

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.25.Mv, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 64.70.kd, 81.05.Kf, 81.07.Bc, 81.30.Fb

Кинетика кристаллизации объёмно-аморфизирующегося сплава $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ в условиях кокильного литья

А. Б. Лысенко, О. Л. Косинская, С. В. Губарев, Т. В. Калинина

*Днепродзержинский государственный технический университет,
ул. Днепростроевская, 2,
51918 Днепродзержинск, Украина*

Представлены результаты расчётного анализа кинетики кристаллизации объёмно-аморфизирующегося сплава $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ в условиях литья в металлическую изложницу. Показано, что в отливках разной толщины формируются 3 разновидности микроструктуры: условно аморфная, аморфно-нанокристаллическая и микрокристаллическая. Установлены зависимости числа кристаллов в единице объёма и их средних размеров от толщины отливок. Достигнуто согласие расчётных оценок критической толщины аморфизирующихся отливок с известными экспериментальными данными.

Наведено результати розрахункової аналізи кінетики кристалізації стопу $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$, що об'ємно аморфізується, в умовах лиття у металеву виливницю. Показано, що у виливках різної товщини формуються 3 різновиди микроструктури: умовно аморфна, аморфно-нанокристалічна і мікрокристалічна. Встановлено залежності числа кристалів в одиниці об'єму та їхніх середніх розмірів від товщини виливків. Досягнуто узгодженості розрахункових оцінок критичної товщини виливків, що аморфізуються, з відомими експериментальними даними.

The results of computational analysis of the crystallization kinetics of bulk-amorphized $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ alloy under gravity die-casting are presented. As shown, within the ingots of different thicknesses, three types of microstructures are formed: conditionally amorphous, amorphous–nanocrystalline and microcrystalline ones. The dependences of the crystals' number per volume unit and their average sizes on the thickness of ingots are determined. Estimated values of the critical thickness of amorphized ingots are consistent with available experimental data.

Ключевые слова: сплав $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$, кокильное литьё, термические режимы, теплоперенос, кинетика кристаллизации, микроструктура отливок.

(Получено 22 августа 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из последних достижений технологии закалки из жидкого состояния является разработка нового класса аморфных материалов — массивных металлических стекол (ММС), которые затвердевают без кристаллизации в сечениях более 1 мм при литье расплава в металлическую изложницу [1–3]. Высокую стеклообразующую способность демонстрируют лишь некоторые классы многокомпонентных сплавов на основе Pd, Zr, Al, Mg и других элементов. Поэтому поиск новых композиций, обеспечивающих некристаллическое затвердевание расплава при относительно невысоких скоростях охлаждения, является актуальной задачей, решение которой требует глубокого понимания взаимосвязей композиционного и технологических факторов с физическими параметрами, задающими скорость кристаллизации расплавов. Главенствующую роль в изучении отмеченных взаимосвязей играет метод математического моделирования [4–7].

В настоящей работе представлена оригинальная математическая модель процессов теплопереноса и кристаллизации, происходящих в условиях кокильного литья, с помощью которой изучены термические режимы получения и кинетика кристаллизации отливок. Для адаптации тепловой задачи к реальным условиям производства ММС рассматривается схема двустороннего теплоотвода из расплава в стенки металлической изложницы конечной толщины. В этом отношении разработанная модель отличается от выполненных ранее расчетных работ [5–7], основанных на физически менее строгом предположении о полубесконечном теплоприемнике.

Объектом модельных исследований служил четырехкомпонентный объемно-стеклюющийся сплав на основе меди $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$ (Vit 101) с известными экспериментальными значениями критической скорости охлаждения и сечения отливок, при которых фиксируется аморфная структура [8], что позволяет оценить корректность результатов расчетного анализа, а, следовательно, и физическую адекватность разработанной модели.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ДОПУЩЕНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКИЙ БАЗИС МОДЕЛИ

Тепловую задачу формулировали, основываясь на одномерной схеме отвода тепла из плоского слоя расплава толщиной $2l_1$ в медную изложницу с толщиной рабочих стенок $l_2 = 15$ мм (рис. 1).

