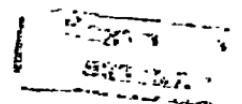


0-10-4  
1815



На правах рукописи

Дудоров Максим Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО  
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСШЛАВА**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

*AS*  
**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск

1999

Работа выполнена на кафедре пирометаллургических процессов Южно-Уральского государственного университета.

Научные руководители: заслуженный деятель науки РФ  
профессор доктор технических наук  
Рощин В.Е.,  
профессор доктор технических наук  
Дроздин А.Д.

Официальные оппоненты:

профессор доктор химических наук Бухтояров О.И.;  
доцент кандидат физико-математических наук Рушиц С.В.

Ведущая организация – Институт металлургии УрО РАН.

Защита состоится 26 января 2000 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 053.12.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета, тел. 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан "\_\_\_" декабря 1999 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
профессор  
доктор физико-математических наук

Гельчинский Б.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** С развитием технологии получения аморфных материалов методом сверхбыстрого (более  $10^6$  град/с) охлаждения расплавов возникла необходимость в исследовании процессов затвердевания многокомпонентных металлических и особенно эвтектических расплавов в условиях глубокого переохлаждения. Однако высокая температура и большая скорость затвердевания переохлажденного расплава не позволяют применять прямые экспериментальные методы исследования. Выполненные ранее теоретические исследования кристаллизации в условиях глубокого переохлаждения проводились со значительными упрощениями и также не позволяют сделать надежных выводов о закономерностях процесса затвердевания переохлажденного расплава.

В этой связи приобретают большую актуальность физико-химические исследования кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава учитывающие влияние на образование и рост зародышей новой фазы ряда факторов, в частности, изменения концентрации и температуры расплава при одновременном росте зародышей различных кристаллических фаз, влияния локальных изменений концентрации и температуры у поверхности растущих зародышей на условия появления новых центров кристаллизации, а также выделения зародышей новой фазы вследствие протекания химических реакций между компонентами расплава. Такие исследования позволят выявить более общие закономерности образования и роста кристаллов в переохлажденном расплаве, определить условия перехода расплава в аморфное состояние, что имеет большое значение для теории аморфизации. Результаты исследования процессов могут быть применены к производственных режимам охлаждения расплава, что позволит выработать практические рекомендации по усовершенствованию технологии получения аморфных материалов.

**Цель работы.** Целью работы является теоретическое исследование процессов образования и роста кристаллических зародышей в переохлажденных эвтектических расплавах.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать термодинамику и кинетику процессов образования и роста кристаллических зародышей.
2. Изучить влияние на процесс выделения кристаллических зародышей из переохлажденного расплава ряда физико-химических факторов, в частности:
  - локальных изменений температуры и концентрации компонентов вблизи растущего зародыша, обусловленных ростом зародыша;
  - нестационарности процесса;
  - протекание химических реакций между компонентами расплава.
3. Создать общую модель образования и роста зародышей в переохлажденном расплаве.

4. Применить разработанную модель зарождения и роста кристаллов в переохлажденном расплаве к технологии сверхбыстрого охлаждения расплава при спинниговании.

### **Научная новизна**

1. Впервые теоретическое исследование кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава выполнено с учетом влияния на протекание процесса кристаллизации ряда ранее не учитываемых физико-химических факторов, в частности изменения концентрации и температуры расплава при одновременном росте зародышей различных кристаллических фаз, влияния локальных изменений концентрации и температуры у поверхности растущих зародышей на образование новых центров кристаллизации, а также протекания химических реакций между компонентами расплава. Разработаны математические модели процессов образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве, учитывающие особенности кристаллизации эвтектического сплава при его сверхбыстром охлаждении.

2. Изучены особенности термодинамики и кинетики процесса образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве.

Показано, что локальные изменения концентрации компонентов расплава у поверхности растущего зародыша, создающиеся в результате потребления компонентов на рост зародышей, оказывают большие влияния на кинетику кристаллизации эвтектических сплавов.

Установлено, что теплота кристаллизации, выделяющаяся у поверхности зародышей в процессе их роста, существенного влияния на скорость роста зародышей не оказывает.

3. Математические модели процессов образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве применены к технологии получения аморфной ленты спиннигованием. Расчет, проведенный для эвтектического расплава системы *Fe–B*, позволил выявить закономерности кристаллизации эвтектических сплавов при сверхбыстром охлаждении. Расчет показал, что после полного затвердевания полученной методом спиннигования при сверхбыстром ( $\sim 10^6$  град/с) охлаждении ленты общая доля кристаллов в ней не превышает одной десятитысячной процента, т.е. практически весь расплав переходит в аморфное состояние. Результаты расчета подтверждены данными экспериментального определения количества кристаллической фазы методами дифференциального термического анализа ленты, полученной в производственных условиях.

