

MERTON C. FLEMINGS

*Abex Professor of Metallurgy
Massachusetts Institute of Technology*

SOLIDIFICATION PROCESSING

**McGRAW-HILL BOOK COMPANY
NEW YORK
1974**

М. ФЛЕМИНГС

ПРОЦЕССЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

В. Н. ВИГДОРОВИЧА, В. Г. ГЛЕБОВСКОГО
П. П. ПОЗДЕЕВА, Б. М. РУБИНЧИКА И Е. З. СПЕКТОР

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

д-ра техн. наук А. А. ЖУКОВА

и
д-ра техн. наук Б. В. РАБИНОВИЧА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1977

В монографии обобщены результаты многолетних исследований в области теории и практики затвердевания и кристаллизации металлов и сплавов, рассмотрены вопросы, связанные с производством отливок и слитков, выращиванием монокристаллов и кристаллов полупроводников. Материал излагается на основе теории теплопередачи, массопереноса и поверхностной кинетики.

Книга представляет интерес для специалистов в области физики металлов, металловедения, металлургии, литейного и сварочного производства, работающих в научно-исследовательских и учебных институтах, на производстве и в заводских лабораториях, а также для аспирантов и студентов старших курсов указанных специальностей.

Редакция литературы по новой технике

Ф $\frac{31102-384}{041(01)-77}$ 185—76

Copyright

© 1974 by McGraw-Hill, Inc.
© Перевод на русский язык, «Мир»,
1977

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга возникла главным образом из курса лекций, прочитанных студентам старших курсов и аспирантам Массачусетского технологического института. Предполагается, что она окажется полезной не только для использования в соответствующих учебных курсах, но также и для инженеров и научных работников. Целью книги является изложение теоретических основ процессов затвердевания и применение этих основ на практике. В число рассмотренных процессов входит выращивание кристаллов, производство фасонных отливок, литье слитков, выращивание композитов и сверхбыстрая кристаллизация закалкой из жидкого состояния.

Книга построена таким образом, что вначале излагаются основы тепло- и массопереноса и кинетики процессов, происходящих на поверхностях раздела фаз. Такое рассмотрение позволяет обнаружить принципиальное сходство совершенно различных процессов затвердевания. Задачи, приведенные в конце каждой главы, связывают теорию с практикой, показывая важные различия, а также сходство процессов. Двухлетний курс высшей математики на уровне колледжа вполне достаточен для решения приведенных задач и понимания материала книги. Кроме того, желательно, хотя и не обязательно, чтобы студент был предварительно знаком с основами физического металловедения. В настоящей книге внимание в основном уделено сплавам на металлической основе, однако наряду с ними рассмотрены и другие материалы.

Существенным элементом всех процессов затвердевания является тепловой поток. Этот вопрос рассмотрен в первой главе, прежде всего для того, чтобы обеспечить связь с последующим

материалом. Таким образом создается хорошая основа для описания и сравнения различных процессов затвердевания. При этом оказывается возможным ограничиться сравнительно простыми допущениями относительно механизма кристаллизации. Во второй главе рассмотрен массоперенос (распределение растворенных элементов) при выращивании монокристаллов. Количественное описание переноса при таком процессе в значительной мере упрощается в связи с тем, что граница раздела между жидким и твердым металлом является однофазной и плоской. Уравнения, выведенные в этой главе, окажутся также полезными при описании дендритной кристаллизации; однако в этом случае они должны применяться лишь для небольших участков, размеры которых одного порядка с расстоянием между ветвями дендритов.

В третьей главе рассмотрен важный вопрос о том, как поддерживать плоский фронт кристаллизации и каким образом происходит распределение растворенного вещества в тех случаях, когда плоский фронт разрушается и переходит в ячеистый. Плоский фронт кристаллизации еще раз рассматривается в четвертой главе, но на этот раз уже в приложении к многофазным сплавам, таким, как эвтектики и эвтектические композиты, закристаллизовавшиеся по существу с плоской поверхностью раздела фаз. В этой главе впервые используется концепция, согласно которой равновесная температура плавления твердой фазы зависит от радиуса кривизны поверхности раздела.

Затвердевание обычных отливок и слитков рассматривается в пятой и шестой главах. Точнее, эти главы рассматривают микроскопические аспекты процессов кристаллизации, включая рост дендритов, микроликвацию, образование включений и газовых пор. Изложенный в них материал в значительной мере основан на концепциях тепло- и массопереноса, рассмотренных в предыдущих главах.

Течение жидкости играет большую роль в процессах затвердевания, чем обычно принято считать. Течение жидкости создается заливкой металла в форму, разницей в плотности вследствие термических или концентрационных эффектов и усадкой при затвердевании. Течение жидкости, описанное в седьмой главе, оказывает большое и многостороннее влияние на структуру и ликвацию при затвердевании; многие аспекты этого влияния по-

лучили признание лишь совсем недавно. Значительная часть главы посвящена междендритному течению жидкости и его взаимосвязи с пористостью и ликвацией в отливках и слитках.

Главные положения и все количественные расчеты в первых семи главах основаны на предположении о существовании равновесия на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Иными словами, предполагается, что кинетическая движущая сила, необходимая для продвижения кристаллизующейся поверхности, пренебрежимо мала. Это предположение несправедливо в тех случаях, когда образуются ограниченные кристаллы, однако, по-видимому, оно является хорошим приближением для многих сплавов, которые кристаллизуются без огранки. Выводы из этого предположения рассматриваются в восьмой главе, в которой разбираются термодинамические вопросы равновесия между жидкой и твердой фазами. Часть этой главы посвящена также вопросу, что может (или не может) происходить на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами, когда условия таковы, что равновесие не сохраняется.

Влияние кинетических факторов на процессы у границ раздела, включая зародышеобразование, обсуждаются в девятой главе. Понимание кинетики роста, хотя и качественное, обеспечивает фундамент для понимания механизма роста ограниченных кристаллов, наблюдаемого во многих реальных системах, и для постижения сущности таких процессов затвердевания, как рост «ленточных кристаллов» по так называемому механизму входящего угла двойниковой плоскости. В последней десятой главе обсуждаются взаимосвязь между структурой и свойствами литых материалов и их свойства после обработки давлением. Существенным назначением большей части процессов кристаллизации является получение оптимальных свойств в готовом металле. В главе приводятся примеры, показывающие, как разработанные в первых главах концепции могут быть использованы для изготовления материалов с повышенными механическими или физическими свойствами.

Настоящая книга в большой мере основывается на материалах исследований, проведенных за последнее десятилетие в Масачусетском технологическом институте студентами и коллегами автора книги. Автор приносит им свою особую благодарность.

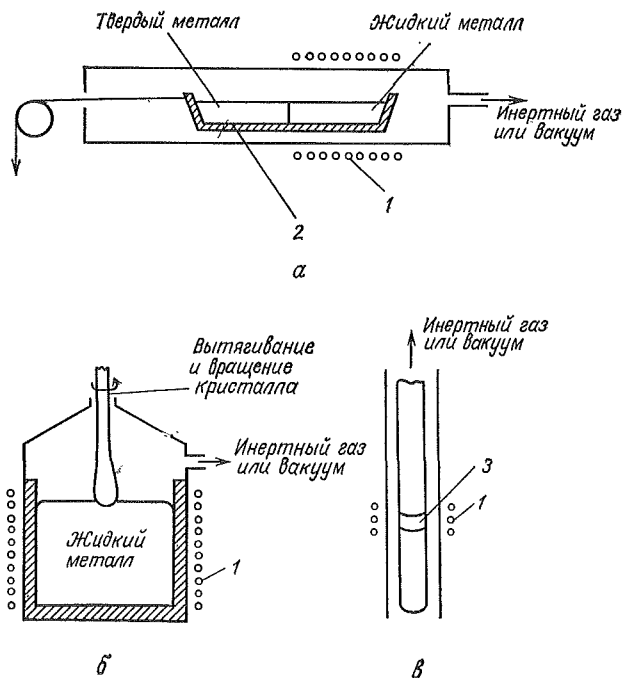
Критические замечания и предложения Джона Кана были учтены и внесены соответствующие поправки. Большая часть книги написана во время годичного пребывания автора в Англии в качестве стажера в колледже им. Черчилля Кембриджского университета. Автор весьма признателен коллегам по колледжу за сложившуюся там благоприятную обстановку, в которой сочетались интенсивная деятельность и отдых.

Мертон К. Флемингс

ТЕПЛОВОЙ ПОТОК ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Для выращивания монокристаллов из расплава используются различные методы. Они могут быть разделены на три группы: 1) всю садку расплавляют и затем кристаллизуют с одного конца, 2) расплавляют сравнительно большую садку и затем из расплава медленно вытягивают небольшой кристалл и 3) последовательно в каждый момент расплавляют только небольшую зону заготовки. На фиг. 1.1 эти методы показаны схематически.



Фиг. 1.1. Примеры методов выращивания монокристаллов.
 а — метод «лодочки»; б — вытягивание кристалла; в — метод «плавающей» зоны.
 1 — нагреватель; 2 — лодочка; 3 — расплавленная «плавающая» зона.

Первый метод выращивания кристаллов называют *методом нормального затвердевания*. Он обычно применяется для металлов с невысокой температурой плавления и состоит в выращивании кристалла в горизонтальной лодочке. В этом случае металлическую садку помещают в длинный тигель небольшого поперечного сечения, открытый сверху. Затравочный кристалл может располагаться на одном из концов лодочки, что позволяет получать кристалл определенной ориентации. Вначале с помощью соответствующего нагревательного устройства расплавляют садку и часть затравочного кристалла. Затем печь медленно перемещают относительно лодочки, вследствие чего кристалл растет от затравки (вместо этого можно медленно выдвигать лодочку из печи) и поверхность раздела твердой и жидкой фаз перемещается до тех пор, пока не затвердеет весь расплав. В аналогичном методе выращивания монокристаллов открытый сверху тигель располагают вертикально; такой способ часто называют *методом Бриджмена*. В некоторых вариантах этих методов ни печь, ни тигель не перемещаются. Садку расплавляют и приводят в тепловое равновесие, с печью, сконструированной таким образом, что один конец печи оказывается значительно холоднее другого (печь с температурным градиентом). Температурный градиент в печи поддерживают постоянным, и рост кристалла происходит за счет общего медленного понижения температуры в печи.

Другим методом выращивания монокристаллов, широко используемым для получения монокристаллов кремния, германия и неметаллов, является вытягивание кристаллов из расплава, или *выращивание кристаллов по Чохральскому*. В этом случае садку помещают в тигель и расплавляют. Затравочный кристалл устанавливают на вертикальном штоке, опускают до соприкосновения с расплавом, добиваются установления теплового равновесия и затем медленно вытягивают таким образом, чтобы кристаллизация происходила от затравочного кристалла. По мере вытягивания кристалл медленно вращают; диаметр кристалла регулируют подбором скорости вытягивания или нагревом расплава или же обоими факторами одновременно.

При выращивании монокристаллов совсем не обязательно, чтобы был расплавлен весь исходный металл. В некоторых случаях предпочтительно вначале расплавить только часть заготовки и затем медленно продвигать эту жидкую зону вдоль заготовки (*зонная плавка или зонная перекристаллизация*). При зонной плавке используются многие виды нагрева, включая индукционный, сопротивлением, электронно-лучевой и лазерный. Зону продвигают или механически перемещая источник нагрева по отношению к кристаллу, или, наоборот, перемещая кристалл относительно источника нагрева. Зонную плавку производят в тиг-

ле или без него. Бестигельную зонную плавку, или *зонную плавку с плавающей зоной*, широко используют для плавки реакционно-способных и тугоплавких материалов. Расплавленная зона удерживается силами поверхностного натяжения, и иногда — с помощью специального магнитного поля.

В литературе описано много вариантов этих методов выращивания кристаллов. Монокристаллы обычно получают в вакууме, однако их можно выращивать также и на воздухе или в инертной атмосфере. Сильно летучие вещества помещают в капсулы и выращивают под давлением. Кристаллы, в состав которых, например, в качестве легирующих входят летучие компоненты, также выращивают в капсулах или под слоем флюса. В одном давно известном процессе перенос жидкой фазы происходит небольшими каплями, отделяющимися от электрода, с помощью плазменной дуги (*метод Вернейля*). Эти и другие методы, используемые для выращивания кристаллов конкретных материалов, уже описаны в литературе [1].

Основные цели теплоотвода при всех методах выращивания монокристаллов сводятся к следующему: 1) создание такого температурного градиента у поверхности раздела жидкой и твердой фаз, при котором эта поверхность может находиться в устойчивом равновесии (т. е. не будет перемещаться), и 2) такое последующее изменение этого градиента, которое обеспечивало бы перемещение поверхности раздела жидкой и твердой фаз с контролируемой скоростью. Тепловой баланс на плоской поверхности раздела в процессе роста монокристалла из расплава можно записать следующим образом:

$$K_S G_S - K_L G_L = \rho_S H R, \quad (1.1)$$

где K_S — коэффициент теплопроводности твердого металла, кал/см·°C·с; K_L — коэффициент теплопроводности жидкого металла, кал/см·°C·с; G_S — температурный градиент в твердой фазе у поверхности раздела жидкой и твердой фаз, °C/см; G_L — температурный градиент в жидкой фазе у поверхности раздела жидкой и твердой фаз, °C/см; R — скорость выращивания, см/с; ρ_S — плотность твердого металла, г/см³; H — удельная теплота кристаллизации, кал/г¹.

Из уравнения (1.1) следует, что скорость выращивания R зависит не от абсолютного температурного градиента, а от разницы между $K_S G_S$ и $K_L G_L$. Поэтому температурными градиентами можно управлять независимо от скорости выращивания. Это являет-

¹ Здесь и ниже теплота процесса и энтальпия системы обозначаются одной и той же буквой H . В отечественной литературе теплота реакции обычно обозначается через Q . При этом необходимо учитывать, что Q и ΔH имеют противоположные знаки. — *Прим. ред.*

сы важным отличием установок для роста монокристаллов, поскольку при выращивании качественных монокристаллов сплавов необходимо, чтобы градиенты температуры были высокими, а скорости роста — низкими. Величины K_S , K_L , H и ρ_S — это постоянные кристаллизующихся материалов; градиент G_L прямо пропорционален тепловому потоку в жидкой фазе у поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

Скорость выращивания будет максимальной при отрицательных значениях G_L (переохлажденный расплав); однако высококачественные монокристаллы не могут быть выращены из переохлажденной жидкой фазы, и потому на практике максимальной скорости выращивания добиваются при $G_L \rightarrow 0$ или из уравнения (1.1):

$$R_{\text{макс}} = \frac{K_S G_S}{\rho_S H}. \quad (1.2)$$

Температурный градиент G_S в твердой фазе у поверхности раздела оценивают экспериментально или путем расчета теплового потока. В качестве простой иллюстрации расчета теплового градиента в твердой фазе G_S рассмотрим случай выращивания кристалла методом плавающей зоны (бестигельной плавки), когда 1) кристалл имеет круглое поперечное сечение, 2) теплоотдача от кристалла в окружающую среду происходит за счет конвекции, 3) рост кристалла происходит в установившемся режиме и 4) температурные градиенты в самом кристалле в направлении, перпендикулярном направлению роста, незначительны. Рассмотрим цилиндрический элемент в твердом кристалле толщиной dx' , перемещающийся со скоростью движения межфазной границы R (фиг. 1.2). Тогда для установившегося режима температура перемещающегося элемента остается постоянной и тепловой баланс (в единицу времени) может быть записан следующим образом:

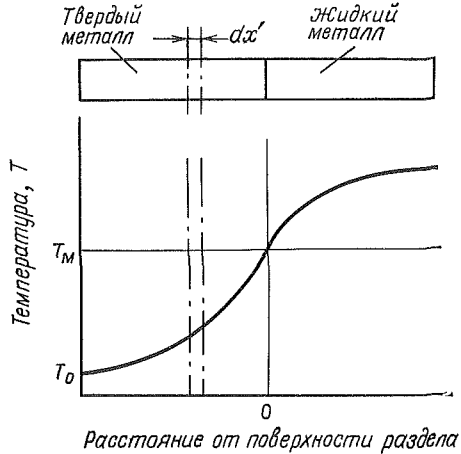
$$\left[\begin{array}{l} \text{Суммарное изменение} \\ \text{тепла за счет} \\ \text{проводимости} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Суммарное изменение} \\ \text{тепла за счет пере-} \\ \text{мещения границы} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Суммарное изменение} \\ \text{тепла за счет потерь} \\ \text{в окружающую среду} \end{array} \right] = 0,$$

$$\alpha_S \frac{d^2 T}{dx'^2} (\rho_S c_S \pi a^2 dx') + R \frac{dT}{dx'} (\rho_S c_S \pi a^2 dx') + h(T - T_0) (2\pi a dx') = 0, \quad (1.3)$$

где x' — расстояние от поверхности раздела жидкой и твердой фаз (отрицательное в твердой фазе) см; c_S — удельная теплоемкость твердого металла, кал/г·°С; a — радиус кристалла, см;

h — коэффициент теплоотдачи при потере тепла в окружающую среду, кал/см²·°С·с; T — температура на расстоянии x' , °С; T_0 — температура окружающей среды, °С; ρ_S — плотность материала кристалла, г/см³; α_S — коэффициент температуропроводности материала кристалла ($K_S/\rho_S c_S$), см²/с.