Считали, что слой расплава во всем объеме имеет некоторую ис-

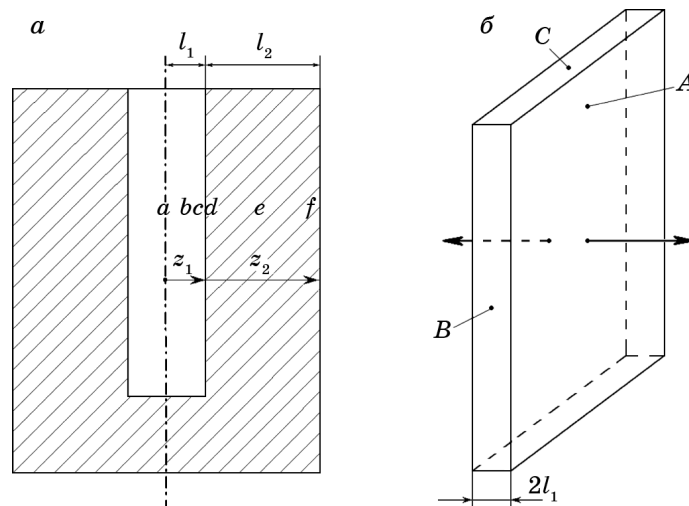


Рис. 1. Схема изложницы (а) для получения плоскопараллельных отливок малой толщины (б): l_1 — полутолщина отливки, l_2 — толщина теплоотводящей стенки изложницы, z_i — координата в направлении теплоотвода в пределах отливки ($i = 1, 0 \leq z_1 \leq l_1$) и изложницы ($i = 2, 0 \leq z_2 \leq l_2$), $a-f$ — обозначения анализируемых зон в слое расплава ($a-c$) и стенке изложницы ($d-f$); A, B, C — обозначения внешних граней отливки, $\leftarrow \rightarrow$ — направления преимущественного теплоотвода.

ходную температуру и начинает охлаждаться одновременно во всех точках сопряжения плоскостей A со стенками изложницы (направления преимущественного теплоотвода показаны на рис. 1, б). Тепловыми потерями конвекционного происхождения со стороны свободной поверхности слоя (верхняя плоскость C на рис. 1, б), а также вкладами в общий тепловой баланс потоков тепла, отводимых в изложницу через плоскости B и нижнюю плоскость C , пренебрегали в сравнении с потоками в основных направлениях.

Поскольку контакт расплава с теплопроводящими стенками изложницы не является идеальным, то условия передачи тепла через плоскость A задавали конечной величиной коэффициента теплоотдачи α_1 . Его численные значения определяли по толщине слоя расплава с помощью соотношений из работы [9].

Считали, что до заливки расплава изложница имеет определенную начальную температуру. В момент возникновения теплового контакта в плоскостях A температура приграничных областей стенок изложницы (зона d на рис. 1, а) повышается в соответствии с условием теплопередачи со стороны расплава, а в последующие моменты времени разогреваются и удаленные от плоскостей A зоны e и f теплоприемника, что создает предпосылки для теплообмена изложницы с внешней средой (предположительно, спокойным возду-

хом). Последний эффект оценивали с помощью коэффициента теплоотдачи α_2 , значения которого заимствовали из работы [10].

Математический базис модели задавали системой одномерных дифференциальных уравнений теплопроводности [11] для отливки (1) и изложницы (2) с краевыми условиями (3)–(8), формализующими рассмотренные выше физические допущения модели:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 T_1(z_1, t)}{\partial z_1^2} + \frac{\Delta H_m \rho_1}{M} \frac{\partial x(t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2(z_2, t)}{\partial t} = k_2 \frac{\partial^2 T_2(z_2, t)}{\partial z_2^2}. \quad (2)$$

Начальное условие для отливки:

$$T_1(z_1, 0) = T_m + \Delta T_+. \quad (3)$$

Граничные условия для отливки:

– на осевой линии отливки

$$-k_1 \left. \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=0} = 0; \quad (4)$$

– на границе со стенкой изложницы

$$-k_1 \left. \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial z_1} \right|_{z_1=l_1} = \alpha_1 [T_1(l_1, t) - T_2(0, t)]. \quad (5)$$

Начальное условие для изложницы:

$$T_2(z_2, 0) = T_2^b. \quad (6)$$

Граничные условия для изложницы:

– в плоскости контакта с отливкой

$$k_2 \left. \frac{\partial T_2(z_2, t)}{\partial z_2} \right|_{z_2=0} = \alpha_1 [T_2(0, t) - T_1(l_1, t)]; \quad (7)$$

– на внешней стенке, граничащей с воздушной средой

$$-k_2 \left. \frac{\partial T_2(z_2, t)}{\partial z_2} \right|_{z_2=l_2} = \alpha_2 [T_2(l_2, t) - T_{\text{env}}]. \quad (8)$$

В уравнениях (1)–(8): $T_i(z_i, t)$, c_i , ρ_i , k_i — температура, удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность отливки ($i = 1$) и из-

ложницы ($i = 2$) соответственно, ΔH_m и M — молярные теплота плавления и масса сплава соответственно, x — доля закристаллизованного объема, t — время, T_m — температура плавления исследуемого материала, ΔT_+ — величина предварительного перегрева расплава, T_2^b — начальная температура изложницы, T_{env} — температура воздушной среды, α_j — коэффициенты теплоотдачи на границах расплав–изложница ($j = 1$) и изложница–внешняя среда ($j = 2$).

