддержания зна-

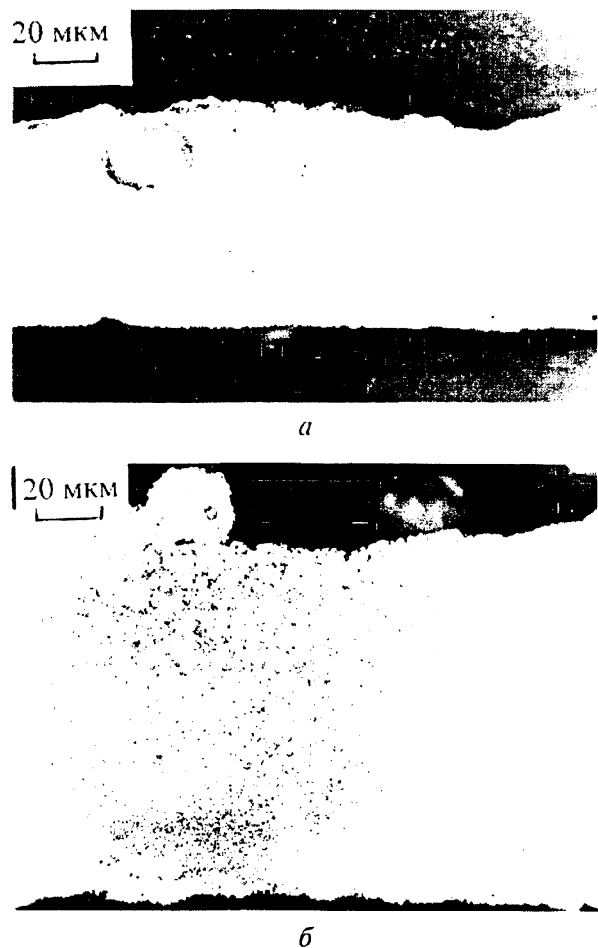


Рис. 5. Микроструктуры лент, полученных закалкой из жидкого состояния на медном валке

чительного переохлаждения расплава. Как результат, создаются условия для плоского фронта затвердевания, при котором практически не выявляются микроструктурные особенности (белый слой на рис. 5, а). В верхней части ленты теплоотвод осуществляется в сторону воздуха и к валку через термическое сопротивление ленты. Как результат снижения интенсивности теплоотвода, плоский фронт затвердевания меняется на мелкодисперсный. Кроме того, после схода с валка условия теплообмена на поверхностях меняются и за счет аккумулированного тепла наблюдается самоотжиг части ленты, особенно заметный на границе смены режимов затвердевания (рис. 5, а), однако появление первичных интерметаллидов полностью подавляется.

В ленте толщиной 120 мкм существует значительная разница во времени начала зародышеобразования по сечению ленты. Как во всех процессах закалки из жидкого состояния, на валках зародышеобразование и рост кристаллов начинаются на контактной поверхности. Однако более значительная масса слоя расплава способствует выравниванию температурных перепадов в контактном слое и граничащим с ним средней части ленты. В верхней части ленты интенсивность теплоотвода заметно ниже из-за значительного тер-

мического сопротивления ленты, поэтому для этой части условия теплообмена меняются незначительно даже после схода с вала. Относительно невысокая скорость охлаждения способствует выделению и росту первичных интерметаллидов. Полученные результаты по особенностям формирования микроstructures при скоростном литье на валок совпадают с данными других авторов [20].

Заключение

Таким образом, разработана математическая модель по расчету глубины переохлаждения расплава перед кристаллизацией в процессе закалки из жидкого состояния на валковом кристаллизаторе. На основе существующих представлений о зародышеобразовании развит подход, позволяющий определить глубину переохлаждения расплава и оценить характер формирования микроstructures. Результаты моделирования процесса качественно подтверждаются данными микроструктурных исследований.

Литература

1. Калиниченко А. С., Бергманн Г. В. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика. Мн.: Технопринт, 2001.
2. Калиниченко А. С., Кривошеев Ю. К., Кожемякина А. С., Станиславчик Е. Э. Математическое моделирование переохлаждения расплава при скоростном затвердевании // 53-я Междунар. науч.-техн. конф. БГПА: Материалы конф. Мн.: БГПА. 1990. Ч. 1. С. 45.
3. Hailes R., Vincent J. R., Jones H. Structure of Al-3 to 18 wt.%Ni Gun-Quenched From the Melt // Rapid Solidified Metals III. The Metal Society. 1978. P. 163–166.
4. Battezzati L., Antonione C., Riontino G. Kinetics of formation and thermal stability of Fe-X-B metallic glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1987. Vol. 89, N 1–2. P. 114–130.
5. Самойлович Ю. А., Тимошпольский В. И., Трусова И. А. Анализ кристаллизации переохлажденного расплава методом интегрального баланса // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 1. С. 139–144.
6. Ларионов А. Я. Мера нестабильности переохлажденных жидких металлов // Металлы. 2000. № 5. 54–55.
7. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982.
8. Anestiev L. A. An analysis of the heat and momentum transfer during rapid quenching of some microcrystalline materials from the melt // J. of Material Science. 1990. Vol. 25. P. 233–240.
9. Ruhl R. C. Cooling rates in splat cooling // Material Science and Engineering. 1967. Vol. 1, N 2. P. 313–318.
10. Набережных В. П., Селяков Б. И., Фельдман Э. П. К теории охлаждения тонкой пленки на массивной подложке // ИФЖ. 1984. Т. 47, № 4. С. 677–680.
11. Perezeko J. H. Role of Nucleation in Rapid Solidification // Science and Technology of Undercooled Melt / Martinus Nijhoff Pub. 1986. P. 29–52.
12. Моделирование процесса литья алюминиевых сплавов на вращающемся кристаллизаторе / А. С. Калиниченко, Ю. К. Кривошеев, А. А. Никифоров, М. А. Антонец / ФОКОМП'90. Материалы МНТК. София. 1990. С. 42.
13. Mehrabian R. Rapid Solidification // Int. Metals Reviews. 1982. Vol. 27, N 4. P. 185–208.
14. Chen H. S., Turnbull D. Evidence of a glass-liquid transition in a gold-germanium-silicon alloy // Chemical Physics. 1968. Vol. 48, N 6. P. 2560–2571.
15. Chen H. S., Goldstein M. Anomalous viscoelastic behavior of metallic glasses of Pd-Si-based alloys // J. Applied Physics. 1972. Vol. 43, N 4. P. 1642–1648.
16. Boswell L. G., Chandwick G. A. The grain size of splat-quenching alloys // Scriptametallurgica. 1977. Vol. 11, N 6. P. 459–465.
17. Верятин У. Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ / Под ред. А. П. Зефинова. М.: Атомиздат, 1965.
18. Spaepen F. A. Structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems // Acta metallurgica. 1975. Vol. 23, N 6. P. 729–743.
19. Якушин А. А., Ткач В. И., Лысенко А. Б. и др. Кинетическое уравнение кристаллизации при непрерывном охлаждении и условия некристаллического затвердевания // Физическая кинетика твердых тел. Чебоксары, 1976. С. 33–37.
20. Jones H. Rapid Solidification of Metals and Alloys. The Institution of Metallurgists. 1982. N 8.