Фиг. 1.2. Схематическое распределение температуры при выращивании кристалла.



Далее в результате интегрирования уравнения (1.3) при граничных условиях $x' = 0, T = T_M$ (T_M — температура плавления металла) и $x' = -\infty, T = T_0$ для температуры в затвердевающем металле получим уравнение

$$\frac{T - T_0}{T_M - T_0} = \exp \left\{ - \left[\frac{R}{2\alpha_S} - \sqrt{\left(\frac{R}{2\alpha_S} \right)^2 + \frac{2h}{aK_S}} \right] x' \right\}. \quad (1.4)$$

Тепловой градиент в твердой фазе у поверхности раздела жидкой и твердой фаз $G_S = (dT/dx')_{x=0}$ тогда выразится соотношением

$$G_S = - (T_M - T_0) \left[\frac{R}{2\alpha_S} - \sqrt{\left(\frac{R}{2\alpha_S} \right)^2 + \frac{2h}{aK_S}} \right] \quad (1.5)$$

и, когда $R/2\alpha_S \ll 1$,

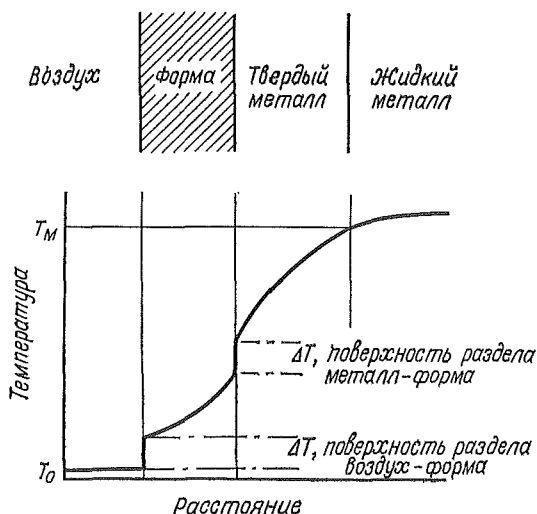
$$G_S \simeq \left(\frac{2h}{aK_S} \right)^{1/2} (T_M - T_0). \quad (1.6)$$

Для кристаллов с высокой температурой плавления, когда разность $(T_M - T_0)$ велика и коэффициент теплоотдачи h увеличивается за счет распространения тепла излучением, достижимые тепловые градиенты могут быть довольно высокими, например 100°С/см или более. В случае кристаллов с меньшей температу-

рой плавления для достижения больших градиентов необходимо иметь дополнительное охлаждение. Так, например, Моллард [2] получил градиенты порядка $500^{\circ}\text{C}/\text{см}$ на кристаллах олова диаметром $3,175$ мм, употребляя тонкостенный стальной тигель, который нагревался электроконтактным способом чуть выше температуры поверхности раздела жидкой и твердой фаз и охлаждался водой до температуры чуть ниже этой поверхности. Уравнение (1.6) как раз относится к этому случаю, только теперь h характеризует полное сопротивление радиальному тепловому потоку от металлического кристалла к охлаждающей воде. В примененном устройстве такое сопротивление имелось главным образом на поверхности раздела металл — тигель и коэффициент теплоотдачи был равен $\sim 0,04$ кал/см² · °С · с. В конце этой главы мы покажем (задача 1.6), что расчетные градиенты температуры, полученные с помощью уравнения (1.6), примерно равны экспериментальным, а именно $500^{\circ}\text{C}/\text{см}$.

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ОТЛИВОК И СЛИТКОВ

Обычно при изготовлении отливок и слитков тепловой поток не является установившимся, как это было в приведенных выше примерах. Горячий расплав заливают в холодную форму; выделяющиеся при охлаждении металла теплоты перегрева и кристаллизации через ряд тепловых сопротивлений передаются в холодную форму до тех пор, пока затвердевание не завершится



Фиг. 1.3. Схематическое распределение температуры при кристаллизации чистого металла.

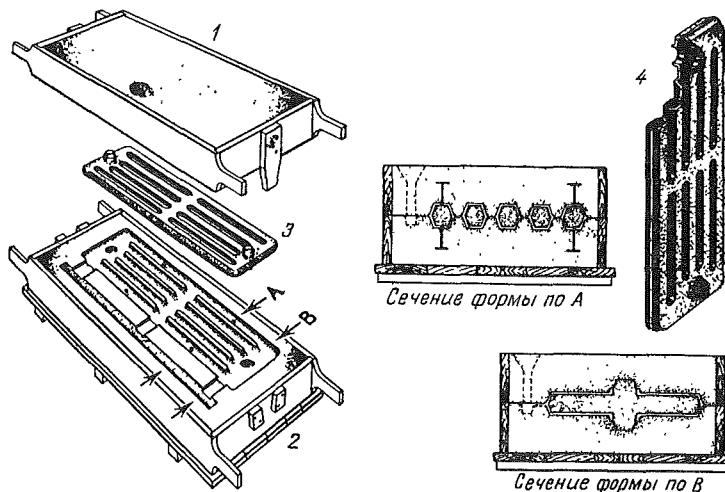
полностью. На фиг. 1.3 схематически показан этот процесс при кристаллизации чистого металла. Тепловые сопротивления, которые подлежат рассмотрению в общем случае, — это сопротивления, возникающие в расплаве, затвердевающем металле и на поверхности раздела металл — форма, а также сопротивления, возникающие в самой форме. Эта задача трудна в математическом и физическом отношении и становится еще труднее, если рассматривать затвердевание тел не только простой геометрической формы, и если принимать во внимание изменение теплофизических свойств в зависимости от температуры или анализировать затвердевание сплавов с учетом интервала кристаллизации. Такого рода задачи в настоящее время обычно решают с помощью вычислительных машин, и некоторые примеры подобных расчетов будут рассмотрены нами позднее. Однако существуют определенные упрощающие приближения, которые можно сделать в ряде случаев, представляющих технологический интерес. Некоторые из них мы рассмотрим перед более подробным обсуждением общей задачи.

ЛИТЬЕ В ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ ФОРМЫ

Литье в песчаные формы и литье по выплавляемым моделям — это два процесса изготовления фасонных отливок, в которых используют относительно теплоизолированные формы. Оба процесса применяются очень давно и имеют большое значение для современной промышленности [3].

Фиг. 1.4 иллюстрирует изготовление песчаной формы для отливки секции радиатора парового отопления. Для получения нужной конфигурации отливки изготавливают три отдельные части формы, которые затем собирают вместе. Соответствующие полости в верхней и нижней частях формы образуются при помощи деревянной или металлической модели; пространство вокруг модели набивают формовочной смесью. Наружные части формы (верхняя и нижняя опоки) сохраняют конфигурацию модели, поскольку используемая формовочная смесь содержит определенное количество влаги, глины и иногда других связующих добавок. Внутреннюю часть (стержень), как правило, выполняют из смеси песка и масляного или смоляного связующего; стержень сушат, что обеспечивает повышенную прочность и снижение объема летучих компонентов.

При литье по выплавляемым моделям цельные неразъемные формы выполняют не набивкой формовочной смеси, а заливкой огнеупорной смеси. Одним из таких материалов, широко используемых для литья цветных сплавов, является гипс. Для литья черных металлов соответствующим материалом служит смесь из муллита и этилсиликата в качестве связующего.



Фиг. 1.4. Изготовление песчаной формы для секции радиатора парового отопления (поТейлору, Флемингсу и Вулфу [4]).

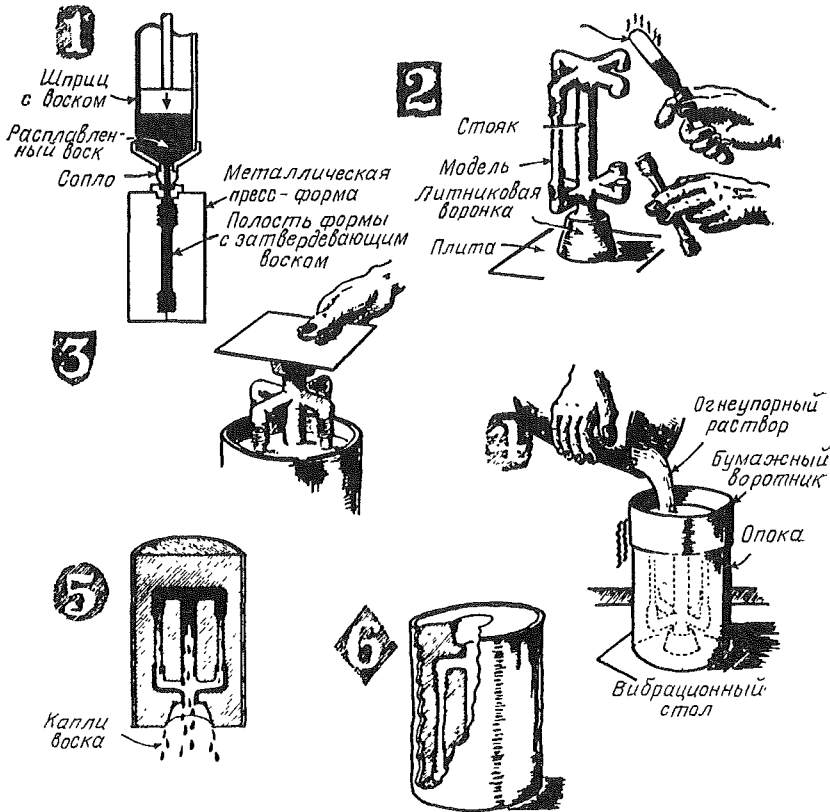
1 — верхняя половина формы; 2 — нижняя половина формы; 3 — просушенный песчаный стержень; 4 — готовая отливка (вырыв показывает внутреннее пространство).

При литье по выплавляемым моделям последние вначале выполняют из воска¹ и затем покрывают соответствующей огнеупорной смесью; которую высушивают при высокой температуре. В процессе высокотемпературной сушки воск выплавляется и стекает или улетучивается с влагой формы. Применяются два способа литья по выплавляемым моделям. В более старом варианте этого процесса восковую модель помещают в коробку или контейнер, в которую заливают огнеупорную смесь (фиг. 1.5). В новом варианте процесса, называемом оболочковым, модель последовательно погружают в жидкую огнеупорную смесь и в «кипящий слой» мелких огнеупорных частиц, пока не образуется оболочка нужной толщины. Основное достоинство обоих разновидностей метода литья по выплавляемым моделям состоит в том, что при изготовлении сложных деталей не возникает трудностей, связанных с проблемой удаления модели из формы. По сравнению с литьем в песчаные формы литье по выплавляемым моделям позволяет изготавливать более сложные и тонкостенные детали с большей точностью размеров и лучшим качеством поверхности. Основным недостатком, как правило, являются более высокая стоимость и ограничение размеров отливок.

¹ «Воск» здесь употребляется как собирательное понятие; в действительности применяют воскообразные модельные композиции (для их изготовления используют парафин, стеарин, церезин, торфяной воск и др.). — Прим. ред.

Изготовление формы для точного литья

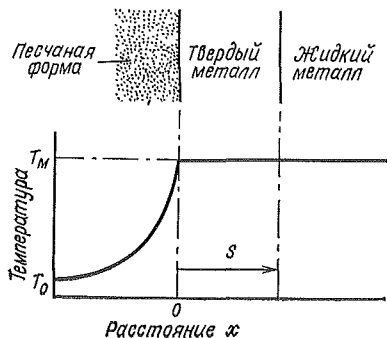
Точная литье, или литье по выплавляемым моделям



Фиг. 1.5. Изготовление формы литья по выплавляемым моделям (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [4]).

1 — воск расплавляют и заполняют им металлическую пресс-форму для изготовления моделей; 2 — модели «приваривают» к литниковой системе, в результате чего образуется «елка»; 3 — на «елке» создают покрытие, окуная ее последовательно в огнеупорный раствор и в пылевидный огнеупорный песок; 4 — затем вокруг «елки» устанавливают опоку, верхнюю ее часть наращивают бумажным воронником и заливают в нее более вязкий и грубый огнеупорный раствор; 5 — когда огнеупорный раствор затвердевает, форму помещают в печь при температуре 90°C для сушки раствора и выплавления восковых моделей; 6 — наконец, перед заливкой форму помещают в печь и осторожно обжигают при температуре $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ для удаления всех следов воска и достижения температуры, при которой в нее будут заливать жидкий металл. Теперь форма готова для заливки; нагрета и совершенно не содержит воска.

Важной характерной особенностью условий теплоотвода и затвердевания металла в рассмотренных выше процессах литья является значительно бóльшая теплопроводность металла по сравнению с материалом формы. Поэтому скорость затвердевания



Фиг. 1.6. Приближенное распределение температуры при кристаллизации чистого металла, залитого при температуре плавления, около плоской гладкой стенки формы.

прежде всего зависит от теплофизических свойств формы; при этом теплопроводность металла практически не имеет значения. Кроме того, за исключением литья в оболочковую форму, когда ее толщина мала по сравнению со стенкой отливки, обычная песчаная форма может считаться полубесконечной; иными словами, внешняя поверхность формы в процессе затвердевания металла не нагревается. В этом случае описание теплового потока (фиг. 1.3) значительно упрощается, особенно если еще предположить, что металл заливают без перегрева, т. е. точно при температуре плавления (T_M), как это изображено на фиг. 1.6.

Рассмотрим сначала задачу об односторонне направленном тепловом потоке. Предположим, что мы заливаем металл, имеющий температуру, в точности равную температуре плавления, в форму с толстыми плоскими стенками, имеющими комнатную температуру T_0 . При соприкосновении расплавленного металла со стенкой поверхность формы за время $t = 0$ нагревается до T_M . Таким образом, мы приходим к одномерной задаче о распространении тепла в твердом теле при неустановившемся режиме, и решение ее должно соответствовать частному дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; \quad (1.7)$$

здесь и далее α_m — коэффициент температуропроводности материала формы, $\text{см}^2/\text{с}$; K_m — коэффициент теплопроводности материала формы, $\text{кал}/\text{см} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{с}$; ρ_m — плотность материала формы, $\text{г}/\text{см}^3$; t — время, с; x — расстояние от поверхности раздела форма — металл, см (положительное — в металл, отрицательное — в форму).

Решение этого уравнения для граничных условий, приведенных выше, дает температуру T в форме в виде зависимости от времени t на расстоянии x от поверхности раздела форма — металл:

$$\frac{T - T_M}{T_0 - T_M} = \operatorname{erf} \frac{-x}{2\sqrt{\alpha_m t}}, \quad (1.8)$$

где erf — интеграл ошибок; $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Таблица интегралов ошибок приведена в приложении А.

Скорость теплового потока в форму через поверхность раздела металл — форма описывается выражением

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -K_m \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0}, \quad (1.9)$$

где q — скорость теплового потока и A — площадь поверхности раздела форма — металл. Продифференцировав уравнение (1.8) по частям относительно x , положив $x = 0$ и используя уравнение (1.9), получим для скорости теплового потока через поверхность раздела форма — металл следующее выражение:

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{K_m \rho_m c_m}{\pi t}} (T_M - T_0), \quad (1.10)$$

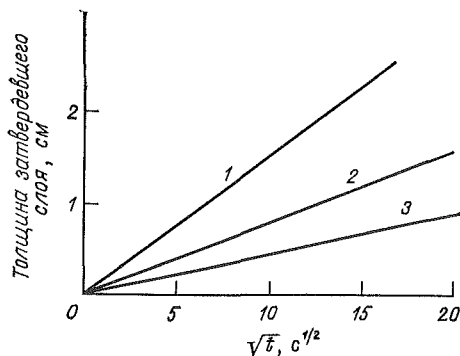
где c_m — удельная теплоемкость материала формы. Количество тепла, поступающего в форму, зависит только от выделения теплоты кристаллизации затвердевающего металла, поскольку как твердый, так и жидкий металл находится точно при температуре T_M (фиг. 1.6). Таким образом,

$$\left(\frac{q}{A}\right)_{x=0} = -\rho_S H \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (1.11)$$

где S — толщина слоя затвердевающего металла. Комбинируя уравнения (1.10) и (1.11) и интегрируя (учитывая, что $S = 0$ при $t = 0$), получаем

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\left(\frac{T_M - T_0}{\rho_S H}\right)}_{\text{Металл}} \underbrace{\sqrt{K_m \rho_m c_m}}_{\text{Форма}} \sqrt{t}. \quad (1.12)$$

Уравнение (1.12) дает представление о совместном воздействии теплофизических свойств металла и формы на скорость кристаллизации металла, залитого в относительно теплоизолированную форму. Эта зависимость более точна для отливок, полученных в песчаных формах, из сплавов с высокой теплопроводностью, например из цветных сплавов (на основе Cu, Al и Mg), чем для отливок из чугуна и стали. Отметим, что высокая температура плавления и небольшая теплота кристаллизации (единицы объема) благоприятствуют быстрому затвердеванию. Величина $(K_m \rho_m c_m)^{1/2}$ есть мера скорости, с которой материал формы может поглощать тепло, и ее называют *коэффициентом аккумуляции* тепла. Толщина



Фиг. 1.7. Зависимость толщины затвердевшего слоя некоторых чистых металлов в теплоизолированных формах от времени ($t^{1/2}$).