Долю объема x , испытавшего превращение на любой заданный момент времени t , рассчитывали в рамках приближения эффективных скоростей зарождения и роста кристаллов [12] с помощью интегрального уравнения:

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_{t_m}^t [1 - x(t')] I(t') \left[R_c(t') + \int_{t'}^t [1 - x(t'')] u(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (9)$$

где I — частота образования кристаллических зародышей критического размера R_c , u — скорость роста кристаллов, t_m — время достижения расплавом температуры плавления, $t' \leq t'' \leq t$ — текущие моменты времени.

Температурные зависимости параметров I , R_c , u , входящих в кинетическое уравнение (9), задавали формулами классической теории кристаллизации [13–15] для механизмов гомогенного зарождения и нормального роста кристаллов. При расчетах частоты зародышеобразования в условиях непрерывного охлаждения расплава, следуя авторам [16], учитывали эффект нестационарного распределения гетерофазных флуктуаций по размерам:

$$I(T) = I_0(T) \exp(-\tau/t), \quad (10)$$

$$I_0(T) = \frac{N_V D}{a_0^2} \exp\left(-W/k_B T\right), \quad (11)$$

$$\tau = 3\pi^2 V_m \frac{\eta(T)}{RT}, \quad (12)$$

$$W = \frac{16}{3} \pi \frac{V_m^2 \sigma^3}{\Delta G^2(T)}, \quad (13)$$

$$u(T) = \frac{fD(T)}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{RT}\right) \right], \quad (14)$$

$$R_c = 2V_m \frac{\sigma}{\Delta G(T)}, \quad (15)$$

где I_0 — стационарная частота образования зародышей, τ — время запаздывания при установлении стационарного распределения ге-

терофазных флуктуаций по размерам, N_V — число атомов в единице объема, D — коэффициент диффузии на границах между растущими кристаллами и расплавом, a_0 — толщина межфазной границы (атомный диаметр), W — работа образования зародыша критического размера, V_m — молярный объем, η — динамическая вязкость расплава, σ — удельная свободная энергия границы кристалл–расплав, ΔG — молярная разность свободных энергий жидкой и кристаллической фаз, f — доля мест на поверхности кристалла, в которых возможно присоединение атомов, переходящих из расплава (для нормального механизма роста $f = 1$), k_B — постоянная Больцмана, R — газовая постоянная.

Как видно из выражений (10)–(15), основными параметрами, задающими значения частоты зарождения, скорости роста кристаллов и критического размера зародышей, являются коэффициент диффузии D на границе между кристаллом и расплавом, энергетический стимул превращения ΔG и удельная свободная энергия межфазной поверхности σ . Учитывая отсутствие справочной информации, касающейся диффузионной подвижности атомов на границе раздела жидкой и кристаллической фаз, величину D определяли по предварительно рассчитанным значениям вязкости с помощью соотношения Стокса–Эйнштейна:

$$D(T) = \frac{k_B T}{3\pi a_0 \eta(T)}. \quad (16)$$

В свою очередь, температурные зависимости вязкости аппроксимировали эмпирическим уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана [17]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right) \quad (17)$$

с использованием постоянных η_0 , D^* и T_0 , приведенных в работе [18].

Разность свободных энергий Гиббса между жидкой и кристаллической фазами определяли с помощью приближения Томсона–Спейпена [19]:

$$\Delta G(T) = 2\Delta H_m \frac{(T_m - T)T}{T_m(T_m + T)} \quad (19)$$

по значениям температуры (T_m) и молярной теплоты плавления (ΔH_m) из работы [18].

Удельную свободную энергию границы раздела между кристаллической фазой и расплавом принимали не зависящей от температуры. Величину σ оценивали по методике работы [20] и далее уточняли путем подгонки расчетных значений критической скорости

охлаждения v_k , при которой доля закристаллизовавшегося объема составляет $\sim 10^{-6}$, к соответствующим экспериментальным данным. Полученное таким образом значение σ составило $0,126 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$.

Тепловую и кинетическую задачи, представленные уравнениями (1)–(9), решали согласованно методом конечных разностей [21] с использованием неявной разностной схемы. Вычисления выполняли с помощью оригинальной программы, составленной на языке Object Pascal [22].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

На рисунках 2–4 представлены расчетные данные, касающиеся термических режимов и кинетики кристаллизации отливок из сплава Vit 101 различной толщины, которые, в соответствии с предложенной моделью, получены литьем расплава в медную изложницу с конечной ($l_2 = 15 \text{ мм}$) толщиной теплоотводящих стенок. Здесь показаны графики изменений со временем доли превращенного объема x , а также температур кристаллизующей отливки и изложницы в промежуточных зонах b и e , лежащих на расстояниях $l_1/2$ и $l_2/2$ от плоскости теплопередачи (рис. 1).