4. На основе математической модели кристаллизации эвтектического расплава на вращающемся барабане предложен метод определения ряда физико-химических свойств расплава. Определены возможные пределы значений межфазного напряжения на границе зародыш–расплав и коэффициента диффузии для эвтектического расплава (83%(ат)*Fe*, 17%(ат)*B*).

**Практическая значимость.** Разработанная методика физико-химического исследования процесса затвердевания переохлажденного расплава может быть применена к разработке эффективных технологий получения аморфных материалов.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы были представлены на:

1. X международной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали". (Челябинск, 1998).
2. Международной научно-технической конференции "От булата до современных материалов" (Златоуст, 1999).
3. Международной научно-технической конференции "Уральская металлургия на рубеже тысячелетий" (Челябинск, 1999).

По результатам выполненных исследований опубликовано 6 работ в виде научных статей и тезисов докладов.

**Структура диссертации.** Диссертация изложена на 145 страницах, включая 35 рисунка, 3 таблицы, список цитируемой литературы из 110 наименований. Диссертация состоит из Введения, 4-х глав и Заключения, списка литературы, приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Состояние вопроса и задачи исследования

В связи с развитием технологий получения аморфных материалов исследования процессов затвердевания переохлажденных многокомпонентных металлических расплавов приобрели высокую актуальность. Анализ литературных данных показал, что существующие методики теоретического анализа мало пригодны для изучения затвердевания переохлажденных многокомпонентных расплавов, поскольку:

- Классическая теория зародышеобразования рассматривает процессы образования и роста зародышей в абстрактном случае образования новой фазы в расплаве. Она не учитывает таких факторов как локальные изменения концентрации вблизи растущих зародышей, изменение температуры расплава при его быстром охлаждении, протекания химических реакций между компонентами расплава. Поэтому для применения существующей теории к рассматриваемому случаю требуются дополнительные исследования. С другой стороны, изучение процессов затвердевания эвтектического расплава вносит дополнительную специфику, связанную с возможностью образования в переохлажденном расплаве

кристаллов различных фаз. Такие эффекты в работах по теории зародышеобразования также не изучались.

\* Исследования, посвященные изучению затвердевания расплава при сверхбыстром охлаждении, рассматривают проблему чрезмерно упрощенно. Для решения уравнений, описывающих процесс затвердевания переохлажденного расплава, часто вводится множество различных допущений, которые могут существенно искажать результаты анализа.

\* Экспериментальные исследования затвердевания переохлажденных металлических расплавов также сталкиваются с серьезными проблемами. Пропессы затвердевания переохлажденных металлических расплавов протекают при относительно высокой температуре и с высокой скоростью. Прямое изучение таких процессов пока невозможно, поэтому обычно используют различные косвенные методы, основанные, например, на изучении уже затвердевших образцов. К сожалению, такие исследования не позволяют сделать четких выводов о закономерностях процесса затвердевания переохлажденного расплава.

### Теоретическое изучение кристаллизации переохлажденного расплава с эвтектической фазовой диаграммой

Для построения математической модели кристаллизации переохлажденного расплава необходимо изучить закономерности процессов образования кристаллических зародышей. Рассмотрена двухкомпонентную, систему состоящую из веществ *A* и *B*, и обладающую модельной эвтектической диаграммой состояния (рис.1) с эвтектической точкой *E*. Линии *A<sub>L</sub>E* и *B<sub>L</sub>E* определяют равновесие между расплавом и чистыми веществами *A* и *B* соответственно.

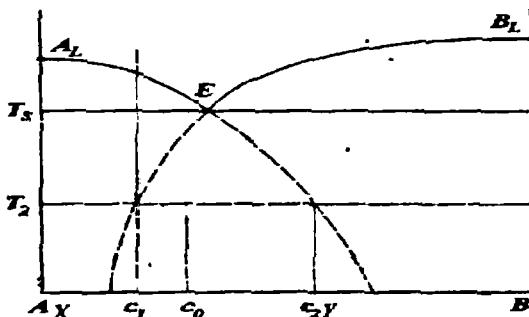


Рис.1. Модельная диаграмма состояния двухкомпонентной эвтектической системы

Равновесные диаграммы состояния могут быть использованы и при анализе неравновесного охлаждения. Проводя продолжение линий  $A_1E$  и  $B_1E$  в область низких значений температуры, получим неравновесную диаграмму состояния. Линии  $EY$  и  $EX$  отражают локальное равновесие выделяющихся кристаллических фаз  $A$  и  $B$  с окружающим их пока еще незакристаллизовавшимся переохлажденным раствором.

Предположим, что расплав состава  $c_0$  моментально переохлажден до температуры  $T_2$ . В расплаве могут образовываться зародыши фаз  $A$  и  $B$ , причем в зависимости от кинетических характеристик системы будут образовываться либо зародыши одной из фаз, либо обеих. Пусть в расплаве образуется больше зародышей фазы  $A$ . Тогда по мере образования и роста зародышей фазы  $A$  расплав будет обедняться компонентом  $A$ , его состав будет смещаться в сторону  $c_2$ . В конце концов, система перейдет в точку, когда образование зародышей фазы  $A$  практически прекратится. В случае быстрого непрерывного охлаждения расплава возможно колебательное изменение состава охлаждаемого раствора; например, выделение вначале зародышей фазы  $A$ , затем фазы  $B$ , потом опять  $A$  и так далее.