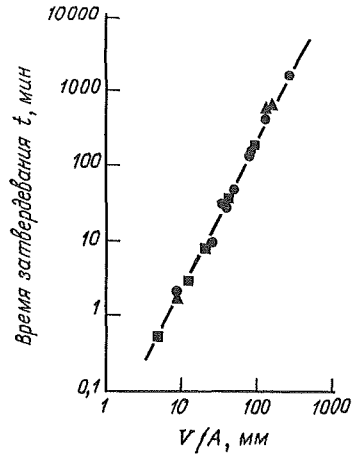
1 — затвердевание магния в песчаной форме; 2 — затвердевание меди в песчаной форме; 3 — затвердевание меди в гипсовой форме.

слоя затвердевшего металла является параболической функцией времени, которая означает, что скорость затвердевания первоначально очень велика и уменьшается по мере прогрева формы. На фиг. 1.7 показаны широкие пределы изменения скоростей затвердевания, достигаемые на практике, в зависимости от металла, материала формы и ее температуры. Данные, использованные для расчета этого графика, приведены в приложении Б.

Рассмотренная одномерная задача служит для иллюстрации многих важных тепловых аспектов затвердевания, тогда как в некоторых случаях важно уметь оценивать время и скорость кристаллизации отливок сложной конфигурации. Вернемся снова к вопросу о передаче тепла через стенку литейной формы, но теперь уже с учетом ее конфигурации, которая оказывает некоторое влияние на способность формы поглощать тепло. Например, сравним геометрию теплового потока через стенку формы с вогнутой или выпуклой внутренней поверхностью с геометрией теплового потока через плоскую стенку. Тепловой поток через вогнутую поверхность будет расходящимся и потому несколько ускоренным, а через выпуклую поверхность — сходящимся и соответственно более замедленным по сравнению с потоком через плоскую стенку. Однако для простых форм различия не будут большими, и потому в качестве полезного приближения можно предположить, что данный квадратный сантиметр поверхности формы имеет фиксированную способность поглощать тепло независимо от конфигурации или местоположения па отливке. С помощью этого приближения мы можем теперь заменить S в уравнении (1.12) на V_S/A , где V_S — объем металла, затвердевшего за время t , и A — площадь поверхности раздела между формой и металлом. Или, полагая $t = t_f$, где t_f — время полного затвердевания отливки объемом V , получим

$$\frac{V}{A} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_M - T_0}{\rho_S H} \right) \sqrt{K_m \rho_m c_m} \sqrt{t_f} \quad (1.13)$$

Фиг. 1.8. Время затвердевания отливок в зависимости от отношения их объема к поверхности по экспериментальным результатам Хворинова [5].



$$\text{и} \quad t_f = C \left(\frac{V}{A} \right)^2, \quad (1.14)$$

где C — постоянная для данных металла, материала формы и ее температуры.

Соотношение (1.14) представляет хорошо известное правило Хворинова, используемое для сравнения времен затвердевания отливок простой конфигурации. Оно показывает, что время полного затвердевания таких отливок пропорционально квадрату отношения объема к поверхности отливок. Подтверждение этого результата дано экспериментами самого Хворинова на стальных отливках различных размеров и конфигураций, изменяющихся от 10 мм по толщине до отливок весом 65 т (фиг. 1.8). Данные Хворинова о времени полного затвердевания были получены на основе результатов измерения температуры охлаждающейся отливки с помощью термопары, установленной в тепловом центре отливки [5].

Для таких конфигураций, как сферы или цилиндры, вместо уравнения (1.13) можно вывести более точное соотношение между величинами t_f и V/A (без допущения о нерасходимости теплового потока). В этих случаях применяемое частное дифференциальное уравнение для теплового потока в форме имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{n}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (1.15)$$

где r — радиус отливки, а $n = 1$ для цилиндра и $n = 2$ для сферы. Следуя методу, использованному для вывода уравнения (1.13),

получаем эквивалентное выражение

$$\frac{V}{A} = \frac{T_M - T_0}{\rho_S H} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{K_m \rho_m c_m} \sqrt{t_f} + \frac{n K_m t_f}{2r} \right). \quad (1.16)$$

Из сравнения уравнений (1.16) и (1.13) видно, что простое приближение Хворина становится более справедливым по мере уменьшения коэффициента температуропроводности ($K_m/\rho_m c_m$). Оно также более справедливо для цилиндров, чем для сфер. При данном отношении объема к поверхности сфера затвердевает быстрее, чем цилиндр, и цилиндр быстрее, чем плита [27].

ЛИТЕЙНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ПРЕОБЛАДАЮЩИМ ВЛИЯНИЕМ НА ТЕПЛОТДАЧУ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА (ЛИТЬЕ В ТЕПЛОПРОВОДНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ)

Во многих важных литейных процессах тепловой поток в значительной мере лимитируется сопротивлением поверхности раздела форма — металл. К этим процессам относятся кокильное литье, литье под давлением, закалка из жидкого состояния и производство металлических порошков, что будет обсуждено нами позднее. Когда тепловое сопротивление поверхности раздела форма — металл имеет преобладающее значение, распределение температур по сечению затвердевающего металла и формы приобретает вид, изображенный на фиг. 1.9. Все падение температуры приходится на поверхность раздела. Форма, предполагаемая бесконечной, остается при своей первоначальной температуре T_0 . Скорость теплового потока через эту границу для металла, заливаемого при температуре плавления T_M , выражается формулой

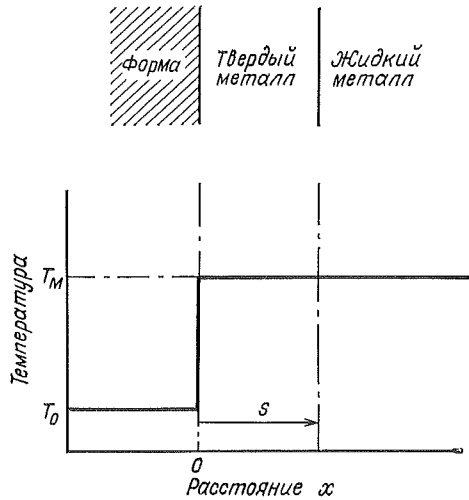
$$\left(\frac{q}{A} \right)_{x=0} = -h(T_M - T_0). \quad (1.17)$$

Комбинирование уравнения (1.17) с (1.14) для случая формы с большой плоской стенкой и интегрирование (учитывая, что $S = 0$ при $t=0$) дают следующую формулу для толщины затвердевшего слоя:

$$S = h \frac{T_M - T_0}{\rho_S H} t. \quad (1.18)$$

Кроме того, поскольку при распределении температур в соответствии с фиг. 1.9 конфигурация отливки никоим образом не изменяет теплоотдачу через поверхность раздела, уравнение (1.8) можно распространить на отливки простой конфигурации для

Фиг. 1.9. Распределение температуры при кристаллизации металла в форме с большой плоской стенкой, когда сопротивление поверхности раздела форма — металлом является лимитирующим.



расчета времени затвердевания t_f в зависимости от отношения их объема к поверхности:

$$t_f = \frac{\rho_S H}{h (T_M - T_0)} \frac{V}{A} . \quad (1.19)$$

Формулы (1.18) и (1.19) справедливы, когда сопротивление тепловому потоку на границе между формой и металлом велико по сравнению с другими сопротивлениями в металле и форме. За исключением случая, когда форма относительно теплоизолирована, это условие наблюдается при

$$h \ll \frac{K_S}{S} . \quad (1.20)$$

Когда форма относительно теплоизолирована, добавляется еще одно необходимое условие:

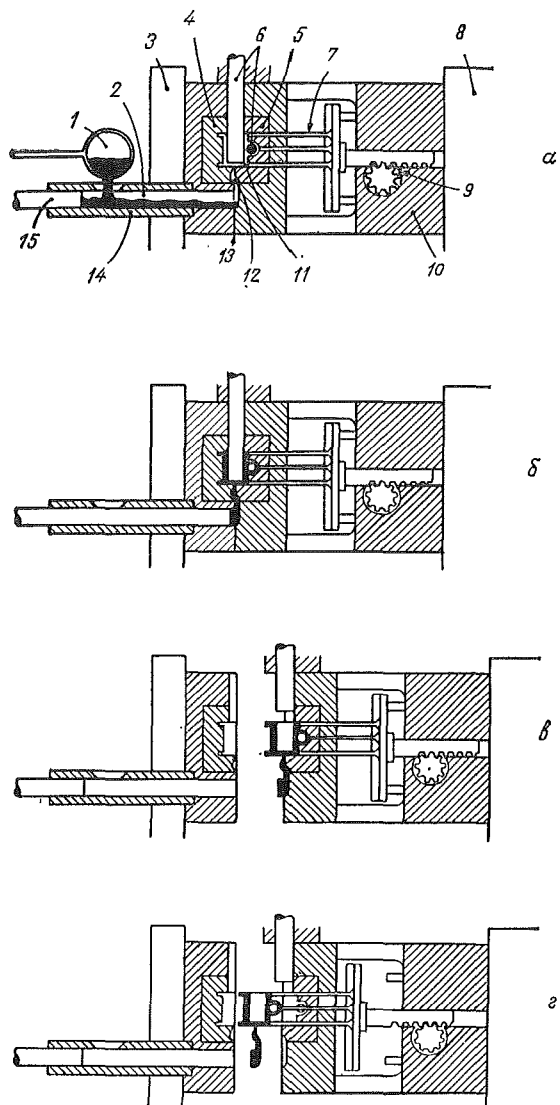
$$h^2 \ll \frac{K_m \rho_m c_m}{t} . \quad (1.21)$$

Литье под давлением — это наиболее экономичный из всех литейных процессов для изготовления большого количества простых деталей из цветных сплавов. Этот процесс характеризуется высокой начальной стоимостью оборудования и оснастки, что искупается высокой производительностью, которая находится в пределах 100—400 сжатий в час; при этом за одно сжатие может быть получено до 40 отливок (при 40-гнездной прессформе). На

фиг. 1.10 схематически показана одна из машин для литья под давлением, используемая для производства отливок из алюминиевых сплавов. В высокомеханизированных цехах вместо заливки из ковша вручную применяют перекачивание металла или автоматическую подачу ковша с металлом. Как правило, сопротивление на поверхности раздела между формой и металлом в случае литья под давлением характеризуется примерно величиной $h = 0,1$ кал/см²·°С·с или меньше; из уравнения (1.20) хорошо видно, что пограничное сопротивление лимитирует скорость всего теплового потока в отливках обычных толщин (как правило, 0,3 см и меньше) из широко распространенных металлов.

В настоящее время большое количество деталей из алюминиевых и цинковых сплавов получают литьем под давлением, но для производства отливок из медных и магниевых сплавов этот способ распространен значительно меньше. Существует мнение, что в будущем производство этим методом отливок из магниевых сплавов превысит количество деталей из алюминиевых сплавов, поскольку магниевые сплавы имеют меньшую объемную теплоту кристаллизации и, следовательно, в соответствии с уравнением (1.19) окажется возможным достигнуть более высокой производительности с помощью надлежащим образом спроектированных машин. Сейчас литьем под давлением получается небольшое количество медных сплавов, однако производство их неуклонно возрастает. Производство таких сплавов методом литья под давлением быстро расширится, если удастся повысить срок службы пресс-формы и камеры сжатия. Из-за более высокой температуры медных сплавов происходит относительно быстрое разрушение этих узлов при используемых в настоящее время оборудовании и материалах. Большой интерес представляет литье под давлением черных металлов, поскольку такой процесс при массовом изготовлении простых отливок может дать существенную экономию. Вполне возможно, что в конце концов удастся осуществить этот процесс в промышленных масштабах, однако проблемы стойкости материалов при высоких температурах окажутся при этом даже сложнее, чем в случае медных сплавов.

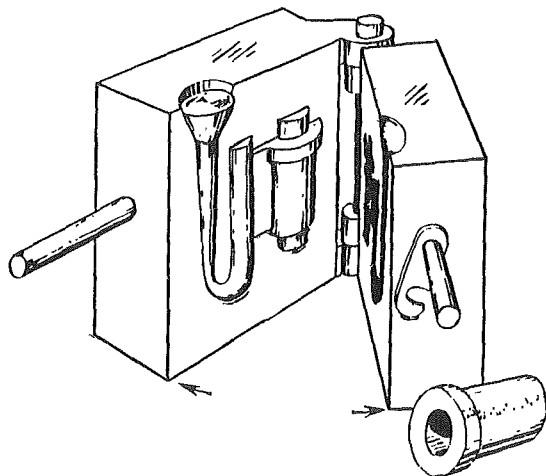
В более новом и совершенно ином варианте литья под давлением, называемом литьем под низким давлением, металл из тигля, помещенного в закрытую камеру, по футерованной трубе подают непосредственно в рабочую полость формы силой сжатого воздуха или инертного газа. Литье под низким давлением применяют для сравнительно быстрого изготовления относительно больших алюминиевых отливок, которые в других случаях могли быть отлиты в песчаные формы или кокили. По существу похожий процесс используют при производстве стальных отливок в графитовых формах, например стальных колес или слитков.



Фиг. 1.10. Машина для литья под давлением (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [4]).

a — заливка металла в камеру; *б* — заполнение рабочей полости металлом; *в* — раскрытие пресс-формы и удаление стержней; *г* — выталкивание отливки и прессостатка из пресс-формы.

1 — ковш; 2 — камера; 3 — стационарная плита; 4 — неподвижная половина пресс-формы; 5 — подвижная половина пресс-формы; 6 — стержни; 7 — выталкивающие штифты; 8 — подвижная плита; 9 — рейка и шестерня; 10 — узел выталкивания; 11 — полость пресс-формы; 12 — литник; 13 — плоскость разъема; 14 — стакан; 15 — плунжер.



Фиг. 1.11. Литье в кокиль; затвердевшая отливка показана в левой половине кокиля, готовая отливка — рядом с кокилем (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [4]).

Кокильное литье в основном похоже на литье под давлением, но в этом случае заполнение формы осуществляется без использования давления и металл поступает непосредственно в форму под действием силы тяжести (фиг. 1.11). Обычно этот процесс применяют для изготовления крупных отливок большого веса, когда они требуются в большом количестве. Примером могут служить стальные рефлекторы для уличных фонарей и коробки пожарной сигнализации. Часто при литье в кокиль с целью уменьшения коэффициента теплоотдачи применяют покрытия (огнеупорные краски), назначение которых состоит в облегчении заполнения формы или в содействии уменьшению объема усадочных пор, возникающих при затвердевании отливки. Коэффициенты теплоотдачи изменяются в интервале от $0,04 \text{ кал/см}^2 \cdot ^\circ \text{С} \cdot \text{с}$ (для простых тонких покрытий на основе графита) до более низких значений в случае термоизолирующих покрытий.

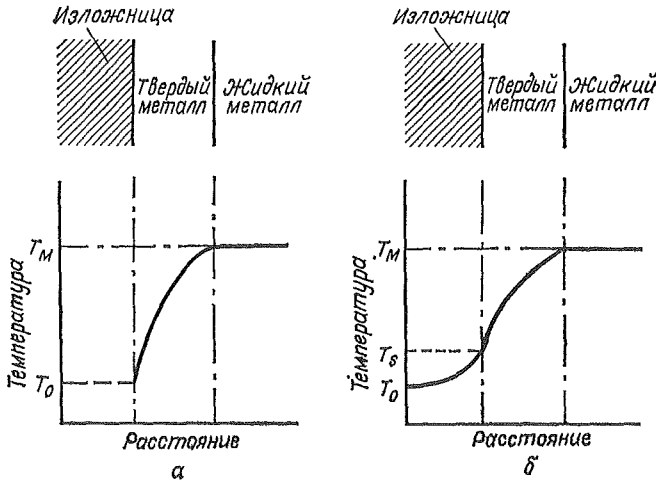
Сверхбыстрая кристаллизация (закалка) из жидкого состояния путем расплющивания капли (*splat cooling*) — еще один пример литейного процесса, в котором теплоотвод в основном лимитируется пограничным тепловым сопротивлением. Этот процесс разработал Дувез [6] в 1959 г. в качестве метода достижения очень высоких скоростей охлаждения во время затвердевания. В первоначальной установке этого автора небольшую каплю жидкого металла ударной волной выбрасывали на металлическую поверхность; при этом получали образцы (пленки) толщи-

ной до 1 мкм. Несколько большую толщину (20—50 мкм) обычно получают с помощью устройств типа молот — наковальня. Металлургические аспекты этого метода обсуждаются в гл. 8. С точки зрения теплового потока интересно отметить, что толщина тонкого литого образца свидетельствует [из уравнения (1.20)] о том, что теплоотвод может лимитироваться поверхностью раздела даже в случае очень высокой скорости затвердевания. Страхан [7] обнаружил, что коэффициенты h на одной из установок типа молот — наковальня выше единицы и что более высокие коэффициенты, вероятно, получаются на установке с использованием ударной волны.