Анализ результатов выполненных расчетов показывает, что в относительно тонких ($l_1 = 0,45 \text{ мм}$) отливках величина теплового эффекта кристаллизации ничтожно мала в сравнении с потоком тепла, отводимым из расплава в стенки изложницы. По этой причине процесс кристаллизации не оказывает заметного влияния на ход

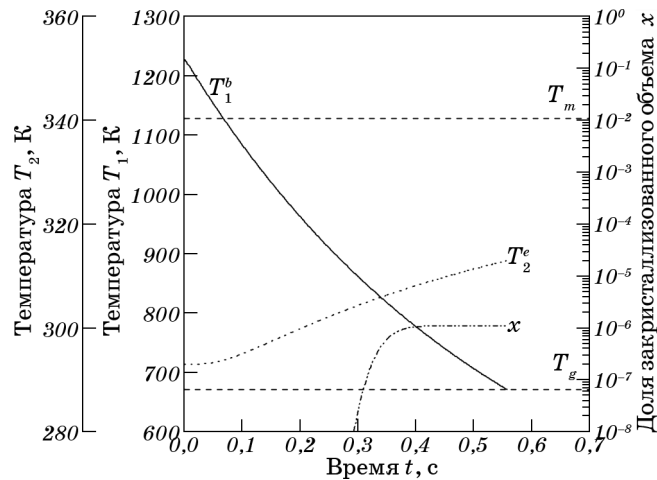


Рис. 2. Расчетные зависимости от времени температуры расплава $T_1^b(t)$, изложницы $T_2^e(t)$ и доли закристаллизованного объема $x(t)$ для отливок из сплава Vit 101 толщиной $2l_1 = 0,9 \text{ мм}$.

температурной зависимости $T_1^b(t)$, которая демонстрирует непрерывное охлаждение расплава с плавно уменьшающейся скоростью вплоть до температуры стеклования T_g (рис. 2). При таком термическом режиме процесса отливки приобретают аморфную структуру с наномасштабными включениями кристаллической составляющей, объемная доля которых ($\sim 10^{-6}$) сопоставима с чувствительностью электронно-микроскопического метода структурного анализа.

В отливках полутолщиной $l_1 \geq 2,088$ мм тепловой поток, выделяющийся в виде скрытой теплоты превращения, превышает поток, который отводится в изложницу. Следствием изменившегося соотношения конкурирующих тепловых потоков является появление на зависимостях $T_1^b(t)$ рекалесцентных участков, свидетельствующих о резком повышении температуры частично закристаллизованных отливок (рис. 3). В свою очередь, качественное изменение температурного режима процесса от охлаждения до нагрева сопровождается изменениями численных значений температурно-зависящих параметров I и u , контролирующих кинетику кристаллизации.

Как показывают результаты модельных расчетов (табл. 1), на стадии самопроизвольного разогрева отливок от точки T_{\min} минимума зависимости $T_1^b(t)$ до температуры T_e окончания процесса частота образования центров кристаллизации скачкообразно снижается до ничтожно малых значений, в то время как скорость роста кристаллов, наоборот возрастает на 2–3 порядка величины. Важнейшими проявлениями подобных изменений параметров I и u являются ускорение и полное завершение кристаллизации, а также

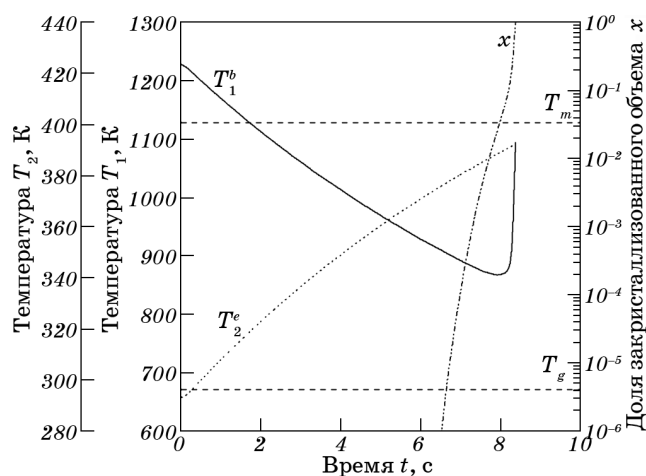


Рис. 3. Результаты согласованного численного решения тепловой и кинетической задач для процесса изготовления отливок из сплава Vit 101 толщиной $2l_1 = 6$ мм. Обозначения переменных те же, что на рис. 2.

