

На правах рукописи



Суфияров Вадим Шамилевич

**АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ДЕНДРИТНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В СТАЛЯХ
С ЦЕЛЬЮ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Гюлиханданов Евгений Львович
доктор технических наук,
профессор кафедры технологии и исследования
материалов ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»

Официальные оппоненты: Золоторевский Вадим Семенович
доктор технических наук,
профессор кафедры металловедение цветных
металлов ФГАОУ ВПО Национальный
исследовательский технологический университет
«Московский институт стали и сплавов»

Шемонаева Галина Александровна
кандидат технических наук,
начальник литейно-конструкторского отдела ОАО
«Центральный научно-исследовательский институт
материалов», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

Защита состоится «21» ноября 2013 г. в 18:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главное здание, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « ____ » октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук



Климова О. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Основным процессом получения изделий из сплавов на основе железа является их кристаллизация из жидкого состояния с получением слитков – полуфабрикатов или отливок – фасонных заготовок. Полученные отливки или слитки подвергаются дальнейшей обработке согласно технологиям, которые направлены на устранение несовершенства литого металла – относительно низких механических свойств и эксплуатационных характеристик. В то же время сам процесс кристаллизации можно считать одним из недостатков традиционной технологии получения металлических изделий. Условия кристаллизации определяют размеры и морфологию кристаллитов, которые, в конечном счете, влияют на механические и эксплуатационные свойства литого материала. Затвердевание металлов происходит с образованием химической неоднородности – дендритной ликвации, устранение которой становится необходимым в связи с повышением требований к качеству изделий.

Развитие в последнее время современных высоких технологий в металлургии и материаловедении с применением сверхбыстрых режимов нагрева и охлаждения (лазерная закалка и сварка, спиннингование расплава, газовая и плазменная атомизация, техника электромагнитной левитации и т.д.), в том числе импульсных, в отличие от традиционных процессов термической обработки требует особого подхода к управлению фазовыми и структурными превращениями металлов и сплавов. В связи с этим требует глубокого анализа как синтез сплавов, так и решение прикладных проблем новых технологий. При ускоренном затвердевании наиболее важным процессом неравновесной кристаллизации является формирование неоднородной микроструктуры, которая определяет в дальнейшем свойства в твердом состоянии. При этом также возникает химическая микронеоднородность, эффективное устранение которой путем гомогенизационного отжига является сложной задачей, особенно в случае многокомпонентных систем, для которых характерно изменение параметров диффузионных процессов. Моделирование кинетики структурообразования является важным шагом, который позволяет глубоко понять сущность процессов и изыскать наиболее эффективные пути к получению значимых экспериментальных и технологических результатов.

Моделирование процесса затвердевания сплавов, являющееся эффективным инструментом современного материаловедения, вовлекает в рассмотрение значительное число влияющих факторов различной природы (теплофизические и физико-химические параметры процесса – коэффициент распределения, интервал кристаллизации, наклон поверхности ликвидуса и другие характеристики материала в различных фазовых состояниях). Анализ их совокупного влияния на процесс кристаллизации обеспечивает возможность адекватного прогнозирования структуры и управления ее формированием.

Учет изменения характерных размеров дендритов при затвердевании в различных условиях в совокупности с моделированием диффузионно-контролируемых процессов, происходящих при нагреве и изотермической выдержке материалов, позволяет оценить время, необходимое для протекания изменений, а также установить факторы, наиболее эффективно влияющие на их скорость. Использование компьютерного моделирования процессов кристаллизации для определения граничных условий изменения морфологии фронта кристаллизации с дендритного на ячеистый или плоский фронт дает возможность определить качественные и количественные параметры их реализации.

Для повышения скорости кристаллизации расплавов используют современные технологии, обеспечивающие быстрый и эффективный отвод тепла от формирующихся заготовок. Основным принципом этих технологий неизменен – чем меньше характерные размеры объекта, тем выше скорость затвердевания и, соответственно, дисперсность дендритных ячеек. Одной из самых продуктивных технологий, использующих высокие скорости охлаждения, является газовая атомизация, в процессе которой струя расплавленного металла разбивается на капли с помощью потока газа. Сферические частицы расплава, произведенные путем атомизации, подвергаются охлаждению с высокой скоростью (10^3 - 10^7 К/с), степень которой зависит от диаметра частиц и других параметров процесса (тип газа, рабочее давление газа, температура расплава, начальная скорость газа и т.д.). Использование современных средств формирования из них изделий сложной конфигурации открывает перспективные пути радикального повышения качества металлических материалов.

Целью работы является проведение физико-химического моделирования и экспериментального анализа процессов неравновесной кристаллизации сплавов железа в зависимости от их состава и температурно-временных параметров с установлением режимов и технологий, приводящих к минимальной химической и структурной неоднородности.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка эффективных средств управления процессами формирования структурной и химической неоднородности за счет ускоренного затвердевания расплава и гомогенизации литого металла на основе анализа современных представлений о характере кристаллизационных процессов в широком интервале скоростей роста кристаллитов и достижений компьютерного моделирования в их изучении.
2. Оценка условий формирования микроструктуры углеродистых и легированных сталей на основе расчета параметров изменения морфологии границы раздела *жидкая фаза – твердая фаза* с переходом от *плоского фронта* к *ячеистой* и далее к *дендритной кристаллизации*.

3. Исследование формирования дендритной ликвации и диффузионного перераспределения легирующих элементов замещения при гомогенизации сталей с различной степенью начальной дендритной неоднородности путем интеграции средств компьютерного моделирования для их сравнительного анализа.
4. Разработка математической модели и экспериментальное исследование эволюции микроструктуры и микроликвации частиц, формирующихся в условиях газовой атомизации.
5. Моделирование изменения структурной и химической неоднородности при неравновесной кристаллизации с высокими скоростями роста кристаллов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Определены количественные условия изменения морфологии фронта кристаллизации при последовательном переходе от ячеистой к дендритной структуре для углеродистых и легированных сталей.
2. На основе проведенного теоретического анализа и моделирования процесса гомогенизации с учетом взаимной диффузии компонентов в междуосном дендритном пространстве выявлено влияние физико-химических (взаимная диффузия компонентов, микроструктурная неоднородность) и режимных технологических факторов на кинетику устранения дендритной химической неоднородности.
3. Совместным анализом теплофизических и кристаллизационных процессов при газовой атомизации сплавов железа на основе разработанной компьютерной модели затвердевания расплава установлена связь параметров дендритной неоднородности с размерами частиц и технологическими параметрами их формирования.
4. Определены технологические условия *бездиффузионной* кристаллизации и доминирования *локально-неравновесного* перераспределения компонентов на межфазной границе путем компьютерного моделирования сверхбыстрого затвердевания сплавов железа при их атомизации

Объектами исследования являлись углеродистые и легированные стали, а также компьютерные модели кристаллизационных процессов и диффузионно-контролируемых фазовых превращений, химическая и структурная микрон неоднородность, технология газовой атомизации.