В качестве последнего примера затвердевания в условиях, когда теплоотвод лимитируется поверхностью раздела (коэффициентом h), рассмотрим производство металлических порошков методом распыления жидких сплавов и охлаждения на воздухе, в инертном газе, водороде или воде. При этом коэффициенты h имеют значения порядка 10^{-3} на воздухе или в инертном газе и 10^{-2} в воде. Размер капель, как правило, колеблется от нескольких микронов до сантиметра. В соответствии с уравнением (1.20) теплоотвод опять явно лимитируется поверхностью раздела и опять применимо уравнение (1.19). В настоящее время большой интерес представляет производство порошков металлических сплавов распылением, которые охлаждаются с максимальной скоростью и потому затвердевают с максимальным \dot{h} . При закалке в газовой среде коэффициент h зависит от степени конвекции и используемого газа: в некоторой мере это также зависит от размера частиц. Для металлов с более высокой температурой плавления, таких, как сталь, теплопередача от капли происходит излучением, а также конвекцией; излучение можно рассматривать как вклад в «эффективный» коэффициент теплоотдачи h_e с поверхности раздела, который в этом случае сильно зависит от температуры [8].

АНАЛИТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СЛИТКОВ

Для многих важных способов изготовления слитков характерно такое же распределение температур, как и представленное на фиг. 1.3; следовательно, в полных расчетах процесса затвердевания необходимо учитывать тепловые сопротивления металла, поверхностей раздела металл — изложница и изложница — окружающая среда. Точные аналитические решения существуют только для ограниченного числа случаев, представляющих практический интерес, когда тепловой поток является односторонне направленным, сопротивление поверхности раздела изложница — металл незначительно и изложница или поддержи-



Фиг. 1.12. Распределение температуры при кристаллизации металла в изложнице с плоской стенкой, когда теплопередача лимитируется сопротивлением кристаллизующегося металла (а) и сопротивлением изложницы и металла (б).

вается при постоянной температуре (как, например, при водяном охлаждении), или выполняется с очень толстыми стенками. Распределение температур для этих случаев представлено на фиг. 1.12.

Прежде всего рассмотрим случай водоохлаждаемой изложницы. Решение этой задачи должно соответствовать частному дифференциальному уравнению [уравнение (1.7)] в граничных условиях при $x = 0$, $T = T_0$; при $x = S$, $T = T_M$; и тогда для поверхности раздела между жидкой и твердой фазами справедливо выражение

$$K_S \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=S} = H \rho_S \frac{\partial S}{\partial t}. \quad (1.22)$$

Карлслоу и Ягер [9] приводят следующее решение:

$$S = 2\gamma \sqrt{\alpha_S t}, \quad (1.23)$$

причем γ определяется из уравнения

$$\gamma e^{\gamma^2} \operatorname{erf} \gamma = (T_M - T_0) \frac{c_S}{H \sqrt{\pi}}. \quad (1.24)$$

Распределение температур в затвердевающем металле описывается выражением

$$\frac{T - T_0}{T'_0 - T_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\alpha_S t}}, \quad (1.25)$$

где T'_0 — константа интегрирования.

Решение задачи для случая, когда изложница не охлаждается водой (но является полубесконечной), оказывается лишь немногим сложнее и выглядит следующим образом:

$$\gamma e^{\gamma^2 x} \left(\sqrt{\frac{K_S \rho_S c_S}{K_m \rho_m c_m}} + \operatorname{erf} \gamma \right) = \frac{c_S}{H \sqrt{\pi}} (T_M - T_0). \quad (1.26)$$

Теперь соотношение (1.25) следует переписать, заменив T_0 температурой поверхности раздела изложница — металл T_s :

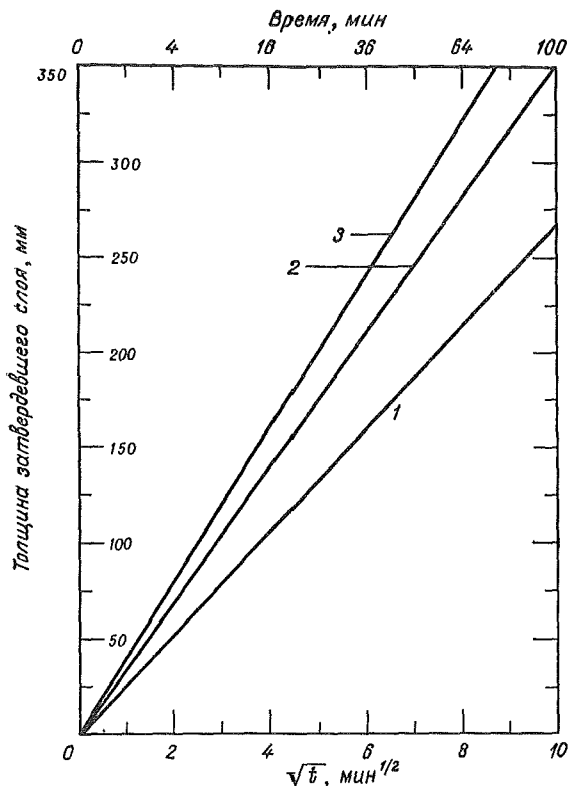
$$\frac{T - T_s}{T'_0 - T_s} = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\alpha_S t}}. \quad (1.27)$$

Формула (1.23) также применима для этого случая, как и ранее. Таким образом, уравнения (1.23), (1.26) и (1.27) представляют решение задачи о распределении температуры в слитке в случае односторонне направленного затвердевания в неохлаждаемой металлической изложнице. Эти уравнения, равно как и (1.25) для водоохлаждаемой изложницы и (1.12) для теплоизолированной формы, представляют особые случаи решения Шварца [10] (для нулевого перегрева). Отметим, что для водоохлаждаемой и неводоохлаждаемой изложниц кривая затвердевания в зависимости от времени имеет параболический характер. Это было установлено экспериментально многими исследователями, изучавшими скорость затвердевания стальных слитков. Некоторые характерные результаты расчетов, в которых использовались теплофизические данные приложения Б, приведены на фиг. 1.13. Эти данные хорошо согласуются с экспериментальными измерениями, полученными при односторонне направленном затвердевании от стенок изложницы (однако опытные кривые обычно несколько смещены по временной оси).

Например, многие исследователи [11—13] для случая затвердевания стали в чугуновой изложнице получили экспериментальные результаты, которые описываются уравнением вида

$$S = a\sqrt{t} - b, \quad (1.28)$$

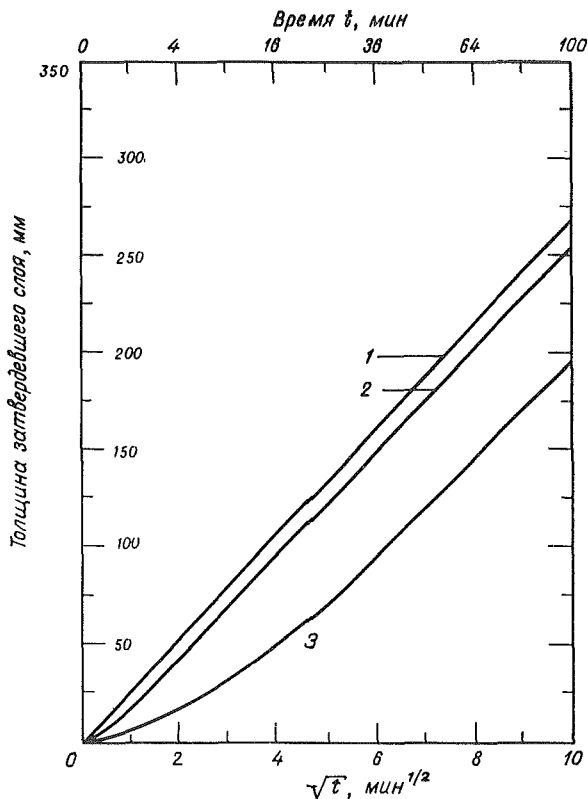
где S — толщина затвердевшего слоя, постоянные a и b соответственно равны примерно 25 и 12, если длина выражена в миллиметрах, а время в минутах (фиг. 1.13). Явное запаздывание начала затвердевания, обнаруженное экспериментально, возникает по двум причинам. Во-первых, конвекция во время заливки металла и сразу после нее приводит к быстрому снятию перегре-



Фиг. 1.13. Односторонне направленная кристаллизация чистого железа в изложницах трех типов; на поверхности раздела изложница — металл сопротивление отсутствуют (данные [26]).

1 — чугунная изложница; 2 — медная изложница; 3 — водоохлаждаемая изложница.

ва расплава, задерживая таким образом начало затвердевания и снижая его первоначальную скорость. Во-вторых, сказывается наличие конечного сопротивления теплоотдаче на поверхности раздела изложница — металл. В этом случае скорость затвердевания действительно имеет конечное значение в нулевой момент времени, однако она лимитируется сопротивлением поверхности раздела изложница — металл, и поэтому затвердевание происходит медленнее, чем при отсутствии этого сопротивления. Первоначально объем затвердевшего металла увеличивается линейно со временем, как это следует из уравнения (1.18). Затем, по мере того как сопротивление затвердевшего металла становится значительным по сравнению с сопротивле-



Фиг. 1.14. Односторонне направленная кристаллизация чистого железа в чугунной изложнице (данные [26]).

1 — сопротивление на поверхности раздела металл — изложница отсутствует; 2 — углеродистая краска (предполагается, что $h = 0,04$ кал/см²·°С·с); 3 — толстый слой изолирующей краски (предполагается, что $h = 0,004$ кал/см²·°С·с).

нием поверхности раздела изложница — металл, объем затвердевшего металла увеличивается линейно в зависимости от квадратного корня времени, как это изображено на фиг. 1.14.

Приближенные аналитические решения этой задачи были получены несколькими исследователями и обобщены Джонсом [14]. На фиг. 1.14 представлены данные по затвердеванию чистого железа без перегрева, полученные обработкой по методу Адамса [15], и значения коэффициента теплоотдачи с поверхности раздела изложница — металл, которые лежат в интервале значений, определенных на практике. Отметим, что в случае железа пограничные сопротивления относительно мало влияют на процесс затвердевания, исключая зону, непосредственно примыкаю-

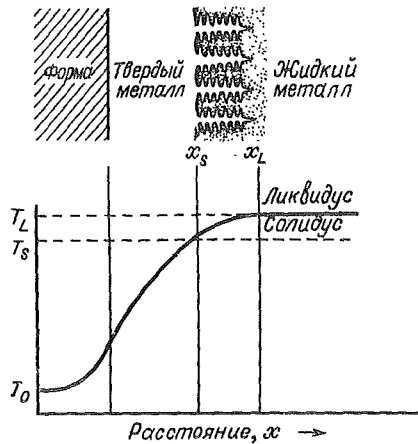
пую к стенкам изложницы. Что касается металлов с высокой теплопроводностью, таких, как алюминий, то в этих случаях аналогичные пограничные сопротивления оказывают относительно сильное влияние, поскольку расстояние от стенок изложницы, на котором влияние этих сопротивлений еще сохраняется, зависит от соотношения теплопроводностей поверхности раздела и металла.

Во всех решениях, приведенных выше, перегревом металла пренебрегали. Существуют точные аналитические решения для учета этого перегрева в случае простого односторонне направленного затвердевания (при отсутствии пограничного сопротивления) при условии, что термические свойства не зависят от температуры и тепловая конвекция отсутствует. Однако ясно, что даже очень малые градиенты температуры в горизонтальной плоскости приводят к сильной конвекции жидких металлов, вследствие чего происходит диссипация теплоты перегрева в начале затвердевания. Экспериментально также хорошо установлено, что теплота перегрева почти или полностью отводится сразу же после заливки металла в обычном производстве слитков и фасонного литья. В числовых расчетах, обсуждаемых позднее, влияние конвекции иногда учитывают приближенно, принимая искусственно высокую теплопроводность жидкого металла (в 10—100 раз больше действительной). При получении отливок в песчаных формах или при затвердевании, лимитируемом теплоотводом от поверхности раздела, влияние перегрева на продолжительность полного затвердевания может быть приближенно учтено прибавлением теплоты перегрева к выделяющейся теплоте кристаллизации.

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ СПЛАВОВ

Большая часть промышленных сплавов затвердевает в интервале температур, а не при некоторой постоянной температуре T_m ; кривая распределения температур при односторонне направленном затвердевании таких сплавов имеет вид, приведенный на фиг. 1.15. Существует аналитическое решение для этого случая, исходящее из предположения о полубесконечности металла и формы, отсутствия сопротивления на поверхности раздела, постоянства теплофизических свойств и равномерного распределения теплоты кристаллизации во всем интервале затвердевания [9]. Для решения задачи могут быть использованы также и другие методы, в основе которых лежат менее жесткие ограничения, — приближенные аналитические методы, методы «интегрального распределения», а также простые, но действенные методы числового решения соответствующих дифференци-

Фиг. 1.15. Односторонне направленная кристаллизация сплава в форме с плоской стенкой.

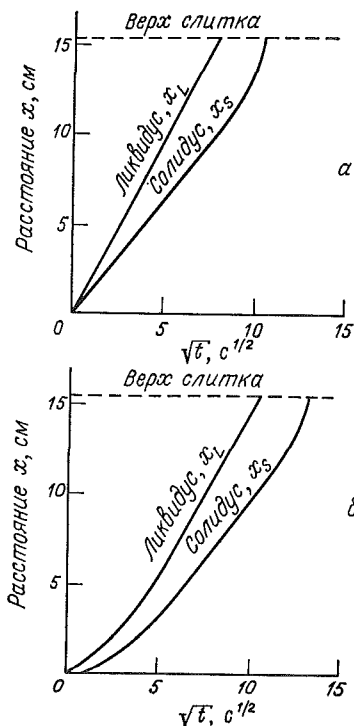


альных уравнений при заданных граничных условиях. Эти методы описаны в работах [15—18].

На фиг. 1.16 приведены результаты расчета односторонне направленного затвердевания алюминиевого сплава с 4,5% меди с помощью последнего из упомянутых методов (по данным Кампанья [19]). Если на поверхности раздела тепловое сопротивление и перегрев отсутствуют, то у стенки немедленно образуется тонкая твердая «оболочка», после чего изотермы как ликвидуса, так и солидуса перемещаются со скоростью, пропорциональной корню квадратному из времени. Скорость перемещения изотермы ликвидуса не изменяется при приближении к верхней части слитка, тогда как скорость перемещения изотермы солидуса в этот момент значительно изменяется, причем она начинает увеличиваться вкоре после достижения изотермой ликвидуса конца слитка.

При наличии теплового сопротивления на поверхности раздела (нижний график на фиг. 1.16) поведение изотерм изменяется только около стенок изложницы. На этом участке начальная скорость перемещения изотерм понижена, а движение изотермы солидуса вообще начинается лишь по прошествии некоторого времени. С металлургической точки зрения большой интерес представляют следующие особенности кривых, изображенных на фиг. 1.16:

1. Расстояние по вертикали между кривыми солидуса и ликвидуса соответствует области слитка, в которой в каждый данный момент в процессе затвердевания сосуществуют твердая и жидкая фазы. Это расстояние составляет ширину двухфазной зоны, и такие литейные характеристики, как питание, образование



Фиг. 1.16. Перемещение изотерм ликвидуса и солидуса при односторонне направленной кристаллизации сплава Al — 4,5% Cu; перегрев отсутствует, изложница водоохлаждаемая (данные [7]).

a — значение $h = \infty$; b — значение $h = 0,04$ кал/см²·°С·с.

горячих трещин и макроликвация, сильно зависят от ширины этой зоны.

2. Расстояние между этими кривыми по горизонтали определяет время локального затвердевания t_f (т. е. время, необходимое для изменения температуры данного участка металла от температуры ликвидуса до температуры солидуса). Время локального затвердевания обратно пропорционально средней скорости охлаждения данного участка в процессе затвердевания. Основные характеристики структуры затвердевшего металла (включая расстояние между дендритными ветвями и размер включений) сильно зависят от этого времени локального затвердевания.

3. В случае конечного значения коэффициента h расплав остается в контакте со стенками формы в процессе затвердевания конечное время. Это является необходимым условием образования некоторых типов макроликвации, включая обратную ликвацию и выпотевание.

Когда сплавы заливают в песчаные или другие относительно теплоизолированные формы без холодильников, перепад температур в затвердевающем металле всегда невелик и может быть

значительно меньше самого интервала затвердевания. Например, многими исследователями было показано, а в работе [20] обобщено, что затвердевание промышленных алюминиевых сплавов в песчаных литейных формах протекает таким образом, что жидкая и твердая фазы сосуществуют по всему сечению отливки в течение большей части времени затвердевания. Более того, в любой момент затвердевания существует лишь небольшая разница в количестве твердой фазы в центральной и периферийных частях отливки. Подробнее этот вариант затвердевания обсуждается в последующих главах.