На образование и рост зародышей могут оказывать влияние и более тонкие эффекты. В процессе роста зародыша одной из фаз, например  $A$ , происходит потребление компонента  $A$  в близлежащих объемах расплава, содержание компонента  $A$  в этих объемах убывает, и, следовательно, возрастает доля второго компонента  $B$ . Вблизи растущего зародыша создаются условия, благоприятствующие образованию зародышей второй фазы. Однако возможности такого механизма ограничиваются тем, что объем этих зон повышенного содержания второго компонента очень мал – он соизмерим с размером зародыша.

На процесс кристаллизации могут также оказывать влияние локальные изменения температуры у поверхности растущего зародыша. При переходе молекул из расплава на поверхность зародыша выделяется теплота кристаллизации, что может влиять на протекание процессов зародышеобразования.

В связи с этим целесообразно выявить степень влияния различных факторов на протекание процессов образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве.

Теоретическое изучение физико-химических процессов, протекающих при моментальном переохлаждении расплава до низких значений температуры, проводили в две стадии:

1. Исследование термодинамики и кинетики процессов образования новой фазы на микроскопическом уровне (определение интенсивности зародышеобразования).
2. Исследование процессов образования новой фазы на макроскопическом уровне. При этом предполагалось создание математической модели, учитывающей:
  - а) образование устойчивых зародышей новой фазы;
  - б) их дальнейший рост;

в) связанное с этим изменение концентрации компонентов расплава.

Разработана математическая модель затвердевания переохлажденного расплава при его переохлаждении до некоторой заданной температуры. Имея в виду практическое применение изучаемых закономерностей к процессам аморфизации сплавов типа ( $Fe_xB_{1-x}$ ,  $Fe_xC_{1-x}$ ), принимали, что в рассматриваемой системе (рис.1) возможно образование зародышей не чистых компонентов, а зародышей чистого компонента  $A$  и химического соединения  $A_{n_A}B_{n_B}$ , где  $n_A$  и  $n_B$  соответствующие стехиометрические коэффициенты химической реакции, протекающей между компонентами  $A$  и  $B$  при пониженной температуре.

Полученная математическая модель состоит из следующих частей.

■ Уравнения интенсивности образования зародышей  $A$  в расплаве  $A$ - $B$

$$\kappa_A = (36\pi)^{1/2} (\nu_A^\infty)^{1/2} \gamma_A / kT, \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{a_A}{K}, \quad (2)$$

$$q_{\kappa_A} = \left( \frac{2\kappa_A}{3 \ln \varepsilon_A} \right)^3, \quad (3)$$

$$\Delta G(q_{\kappa_A}) = kT(-q_A \ln \varepsilon_A + \kappa_A q_{\kappa_A}^{1/2}), \quad (4)$$

$$p(q_A) = 4\pi R D_A \rho^2 N_A \frac{c_A^\infty - c_{\kappa_A}^\infty}{\ln \varepsilon_{\kappa_A} - \ln \varepsilon_A}, \quad (5)$$

$$I_A \approx N_0 p(q_{\kappa_A}) \sqrt{\frac{G_1}{2\pi}} \exp\left(\frac{\Delta G(q_{\kappa_A})}{kT}\right), \quad G_1 = \frac{2}{9} \kappa_A q_{\kappa_A}^{-1/2}. \quad (6)$$

■ Уравнения интенсивности образования зародышей  $A_{n_A}B_{n_B}$  в расплаве  $A$ - $B$

$$\kappa_{AB} = (36\pi)^{1/2} (\nu_{AB}^\infty)^{1/2} \gamma_{AB} / kT, \quad (7)$$

$$c_{AB} = \frac{a_A^{n_A} a_B^{n_B}}{K}, \quad (8)$$

$$q_{\kappa_{AB}} = \left( \frac{2\kappa_{AB}}{3 \ln c_{AB}} \right)^3, \quad (9)$$

$$\Delta G(q_{AB}) = kT(-q_{AB} \ln \varepsilon_{AB} + \kappa_{AB} q_{\kappa_{AB}}^{1/2}), \quad (10)$$

$$p(q_{AB}) = 4\pi R D_A \frac{\rho^2 N_A}{n_A} \frac{c_A^\infty - c_{\kappa_{AB}}^\infty}{\ln \varepsilon_{\kappa_{AB}} - \ln \varepsilon_{AB}}, \quad (11)$$

$$I_{AB} \approx N_0 p(q_{\kappa_{AB}}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp\left(\frac{\Delta G(q_{\kappa_{AB}})}{kT}\right), \quad G_2 = \frac{2}{9} \kappa_{AB} q_{\kappa_{AB}}^{-1/2}. \quad (12)$$