Методы исследования. Для решения поставленных задач были использованы методы математического моделирования газодинамических, тепловых и кристаллизационных процессов, современные инструментальные средства исследования структуры и свойств материалов (оптическая, электронная сканирующая микроскопия и энерго-дисперсионный анализ), а также обработка экспериментальных данных с применением статистических методов анализа.

Практическая значимость работы определяется:

1. Возможностью оценки перспектив развития и разработки современных технологий (спиннингование расплава, селективное лазерное плавление, лазерная закалка и сварка, газовая и плазменная атомизация и др.) для предупреждения дендритной неоднородности с использованием произведенного анализа условий изменения морфологии фронта кристаллизации, выполненного с применением разработанных компьютерных моделей.
2. Прогнозом дисперсности микроструктуры в частицах различного диаметра, а также определением граничных размеров частиц, имеющих необходимый уровень дисперсности микроструктуры, по результатам компьютерного моделирования процесса газовой атомизации и установленной зависимости дисперсности дендритной структуры от размера частиц и условий их получения.
3. Возможностью использования разработанной постановки перечисленных задач и методов их решения при распространении на промышленные многокомпонентные сплавы на основе алюминия, никеля, титана и др.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Условия изменения морфологии фронта кристаллизации – *плоский фронт ↔ ячеистая кристаллизация* и *ячеистая кристаллизация ↔ дендритная кристаллизация* и параметры, определяющие структурные переходы на межфазной границе в широком интервале технологических условий реализации фазового превращения расплав→твердая фаза для многокомпонентных сплавов железа.
2. Методология и результаты анализа распределения легирующих элементов по сечению дендритной ячейки, выявленные на этапах формирования ликвации в процессе кристаллизации (с учетом влияния термодинамических параметров системы, кинетики процесса кристаллизации и диффузионной коалесценции дендритов), а также диффузионного выравнивания при технологических операциях нагрева, охлаждения и гомогенизационного отжига сплавов железа.
3. Системный анализ дендритной неоднородности капель расплава, затвердевших в условиях газовой атомизации, на основе результатов компьютерного моделирования и экспериментального исследования их структуры.
4. Принципиальные возможности и технологические средства управления структурной и химической неоднородностью атомизированных расплавов железа в условиях локально-неравновесной кристаллизации.

Достоверность результатов работы обусловлена применением современных средств физико-химического анализа исследуемых фазовых превращений, использованием аппарата компьютерного моделирования многофакторных процессов для изучения закономерностей формирования и

устранения дендритной неоднородности, привлечением достоверных экспериментальных данных для проверки адекватности разработанных моделей и обоснования полученных выводов.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: на международных научно-практических конференциях «Неделя науки СПбГПУ» в 2010-2011 гг., на XVIII международной научно-методической конференции «Высокие интеллектуальные технологии и инновации в национальных исследовательских университетах» (СПбГПУ, 2011 г.), на XI конференции молодых ученых и специалистов ЦНИИ КМ «Прометей» (СПб., 2012 г.), на 9-й Всероссийской научно-практической конференции "Литейное производство сегодня и завтра" (СПб., 2012 г.) и на III Всероссийской молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения» (г. Пицунда, 2013 г.)

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них 3 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в разработке и использовании компьютерных моделей кристаллизации, формировании граничных и начальных условий для моделирования гомогенизации, анализе полученных результатов, исследовании структуры и свойств атомизированных частиц сплавов, анализе и изложении результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 189 машинописных листов, включая 94 рисунка, 15 таблиц, 107 наименований библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая ценность, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе на основании литературных данных проведен анализ современных представлений о механизме и моделях формирования структурной и химической микронеоднородности при кристаллизации сталей.

Рассмотрены основные параметры дендритной структуры, проанализированы изменения характеристик неоднородности дендритной структуры слитков и отливок в макро- и микро- масштабах, выявлены основные влияющие факторы. Оценено влияние металлургических и технологических факторов на снижение дендритной неоднородности в заготовках. Представлены перспективные металлургические технологии обеспечения высокого качества металлических изделий.

На основании вышеизложенного сформулированы цель работы и задачи исследования.

Во второй главе представлены расчеты критического параметра $(G/V)_{кр}$, определяющего условия перехода *плоский фронт* → *ячеистая структура* в стали. Для определения его величины использовано аддитивное соотношение, учитывающее вклад взаимодействия i -ых компонентов с основой сплава:

$$\frac{G}{V} \geq \left(\frac{G}{V} \right)_{кр} = \sum \frac{p_i (C_0)_i (1 - k_i)}{k_i (D_L)_i},$$

где V , G , k , p , C_0 , D_L – скорость перемещения и температурный градиент на фронте кристаллизации, коэффициент распределения, тангенс угла наклона линии ликвидуса, исходная концентрация легирующего компонента и коэффициент диффузии в жидкой фазе соответственно; знак суммирования позволяет учесть различие ряда параметров i -ых компонентов сплава.

Проведенное моделирование затвердевания с помощью аналитического расчета температурных полей при формировании фронта кристаллизации расплавов в зависимости от их состава и начальных условий при заданных параметрах теплообмена показало, что в рассматриваемых условиях кристаллизация *плоского фронта* без радикального повышения интенсивности теплоотвода трудно осуществима, поскольку технологически реализуемые значения G/V (10^7 К·с/м²) намного меньше величины характерного критического параметра $(G/V)_{кр}$ для низкоуглеродистой стали ($3 \cdot 10^9$ К·с/м²). Этот результат находится в согласии с практикой кристаллизации стали при традиционных технологиях, где литой металл, как правило, имеет дендритную морфологию.

Расчет критических условий перехода *ячеистый фронт* → *дендритная кристаллизация* производился с целью оценки возможности получения ячеистой структуры при изменении условий кристаллизации сплавов.

Возможность структурного перехода от ячеистой морфологии фронта кристаллизации к дендритной определяли из следующих соображений: ячеистая морфология фронта кристаллизации (рис. 1, а) формируется, если расчетное расстояние λ_2 от вершины первичного ствола до места возникновения вторичных боковых ветвей превышает длину области смыкания соседних стволов λ_0 ; в противном случае возникает дендритная морфология с междуосными промежутками λ_2 (рис. 1, б). Условием морфологического перехода от ячеистой к дендритной структуре фронта кристаллизации является выполнение соотношения $\lambda_2 \leq \lambda_0$.

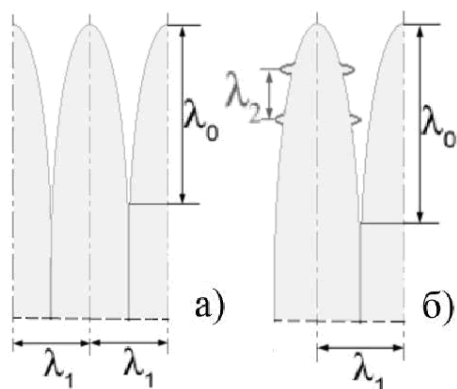


Рис. 1. Схема формирования ячеистой (а) и дендритной (б) морфологии

При расчете начальной величины вторичных междуосных промежутков дендритов λ_2 при кристаллизации многокомпонентных сплавов использовалось выражение:

$$\frac{VR^2}{\Gamma} \sum \frac{p_i(1-k_i)(C_0)_i}{(D_L)_i} = \sqrt{2\xi} \left(\frac{\phi^2 - 1}{2\xi} + \left(\frac{2\pi}{\xi} \right)^2 \right),$$

в котором $\xi = \lambda_2/R$; R – радиус кривизны вершины; Γ – коэффициент Гиббса-Томсона; ϕ – волновое число ($\phi = 4$ для решетки с кубической симметрией).