ТАБЛИЦА 1. Изменение частоты зарождения и скорости роста кристаллов на рекалесцентном этапе процесса получения отливок из сплава Vit 101.

l_1 , мм	T_{\min} , К	T_e , К	$I(T)$, $\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$		$u(T)$, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	
			T_{\min}	T_e	T_{\min}	T_e
2,088	807	954	$9,1\cdot 10^{17}$	5,7	$3,0\cdot 10^{-7}$	$1,1\cdot 10^{-4}$
2,1	820	1003	$3,9\cdot 10^{17}$	0	$6,7\cdot 10^{-7}$	$3,1\cdot 10^{-4}$
2,5	854	1076	$1,0\cdot 10^{16}$	0	$3,7\cdot 10^{-6}$	$6,3\cdot 10^{-4}$
3,0	868	1094	$1,2\cdot 10^{15}$	0	$6,7\cdot 10^{-6}$	$5,7\cdot 10^{-4}$

огрубление микроструктуры отливок. Действительно, согласно данным табл. 2, на рекалесцентной стадии кристаллизуется основная доля (от 75 до 97%) объема отливок. При этом скорость кристаллизации $\partial x/\partial t$ возрастает от $0,1\text{--}0,2\text{ с}^{-1}$ до $3\text{--}10\text{ с}^{-1}$, а средние размеры кристаллов увеличиваются в 1,4–2,8 раз в сравнении с размерами при температуре T_{\min} .

В интервале значений $0,45 < l_1 < 2,088$ мм фиксируется промежуточное, аморфно-кристаллическое строение отливок, в котором конечная объемная доля кристаллической фазы x_e превышает величину 10^{-6} , принятую в качестве предельной меры чувствительности методов структурного анализа, но, с другой стороны, не достигает уровня 0,99, который в используемом вычислительном алгоритме служит характеристикой полного завершения кристаллизации. Если доля закристаллизованного объема x_e изменяется в пределах от 10^{-6} до 10^{-2} , то процессы частичной кристаллизации отливок практически не влияют на ход температурных зависимостей $T_1^b(t)$, присущий аморфизирующимся сплавам (рис. 2). При дальнейшем увеличении x_e на кривых охлаждения расплава появляются точки перегиба, свидетельствующие о снижении темпа охлаждения в окрестности температуры $\cong 800$ К. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется в отливках полутолщиной $l_1 = 2,087$ мм (рис. 4), тем-

ТАБЛИЦА 2. Влияние эффекта саморазогрева кристаллизующихся слоев расплава Vit 101 на скорость превращения и размеры кристаллов в отливках.

l_1 , мм	$x(T)$		$\partial x/\partial t$, с^{-1}		$\bar{R}(T)$, м	
	T_{\min}	T_e	T_{\min}	T_e	T_{\min}	T_e
2,088	$2,5\cdot 10^{-1}$	0,99	0,21	7,2	$4,3\cdot 10^{-7}$	$6,1\cdot 10^{-7}$
2,1	$1,3\cdot 10^{-1}$	0,99	0,22	10,0	$5,4\cdot 10^{-7}$	$9,4\cdot 10^{-7}$
2,5	$4,1\cdot 10^{-2}$	0,99	0,17	5,7	$1,5\cdot 10^{-6}$	$3,7\cdot 10^{-6}$
3,0	$3,0\cdot 10^{-2}$	0,99	0,11	2,7	$2,7\cdot 10^{-6}$	$7,5\cdot 10^{-6}$

пературные кривые которых содержат начальный и конечный участки ускоренного охлаждения и промежуточный участок значительно более медленного снижения температуры от $\cong 830$ К до 790 К, занимающий временной отрезок 5,0–7,5 с.

Замедление теплоотвода в области больших переохлаждений относительно температуры плавления T_m способствует увеличению вклада процессов зарождения в долю объема, испытавшего превращение. Об этом свидетельствует максимальное, в сравнении со всеми другими рассмотренными вариантами модели, значение объемной плотности кристаллов $N_s = 3,3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$, которое фиксируется расчетами в отливках полутолщиной $l_1 = 2,087$ мм. Однако кратковременный характер промежуточной стадии не обеспечивает завершения процесса кристаллизации, вследствие чего отливки приобретают аморфно-кристаллическое строение с конечной долей закристаллизовавшегося объема $x_e = 0,49$ и средними размерами кристаллов $\bar{R} = 3,3 \cdot 10^{-7}$ м. Следует также отметить, что представленные на рис. 4 результаты модельных расчетов имеют сугубо теоретическое значение, поскольку они соответствуют отливкам строго определенной толщины ($l_1 = 2,087$ мм), которую практически невозможно воспроизвести в экспериментах.