где  $\nu^\infty$  – удельный объем зародыша,  $\gamma$  – межфазное напряжение на границе зародыш – расплав,  $k$  – постоянная Больцмана,  $a$  – активность соответствующего компонента,  $\varepsilon$  – пересыщение раствора по компоненту  $B$ ,  $K$  – константа равновесия химической реакции образования зародыша,  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из  $q$  молекул,  $q_X$  –

менение энергии Гиббса при образовании зародыша из  $q$  молекул,  $q_A$  – критический размер зародыша,  $c^*$  и  $c_{cr}^*$  – концентрация компонента  $B$  в зародыше и у его поверхности,  $p(q)$  – вероятность присоединения частицы к поверхности растущего зародыша,  $I(q)$  – интенсивность образования зародышей размера  $q$ . Индексы  $A$  и  $AB$  соответствуют зародышам фаз  $A$  и  $A_{n_A}B_{n_B}$  в расплаве  $A-B$ ,  $N_0$  – число Авогадро.

- Уравнения распределения частиц по размерам

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} + \frac{\partial (N_A b_A)}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{r_{cr}}, \infty), \quad (13)$$

$$\frac{\partial N_{AB}}{\partial t} + \frac{\partial (N_{AB} b_{AB})}{\partial q} = 0, \quad q \in (q_{r_{cr}}, \infty), \quad (14)$$

$$N_{r_{cr}} = -\frac{kT I}{p(q_{r_{cr}}) \Delta G^*(q_{r_{cr}})}, \quad (15)$$

$$N_{r_{cr}} = -\frac{kT I}{p(q_{r_{cr}}) \Delta G^*(q_{r_{cr}})}, \quad (16)$$

$$b_A = 4\pi R D_B \rho^* N_c (c_A^* - c_{B,r}^*), \quad (17)$$

$$b_{AB} = 4\pi R D_B \frac{\rho^* N_0 (c_A^* - c_{B,r}^*)}{n_B}. \quad (18)$$

где  $N_A$  и  $N_{AB}$  – количество зародышей размера  $q$ ,  $N_{r_{cr}}$  и  $N_{r_{cr}}$  – граничное количество зародышей,  $b_A$  и  $b_{AB}$  – скорость роста зародышей,  $R$  – радиус зародыша,  $D_B$  – коэффициент диффузии компонента  $B$  в расплаве.

- Уравнения баланса компонентов системы

$$N'_A(t) = N_{r_{cr}}(1 - c^*) - \int_{r_{cr}}^{r_{cr}} N_A(t, q) q dq - n_A \int_{r_{cr}}^{r_{cr}} N_{AB}(t, q) q dq, \quad (19)$$

$$N'_B(t) = N_{r_{cr}} c^* - n_B \int_{r_{cr}}^{r_{cr}} N_{AB}(t, q) q dq, \quad (20)$$

$$c(t) = \frac{N'_A(t)}{N'_A(t) + N'_B(t)}, \quad (21)$$

где  $c(t)$  – концентрация компонента  $A$  в расплаве.

- Начальные условия

$$N_A(0, q_A) = 0, \quad N_{AB}(0, q_{AB}) = 0, \quad q_{r_{cr}} \leq q_A < \infty, \quad q_{r_{cr}} \leq q_{AB} < \infty, \quad (22)$$

$$c(0) = c_{init}, \quad (23)$$

где  $c_{init}$  – начальная мольная доля компонента  $B$  в расплаве.

По уравнениям математической модели построены соответствующие разностные задачи, которые решали на компьютере.

Расчеты проводили для эвтектических ( $c_B = 0.17$ ) и околоэвтектических концентраций системы  $Fe-B$ . Для каждого момента времени рассчитывали ко-

личество образующихся в выбранном объеме (соответствующем 1 кг) зародышей каждой из фаз и определяли среднее расстояние между зародышами.

Расчеты, проведенные по математической модели процесса затвердевания переохлажденного расплава, показали, что при малых переохлаждениях расплава кристаллизация почти не происходит. Так, при 1200 К ( $T_{\text{пл}}=1447$  К) зародышами новых фаз практически не образуются; такое переохлаждение недостаточно для кристаллизации расплава.

При больших переохлаждениях ( $T < 1000$  К) происходит интенсивное образование и рост зародышей обеих фаз, причем максимальный размер зародышей существенно зависит от величины переохлаждения. На рис.2 представлены результаты расчета для эвтектического расплава  $Fe_{83}B_7$ , при температуре расплава 1000 К. Как видно из графика, за время, равное всего лишь  $10^{-5}$  с, в расплаве образуется