Для оценки величины первичных междуосных промежутков λ_1 использовано выражение, которое для многокомпонентных сплавов обобщается в виде:

$$\lambda_1^2 = \frac{3R}{G} \left[\sum \frac{p_i(C_0)_i(k_i - 1)}{k_i} \right].$$

Конфигурация вершины растущего дендрита аппроксимирована параболоидом вращения, для которого $\lambda_1/2 = \sqrt{2R\lambda_0}$, откуда следует соотношение:

$$(\lambda_0)_{\text{кр}} = \frac{\lambda_1^2}{8R} = \frac{3}{8G} \left[\sum \frac{p_i(C_0)_i(1-k_i)}{k_i} \right]. \quad (1)$$

Расчетные оценки показывают, что увеличение содержания углерода в системе Fe-C интенсифицирует переход ячейки → дендриты, поскольку приводит к уменьшению значений λ_1 , λ_2 и λ_0 при соответствующих значениях переохлаждения, а также при повышении переохлаждения, что связано с уменьшением $\lambda_{\text{кр}}$ (рис. 2, а).

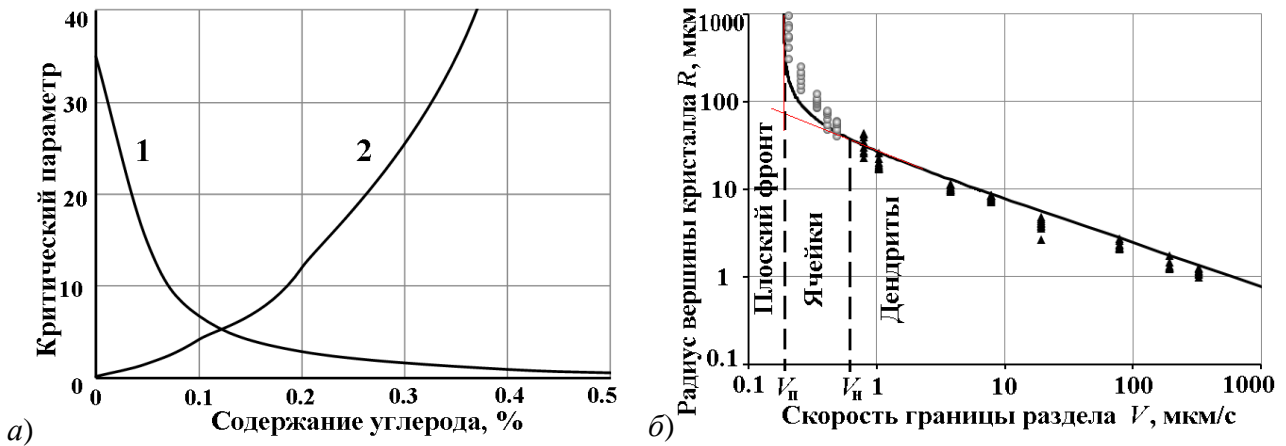


Рис. 2. Влияние содержания углерода в исследованных сплавах Fe-C-Si-Mn на величину критических параметров $\lambda_{\text{кр}}$ (1) и $V_{\text{кр}}$ (2) морфологического перехода от ячеистого фронта к дендритному при градиенте температуры $G=10$ К/см (а) и (б) сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (кривая) данных изменения морфологии границы раздела в зависимости от скорости продвижения фронта кристаллизации V для сплава Fe-C-Si при $G=50$ К/см
 а) размерность параметров: $\lambda_{\text{кр}}$ (мкм); $V_{\text{кр}}$ (мкм/с); б) ▲ – дендриты, ● – ячейки

Условия перехода от плоской морфологии границы раздела к ячеистой и дендритной в системе Fe-C-Si представлены в форме зависимости радиуса кривизны первичного кристаллита R от скорости движения границы раздела фаз V в квазибинарном сплаве (рис. 2, б) согласно приближенному выражению:

$$V = \frac{2D(GR^2 + 4\pi^2\Gamma)}{R^3(1-k)G - 2R^2(1-k)C_0\rho + 4\pi^2\Gamma R(1-k)} \quad (2)$$

(в предположении полусферической морфологии вершины растущего кристаллита, отсутствия выделения теплоты кристаллизации и т.д.).

На рассматриваемые структурные переходы оказывает влияние большое число параметров различной природы (термодинамических, теплофизических, кинетических и др.), которые отражены в приведенных моделях, что затрудняет прямую постановку, проведение контрольных экспериментов и согласование расчетных данных с опубликованными результатами опытов на основе локальных оценок скорости кристаллизации, градиента температуры или состава сплава при неадекватности применяемых в расчетах микромасштабных характеристик исследуемых материалов. Сопоставление расчетных зависимостей с экспериментальными данными для системы Fe-C-Si (рис. 2, б) свидетельствует, что реализация режима кристаллизации сплавов на основе железа с ячеистой микроструктурой ($V < 1$ мкм/с) не имеет технологических перспектив.

Для большинства традиционных технологий получения металлических изделий из расплава характерно формирование дендритной структуры, сопряженное с образованием дендритной ликвации. По этой причине актуальной задачей является рассмотрение условий устранения дендритной ликвации на изделиях, полученных традиционными промышленными методами, путем диффузионного отжига (гомогенизации).

В третьей главе с помощью комплекса компьютерных программ (пакеты термодинамического моделирования ThermoCalc и POLYTERM, пакет диффузионно-контролируемых превращений DICTRA и др.) сформирована поэтапная процедура анализа диффузионного перераспределения компонентов сплава, возникающего при неравновесной кристаллизации, а также рассмотрена кинетика и комплекс факторов, определяющих при гомогенизации диффузионные преобразования исходного перепада концентраций.

На первом этапе путем термодинамического моделирования исследовано изменение геометрии высокотемпературной области серии диаграмм состояния Fe-C-X_i-X_j ($i, j = \text{Si, Mn, Cr, Ni}$ и др.), определены их параметры и проанализированы закономерности отдельного и совместного влияния на нее легирующих элементов.