Результаты расчетного анализа кинетики кристаллизации сплава Vit 101, полученного литьем в Cu-изложницу, обобщены на рис. 5 и 6 в виде зависимостей основной кинетической характеристики x и микроструктурных параметров (числа кристаллов в единице объема N_s и их среднего размера \bar{R}) от полутолщины отливок l_1 . Как видно

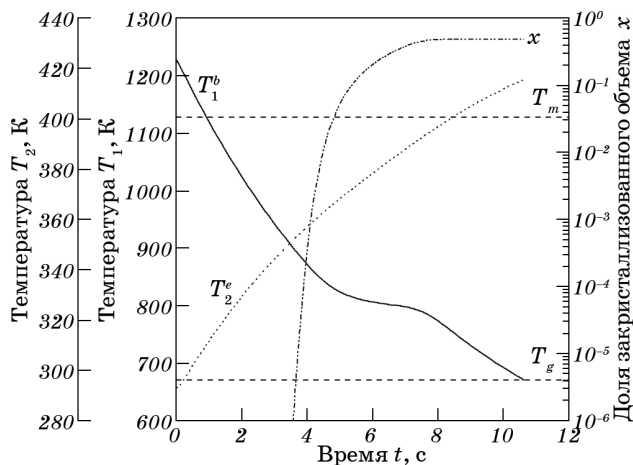


Рис. 4. Результаты расчетов температуры расплава T_1^b и изложницы T_2^e , а также объемной доли кристаллической фазы x в зависимости от времени охлаждения отливок из сплава Vit 101 толщиной $2l_1 = 4,174$ мм.

из рис. 5, в интервале значений l_1 от 0,2 до 2,0 мм, который отвечает отливкам с аморфным и аморфно-кристаллическим строением, зависимость $x(l_1)$, построенная в двойных логарифмических координатах, носит практически линейный характер. В рассматриваемом диапазоне изменений l_1 величина доли закристаллизованного объема x_e , фиксируемая в момент t_e окончания затвердевания, увеличивается от $3,7 \cdot 10^{-9}$ до $6,9 \cdot 10^{-2}$ в соответствии с уравнением:

$$\lg x_e = -25,16 + 7,27 \lg l_1. \quad (19)$$

При увеличении полутолщины отливок свыше 2,0 мм темп прироста доли превращенного объема резко возрастает, и в относительно узком промежутке значений l_1 (от 2,0 до 2,088 мм) происходит переход от аморфно-кристаллической структуры к полностью кристаллической ($x_e = 0,99$).

С помощью расчетной зависимости $x_e(l_1)$ определяли критическую толщину отливок l_1^k , затвердевающих с образованием объемной доли кристаллической составляющей $x_e \cong 10^{-6}$. Учитывая относительно невысокую точность экспериментальных и теоретических оценок величины x_e , вероятность некоторого разброса значений x_e за счет используемых в расчетах приближений, а также то обстоятельство, что величина $x_e \cong 10^{-6}$ характеризует минимальную экспериментально обнаружимую объемную долю кристаллической фазы, на рис. 5 выделен интервал значений x_e от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-6}$, отражающий погрешности экспериментов и расчетов. Видно, что этот интервал соответствует значениям l_1 , изменяющимся в пределах от 0,45 до 0,57 мм, которые включают в себя приведенное в работе [8]

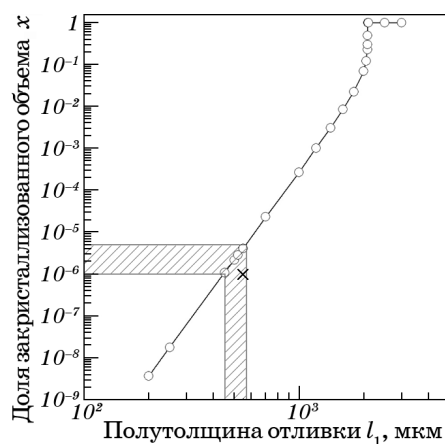


Рис. 5. Зависимость доли закристаллизованного объема от полутолщины кокильных отливок из сплава Vit 101.

экспериментальное значение $l_1^k = 0,55$ мм. Достигнутое согласие результатов выполненных расчетов с литературными данными свидетельствует о корректности предложенной в работе модели и созданных на ее основе вычислительных алгоритмов.

Анализ расчетных зависимостей параметров микроструктуры от полутолщины отливок (рис. 6) показывает, что они состоят из двух участков, на первом из которых с ростом l_1 значения N_s и \bar{R} возрастают, а на втором — характер зависимости $N_s(l_1)$ изменяется на противоположный, в то время как тенденция роста конечных размеров кристаллов сохраняется и усиливается. Участки согласованного увеличения параметров N_s и \bar{R} занимают интервал значений от 0,2 до 2,0 мм и описываются уравнениями:

$$\lg N_s = 12,65 + 1,75 \lg l_1, \quad (20)$$

$$\lg \bar{R} = -12,81 + 1,84 \lg l_1. \quad (21)$$

При прохождении указанного интервала значений l_1 скорость охлаждения расплава снижается, вызывая увеличение общей длительности процесса t_e и соответствующие изменения всех трех контролируемых параметров x_e , N_s , \bar{R} .