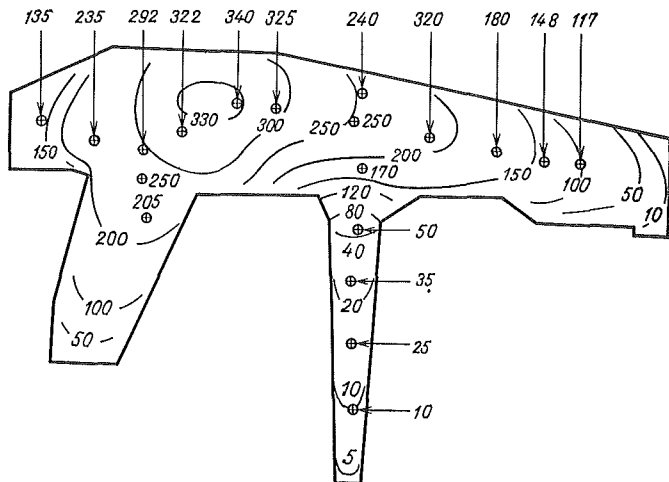
С точки зрения теплового потока основные различия между этим вариантом затвердевания и затвердеванием чистого металла в песчаной форме состоят в том, что температура рабочей поверхности формы (соприкасающейся с металлом) во время затвердевания не постоянна, а понижается во всем интервале температур затвердевания и что для завершения затвердевания выделяемое жидкой и твердой фазами тепло должно отводиться во всем интервале затвердевания. Когда интервал затвердевания невелик, продолжительность затвердевания таких сплавов довольно точно определяется с помощью уравнения, выведенного ранее для чистых металлов.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЗАДАЧИ

За исключением нескольких простых приближенных расчетов, все представленные выше решения отвечали одномерному тепловому потоку или задачам с радиальной симметрией. Здесь дано два примера приложения тепловой теории к решению задач с более сложной геометрией теплового потока, представляющих практический интерес. В каждом случае решение численное, полученное с помощью вычислительной машины. Первый пример заимствован из работы Хенцеля и Кеверяна [21] и описывает перемещение изотерм в стальной отливке корпуса турбины весом 9 т, полученной в песчаной форме. При проведении расчетов предполагалось, что толщина стенок формы достаточно велика, благодаря чему ее внешняя поверхность сильно не нагревается и падение температуры на поверхности раздела форма — металл мало.

Теплоту кристаллизации учитывали, приняв искусственно большую величину удельной теплоемкости во всем интервале затвердевания (т. е. в пределах двухфазной жидко-твердой зоны). Теперь необходимо решить только одно уравнение (как для формы, так и для металла):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T, \quad (1.29)$$

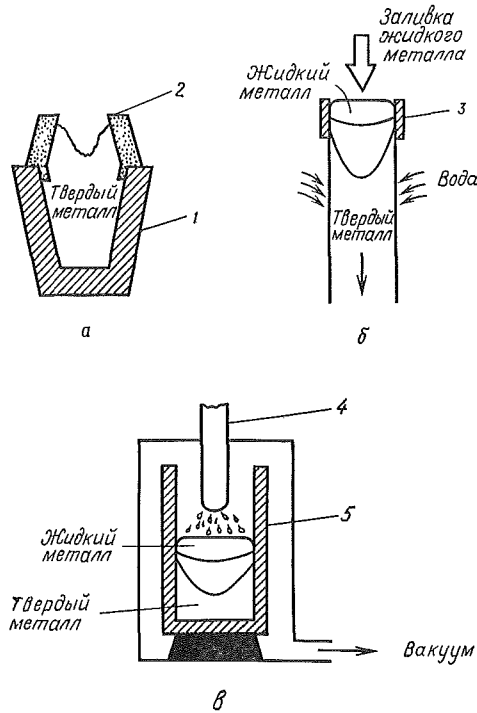


Фиг. 1.17. Сравнение расчетных изосоллидусов с результатами измерений [21].

Числа на кривых расчетных изотерм — время (в минутах); числа у опытных точек — значения времени (измеренные) до конца кристаллизации (в минутах).

где α — коэффициент температуропроводности, который может изменяться в зависимости от рассматриваемого участка отливки и времени. На фиг. 1.17 изображено поперечное сечение одной стенки турбинной отливки с указанием расчетных изотерм и измеренного времени полного затвердевания различных участков отливки. Отметим, что затвердевание последнего участка жидкого металла происходит внутри отливки, и потому в этой точке следует ожидать образования некоторой осевой усадочной раковины.

На фиг. 1.18 схематически изображены три наиболее распространенных метода разливки слитков. На верхнем рисунке (а) показан слиток, полученный обычной заливкой металла сверху, с прибыльной надставкой для поддержания некоторого объема металла в жидком состоянии, предназначенного для питания слитка и устранения усадочной раковины. На рисунке (б) изображен метод непрерывной разливки (возможна также полунепрерывная разливка в охлаждаемый кристаллизатор). Существует много разновидностей процессов, предназначенных для производства непрерывных слитков, диаметр которых колеблется от нескольких сантиметров до метра, а также для производства плит и листовых заготовок и даже полых слитков. На рисунке (в) показано производство слитков методом дуговой плавки с расходуемым электродом с последующей кристаллизацией металла в медном



Фиг. 1.18. Три способа изготовления слитков: стационарная разливка (а), непрерывная разливка (б), дуговая плавка с расходуемым электродом (в). 1 — чугунная изложница; 2 — теплоизолированная присыльная нагставка; 3 — водоохлаждаемая изложница; 4 — расходуемый электрод; 5 — водоохлаждаемый кристаллизатор.

водоохлаждаемом кристаллизаторе. Другим способом производства слитков, роль которого непрерывно растет, является электрошлаковый перешлав. Этот способ в общих чертах похож на дуговую плавку с расходуемым электродом с той лишь разницей, что плавку ведут на воздухе и слиток отделен от электрода слоем проводящего шлака. В литературе имеются подробные описания каждого из упомянутых способов и содержится много сведений по экспериментальным исследованиям и моделированию с помощью вычислительных машин. В качестве примера мы рассмотрим здесь только один вариант непрерывной разливки, а именно разливку в охлаждаемый кристаллизатор.

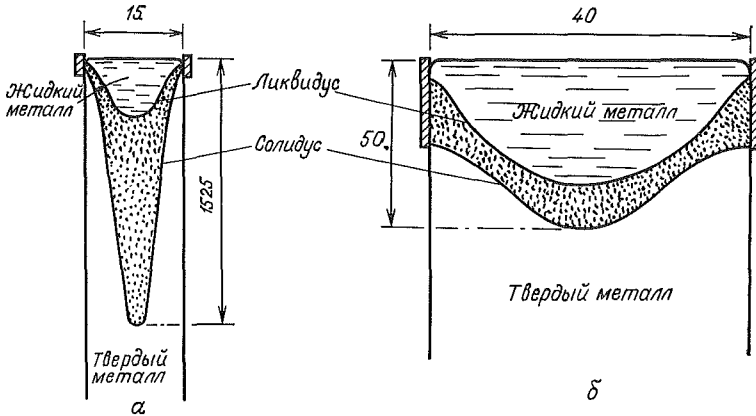
Основное уравнение теплового потока для процесса непрерывной разливки в неподвижной системе координат и при установившемся режиме имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 = \alpha \nabla^2 T - R \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (1.30)$$

где z — расстояние по продольной оси слитка. Второй член в правой части уравнения (1.30) соответствует количеству тепла, передаваемому при движении слитка вниз со скоростью R ; при рассматриваемых условиях (неподвижная система координат и установившийся режим) $\partial T/\partial t = 0$. Решение этой задачи усложняется тем, что внешние граничные условия (коэффициент теплоотдачи h на поверхности слитка) изменяются по длине слитка. В верхней части кристаллизатора твердый металл находится с ним в контакте и на поверхности раздела h имеет большую величину. Далее, когда эту часть слитка вытягивают вниз, коэффициент h заметно уменьшается. Ниже кристаллизатора металл охлаждается непосредственно водяными струями; коэффициент теплоотдачи снова возрастает, но его величина изменяется в зависимости от характера водяных струй, скорости разливки и температуры металла. При дальнейшем перемещении металла коэффициент теплоотдачи h часто понижают с целью предупреждения растрескивания слитка (охлаждение этой части непрерывного слитка не производят).

При расчете теплового потока в условиях непрерывной разливки часто можно произвести некоторые упрощения. Например, при достаточно высокой скорости разливки V тепловой поток в направлении оси z становится незначительным по сравнению с потоками по осям x и y (ширина и толщина слитка). Кроме того, при литье листовых заготовок ($x \ll y$) тепловой поток в направлении оси y незначителен. Таким образом, решение сводится к расчету простого односторонне направленного теплового потока. Мизикар [22] произвел обработку экспериментальных данных по разливке стальных листовых заготовок именно таким образом; его результаты графически изображены на фиг. 1.19, *a* для скорости движения слитка, равной 152 см/мин. Отметим, что протяженность жидко-твердой зоны доходит почти до 15 м (от кристаллизатора). Осевое расстояние по вертикали между изотермами ликвидуса и солидуса составляет примерно 12 м. Это расстояние близко к данным, обычно получаемым при непрерывной разливке черных металлов. Действительно, двухфазная жидко-твердая зона имеет очень большую протяженность, и потому она является потенциальным источником макроликвации, осевой рыхлости и прорывов жидкого металла.

Целесообразным приближением при расчете затвердевания непрерывного слитка черных металлов в промышленных условиях может быть пренебрежение тепловым потоком в продольном направлении [23]. Однако в слитках из сплавов цветных металлов при наиболее часто используемых скоростях непрерывной разливки смешанная (жидко-твердая) зона значительно короче, и потому тепловой поток в этом направлении следует учитывать. На фиг. 1.19, *b* приведены расчетные изотермы ликвидуса и со-



Фиг. 1.19. Расчетные изотермы ликвидуса и солидуса при непрерывной разливке.

a — стальная листовая заготовка, отлитая со скоростью 152 см/мин [22]; *б* — цилиндрический слиток из магниевого сплава, отлитый со скоростью 5 см/мин [24]. Размеры даны в сантиметрах.

лидуса для случая непрерывного литья промышленных магниевых сплавов при скорости слитка около 5 см/мин [24]. Аналогичные результаты дало также числовое решение уравнения (1.30) при приближенных граничных условиях. Качественно аналогичные данные для глубины жидкой ванны и формы двухфазной жидко-твердой зоны были получены при непрерывной разливке алюминиевых сплавов [20, 25].

ЗАДАЧИ

1.1. Менскристалл алюминия радиусом 0,3 см переплавляют зонной плавкой с плавающей зоной. Коэффициент теплопроводности расплавленного алюминия равен примерно $0,2 \text{ кал/см} \cdot \text{°C} \cdot \text{с}$. Коэффициент теплоотдачи h между алюминием и атмосферой печи равен $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см}^2 \cdot \text{°C} \cdot \text{с}$. Дополнительные данные приведены в приложении Б.

а) Каков максимальный температурный градиент, который можно получить в твердой фазе у поверхности раздела твердой и жидкой фаз? Каков градиент в жидкой фазе?

б) Будут ли эти температурные градиенты существенно различными при типичной скорости выращивания кристаллов, равной $5 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$?

в) Как Вы могли бы изменить кристалл или установку для выращивания кристаллов, чтобы увеличить эти градиенты?

1.2. Изобразите кривую продольного распределения температур в процессе затвердевания монокристалла при условиях, указанных в задаче 1.1,б.

1.3. Большую алюминиевую плиту толщиной 25 см отливают в песчаную форму без перегрева.

а) Как долго будет затвердевать эта плита? (Примите тепловые сопротивления поверхности раздела между формой и металлом и самого металла пренебрежимо малыми.)

б) Схематически изобразите кривые охлаждения для термопар, расположенных на глубине 6,25 см от поверхности и в центре отливки. (Помните, что затвердевающая часть отливки находится почти при T_M вплоть до полного затвердевания всей отливки.)

1.4. Приближенный метод расчета продолжительности затвердевания отливки, залитой с перегревом в песчаную форму, состоит в суммировании теплоты, поступающей вследствие перегрева и выделения теплоты кристаллизации. Как долго будет затвердевать плоская отливка (задача 1.3), если металл залит с перегревом 100°C ?

1.5. Экспериментально показано, что при литье заготовки, описанной в задаче 1.4, заметного затвердевания не происходит до тех пор, пока полностью не будет отведено тепло перегрева. Объясните это явление.

1.6. Длинный алюминиевый цилиндр диаметром 25 см отливают без перегрева в песчаную форму.

а) Рассчитайте продолжительность затвердевания, пренебрегая расходимостью теплового потока.

б) Рассчитайте продолжительность затвердевания, учитывая расходимость теплового потока.

в) Выведите уравнение, описывающее изменение толщины затвердевающего металла в зависимости от продолжительности затвердевания упомянутого алюминиевого цилиндра. Расходимость теплового потока не учитывайте. Изобразите результаты на графике.

г) При решении задачи в) вы должны были обнаружить, что скорость затвердевания неопределенна в начале и конце затвердевания. Объясните физические причины этого результата.

1.7. Будет ли ошибка, возникающая при использовании приближения Хворинова для времени затвердевания, больше для сферы или для цилиндра того же радиуса? Для больших отливок или для малых? Для металлов с высокой или низкой температурой кристаллизации?

1.8. Алюминий подвергают сверхбыстрой кристаллизации (закалке) из жидкого состояния, выбрасывая каплю на медную

подложку и расплющивая ее, причем коэффициент теплоотдачи на поверхности раздела подложка — металл равен $1 \text{ кал/см}^2 \cdot ^\circ \text{С} \cdot \text{с}$.

а) Полагая, что поверхность раздела лимитирует теплоотвод; какова должна быть толщина образца, чтобы удалось добиться скорости охлаждения $10^6 \text{ } ^\circ \text{С/с}$ (при температуре металла чуть выше температуры плавления)?

б) Для толщины, рассчитанной выше, целесообразно ли предполагать, что поверхность раздела лимитирует теплоотвод?

1.9. Считается, что одно из преимуществ разливки под давлением магниевых сплавов по сравнению с алюминиевыми состоит в меньшей продолжительности затвердевания. Покажите, что это справедливо для случаев, когда теплоотвод лимитируется поверхностью раздела форма — металл.

1.10. а) Железный сляб толщиной 25 см отливают без перегрева в железной форме. Рассчитайте продолжительность затвердевания, исходя из предположения, что тепловое сопротивление на поверхности раздела форма — металл отсутствует.

б) Насколько продолжительнее будет протекать затвердевание этой плиты в песчаной форме? Пренебрегите тепловым сопротивлением затвердевающего металла и сопротивлением на поверхности раздела форма — металл.

в) Какую ошибку (в процентах) вы вводите в решение задачи б), пренебрегая сопротивлением затвердевающего металла?

1.11. Какова температура поверхности раздела форма — металл при отливке железного сляба в металлической форме (задача 1.10)? В песчаной форме?

1.12. Покажите, что температура поверхности раздела форма—металл в случае заливки железа при температуре его плавления в алюминиевую форму оказывается ниже температуры плавления алюминия. Почему алюминий редко используют в качестве материала для форм при разливке железа?

1.13. Для последующего использования в качестве абразивного материала окись алюминия плавят и заливают в массивные железные изложницы для получения слитков. Какова продолжительность затвердевания плиты из окиси алюминия толщиной 25 см? Будет ли температура поверхности раздела изложница — расплав ниже температуры плавления железа? Приближенные теплофизические свойства окисла алюминия таковы: $T_M = 2320^\circ \text{С}$, $K_S = 0,013 \text{ кал/см} \cdot ^\circ \text{С} \cdot \text{с}$; $\rho_S = 3,6 \text{ г/см}^3$; $c_S = 0,33 \text{ кал/г} \cdot ^\circ \text{С}$; $H = 280 \text{ кал/г}$.

1.14. Вы должны помочь спроектировать машину для вертикальной непрерывной разливки листовых заготовок из малоугле-

родистой стали толщиной 200 см. Необходимо получить скорость заготовки 2,5 м/мин. Какова минимальная высота здания для непрерывной разливки, которое вы должны спроектировать?

Примечание. Тепловым потоком в продольном направлении можно пренебречь. Вы можете получить ответ на эту задачу аналитически, используя данные для чистого железа или, что проще, данные фиг. 1.13.

1.15. Какие теплофизические свойства материала формы оказывают влияние на ее теплоаккумулирующие свойства, т. е. на скорость, с которой форма с бесконечно толстыми стенками может отводить тепло? Количественно оцените песок, гипс, алюминий, железо и медь как материалы для форм.

1.16. Предполагалось, что идеальным методом для литья стали под давлением мог бы быть такой способ, в котором металлы вводят в рабочую полость формы с очень высокой скоростью. Даже высказывалось предположение, что если это сделать, то можно было бы использовать в качестве материала для пресс-форм относительно легкоплавкие металлы (например, медь). Рассмотрите это предположение критически, обратив особое внимание на два важных момента, которые встречаются при литье стали под давлением: неполное заполнение формы и разрушение материала пресс-формы преимущественно из-за перегрева.

1.17. Какой метод или методы литья вы можете порекомендовать для изготовления 1) золотых колец, 2) полудрагоценных украшений с последующим покрытием, 3) канализационных труб, 4) 100 алюминиевых пепельниц, 5) 500 000 алюминиевых пепельниц, 6) 100 коленчатых валов из чугуна с шаровидным графитом, 7) 500 000 коленчатых валов из такого же чугуна?