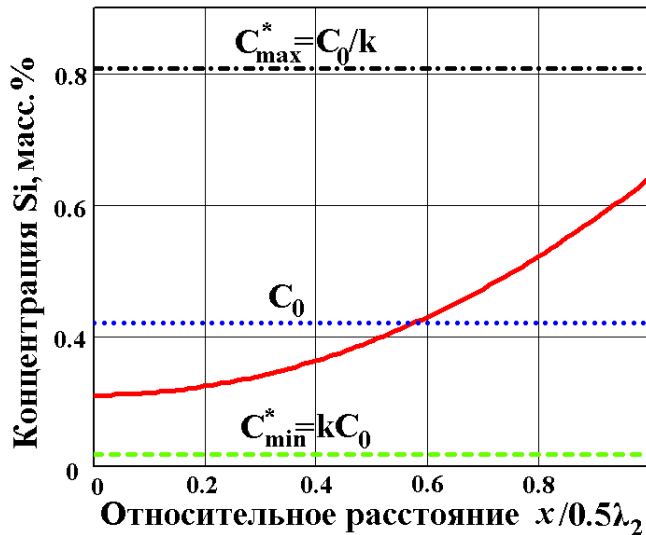


Рис. 3. Изменение концентрации кремния в твердой фазе по сечению конечного междоусного промежутка λ_2 в сравнении с равновесными пределами C_{\min}^* и C_{\max}^*

дендритной структуре, характерной для традиционных технологий изготовления металлических изделий, использовали для задания начальных условий при моделировании гомогенизационной обработки на последующем этапе.

Серия расчетов по гомогенизации элементов замещения с использованием различных подходов позволила определить основные влияющие факторы и требования к выбору режима термической обработки для корректного расчета условий устранения дендритной ликвации с учетом разброса значений междоусных дендритных промежутков, взаимной диффузии легирующих элементов и выбора корректных температурных зависимостей коэффициентов диффузии.

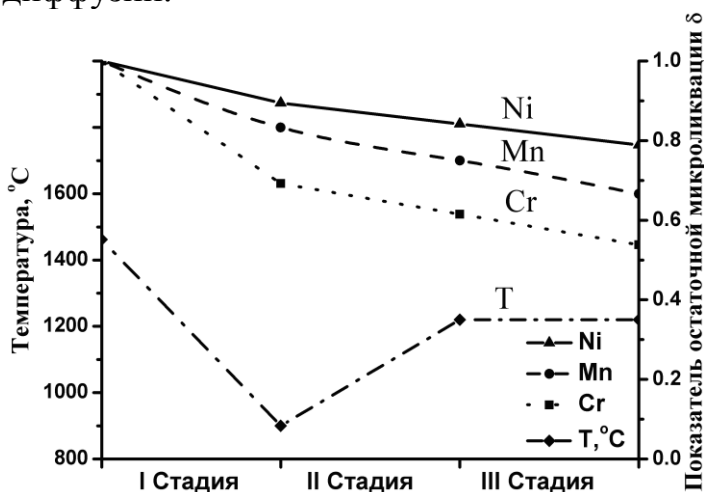


Рис. 4. Изменение показателя остаточной микроликвации δ (прямая, пунктир, точки) и температуры (штрих-пунктир) в процессе автогомогенизации при охлаждении (I стадия), нагреве (II стадия) и выдержке (III стадия) заготовки перед обработкой давлением

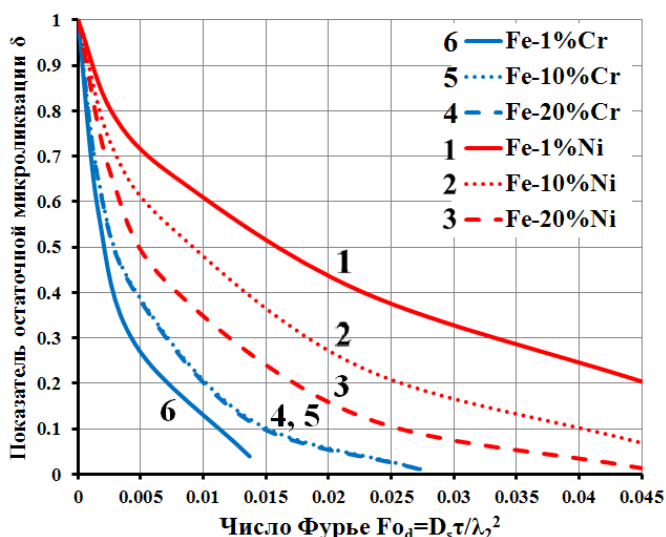


Рис. 5. Сравнительные данные по кинетике изменения показателя остаточной микроликвации δ в зависимости от диффузионного числа Фурье и содержания легирующих компонентов в процессе изотермической гомогенизации

II стадия на рис. 4). На рис. 5 сопоставлены результаты моделирования гомогенизации хрома и никеля в бинарных и многокомпонентных сплавах железа, позволяющие оценить существенные различия в динамике процесса, связанные с концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии различных компонентов.

Снизить время, необходимое для устранения дендритной ликвации, можно путем увеличения температуры гомогенизации, что на практике не всегда можно рекомендовать, или уменьшением характеристического расстояния диффузии ($0,5\lambda_2$), которое достижимо за счет интенсификации процесса кристаллизации. В последующих главах рассматриваются возможности измельчения дендритной структуры с помощью технологий быстрой кристаллизации, а также изменение характера дендритной ликвации, достигаемое при ускоренном затвердевании.

В четвертой главе представлена модель охлаждения и кристаллизации капель расплава, получаемых при газовой атомизации, рассмотрены различные факторы, влияющие на данный процесс.

Допущения, сделанные при формировании модели:

- капли имеют сферическую форму, диаметр и объем которых являются постоянными;
- перепад температур между центром капли и ее поверхностью незначителен;
- механическое взаимодействие и теплообмен между каплями не учитывается;
- рассматривается движение капель в ламинарном газовом потоке по осевой линии рабочей камеры атомизатора;

Моделирование гомогенизационной термической обработки для стали проводили в вычислительной среде DICTRA.

Рассматривали диффузионное перераспределение компонентов в одномерной однофазной (γ -Fe) области, которую в цилиндрических координатах равномерно разбивали сеткой, состоящей из 400 узлов; температура гомогенизации 1220°C . В каждом узле задавали значение концентрации, соответствующее изменению концентрационных профилей в процессе автогомогенизации при изменении температуры в результате охлаждения и нагрева заготовки (I и

- исследуемый сплав является многокомпонентным твердым раствором на основе железа, центры кристаллизации которого зарождаются в переохлажденном расплаве гетерогенно при заданной объемной плотности центров кристаллизации;
- формирование и рост кристаллов из расплава переменного состава происходит в условиях неравновесной кристаллизации.

Начальная скорость капель расплава \mathcal{G}_g^0 намного меньше скорости потока газа, поэтому при попадании капель в высокоскоростной поток газа скорость их движения описывается уравнением:

$$\rho_d V_d \frac{d\mathcal{G}_d(\tau)}{d\tau} = V_d (\rho_d - \rho_g) g + \frac{1}{2} \rho_g F_d C_d |\mathcal{G}_{отн}| (\mathcal{G}_{отн}); \mathcal{G}_{отн} = \mathcal{G}_g - \mathcal{G}_d,$$

где \mathcal{G}_d , V_d , ρ_d , F_d – скорость, объем, плотность и наибольшая площадь поперечного сечения капли соответственно; τ – время полета капли в потоке газа; ρ_g – плотность газа при температуре T_g ; $\mathcal{G}_g(\tau)$ – осевая скорость потока газа; g – ускорение свободного падения; $\mathcal{G}_{отн}$ – скорость движения потока газа относительно капли расплава; C_d – коэффициент аэродинамического сопротивления, который для сферических частиц рассчитывали по выражению:

$$C_d = 0,28 + \frac{6}{Re} + \frac{21}{\sqrt{Re}}; Re = \frac{|\mathcal{G}_{отн}| \rho_g d}{\mu_g}; \mu_g, \rho_g – динамическая вязкость и плотность$$

газа при температуре T_g ; d – диаметр капли расплава.