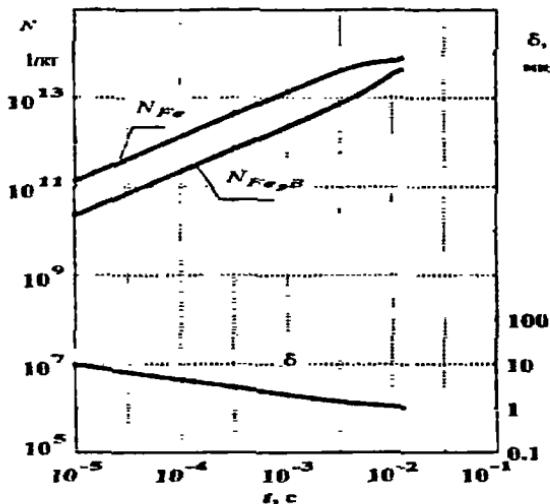


Рис.2. Изменение количества зародышей и расстояния  $\delta$  между ними во времени при  $T=1000$  К и  $c_B=0.17$

более  $10^{10}$  зародышей обеих фаз. Со временем количество зародышей обеих фаз продолжает интенсивно увеличиваться и к моменту  $10^{-2}$  с их количество превышает  $10^{12}$ . При этом расстояние между зародышами резко уменьшается (при мерно в десять раз), что, в частности, свидетельствует об их быстром росте.

Расчеты показали, что при затвердевании околоэвтектических расплавов системы  $Fe-B$  происходит изменение концентрации компонентов расплава. Сначала происходит интенсивное образование зародышей одной из фаз, в результате чего концентрация расплава изменяется, интенсивно начинают образовываться зародыши второй фазы.

С увеличением переохлаждения расплава увеличивается вязкость расплава, и следовательно уменьшается коэффициент диффузии компонентов. Условия для роста кристаллических зародышей существенно ухудшаются. При больших переохлаждениях расплава (температура процесса 750 К), образуется большое число ( $\sim 10^{17}$  1/кг) зародышей ультрамикроскопического размера, кото-

рые не могут вырасти до размеров более 0.01 мкм из-за высокой вязкости расплава.

### Влияние различных факторов на процесс образования зародышей новой фазы в переохлажденном расплаве

Влияние таких физико-химических факторов как нестационарность, локальные изменения концентрации компонентов и температуры у поверхности растущих зародышей в предыдущей модели не учитывалось. Тем не менее, эти эффекты могут, в принципе, оказать существенное влияние на протекание процессов роста и образования зародышей новой фазы.

Поэтому рассмотрим модельный случай, когда двухкомпонентный расплав *A-B* моментально переохлажден до некоторой заданной температуры и в нем образуется зародыш размера, немного превышающий критический. Растущий зародыш потребляет компоненты расплава, что ведет к изменению их концентрации вблизи его поверхности. В свою очередь, это приводит к изменению условий образования новых зародышей вблизи растущего. В процессе роста зародыша выделяется теплота кристаллизации, которая изменяет распределение температуры в объеме расплава и может повлиять на скорость роста зародыша.

Для изучения влияния локальных эффектов разработана математическая модель процесса роста зародыша *A* и *A<sub>n<sub>B</sub></sub>* в переохлажденном многокомпонентном расплаве. Для зародышей *A<sub>n<sub>B</sub></sub>* модель имеет вид:

1. Уравнение диффузии компонента *B* в расплаве *A-B*

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{D_B}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad r > R(t) \quad (24)$$

2. Уравнение распределения температуры в расплаве

$$c_B^\infty \rho^\infty \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda^\infty(T) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad r > R(t) \quad (25)$$

3. Уравнение распределения температуры в зародыше

$$c_B^0 \rho_{AB}^0 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda^0(T) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R(t) \quad (26)$$

4. Границные условия

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B}{\kappa_B} \frac{\rho^\infty}{\rho_{AB}^0} \frac{\partial c_B}{\partial r}, \quad (27)$$

$$\lambda^0 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R-0} - \lambda^\infty \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R+0} = -\Delta h_{AB} \frac{dR}{dt}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (29)$$

$$T(\infty) = T_{\infty}, \quad (30)$$

### 5. Начальные условия:

$$T(r,0) = T_{\text{исх}}, \quad r \geq 0, \quad (31)$$

$$c_B(r,0) = c_{\text{исх}}. \quad (32)$$

$$R(0) = R_{\text{исх}}, \quad (33)$$

где индексы  $\Phi$  и  $\Psi$  – соответствуют зародышу и расплаву,  $c_B$ ,  $\rho$  и  $\lambda(T)$  – соответственно удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность расплава,  $r$  – расстояние от центра зародыша,  $R_{\text{исх}}$  – начальный радиус зародыша,  $c_{\text{исх}}$  – исходная концентрация компонента  $B$  в расплаве.

По уравнениям математической модели созданы соответствующие разностные задачи, которые решались на компьютере.