1.18. Изобразите схематически кривые, аналогичные кривым на фиг. 1.16, для затвердевания сплава Al — 4,5% Cu в песчаной форме или при литье под давлением, пренебрегая наличием теплового градиента в металле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Laudice R. A., в книге: *Crystal Growth*, H. S. Reiner (ed.), Pergamon Press, New York, 1967.
2. Mollard R. F., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 239, 1534 (1967).
3. Simpson B., Development of the Metal Castings Industry, American Foundrymen's Assoc., Chicago, Ill., 1948.
4. Taylor H. F., Flemings M. C., Wulff J., *Foundary Engineering*, John Wiley, New York, 1959.
5. Chvorinov N., *Gesserei*, 27, 177 (1940).
6. Duwez P., *Trans. ASM*, 60, 607 (1968).

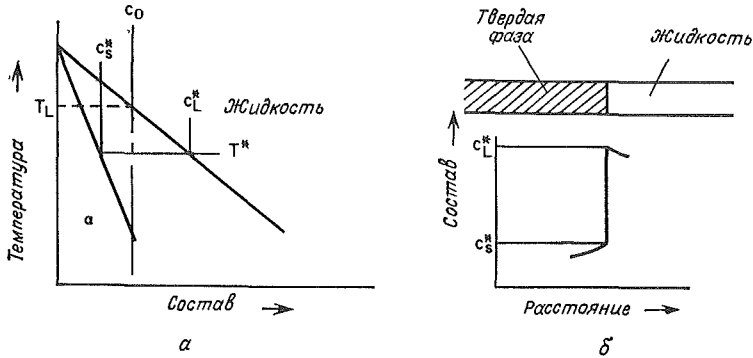
7. Strachan R., Doctoral Dissertation, Department of Metallurgy and Materials Science, MIT, Cambridge, Mass., 1967.
8. Perry R., Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950.
9. Carslaw H. S., Jaeger J. C., Conduction of Heat in Solids, 2d ed., Oxford Univ. Press, London.
10. Schwartz C., *Z. Angew. Math. Mech.*, **13**, 202 (1933).
11. Chipman J., Fondersmith C. R., *Trans. AIME*, **125**, 370 (1937).
12. Spretnak J. W., *Trans. ASM*, **39**, 569 (1947).
13. Marburg E., *Trans. AIME*, **197**, 157, 1553 (1953).
14. Jones H., *J. Inst. Metals.*, **97**, 38 (1969).
15. Adams C. M., Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, Ohio, 1958, p. 187.
16. Muehlbaner J. C., Sunderland J. E., *Appl. Mech. Rev.*, **18**, 951 (1965).
17. Bankoff S. G., *Advan. Chem.*, **5**, 75 (1964).
18. Hills A. W. D., *Trans. AIME*, **245**, 1471 (1969).
19. Campagna A., диссертация, Department of Metallurgy and Materials Science, MIT, Cambridge, Mass., 1970.
20. Ruddle R. W., The Solidification of Sand Castings, 2d ed., № 7, Inst. Metals, London, 1957.
21. Henzel J. G., Keverian J., *J. Metals*, **17**, 561 (1965).
22. Mizikar E. A., *Trans. AIME*, **239**, 1747 (1967).
23. Hills A. W. D., *J. Iron. Steel Inst.*, **203**, 18 (1968).
24. Adenis D. J. P., Coats K. H., Ragone D. V., *J. Inst. Metals*, **91**, 395 (1962—1963).
25. Peel D. A., Pengelly A. E., Mathematical Models in Metallurgical Process Development, Iron and Steel Inst Rep. № 123, 1968.
26. Nereo G. E., Polich R. F., Flemings M. C., *Trans. AFS*, **73**, 1 (1965).
27. Раблеонч Б. В., Экспериментальное исследование затвердевания отливок из белого чугуна, сб. «Затвердевание металлов», Машгиз, М., 1959.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОДНОФАЗНЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКОГО ФРОНТА

ВВЕДЕНИЕ

Затвердевание сплавов в условиях контролируемого плоского фронта кристаллизации используется на практике при выращивании монокристаллов, при очистке материалов (например, при зонном рафинировании) и для получения однородных или, наоборот, неоднородных образцов контролируемого состава. Наиболее важное промышленное применение процессы кристаллизации этого типа находят при выращивании кристаллов полупроводников. Большое значение также имеет выращивание окислов для лазеров и других оптических устройств. В качестве примера можно привести некоторые алюминаты, танталаты и ниобаты. Еще одну, причем гораздо более старую область применения монокристаллов, представляет выращивание кристаллов окислов для ювелирных изделий и других целей. Кристаллы металлов и сплавов, получаемые из расплавов в условиях плоского фронта кристаллизации, широко используются в научных исследованиях, но почти не применяются в промышленности.

Процесс затвердевания большинства металлов и неорганических материалов из их расплавов может быть описан достаточно точно, исходя из предположения о наличии равновесных условий на поверхности раздела фаз в процессе роста. При затвердевании и в твердой, и в жидкой фазах могут наблюдаться большие градиенты концентраций, но кинетический барьер для переноса атомов через поверхность раздела обычно чрезвычайно мал. Рассмотрим монокристалл сплава состава C_0 (фиг. 2.1), растущего плоским фронтом. При температурах ниже температуры ликвидуса T_L на поверхности раздела между твердой и жидкой фазами может быть достигнуто равновесие. Рассмотрим кристаллизацию при температуре T^* . В этом случае условие равновесия на поверхности раздела требует, чтобы жидкая и твердая фазы на этой поверхности в согласии с диаграммой состояния отвечали составам C_L^* и C_S^* соответственно. На некотором расстоянии от поверхности раздела составы могут сильно отличаться, но из условий равновесия следует, что если задана одна из вели-



Фиг. 2.1. Затвердевание сплава в условиях установившегося равновесия на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами.
 а) — диаграмма состояния; б — изменение концентрации растворенного компонента на поверхности раздела.

чин T^* , C_L^* или C_S^* , то две другие однозначно определяются из диаграммы состояний.

При описании затвердевания в таких условиях удобно ввести равновесный коэффициент распределения k :

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*}. \quad (2.1)$$

Когда ликвидус и солидус являются прямыми линиями, исходящими из точки, отвечающей чистому растворителю, как показано на фиг. 2.1, то величина k постоянна. В дальнейшем для упрощения математических расчетов при выводе различных выражений мы будем предполагать, что коэффициент k постоянен. В случае если k изменяется значительно, решения различных дифференциальных выражений могут быть легко получены численными методами. В большей части последующего изложения принято, что k меньше единицы; это означает, что соответствующие диаграммы состояния относятся к типу, изображенному на фиг. 2.1, когда температуры солидуса и ликвидуса понижаются с повышением концентрации растворенного компонента. Однако приведенное выражение для k справедливо и для сплавов, у которых $k > 1$.

В последующих разделах будет рассмотрено перераспределение растворенного компонента (примеси) при нормальном затвердевании. Термин нормальное затвердевание применяется в том случае, когда вся загрузка полностью расплавляется, а затем начинает затвердевать с одного конца при плоском фронте кристаллизации. Затем в данной главе будет обсуждаться распре-

деление примесей при других способах выращивания кристаллов (зонная плавка и вытягивание кристаллов). Во всех приведенных количественных расчетах предполагается, что на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами имеется равновесие и отсутствует значительное переохлаждение расплава перед зарождением кристаллов, а также переохлаждение, связанное с кривизной поверхности раздела жидкость — твердая фаза.

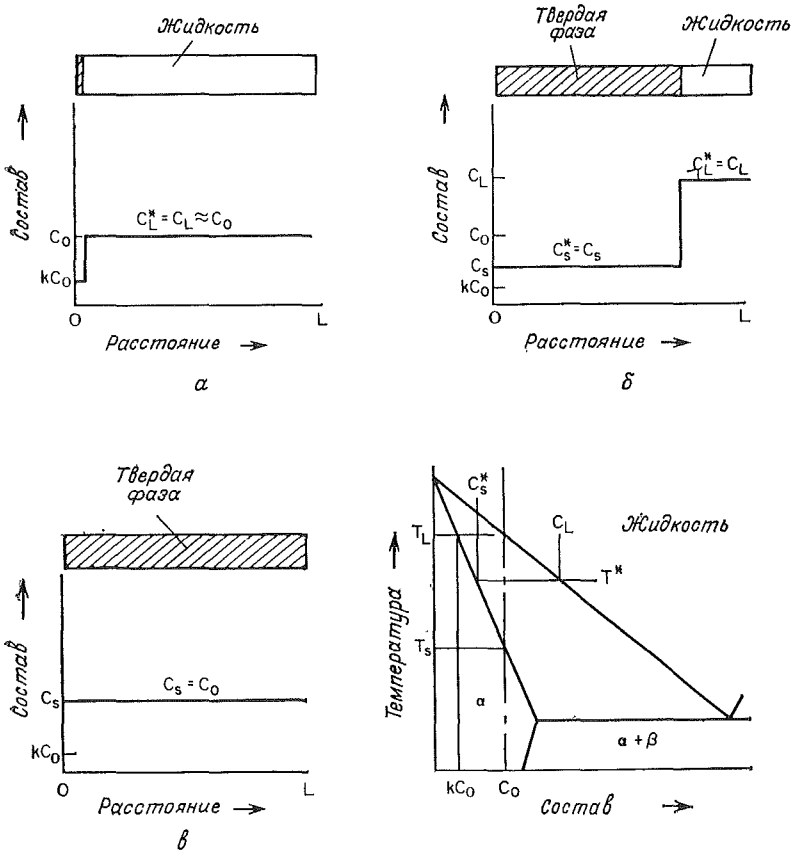
РАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В процессе роста кристаллов затвердевание почти никогда не протекает настолько медленно, что достигается равновесие, хотя равновесная кристаллизация возможна и действительно имеет место, когда $L^2 \ll D_S t$, где L — длина растущего кристалла, D_S — коэффициент диффузии растворенного компонента в твердой фазе, t — время. В дополнение к допущениям, перечисленным выше, предположение о наличии равновесной кристаллизации означает просто полную диффузию в жидком и твердом состояниях.

Рассмотрим случай, когда имеется тигель длиной L с жидким сплавом начального состава C_0 , охлаждающийся с одного конца. Первые порции твердой фазы образуются при температуре T_L и имеют состав kC_0 , отличающийся меньшим содержанием растворенного компонента, чем исходная жидкая фаза. Остаток примеси, отсесняемый от поверхности раздела твердая фаза — жидкость, диффундирует внутрь жидкости (фиг. 2.2, а). В процессе последующего охлаждения и затвердевания как жидкая фаза, так и твердая обогащаются растворенным компонентом; при температуре T^* на поверхности раздела жидкой и твердой фаз выделяется твердая фаза состава C_S^* , находящаяся в равновесии с жидкостью C_L^* . Поскольку диффузия в твердой и жидкой фазах является полной, вся твердая фаза приобретает однородный состав $C_S = C_S^*$, а жидкость — однородный состав $C_L = C_L^*$ (фиг. 2.2, б). При температуре T^* уравнение материального баланса (сохранения общего количества растворенного компонента) может быть записано в виде

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0, \quad (2.2)$$

где f_S и f_L — весовые доли твердой и жидкой фаз соответственно. Это уравнение называется правилом «равновесного» рычага и может быть легко решено для затвердевшей доли при данной температуре, поскольку $f_S + f_L = 1$. Заметим, что, несмотря на равновесную природу затвердевания, в процессе кристаллизации происходит значительное перераспределение растворенного компонента; материал является гомогенным только до затвердевания и после него.



Фиг. 2.2. Распределение растворенного компонента при равновесном затвердевании сплава состава C_0 .
а — начало затвердевания; *б* — затвердевание при температуре T^* ; *в* — после затвердевания; *г* — диаграмма состояния.

ОТСУТСТВИЕ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Значительно больший практический интерес представляет случай, когда сохраняются все указанные выше допущения, кроме предположения о полной диффузии в твердой фазе; предполагается, что диффузия в твердой фазе отсутствует. Вновь рассмотрим тигель с жидким сплавом длиной L и начальным составом C_0 , охлаждаемый с одного конца. Как и при равновесной кристаллизации, образующееся в первый момент небольшое количество твердой фазы имеет состав kC_0 при температуре T_L .

В течение последующего охлаждения и затвердевания жидкость обогащается примесью, и поэтому образующаяся на этих стадиях твердая фаза имеет более высокое содержание примеси. Однако благодаря отсутствию диффузии в твердом состоянии состав твердой фазы, образовавшейся на начальных стадиях охлаждения, остается неизменным. При температуре T^* твердая фаза состава C_S^* кристаллизуется из жидкости состава C_L^* ; распределение растворенного компонента по длине растущего кристалла показано на фиг. 2.3. Количественное выражение для этого процесса может быть легко получено, если количество растворенного компонента, оттесненного при образовании небольшого количества твердой фазы, приравнять соответствующему увеличению количества растворенного компонента в жидкости. Это равенство записывается в виде

$$(C_L - C_S^*) df_S = (1 - f_S) dC_L. \quad (2.3)$$

Если подставить сюда равновесный коэффициент распределения и принять, что $C_S^* = kC_0$ при $f_S = 0$, то интегрирование дает состав твердой фазы на границе раздела твердой и жидкой фаз как функцию доли твердой фазы:

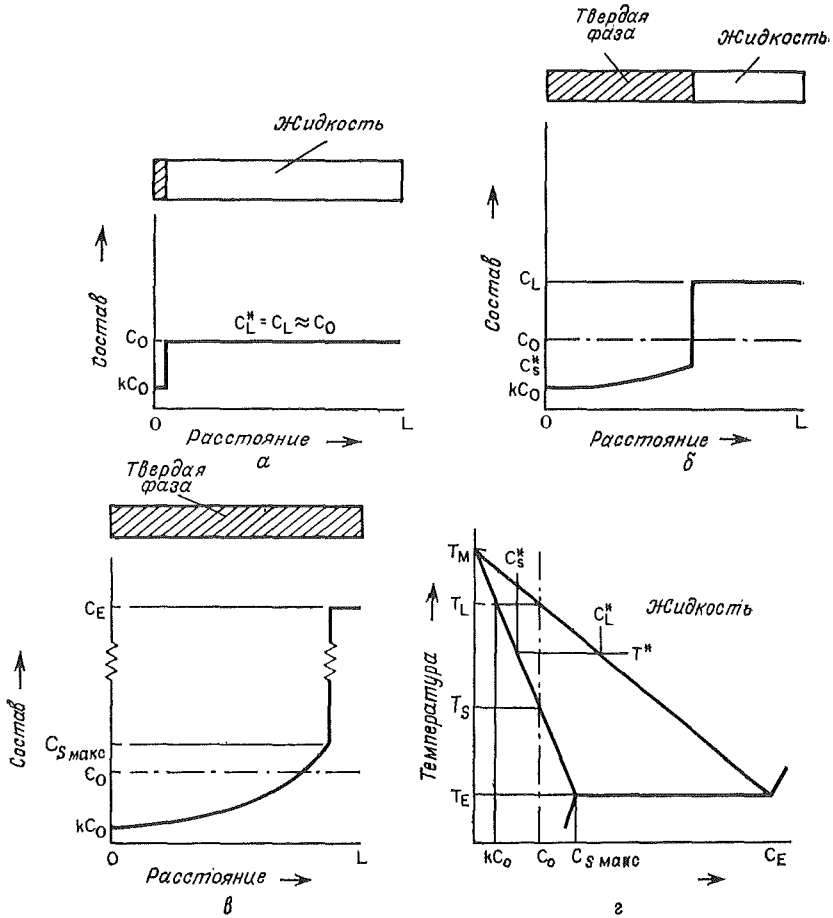
$$C_S^* = kC_0 (1 - f_S)^{k-1} \quad (2.4a)$$

либо в зависимости от состава жидкости и доли жидкой фазы:

$$C_L = C_0 f_L^{-1}. \quad (2.4b)$$

Формулы (2.3) и (2.4) неоднократно приводились различными авторами, например Гулливером [1], Шейлом [2] и Пфанном [3], и получили известность, как *правило неравновесного рычага* или *уравнения Шейла*. Эти формулы хорошо описывают перераспределение растворенного компонента в растущем кристалле для широкого интервала экспериментальных условий. Соответствующие экспериментальные примеры будут даны ниже после того, как мы покажем, что это соотношение является предельным случаем более общего выражения, которое также охватывает эффект ограниченной диффузии в жидкости.

Интересно сравнить распределения растворенного компонента на фиг. 2.3, полученные с помощью уравнения нормальной ликвации, с соответствующими кривыми на фиг. 2.2, полученными из правила равновесного рычага. В обоих случаях начальные условия совершенно одинаковы и начальный состав твердой фазы равен kC_0 . В процессе кристаллизации при температуре T^* состав, отвечающий поверхности раздела фаз (C_S^*), одинаков для обоих случаев, как это и требует допущение о равновесии на поверхности раздела. Средняя концентрация растворенного компонента в твердой фазе меньше в последнем случае, а количе-



Фиг. 2.3. Распределение растворенного компонента при затвердевании в случае отсутствия диффузии в твердой фазе и при полной диффузии в жидкой фазе.