Уравнение теплообмена для капли в газовом потоке имеет вид:

$$-V_d \rho_d c_d \frac{dT_d}{d\tau} = h S_d (T_d - T_g) + \sigma \varepsilon S_d (T_d^4 - T_g^4),$$

где T_d , T_g – абсолютная температура капли расплава и газового потока; c_d – удельная теплоемкость расплава при температуре T_d ; S_d – площадь поверхности капли; σ – постоянная Стефана-Больцмана; ε – степень черноты поверхности; h – коэффициент конвективной теплоотдачи.

При достижении температуры ликвидуса сплава в капле начинается процесс кристаллизации с выделением скрытой теплоты кристаллизации L , поэтому уравнение теплообмена приобретает вид:

$$-\rho_d V_d (c_d \frac{dT_d}{d\tau} - L \frac{df_s}{d\tau}) = h S_d (T_d - T_g) + \sigma \varepsilon S_d (T_d^4 - T_g^4),$$

где f_s – доля выделившейся твердой фазы.

Изменение доли твердой фазы рассчитывали по уравнению Колмогорова для условий объемного возникновения гетерогенных центров кристаллизации и их равномерного роста во всех направлениях:

$$\frac{df_s}{d\tau} = 4\pi(1 - f_s) N_z \mathcal{G}_z(\tau) R_z^2(\tau),$$

где N_z , R_z – объемная плотность и размер сферических кристаллов, \mathcal{G}_z – линейная скорость роста зародышей.

Изменение состава жидкой фазы $(C_L)_i$ при неравновесных условиях кристаллизации рассчитывали по уравнению Онака, в котором учитывается ограниченный характер диффузии компонентов в твердой фазе:

$$\frac{d(C_L)_i}{df_s} = \frac{(C_L)_i(1-k_i)}{1-f_s(1-\frac{2\alpha_i}{2\alpha_i+1}k_i)}; \quad \alpha_i = \frac{8D_i^S}{\lambda_2^2} \tau_3, \quad (1)$$

где k_i – коэффициент распределения i -го компонента, определяемый по диаграмме состояния; α_i – безразмерное время диффузии в твердой фазе (число Фурье); D_i^S – коэффициент диффузии в твердой фазе; τ_3 – локальная продолжительность затвердевания; λ_2 – расстояние между дендритными осями второго порядка.

Большое значение для получения требуемых структурных параметров частицы металла имеют величины, характеризующие изменение температуры в интервале кристаллизации – переохлаждение и средняя скорость охлаждения в интервале кристаллизации $\mathcal{G}_{\text{охл}}$, которая согласно ряду публикаций определяет расстояние λ_2 между вторичными ветвями дендритов (характерная зависимость имеет вид $\lambda_2 = a \cdot v_{\text{охл}}^b$; для стали X12CrMoV $a=54.38$ мкм, $b=0.33$).

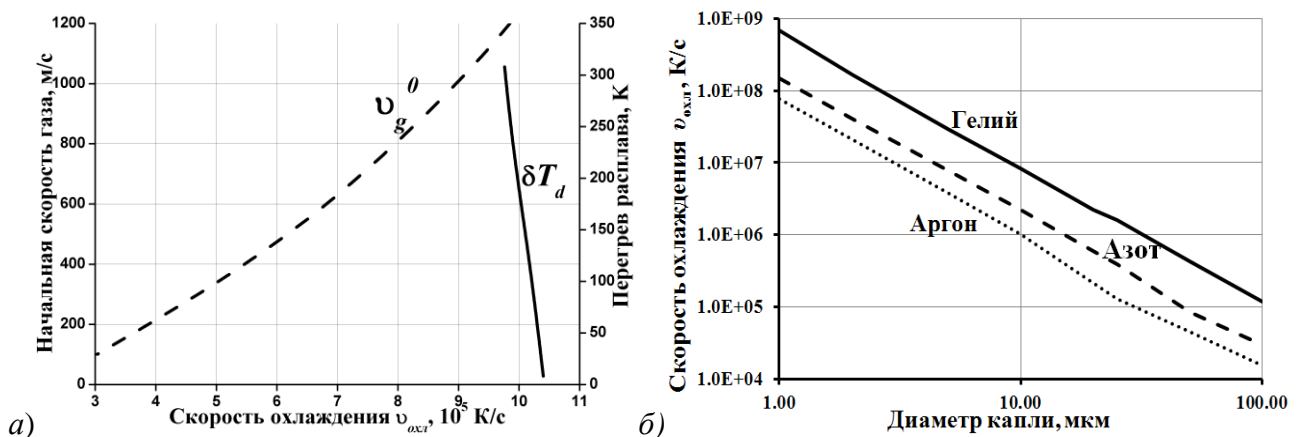


Рис. 6. Изменение средней скорости охлаждения сплава в интервале кристаллизации в зависимости от начального перегрева расплава δT_d , скорости газового потока \mathcal{G}_g^0 при $d=50$ мкм (а), от диаметра капли и вида транспортирующего газа (б)

Зависимости, представленные на рис. 6, показывают, что изменение начальной скорости потока газа \mathcal{G}_g^0 от 100 до 1200 м/с в несколько раз повышает среднюю скорость охлаждения в интервале кристаллизации $\mathcal{G}_{\text{охл}}$, а изменение начального перегрева расплава δT_d относительно равновесной температуры ликвидуса в пределах 10-300 К слабо влияет на данный параметр.

Уменьшение диаметра охлаждаемой капли со 100 до 1 мкм приводит к значительному увеличению $v_{\text{охл}}$ (рис. 6, б), что с хорошей достоверностью ($R^2=0.99$ для Ar, N₂ и He) аппроксимируется степенными выражениями (для аргона $v_{\text{охл}} = 7.5 \cdot 10^7 d^{-1.89}$ К/с; для гелия $v_{\text{охл}} = 6.3 \cdot 10^8 d^{-1.87}$ К/с; для азота $v_{\text{охл}} = 1.5 \cdot 10^8 d^{-1.86}$ К/с; d – диаметр капли, мкм), которые показывают

возможность достижения сверхвысоких скоростей охлаждения (10^7 - 10^9 К/с) и переохлаждений расплава (100-150 К) при достижении размеров капли 1-10 мкм.

В работе представлено исследование порошков стали X12CrMoV, полученных газовой атомизацией в аргоне. Анализ микроструктуры проводили с помощью оптического микроскопа «Leica-DMI 5000» при увеличениях x50-x1000 и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Mira-3M.

Ввиду того, что частицы были получены бестигельным способом, поверхность крупных частиц (рис. 7, а) является неровной и отображает литую структуру материала на СЭМ-изображениях (без какого-либо травления), в то время как поверхность малых частиц лишена заметных неровностей (рис. 7, б).