Расчеты, как и в предыдущем случае, проводили для системы  $Fe-B$ . Моделировали рост зародышей  $Fe$  и  $Fe_3B$  в расплаве  $Fe-B$ . Расчеты показали, что выделение теплоты плавления при росте отдельного зародыша кристаллической фазы крайне незначительно изменяет температуру в окрестности и внутри зародыша. Максимальные значения температуры устанавливаются у поверхности зародыша, но и они мало отличаются от исходной температуры расплава. Расчеты, проведенные для расплава моментально переохлажденного до температуры 1200 К, показали, что температура у поверхности растущих зародышей железа отличается от температуры расплава не более, чем на 0.0035 К. Для растущего зародыша  $Fe_3B$  эта величина не превышает 0.055 К. При переохлаждениях расплава ниже 1200 К влияние локальных изменений температуры становится еще более незначительным. Вся теплота кристаллизации моментально поглощается расплавом, и изменение температуры у поверхности зародыша ничтожно.

Для оценки влияния локальных изменений концентрации на процесс образования и роста зародышей совместно решали уравнения математической модели затвердевания переохлажденного расплава (1-23) и уравнения роста зародыша в переохлажденном расплаве (24-33).

Расчеты проводили для зародышей железа и  $Fe_3B$  в эвтектическом расплаве {83%(ат)  $Fe$ , 17%(ат) $B$ } в широком интервале переохлаждений.

При росте зародыша  $Fe_3B$  у его поверхности уменьшается концентрация бора, создаются благоприятные условия для образования зародышей железа. Результаты расчета для роста зародыша  $Fe_3B$  при 1000 К представлены на рис.3.

Сплошной линией изображена зависимость количества образовавшихся зародышей железа от времени, рассчитанная без учета локальных изменений концентрации компонентов в расплаве. Пунктирной линией построен график зависимости общего количества зародышей железа от времени с учетом локальных изменений концентрации. Из графиков следует, что, уже начиная с момента времени  $10^6$  с, локальные изменения концентрации компонентов существенно влияют на протекание процесса. Фактически в течение всего времени количество зародышей, образующихся за счет локальных изменений концентрации, более чем на семь порядков превышает количество зародышей.

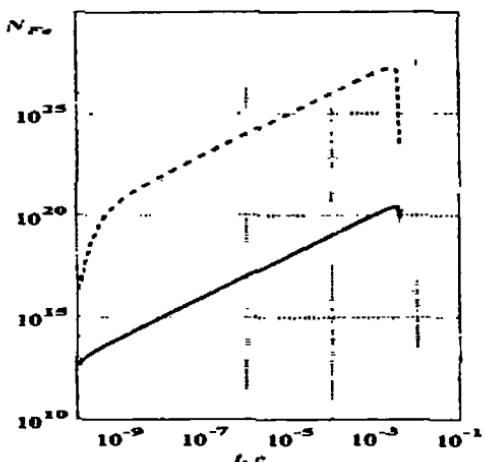


Рис. 3. Изменение количества зародышей  $N_{Fe}$  во времени для расплава эвтектического состава ( $c_B=0.17$ ) при  $T=1000$  К

поверхности растущего зародыша. Поэтому количество зародышей, рассчитанное с учетом локальных изменений концентраций, существенно завышено. Результат расчета позволяет сделать лишь качественные выводы о существенном влиянии локальных изменений концентрации.

В виду сложности процесса для изучения влияния нестационарности на протекание процесса затвердевания переохлажденного многокомпонентного расплава исследовали модельный случай образования зародышей в однокомпонентном расплаве. Изучена термодинамика образования и кинетика роста зародышей в однокомпонентном расплаве, получено нестационарное уравнение интенсивности зародышеобразования. Расчеты по уравнениям математической модели проведены в широком интервале температуры для чистого железа. Результаты расчета показали, что интенсивность зародышеобразования, рассчитанная по нестационарному уравнению, несущественно отличается от стационарной интенсивности зародышеобразования. Полученный результат можно, по-видимому, распространить и на многокомпонентные расплавы, при проведении расчетов затвердевания переохлажденного расплава влияние нестационарности можно не учитывать.

которые могли бы образоваться, если бы концентрация компонентов у поверхности растущего зародыша  $Fe, B$  не изменилась. Аналогичная картина получена при расчете роста зародыша железа, а также при более глубоких переохлаждениях расплава (ниже 1000К).

Таким образом, локальные изменения концентрации оказывают значительное влияние на протекание процесса затвердевания расплава, переохлажденного до заданной температуры. Однако нужно учитывать, что построенная математическая модель роста зародыша не учитывает возможного изменения концентрации компонентов за счет образования зародышей другой фазы у

### Затвердевание эвтектического расплава при охлаждении на вращающемся барабане

Разработанную модель затвердевания переохлажденного расплава применили к известной технологии спиннингования расплава на медный вращающийся барабан.

Охлаждение расплава осуществляется на установке спиннингования расплава по следующей технологической схеме (рис.4). Куски сплава загружают в кварцевое тигель-сопло 1 установки и плавят в высокочастотном магнитном поле, создаваемом индуктором 2. Полученный расплав 3 выдавливают подачей сверху аргона на быстро вращающийся медный барабан-холодильник 4. В месте контакта струи расплава и диска образуется лужица жидкого металла, из которой вращающимся барабаном идет формирование аморфной ленты.