а — начало затвердевания; б — затвердевание при температуре T^* ; в — после затвердевания; г — диаграмма состояния.

ство остающейся жидкой фазы больше. Если равновесный коэффициент распределения k постояен, то некоторое количество жидкости будет оставаться до тех пор, пока не будет достигнута инвариантная температура (например, эвтектики); в этом случае состав оставшейся части затвердевающей жидкости отвечает эвтектическому. Если k не является постоянной величиной, то распределение растворенного вещества по-прежнему опи-

сывается дифференциальным уравнением (2.3), но в общем случае для его решения необходимо применять численные методы. Тогда жидкость исчезает либо при достижении эвтектического состава, либо когда значение k приближается к единице.

ОГРАНИЧЕННАЯ ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТИ, ОТСУТСТВИЕ КОНВЕКТИВНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

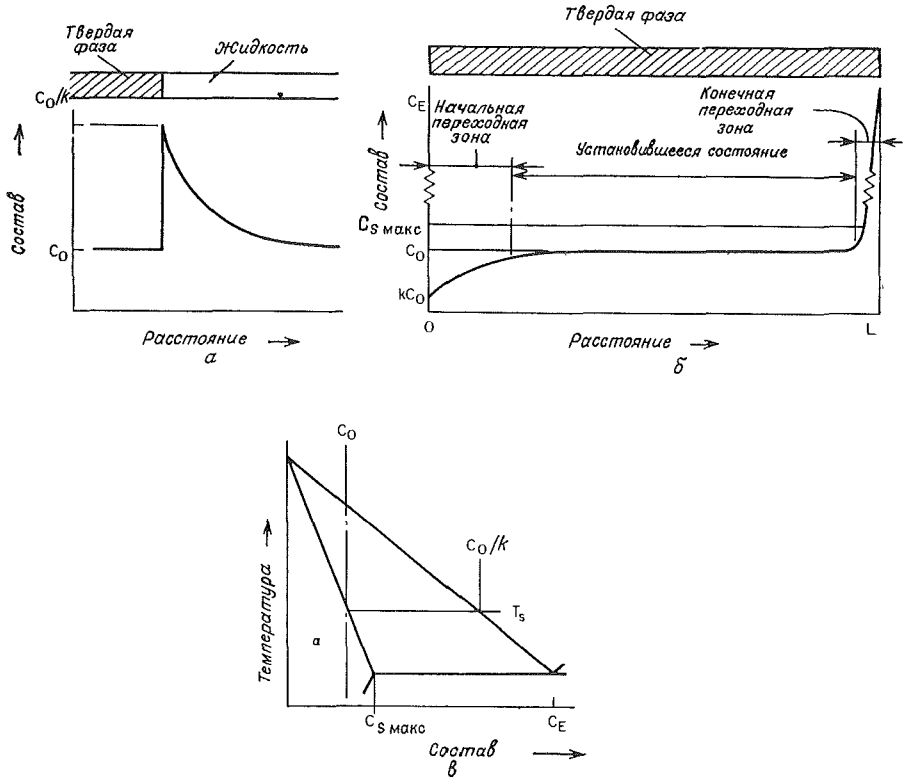
Другой практически важный предельный случай нормальной кристаллизации наблюдается, когда справедливы все допущения, использованные в предыдущем случае, кроме предположения о полной диффузии в жидкости, т. е. предполагается, что диффузия в жидкости ограничена и конвекция отсутствует. Здесь затвердевание начинается точно так же, как в предыдущих примерах: с образования твердой фазы, имеющей состав kC_0 . Оттесняемое в глубь жидкости растворенное вещество переносится только за счет диффузии, и поэтому образуется пограничный слой, обогащенный растворенным компонентом, концентрация которого постепенно увеличивается. Если кристалл имеет достаточную протяженность, то достигается установившийся режим затвердевания, как схематически показано на фиг. 2.4, *a*. При таком установившемся режиме состав образующейся твердой фазы точно соответствует среднему составу сплава C_0 . В этом случае условие равновесия на поверхности раздела требует, чтобы состав жидкой фазы у поверхности раздела был равен C_0/k и затвердевание происходило при температуре солидуса T_S . Распределение растворенного компонента в пограничном слое при установившемся режиме дается в виде следующего дифференциального уравнения:

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + R \frac{dC_L}{dx'} = 0, \quad (2.5)$$

где x' — расстояние от поверхности раздела, D_L — коэффициент диффузии растворенного компонента в жидкости и R — скорость перемещения поверхности раздела. Граничные условия заключаются в том, что $C_L = C_0/k$ при $x' = 0$ и $C_L = C_0$ при $x' = \infty$. Кроме того, условие сохранения общего количества растворенного компонента на поверхности раздела позволяет непосредственно определить градиент концентрации растворенного компонента в жидкости у этой поверхности раздела

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x=0} = -\frac{R}{D_L} C_L^* (1 - k). \quad (2.6)$$

Решение уравнения (2.5) Тиллером, Джексоном, Ратгером и



Фиг. 2.4. Распределение растворенного компонента при затвердевании с ограниченной диффузией в жидкой фазе и при отсутствии конвекции. а — концентрационный профиль в условиях установившегося режима затвердевания; б — концентрационный профиль после затвердевания; в — диаграмма состояния.

Чалмерсом [4], которое легко получить с помощью соотношения (2.6), имеет вид

$$C_L = C_0 \left(1 + \frac{1-k}{k} e^{-(R/D_L)x'} \right). \quad (2.7)$$

Величина D_L/R может рассматриваться как характеристическое расстояние, т. е. расстояние, на котором величина $C_L - C_0$ уменьшается в e раз относительно максимальной величины $C_0/k - C_0$. Заметим, что это характеристическое расстояние зависит только от D_L и R . Соотношение (2.7) применимо во многих реальных случаях выращивания монокристаллов даже при наличии некоторого конвективного перемешивания. Условие его применимости заключается в том, что характеристическое расстояние D_L/R должно быть меньше ширины пограничного слоя.

Рассматриваемый тип кристаллизации приводит к образованию кристаллов почти однородного состава по всей длине, кроме начального и конечного переходных участков, как показано на фиг. 2.4, б. Начальный переходный участок образуется в тот период, когда содержание растворенного компонента в пограничном слое еще не достигло максимальной величины, соответствующей установившемуся (стационарному) режиму. Расчет перераспределения примеси, происходящего на этой стадии, можно произвести с помощью уравнения (2.8), которое является зависимой от времени формой уравнения (2.5):

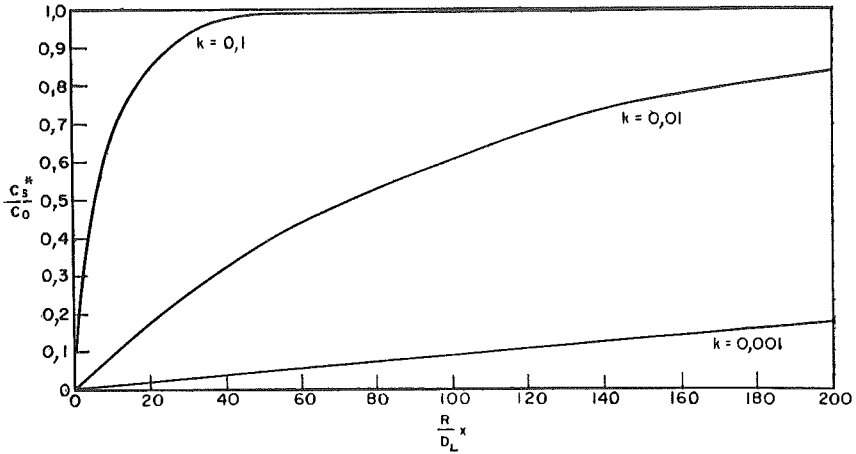
$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x'^2} + R \frac{\partial C_L}{\partial x'}, \quad (2.8)$$

где t — время. Уравнение сохранения растворенного компонента (2.6) применяется здесь так же, как и при установившемся режиме затвердевания, и граничные условия на начальном участке равны $C_L = C_0$ при $t = 0$ для $x' > 0$ и $C_L = C_0$ при $x' = \infty$ и $t > 0$. Наиболее точное решение для этого случая было получено Смитом и сотрудниками [5]; оно, однако, довольно громоздкое. При небольших значениях k решение упрощается [6] и может быть записано в виде

$$C_S^* = C_0 \left[1 - (1 - k) e^{- (kRx/D_L)} \right]. \quad (2.9)$$

Результаты анализа Смита и др. [5] представлены на фиг. 2.5, и можно легко показать, что они весьма близки к величинам, которые могут быть получены из (2.9). По мере протекания процесса кристаллизации содержание растворенного компонента в твердой фазе постепенно повышается до значения $(C_S^*/C_0) = 1$, отвечающего установившемуся распределению. Расстояние x необходимое для достижения концентрации, близкой к этому значению, зависит от величин R/D_L и k . Из уравнения (2.9) видно, что при малых k характеристическое расстояние равно D_L/Rk . На этом расстоянии концентрация растворенного компонента в твердой фазе достигает $1 - (1/e)$ от максимального значения, т. е. составляет 67% значения, отвечающего стационарному распределению растворенного компонента.

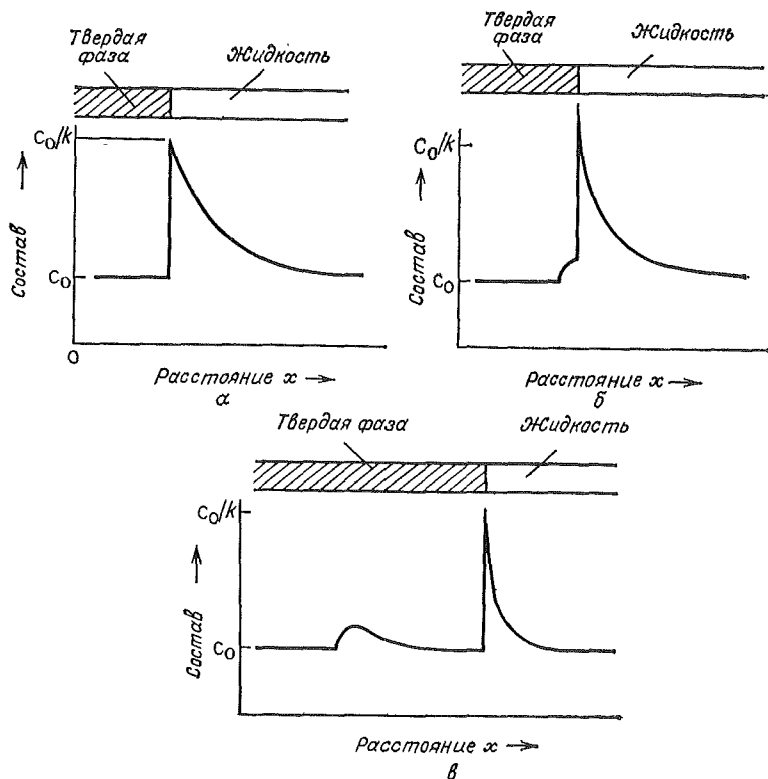
Конечный участок значительно меньше начального, поскольку он получается в результате быстрого затвердевания последней порции расплава; сильно обогащенной растворенным компонентом. Таким образом, ширина его определяется величиной характеристического расстояния (размера) примесного пограничного слоя, или D_L/R . Точное решение для этого случая приводится Смитом и др. [5]. На фиг. 2.4 этот конечный участок схематически показан для сплава, использованного в качестве примера. Содержание растворенного компонента на конечном



Фиг. 2.5. Распределение растворенного компонента на начальном этапе (данные работы Смита, Тиллера и Руггера [5]).

участке постепенно увеличивается от C_0 до C_E на конце слитка, причем при концентрациях, больших $C_{\text{Смакс}}$, слиток является двухфазным, как будет показано в гл. 4.

Еще один тип переходной зоны, представляющей большой практический интерес, наблюдается в том случае, когда скорость перемещения границы раздела изменяется в процессе затвердевания. Это схематически показано на фиг. 2.6 при резком увеличении скорости роста от R_1 до R_2 . Распределения концентрации растворенного компонента в жидкости при установившемся режиме различаются для скоростей R_1 и R_2 лишь тем, что характеристическое расстояние при скорости R_2 меньше, чем при R_1 . Таким образом, избыток растворенного компонента, который имелся первоначально в приграничном слое, должен выявиться в виде зоны, обогащенной растворенным компонентом, вблизи того участка, где произошло изменение скорости. Смит и др. [5] получили точное решение и для этого случая; они использовали дифференциальное уравнение (2.8), а в качестве исходных граничных условий приняли установившееся распределение растворенного компонента, соответствующее скорости R_1 . Результаты приведены на фиг. 2.7 для нескольких значений R_2/R_1 при разных величинах коэффициента k . Как и в случае начального переходного участка, характеристическая длина образующихся возмущений значительно больше D_L/R при малых k и увеличивается с уменьшением k . Равным образом, как это можно интуитивно предполагать, максимальное содержание растворенного компонента в переходной зоне возрастает с увеличением



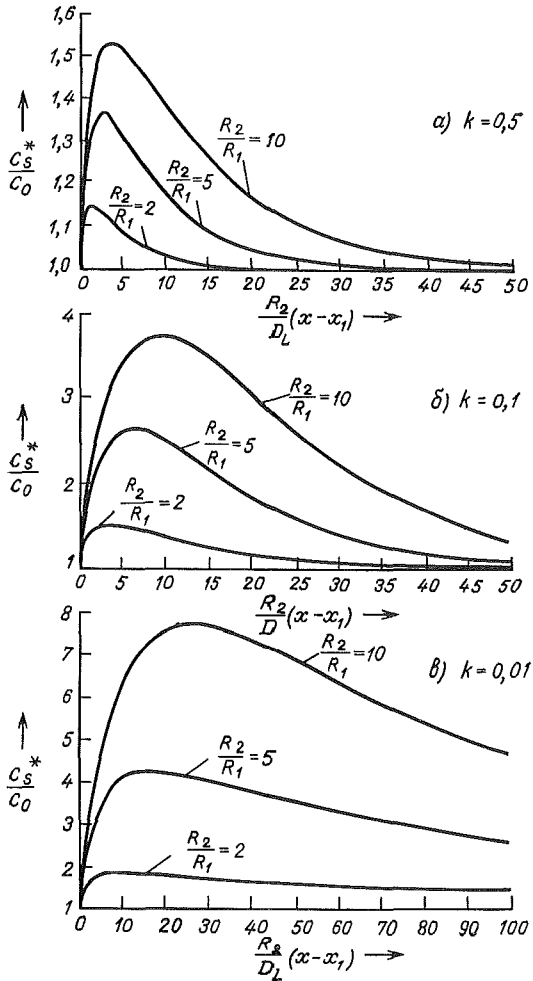
Фиг. 2.6. Образование зоны, обогащенной растворенным компонентом, в результате увеличения скорости кристаллизации.

a — в момент $t = 0$, установившийся режим, рост со скоростью R_1 ; *б* — дальнейший рост происходит с постоянной скоростью $R_2 > R_1$; *в* — через некоторое время вновь достигается стационарное состояние, скорость роста R_2 .

разности скоростей $R_2 - R_1$. Аналогично на графиках, соответствующих резкому уменьшению скорости ($R_2/R_1 < 1$), будут наблюдаться зоны, обедненные растворенным компонентом.

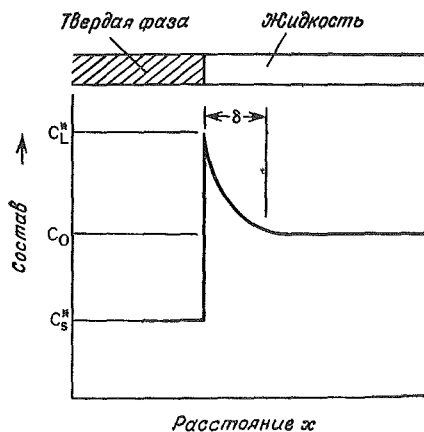
ВЛИЯНИЕ КОНВЕКТИВНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

В большинстве реальных случаев при росте кристаллов в жидкой фазе в определенной мере наблюдается конвекция; соответствующее перераспределение растворенного компонента было рассмотрено Бартоном, Примом и Сликхтером [7], Вагнером [8], а также рядом других исследователей. Ниже приводится анализ по Бартону, Приму и Сликхтеру. Предполагается, что существует



Фиг. 2.7. Распределение растворенного компонента в твердой фазе, возникающее в результате мгновенного изменения скорости роста от R_1 до R_2 в точке x_1 (данные Смита, Тиллера и Руттера [5]).

диффузионный пограничный слой толщиной δ , внутри которого массоперенос осуществляется только диффузией, а вне этого слоя состав жидкой фазы поддерживается однородным благодаря конвекции (фиг. 2.8). В случае очень большого объема жидкой фазы состав жидкости практически не меняется при образовании твердой фазы и концентрацию растворенного компонента в жидкости можно считать постоянной и равной C_0 . По достижении уста-



Фиг. 2.8. Распределение растворенного компонента в жидкой фазе при затвердевании при наличии конвективного перемешивания.