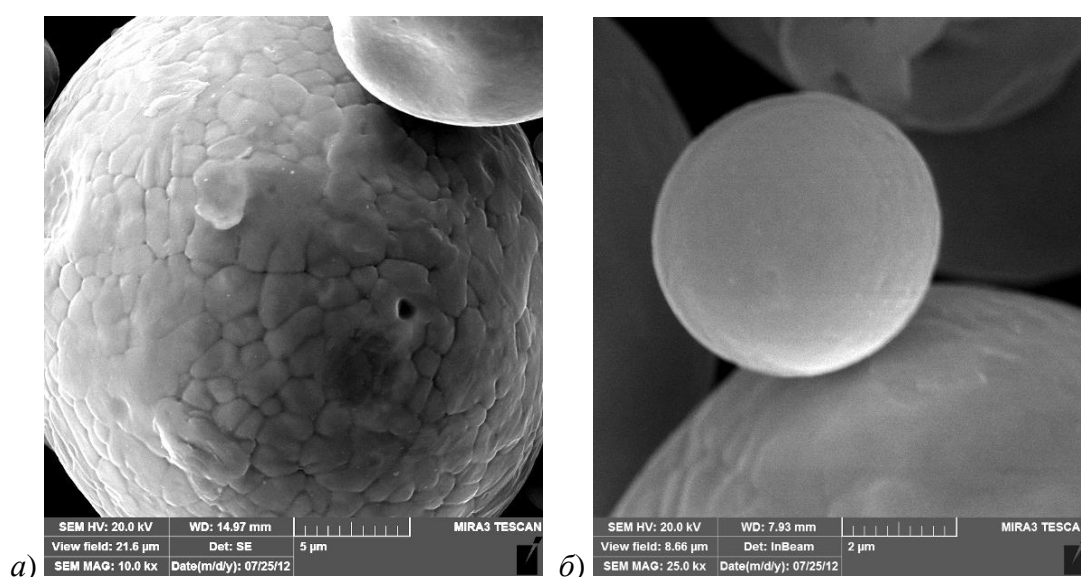


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности крупных (а) и мелких (б) частиц, полученных при помощи газовой атомизации

Исследование микрошлифов на оптическом микроскопе показало, что сферические частицы имеют структуру, состоящую из равноосных ячеисто-дендритных микрозерен (рис. 8, а), размеры которых (0.5-5 мкм) существенно зависят от диаметра частиц (рис. 9) и мало отличаются на периферии и в центральных областях. Порядок наблюдаемых осей иногда сложно определить, поскольку проследить направление их роста не всегда возможно.

Нередко обнаруживались частицы с отчетливо определяемым центром зарождения, от которого расходились ячеисто-дендритные кристаллиты (см. стрелки на рис. 8, б). Иногда такими центрами зарождения служат другие частицы, присоединенные в результате соударения.

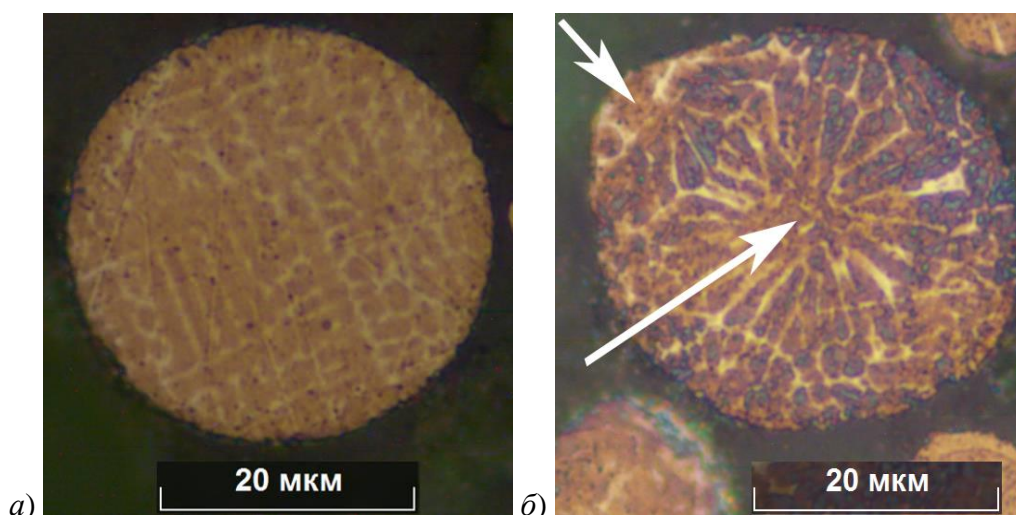


Рис. 8. Ячеисто-дендритная структура атомизированных частиц

Измерение расстояний между дендритными ветвями (ячейками) в зависимости от диаметра частиц (рис. 9) показывает, что с увеличением размера частиц средние междуосные промежутки возрастают, поскольку увеличение продолжительности затвердевания интенсифицирует процесс коалесценции, вызывая растворение тонких ветвей.

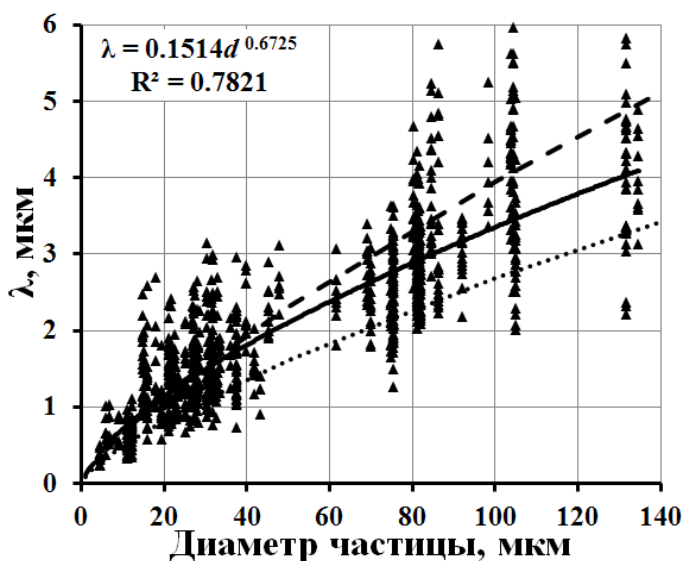


Рис. 9. Изменение измеренных междуосных промежутков λ в зависимости от диаметра частиц d (точки) в сопоставлении с расчетом: *пунктир* – расчет для частиц, отклоняющихся от основного направления газового потока ($\mathcal{G}_g^0=100$ м/с); *точки* – расчет для частиц в осевом потоке газа ($\mathcal{G}_g^0=1200$ м/с); *линия* – степенная зависимость для экспериментальных данных

Для оценки локальной химической неоднородности была измерена концентрация легирующих элементов в узлах сетки размером 400×400 ячеек с помощью энерго-дисперсионной приставки СЭМ Oxford Instruments X-Max^N в области размером 34×34 мкм осевой зоны частицы диаметром 60 мкм. Компьютерная визуализация полученных «химических карт» позволила использовать метод случайных секущих для регистрации продольного изменения концентрации компонентов (рис. 10, а) с последующей статистической обработкой (метод дискретного вейвлет-преобразования) для

выявления ликвационного размаха концентрации (C_{\min} – C_{\max}) и распределения исследуемых компонентов в междоусных промежутках (рис. 10, б).