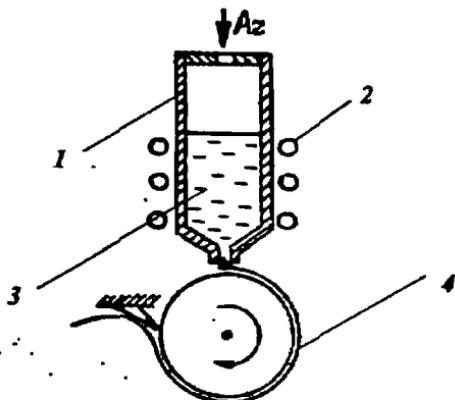


Рис.4. Схема процесса спиннингования

Для построения модели затвердевания расплава, охлаждаемого на медном барабане, математическую модель затвердевания переохлажденного расплава дополнили следующими уравнениями, описывающими распределение температуры в охлаждаемом на барабане расплаве:

- Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad 0 < r < l_1, \quad (34)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad l_1 < r < l_2. \quad (35)$$

- Границные условия:

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_1+0}, \quad (36)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=l_2+0} = \sigma(T_s^* - T_{nos}^*), \quad (37)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (38)$$

\* Начальные условия:

$$T(r,0) = T_s, \quad 0 \leq r \leq l_1, \quad (39)$$

$$T(r,0) = T_p, \quad l_1 \leq r \leq l_2, \quad (40)$$

где  $r$  – ось перпендикулярная оси барабана и вращающаяся вместе с ним,  $l$  и  $2$  – индексы, соответствующие барабану  $\{0, l_1\}$  и расплаву  $\{l_1, l_2\}$  соответственно,  $\lambda$  – теплопроводность.  $\sigma$  – постоянная Стефана - Больцмана,  $T_s$  – температура поверхности ленты,  $T_{nos}$  – температура некоторой поверхности,  $T_s$  и  $T_p$  – начальная температура барабана и расплава соответственно.

Записывая уравнения (34-40) совместно с уравнениями математической модели затвердевания переохлажденного расплава (1-23) получили математическую модель затвердевания расплава на медном вращающемся барабане.

Полученные уравнения решали с использованием разностных методов. Расчет процесса затвердевания ленты на барабане проводили для расплава звукотехнического состава {83% (ат) Fe, 17% (ат) B}. Расчеты показали, что при охлаждении расплава на барабане в нем образуется большое количество ( $10^{18}$ - $10^{16}$  1/км<sup>3</sup>) зародышей обеих фаз. Однако образующиеся зародыши очень малы, их средний размер не превышает 0.003 мкм. Поэтому при полном остывании ленты доля кристаллов в ней, согласно результатам расчета, не превышает одной десятитысячной процента, т.е. практически весь охлаждаемый расплав переходит в аморфное состояние.

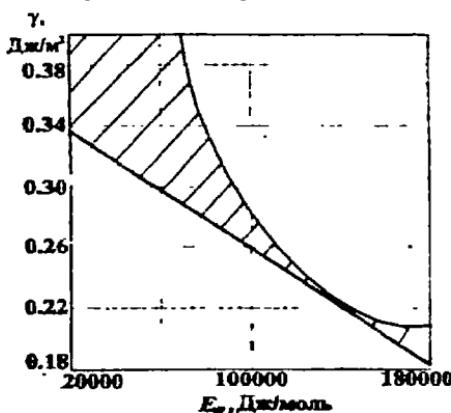
Результаты расчета проверены при помощи экспериментального исследования полученной в производственных условиях аморфной ленты методами дифференциального термического анализа. Калориметрический расчет по данным эксперимента показал, что доля кристаллической фазы в исследуемой ленте менее 10%. Таким образом, можно считать, что результаты расчета по математической модели затвердевания расплава на вращающемся барабане удовлетворительно соответствуют результатам реального процесса. Разработанная методика расчета затвердевания переохлажденного расплава может быть использована для исследования процессов, происходящих в расплаве при его охлаждении на вращающемся барабане.

Для оценки влияния локальных изменений концентрации на процесс затвердевания расплава на барабане проведены дополнительные исследования. Совместно рассматривали уравнения математической модели затвердевания переохлажденного расплава на медном барабане (1-23, 34-40) и уравнения роста зародыша в переохлажденном расплаве (24-33). Полученные уравнения решали разностными методами на компьютере. Результаты расчета показали, что

локальные изменения концентрации вблизи растущего зародыша оказывают существенное влияние на протекание процесса затвердевания, необходимо учитывать влияние локальных изменений концентрации на протекание процесса затвердевания переохлажденного расплава.