В отливках полутолщиной от 2,0 до 2,087 мм фиксируется аморфно-кристаллические структуры с повышенной ($x_e > 10^{-1}$) объемной долей кристаллической фазы. Формирование подобных структур сопровождается дополнительным замедлением теплоотвода в области больших переохлаждений расплава, что приводит к более интенсивному росту значений t_e , x_e , N_s и \bar{R} .

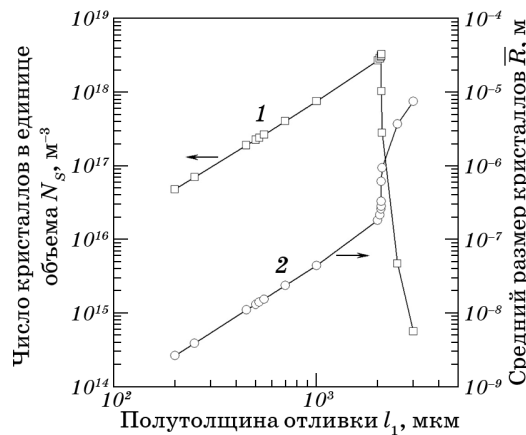


Рис. 6. Расчетные зависимости параметров микроструктуры кокильных отливок из сплава Vit 101 от их полутолщины: 1 — $N_s(l_1)$, 2 — $R(l_1)$.

Наиболее массивные ($l_1 \geq 2,088$ мм) отливки кристаллизуются в условиях саморазогрева, вызванного выделением скрытой теплоты превращения (рис. 3). В результате резкого повышения температуры действие механизма зарождения приостанавливается, в то время как процессы роста кристаллов, наоборот, ускоряются. Эти изменения параметров I и u проявляются на рис. 6 в снижении числа кристаллов в единице объема N_S и увеличении их средних размеров \bar{R} .

4. ВЫВОДЫ

1. Методом согласованного численного решения уравнений теплопроводности и кинетики кристаллизации выполнен анализ процессов структурообразования при литье легко стеклующегося сплава Vit 101 в металлическую изложницу.
2. Определены условия получения отливок с тремя типами микроstructures: условно аморфной ($l_1 \leq 0,57$ мм, $x_e \leq 5 \cdot 10^{-6}$), аморфно-кристаллической ($0,57 < l_1 \leq 2,087$ мм, $5 \cdot 10^{-6} < x_e \leq 5 \cdot 10^{-1}$) и микрокристаллической ($l_1 > 2,087$ мм, $x_e = 0,99$).
3. Достигнуто согласие расчетных оценок критической толщины аморфизирующихся отливок ($l_1^k = 0,57$ мм) с известными экспериментальными данными (0,55 мм).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Ковнеристый, *Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы* (Москва: Наука: 1999).
2. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
3. J. Schoers, *Adv. Mater.*, **22**: 1566 (2010).
4. V. I. Tkatch, S. N. Denisenko, and B. I. Selyakov, *Acta Metall. Mater.*, **43**, No. 6: 2485 (1995).
5. A. V. Lysenko, G. V. Borisova, O. L. Kravets, and A. A. Lysenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **106**, No. 5: 435 (2008).
6. А. В. Лысенко, О. Л. Кравец, А. А. Лысенко, *Металлофиз. новейшие техн.*, **30**, № 3: 415 (2008).
7. А. В. Лысенко, О. Л. Кравец, Г. В. Борисова, *Физика и техника высоких давлений*, **17**, № 3: 52 (2007).
8. S. C. Glade, *The $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ Glass-Forming Alloy: Thermophysical Properties, Crystallization, and the Effect of Small Alloying Additions On the Thermal Stability* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science) (Pasadena, CA, U.S.A.: California Institute of Technology: 2001).
9. А. В. Лысенко, Г. В. Борисова, О. Л. Кравец, *Физика и техника высоких давлений*, **14**, № 1: 44 (2004).
10. А. П. Баскаков, Б. В. Берг, О. К. Витт и др., *Теплотехника* (Москва: Энергоатомиздат: 1991).
11. А. В. Лыков, *Теория теплопроводности* (Москва: Высшая школа: 1967).
12. А. В. Лысенко, *Вестник Днепропетровского университета. Физика. Ра-*