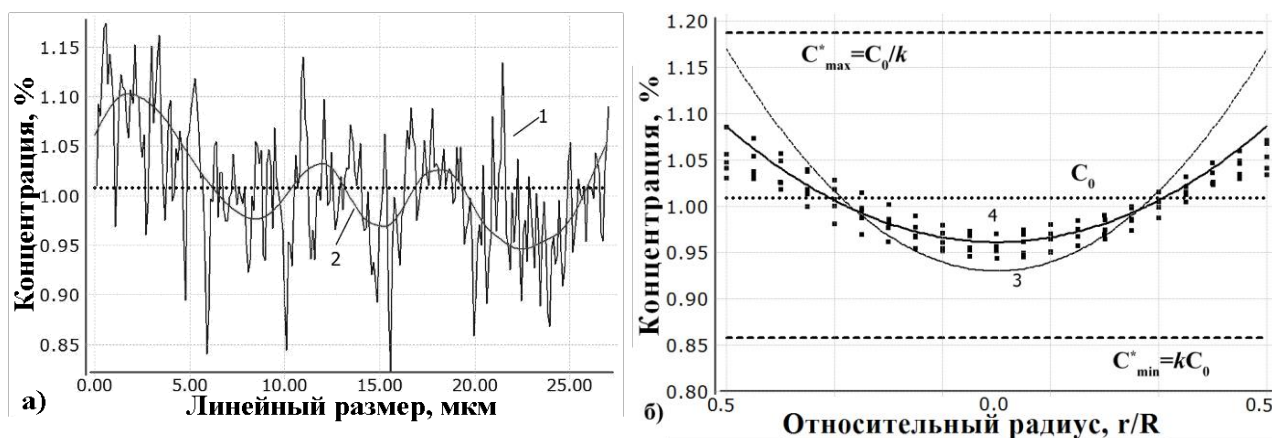


Рис. 10. Локальное (1) и сглаженное (2) распределение концентрации кремния вдоль случайной секущей (а) и по сечению междоусного промежутка (б) размером 2.4 мкм (точки) в сопоставлении с результатами моделирования при $k=0.76$ (3) и $k_v=0.85$ (4)

Результаты анализа (см. табл.) показывают, что ускоренная кристаллизация частиц атомизированного расплава сопровождается значительным размахом концентрации компонентов вследствие подавления диффузии в твердой фазе.

Таблица – Статистические параметры распределения результатов локального химического анализа частицы сплава X12CrMoV

Элемент	$C_{\text{ср}}$, %	σ_c , %
Si	1.08	0.14
Mn	0.35	0.13
Cr	11.9	0.32
Ni	0.61	0.15
V	0.30	0.08
Примечание: $C_{\text{ср}}$ – среднее значение, σ_c – среднеквадратичное отклонение		

В пятой главе представлена модель затвердевания при высоких скоростях роста, адаптированная к условиям кристаллизации капли расплава, полученной при газовой атомизации. В модели принимается отсутствие локального равновесия на границе раздела фаз твердое/жидкое ввиду глубокого переохлаждения расплава. Условия локального равновесия на межфазной поверхности при форсированных режимах затвердевания нарушаются, когда температура, состав жидкой фазы на межфазной границе C_L^* и состав выделяющейся твердой фазы C_S^* становятся зависимыми от скорости кристаллизации. При локально-неравновесной кристаллизации значения

параметров диаграммы состояния k и p претерпевают изменения, характер которых зависит от соотношения скорости перемещения межфазной границы \mathcal{G} и скорости диффузии компонентов в расплаве V_D , а также скорости переноса компонентов через межфазную границу V_{DI} . Коэффициент распределения k_V локально-неравновесной модели:

$$k_V = \frac{k(1 - \mathcal{G}^2/V_D^2) + \mathcal{G}/V_{DI}}{(1 - \mathcal{G}^2/V_D^2) + \mathcal{G}/V_{DI}} \text{ при } \mathcal{G} < V_D$$

при увеличении скорости кристаллизации изменяется от равновесного значения k до $k_V=1$ при $\mathcal{G} \geq V_D$. Аналогичное соотношение справедливо для тангенса наклона линии ликвидуса p_V локально-неравновесной модели. Изменение значений k_V и p_V приводит к эволюции геометрии неравновесной диаграммы состояния, в частности, определяет величину соответствующего температурного интервала кристаллизации многокомпонентного сплава Δt_{LS} :

$$(\Delta t_{LS})_V = \sum (p_V)_i (C_0)_i [1 - (k_V)_i] / (k_V)_i \text{ при } \mathcal{G} < V_D; (\Delta t_{LS})_V = 0 \text{ при } \mathcal{G} \geq V_D,$$

где $(C_0)_i$ – начальное содержание i -го компонента в расплаве. Ускоренная кристаллизация вызывает изменение состава жидкой фазы, отличное от условий (1) при локальном равновесии:

$$\frac{d(C_L)_i}{df_s} = \frac{(C_L)_i - k_V (C_L^*)_i}{1 - f_s (1 - \frac{2\alpha_i}{2\alpha_i + 1} k_V)}, \quad (2)$$

в связи с образованием приграничного обогащенного слоя с концентрацией, определяемой соотношением $(C_L^*)_i = (C_0)_i [1 - (1 - k_V) Iv(P_C)_i]^{-1}$. Здесь $Iv(P_C)$ – функция Иванцова от числа Пекле $P_C = \mathcal{G}R/2D_L$; R – радиус кривизны дендритного ствола.

При высокоскоростном затвердевании, когда значение k_V возрастает до 1, формируются условия увлечения и «захвата» компонентов на межфазной границе и достигается предельное состояние *бездиффузионной* кристаллизации, при котором $(C_L^*)_i = (C_S^*)_i = (C_0)_i$.

Глубокое переохлаждение при кристаллизации малых частиц расплава (100-150 К) обуславливает повышение максимальной скорости охлаждения, которая изменяется в пределах от 10^5 (при $d=50$ мкм) до 10^9 К/с (при $d=0.1-1.0$ мкм). В момент наибольшего переохлаждения достигается также максимальная скорость кристаллизации, значение которой соответственно изменяется от $4 \cdot 10^{-4}$ до 10^2 м/с.