На основе полученной математической модели затвердевания эвтектического расплава на вращающемся барабане разработан следующий метод определения физико-химических свойств расплава. Первоначально экспериментально определили степень аморфности исследуемой ленты. Затем проводили расчет процесса затвердевания ленты на барабане, причем значения межфазного

натяжения и коэффициента диффузии подбирали таким образом, чтобы рассчитанная степень аморфности была равна экспериментальному значению. Таким образом, получали набор связанных значений межфазного натяжения и коэффициента диффузии, которые, возможно, соответствуют реальному расплаву. На рис. 5 представлены результаты расчета для эвтектического расплава  $Fe_{83}B_{17}$ . Заштрихованная область на графике определяет возможные наборы значений межфазного натяжения и коэффициента диффузии, которые соответствуют расплаву {83% (ат)Fe, 17% (ат)B}.



*Рис.5. Значения  $E_4$  и  $\gamma_{Fe,B}$ , соответствующие эвтектическому сплаву {83% (ат)Fe, 17% (ат)B}*

## ВЫВОДЫ

1. Впервые теоретическое исследование кристаллизации при затвердевании переохлажденного эвтектического расплава выполнено с учетом влияния на протекание процесса кристаллизации ряда ранее не учитываемых физико-химических факторов, в частности:

- изменения концентрации и температуры расплава при взаимном росте зародышей различных кристаллических фаз;
- влияния локальных изменений концентрации и температуры у поверхности растущих зародышей на образование новых центров кристаллизации;
- протекания химических реакций между компонентами расплава.

Разработаны математические модели процессов образования и роста зародышей в переохлаждении эвтектическом расплаве, учитывающие особенности кристаллизации эвтектического сплава при его сверхбыстром охлаждении.

2. По разработанным математическим моделям проведены расчеты образования и роста зародышей в эвтектических и околоэвтектических расплавах системы *Fe-B* переохлажденных до заданной температуры. Расчеты позволили выявить закономерности процесса кристаллизации при затвердевании эвтектических металлических расплавов, а также определить влияние различных физико-химических факторов на протекание процесса:

- локальные изменения концентрации компонентов вблизи растущего зародыша оказывают существенное влияние на протекание процесса затвердевания;
- локальные изменения температуры вблизи растущего зародыша незначительны и не оказывают существенного влияния на протекание процесса затвердевания расплава;
- интенсивность зародышеобразования, рассчитанная по нестационарному уравнению, не существенно отличается от стационарной интенсивности зародышеобразования; при проведении расчетов кристаллизации переохлажденного расплава влияние нестационарности можно не учитывать.

3. Математические модели процессов образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве применены к технология получения аморфной ленты спиннингованием расплава. Расчет, проведенный для эвтектического расплава системы *Fe-B*, позволил выявить закономерности кристаллизации эвтектических сплавов при сверхбыстром охлаждении. Расчет показал, что после полного остывания ленты практически весь расплав переходит в аморфное состояние. Результаты расчета подтверждены данными экспериментального определения количества кристаллической фазы методами дифференциального термического анализа исследования ленты полученной в производственных условиях.

4. На основе полученной математической модели кристаллизации эвтектического расплава на вращающемся барабане предложен метод определения ряда физико-химических свойств расплава. Определены возможные пределы значений межфазного напряжения на границе зародыш-расплав и коэффициента диффузии для эвтектического расплава (83%(ат)*Fe*, 17%(ат)*B*).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Дроздин А.Д., Дудоров М.В., Рошин В.Е. Гомогенное зарождение кристаллов в металлических расплавах при больших переохлаждениях // Черная металлургия: научные проблемы и технические решения. Юбилейный сборник научных трудов. Челябинск: Изд. ЧГТУ, 1997.-С.57.
2. Дудоров М.В., Дроздин А.Д., Рошин В.Е. Теоретическое исследование начального периода кристаллизации при эвтектических сплавах при сверхглубоком переохлаждении // Современные проблемы электрометаллургии стали. Тезисы докладов X международной конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1998.-С.37.
3. Дроздин А.Д., Дудоров М.В., Рошин В.Е. Зарождения фаз в процессе кристаллизации растворов. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Тезисы докладов IX Всероссийской конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1998.-С.50.
4. Дудоров М.В., Дроздин А.Д., Рошин В.Е., Жеребцов Д.А.. Образование и рост кристаллических зародышей в процессе аморфизации сплавов // От булата до современных материалов. Курган: Тезисы докладов международной конференции. Изд. КГУ, 1999.-С.33.
5. Жеребцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г., Дудоров М.В. Исследование кристаллизации аморфного металла // От булата до современных материалов. Тезисы докладов международной конференции. Курган: Изд. КГУ, 1999.-С.46.
6. Дудоров М.В., Дроздин А.Д., Рошин В.Е. Теоретическое исследование механизма образования и роста зародышей в переохлажденном эвтектическом расплаве. // Уральская металлургия на рубеже тысячелетия. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 1999.-С.113.

Издательство Южно-Уральского государственного  
университета

---

ИД №00200 от 28.09.99. Подписано в печать 22.12.99. Формат  
60\*84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л.0.93. Уч.-изд. л. 1. Тираж  
80 экз. Заказ 348/515.

---