- диоэлектроника*, **19**, № 2: 3 (2011).
13. Д. Е. Овсиенко, *Зарождение и рост кристаллов из расплава* (Киев: Наукова думка: 1994).
 14. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей* (Москва: Наука: 1984).
 15. А. А. Чернов, *Современная кристаллография. Т. 3. Процессы кристаллизации* (Москва: Наука: 1980), с. 7.
 16. J. C. A. Vreswijk, R. G. Gossink, and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, No. 16: 15 (1974).
 17. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Москва: Мир: 1986) (пер. с англ.).
 18. S. Bossuyt, *Microstructure and Crystallization Behavior in Bulk Glass Forming Alloys* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy in Applied Physics) (Pasadena, CA, U.S.A.: California Institute of Technology: 2001).
 19. C. V. Thompson and F. Spaepen, *Acta Metall.*, **22**, No. 12: 1855 (1979).
 20. K. Mondal and B. S. Murty, *Mater. Sci. Eng. A*, **454–455**: 654 (2007).
 21. А. А. Самарский, *Введение в численные методы* (Москва: Наука: 1987).
 22. О. Л. Кравец, *Особенности процессов теплопереноса и кристаллизации при закалке металлов из жидкого состояния* (Дисс. ... канд. физ.-мат. наук) (Днепродзержинск: 2007).

REFERENCES

1. Yu. K. Kovneristy, *Ob'yomno-Amorfiziruyushchiesya Metallicheskie Splavy (Bulk-Amorphized Metal Alloys)* (Moscow: Nauka: 1999) (in Russian).
2. A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**: 279 (2000).
3. J. Schoers, *Adv. Mater.*, **22**: 1566 (2010).
4. V. I. Tkatch, S. N. Denisenko, and B. I. Selyakov, *Acta Metall. Mater.*, **43**, No. 6: 2485 (1995).
5. A. B. Lysenko, G. V. Borisova, O. L. Kravets, and A. A. Lysenko, *Phys. Met. Metallogr.*, **106**, No. 5: 435 (2008).
6. A. B. Lysenko, O. L. Kravets, and A. A. Lysenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 3: 415 (2008) (in Russian).
7. A. B. Lysenko, O. L. Kravets, and G. V. Borisova, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **17**, No. 3: 52 (2007) (in Russian).
8. S. C. Glade, *The Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ Glass-Forming Alloy: Thermophysical Properties, Crystallization, and the Effect of Small Alloying Additions On the Thermal Stability* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science) (Pasadena, CA, U.S.A.: California Institute of Technology: 2001).
9. A. B. Lysenko, G. V. Borisova, and O. L. Kravets, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **14**, No. 1: 44 (2004) (in Russian).
10. A. P. Baskakov, B. V. Berg, O. K. Vitt et al., *Teplotekhnika (Heat Engineering)* (Moscow: Energoatomizdat: 1991) (in Russian).
11. A. V. Lykov, *Teoriya Teploprovodnosti (Theory of Thermal Conduction)* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1967) (in Russian).
12. A. B. Lysenko, *Vestnik Dnepropetrovskogo Universiteta. Fizika. Radioelektronika*, **19**, No. 2: 3 (2011) (in Russian).
13. D. E. Ovsienko, *Zarozhdenie i Rost Kristallov iz Rasplava (Nucleation and Growth of Crystals from the Melt)* (Kiev: Naukova Dumka: 1994) (in Russian).

14. V. P. Skripov and V. P. Koverda, *Spontannaya Kristallizatsiya Pereokhlazhdyonnykh Zhidkostey (Spontaneous Crystallization of Supercooled Liquids)* (Moscow: Nauka: 1984) (in Russian).
15. A. A. Chernov, *Sovremennaya Kristallografiya. Vol. 3. Protsessy Kristallizatsii (Modern Crystallography. Vol. 3. Crystallization Processes)* (Moscow: Nauka: 1980), p. 7 (in Russian).
16. J. C. A. Vreswijk, R. G. Gossink, and J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, No. 16: 15 (1974).
17. A. Feltz, *Amorfnye i Stekloobraznye Neorganicheskie Tverdye Tela (Amorphous and Glassy Inorganic Solids)* (Moscow: Mir: 1986) (Russian translation).
18. S. Bossuyt, *Microstructure and Crystallization Behaviour in Bulk Glass Forming Alloys* (Thesis ... for the Degree of Doctor of Philosophy in Applied Physics) (Pasadena, CA, U.S.A.: California Institute of Technology: 2001).
19. C. V. Thompson and F. Spaepen, *Acta Metall.*, **22**, No. 12: 1855 (1979).
20. K. Mondal and B. S. Murty, *Mater. Sci. Eng. A*, **454–455**: 654 (2007).
21. A. A. Samarskii, *Vvedenie v Chislennye Metody (Introduction to Numerical Methods)* (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
22. O. L. Kravets, *Osobennosti Protsessov Teploperenosy i Kristallizatsii pri Zakalke iz Zhidkogo Sostoyaniya (Features of Heat Transfer Processes and Crystallization During Quenching from the Liquid State)* (Thesis of Dissert. ... for the Degree of Cand. Phys.-Math. Sci.) (Dneprodzerzhinsk: 2007) (in Russian).