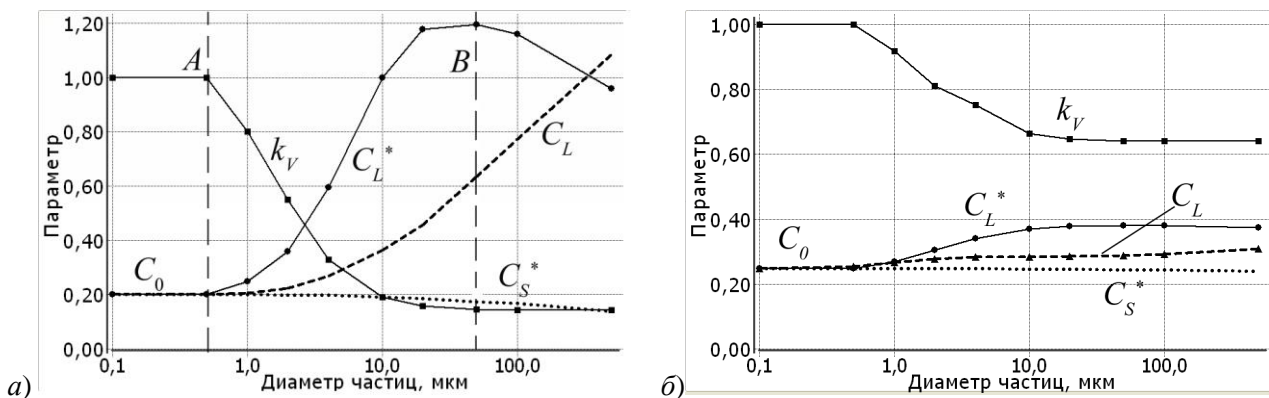


Рис. 11. Влияние диаметра частиц d на коэффициент распределения k_V , концентрационные параметры C_L^* и C_S^* на межфазной границе и средний состав жидкой фазы C_L (пунктир) при кристаллизации для углерода (а) и кремния (б)

На рис. 11 представлен сводный график изменения неравновесного коэффициента распределения k_V и ряда концентрационных параметров процесса (C_L^* и C_S^* на межфазной границе, C_L в жидкой фазе), выявляющий граничные значения диаметра частиц, при которых происходит переход к *бездиффузионной* кристаллизации (левее точки А на рис. 11, а) и режиму с преобладающим характером *локально-неравновесных* условий на межфазной границе (левее точки В на рис. 11, а, где на межфазной границе происходит эволюция микроструктуры дендриты→ячейки→плоский фронт). Результаты проведенного анализа указывают перспективы и средства технологической реализации режима, обеспечивающего допустимый уровень структурной и химической микронеоднородности атомизированных частиц.

Общие выводы:

1. Путем интеграции современных представлений о характере кристаллизационных процессов в широком интервале скоростей роста кристаллитов и возможностей компьютерного моделирования процессов формирования структурной и химической неоднородности разработаны модели для эффективного управления ими за счет ускоренного затвердевания частиц атомизированного расплава и гомогенизации литого металла.
2. При расчете параметров морфологического перехода на границе раздела *жидкая фаза / твердая фаза* для углеродистых и низколегированных сталей (*плоский фронт / ячеистая структура / дендритная структура*) исследовано влияние различных факторов и дана оценка условий формирования различных микроструктур.
3. На основе сопряженного компьютерного моделирования равновесных диаграмм состояния многокомпонентных сплавов, формирования дендритной ликвации в процессе их кристаллизации и диффузионного перераспределения легирующих элементов замещения при гомогенизации сталей в зависимости от технологических параметров нагрева, охлаждения и

выдержки заготовок дан сравнительный анализ совместного влияния различных компонентов и их содержания, а также структурной микронеоднородности на кинетику изменения остаточной химической неоднородности.

4. Разработана интегральная математическая модель для совместного анализа гидродинамики, теплообмена и неравновесной кристаллизации многокомпонентных расплавов при газовой атомизации, с помощью которой установлены основные технологические факторы процесса, позволяющие управлять микроструктурой частиц и химической микронеоднородностью.
5. Экспериментальное исследование зависимости микроструктуры атомизированных частиц от их размера свидетельствует о значительном разбросе величины вторичных междуосных промежутков в связи с широким спектром скоростей и условий теплообмена в неоднородном потоке транспортирующего газа, что необходимо учитывать при последующем использовании частиц.
6. Экспериментальное исследование многокомпонентной локальной химической неоднородности при атомизации позволило выявить значительный размах концентрации компонентов сплава и их распределение в междуосных промежутках, являющееся результатом неравновесной кристаллизации, которая свидетельствует о существенном отклонении от условий локального равновесия на межфазной границе.
7. Разработана модель затвердевания сплавов при высоких скоростях роста кристаллитов, адаптированная к условиям сверхбыстрой кристаллизации капли, полученной при газовой атомизации, с учетом *локально-неравновесных* условий на межфазной границе ввиду глубокого переохлаждения расплава. Путем компьютерного моделирования проанализировано изменение структурной и химической неоднородности в зависимости от размера затвердевающих частиц, что позволило установить их граничные значения, при которых происходит переход к *бездиффузионной* кристаллизации и режиму с преобладающим характером *локально-неравновесных* условий на межфазной границе. Результаты проведенного анализа дают возможность разработки технологических режимов, обеспечивающих минимальный уровень структурной и химической микронеоднородности атомизированных частиц.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Суфияров В.Ш. Расчет морфологии фронта кристаллизации низкоуглеродистой стали // Материалы XXXIX Международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ», ФГОУ ВПО «СПбГПУ»: тез. докл., СПб. – 2010. – С. 692-694
2. Суфияров В.Ш., Голод В.М. Исследование формирования дендритной структуры на основе ячеистого фронта кристаллизации // Материалы XVIII Международной научно-методической конференции «Высокие

интеллектуальные технологии и инновации в национальных исследовательских университетах»: тез. докл., СПб. – 2011. – С. 163-166.

3. Суфияров В.Ш., Голод В.М. Анализ условий изменения морфологии фронта кристаллизации низколегированных сталей // **Научно-технические ведомости СПбГПУ.** – 2011. – №2-3(123). – С. 251-255.
4. Суфияров В.Ш. Расчет процесса гомогенизации для устранения дендритной ликвации в сталях // Материалы XL Международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ», ФГОУ ВПО «СПбГПУ»: тез. докл., СПб. – 2011. – С. 66
5. Суфияров В.Ш., Голод В.М., Гюлиханданов Е.Л. Моделирование тепловых и кристаллизационных процессов при газовой атомизации сплавов на основе железа // Труды 9-ой Всероссийской научно-практической конференции «Литейное производство сегодня и завтра»: СПб. – 2012. – С. 466-484.
6. Суфияров В.Ш., Цветков А.С. Моделирование процессов устранения химической неоднородности в сталях // Тезисы докладов XI Конференции молодых ученых и специалистов, ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей»: СПб. – 2012. – С. 35.
7. Суфияров В.Ш. Моделирование тепловых и кристаллизационных процессов при газовой атомизации сплавов на основе железа // Тезисы докладов XI Конференция молодых ученых и специалистов, ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей»: СПб. – 2012. – С. 37.
8. Суфияров В.Ш., Голод В.М., Гюлиханданов Е.Л. Моделирование условий формирования дендритной структуры сплавов на основе железа при газовой атомизации // **Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.** – 2013. – №2. – С. 14-19.
9. Голод В.М., Суфияров В.Ш. Моделирование локально-неравновесных условий при газовой атомизации стали X12CrMoV // **Научно-технические ведомости СПбГПУ.** – 2013. – № 3(178). – С. 176-182.
10. Голод В.М., Суфияров В.Ш. Моделирование и технологический анализ локально-неравновесных условий при газовой атомизации стали X12CrMoV // Сб.тр. III Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения»: Пицунда. – 2013 – С.25-34.