новившегося состояния мы можем использовать дифференциальное выражение (2.5) с граничными условиями $C_L = C_L^*$ на поверхности раздела жидкость — твердая фаза (при $x' = 0$) и $C_L = C_0$ при $x' = \delta$. Решение этого уравнения имеет вид:

$$\frac{C_L^* - C_S^*}{C_0 - C_S^*} = e^{R\delta/D_L}. \quad (2.10)$$

Для удобства введем понятие *эффективного коэффициента распределения* k' , который равен отношению концентрации растворенного компонента в образующейся твердой фазе C_S^* к его концентрации в жидкой фазе (в данном случае к C_0). После подстановки в выражение (2.10) получаем

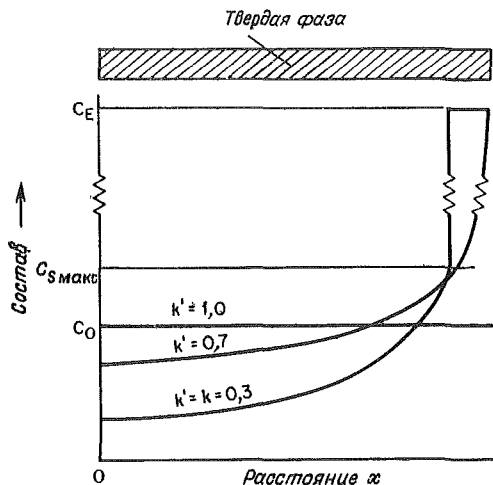
$$k' = \frac{k}{k + (1 - k)e^{-(R\delta/D_L)}}. \quad (2.11)$$

Эта формула имеет важное прикладное значение, поскольку она устанавливает связь между составом образующейся твердой фазы при выращивании кристалла, составом жидкой фазы и условиями роста. Формула (2.11) может быть применена для описания перераспределения примеси в тиглях конечной протяженности при условии, что толщина приграничного слоя δ мала по сравнению с длиной тигля. В этом случае между объемом расплавленного металла и растущей твердой фазой достигается динамическое равновесие. Заменяя равновесный коэффициент распределения k на эффективный коэффициент распределения k' , легко получить выражения, аналогичные уравнению (2.4):

$$C_S^* = k' C_0 (1 - f_S)^{k'-1}, \quad (2.12a)$$

$$C_L = C_0 f_L^{k'-1}. \quad (2.12b)$$

Фиг. 2.9. Окончательное распределение растворенного компонента после затвердевания в случае ограниченной диффузии в жидкой фазе и при различных значениях коэффициента распределения, соответствующих различной степени конвективного перемешивания расплава.



Здесь C_L — концентрация растворенного компонента в объеме жидкой фазы, а $k' = C_S^*/C_L$. Выражения (2.12а) и (2.12б) являются видоизмененными уравнениями *нормальной ликвации*.

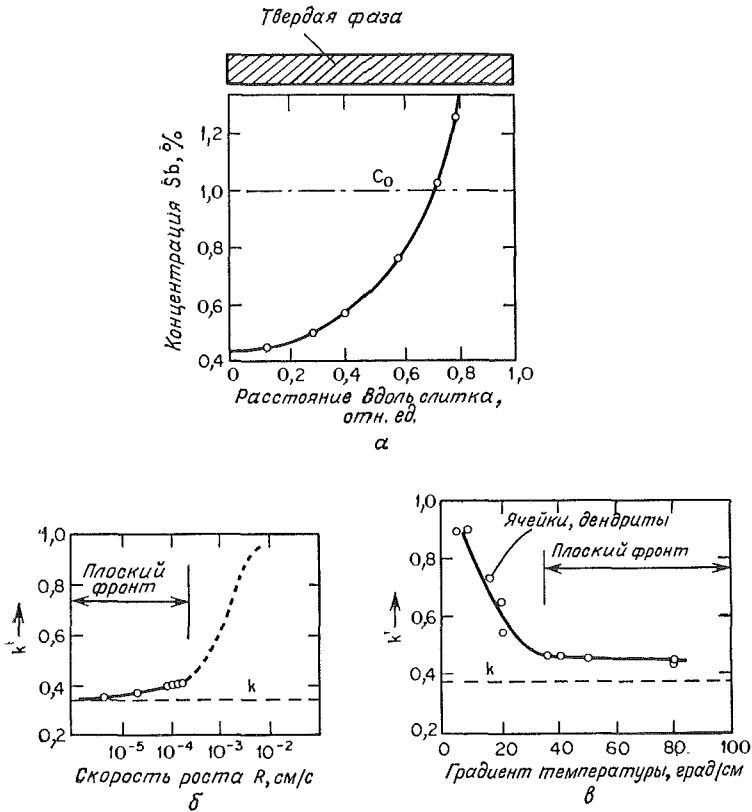
На фиг. 2.9 приведено несколько расчетных распределений концентрации растворенного компонента, соответствующих рассмотренным выше примерам, где k' принято равным k , единице и произвольной величине между минимальным значением (k) и максимальным (единицей). Как видно из выражения (2.11), минимальное значение имеет место при $R\delta/D_L \ll 1$, т. е. при малой скорости роста, большой величине коэффициента диффузии в жидкой фазе, максимальной конвекции и, следовательно, при минимальной величине δ . В таком предельном случае распределение растворенного компонента оказывается аналогичным описанному выше специальному случаю неограниченной диффузии в жидкой фазе. Максимальное значение k' (равное 1) достигается при $R\delta \gg D_L$. В этих условиях конвекция фактически не влияет на распределение растворенного компонента, т. е. данное ограничение соответствует другому, рассмотренному выше случаю незначительного перемешивания в жидкой фазе. Соотношения (2.12) справедливы только в области однофазного роста и не применимы к начальному и конечному переходным участкам. При $k' \approx k$, когда концентрация растворенного компонента в твердом растворе достигает своего максимального значения $C_{S_{макс}}$, состав жидкости соответствует эвтектическому составу C_E . С этого момента образующаяся твердая фаза имеет однородный состав C_E . При $k < k' < 1$ в конце процесса затвердевания об-

разуется область двухфазной твердой зоны непрерывно меняющегося состава: это явление обсуждается в гл. 4.

Кривые на фиг. 2.9 проведены таким образом, что начальный состав равен $k'C_0$, т. е. начальный переходный участок, на котором концентрация меняется от kC_0 до $k'C_0$, отсутствует. В обычных условиях роста кристалла этот участок чрезвычайно мал по сравнению с длиной растущего кристалла. Из выражений (2.10) и (2.11) видно, что изменение скорости роста R или толщины приграничного диффузионного слоя δ оказывает заметное влияние на распределение растворенного компонента в растущем кристалле; C_S^* увеличивается с возрастанием R и δ . Эта проблема была исследована Хёрлом и др. [9]. Когда происходит нарушение условий роста на некотором участке, который достаточно велик по сравнению с толщиной приграничного слоя δ , распределение растворенного компонента описывается уравнением (2.11), если R и δ известны для каждого момента роста.

Для сравнения расчетных эффективных коэффициентов распределения с измеренными значениями был проведен ряд экспериментов. Количественная оценка для некоторых экспериментов затруднена в связи с тем, что в отдельных случаях затвердевание, вероятно, проходило не в условиях плоского фронта кристаллизации (т. е. в условиях, когда могли образовываться ячейки или дендриты). В других случаях наблюдалось слоистое (полосчатое) распределение растворенного компонента, что являлось, вероятно, результатом флуктуаций R или δ в процессе роста. Как было показано Хёрлом и Джекманом [10], полосчатость приводит к ошибочным расчетным значениям эффективных коэффициентов распределения k' или толщины пограничного слоя δ .

На фиг. 2.10 приведены некоторые данные Дина, Керра и Хеллауэлла [11] по нормальному затвердеванию сплава Pb—1% Sb. Полученные этими авторами кривые распределения растворенных компонентов аналогичны кривой на фиг. 2.10, *a* и хорошо согласуются с теоретической кривой для эффективного коэффициента распределения k' (фиг. 2.10, *б*). При меньших скоростях роста и более высоких градиентах k' меняется в соответствии с зависимостью Бартона — Прима — Сликтера в предположении, что $\delta = 0,05$ см. При более высоких скоростях роста или меньших температурных градиентах измеренные значения k' были гораздо выше, чем рассчитанные по уравнению Бартона — Прима — Сликтера. Металлографический анализ показал, что это связано с тем обстоятельством, что затвердевание уже не протекало в условиях плоского фронта кристаллизации, но сопровождалось образованием ячеек или дендритов. Фиг. 2.10, *в*, например, показывает, что в случае затвердевания с плоским фронтом δ увеличивается очень незначительно при уменьшении температурного градиента; это, вероятно, происхо-



Фиг. 2.10. Распределение растворенного компонента в расплаве Pb—1%Sn (данные Дина, Керра и Хеллауэлла [11]).

a — пример экспериментально определенного распределения примеси по длине слитка, затвердевшего с плоским фронтом; *b* — зависимость k' от R для слитков, затвердевших при градиенте температуры 80°C/см ; *в* — зависимость k' от градиента температуры для слитков, затвердевших при $R = 10^{-4} \text{ см/с}$.

дит потому, что при более низких температурных градиентах конвекция оказывается более слабой. Однако при температурном градиенте ниже 30°C/см при заданной скорости роста образуются ячейки или дендриты, что приводит к быстрому возрастанию k' . В обоих случаях значения k' были определены из графиков, подобных приведенным на фиг. 2.10, *a*. В материале, затвердевшем в условиях плоского фронта, состав твердой фазы был одинаковым в любой точке данного сечения слитка. В случае ячейисто- или дендритного роста материал не был однородным и экспе-

риментально определяемый состав являлся средним (усредненным по измеряемой области).

В табл. 2.1 представлены некоторые типичные значения δ , которые были опубликованы в работе Цифа и Вилкокса [12] по данным различных исследователей. Как и в приведенном выше примере, эти значения получены по уравнению Бартонна — Прима — Сликтера, а для случая нормальной кристаллизации — с помощью соотношений (2.12).

Таблица 2.1

Типичная толщина пограничного слоя в выращенных кристаллах¹

| Растворитель | Примесь | δ , см | Источник |
|-----------------------------|--|---------------|----------|
| Нормальная кристаллизация | | | |
| Pb | 1% | 0,05 | [11] |
| Mg | 0,0016% | 0,007 | [13] |
| Антрацен | 0,1 тетрацена | 0,2 | [14] |
| H ₂ O | 2—10 г/100 мл мочевины | 0,02 | [15] |
| H ₂ O | 1—5 г/100 мл мочевины ² | 0,009 | [15] |
| Выращивание по Чохральскому | | | |
| Ge | < 10 ⁻³ % Ta | 0,04 | [16] |
| Ge | Sb | 0,01 | [17] |
| Ge | Ga | 0,01 | [17] |
| Si | Al | 0,03 | [18] |
| NaCl | 0,5% I | 0,0005 | [19] |
| Зонная плавка | | | |
| Pb | 10% Sn | 0,08 | [20] |
| Pb | 10% Sn ² | 0,016 | [20] |
| Fe | 0,2% Ta | < 0,015 | [22] |
| GaCl ₃ | 1,4 · 10 ⁻⁵ FeCl ₃ | 0,008 | [23] |
| Нафталин | 10% бензойной кислоты | 0,07 | [21] |

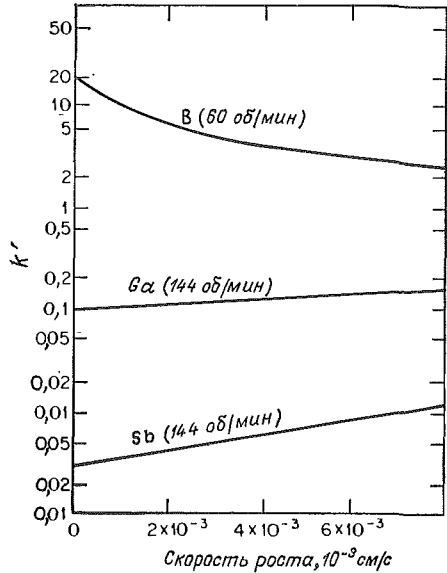
¹ Толщина пограничного слоя была вычислена из экспериментально определенных распределений примеси с использованием выгажения (2.11) [21].

² Кристаллы были получены при интенсивном перемешивании.

ВЫРАЩИВАНИЕ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО (ВЫТЯГИВАНИЕ КРИСТАЛЛА)

Большинство полупроводниковых кристаллов изготавливается не с помощью метода нормальной кристаллизации, а выращиванием кристаллов по Чохральскому (фиг. 1.1). В этом случае объем жидкой фазы велик по сравнению с размерами растущего

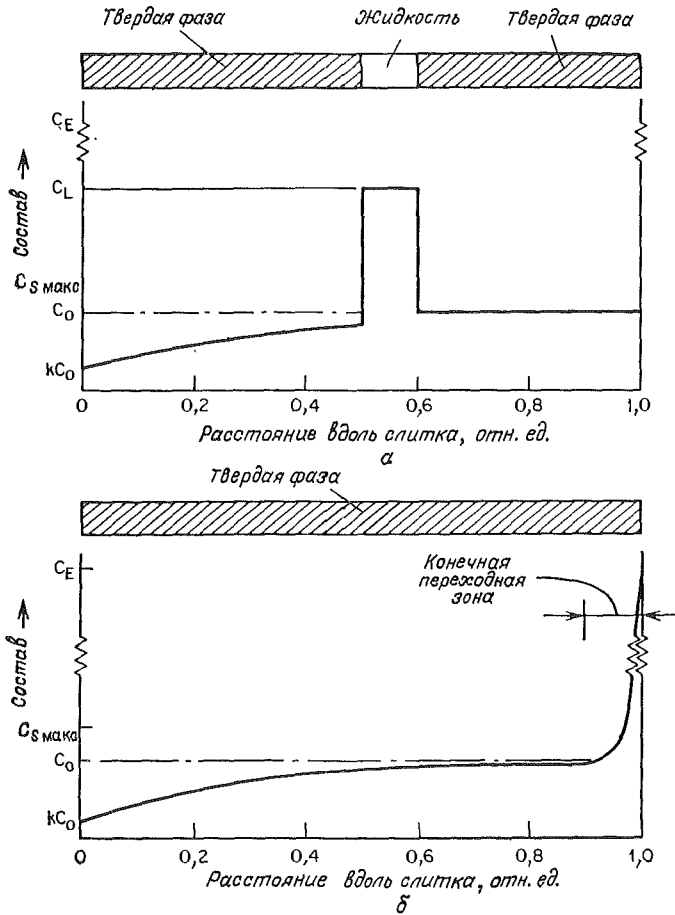
Фиг. 2.11. Эффективные коэффициенты распределения k' в зависимости от скорости роста при выращивании по методу Чохральского кристаллов германия с различными примесями (данные Бриджерса [24]).



кристалла и всегда присутствует термическая конвекция. Таким образом, жидкость имеет практически постоянный состав, соответствующий исходному составу C_0 . Если скорость роста и степень перемешивания постоянны, состав растущего кристалла также однороден и дается уравнением Бартон — Прима — Сликхтера (2.11). Фиг. 2.11, взятая из работы Бриджерса [24], показывает типичные экспериментальные результаты для зависимости k' от скорости роста R при выращивании по методу Чохральского. Разные наклоны кривой объясняются различными значениями равновесных коэффициентов распределения легирующих элементов [$k(\text{Sb}) = 0,003$, $k(\text{Ga}) = 0,01$, $k(\text{В}) = 17$]. Табл. 2.1 содержит некоторые расчетные значения δ .

ЗОННАЯ ПЛАВКА

Зонное плавление (зонная кристаллизация), описанное в гл. 1, широко применяется в промышленности, поскольку с помощью этого метода можно получить большую степень очистки, чем в случае нормальной кристаллизации, а также потому, что этот процесс может проводиться без тигля. Фиг. 2.12 схематически иллюстрирует кривую распределения примеси в процессе и после затвердевания для сплава, рассмотренного в предыдущих примерах. Расплавляется лишь небольшая часть слитка, и эта расплавленная зона перемещается от одного конца образца к



Фиг. 2.12. Распределение растворенного компонента по длине слитка при зонной кристаллизации.
 а — в процессе затвердевания; б — после затвердевания (конечная переходная зона — участок схода зоны со слитка).

другому. Фиг. 2.12 показывает распределение примеси в течение одного прохода и по окончании прохода; при этом процесс может быть повторен многократно и каждый проход дает дополнительную очистку.

Для расчета распределения примеси после первого прохода первоначально предположим, что в твердой фазе диффузия отсутствует, а в жидкой фазе диффузия полная. Тогда распределение примеси вдоль слитка (за исключением конечной переход-

ной зоны) рассчитывается из простого уравнения материального баланса примеси, входящей в зону и покидающей ее:

$$(C_0 - C_S^*) dx = l dC_L^*, \quad (2.13)$$

где l — длина зоны. Подставляя равновесный коэффициент распределения и интегрируя полученное уравнение (учитывая, что $C_S^* = kC_0$ при $x = 0$), получаем уравнение для расчета распределения примеси, выведенное Пфанном [3]:

$$\frac{C_S^*}{C_0} = 1 - (1 - k) e^{-(kx/l)}. \quad (2.14)$$

Если имеет место перемешивание, а диффузия в жидкости ограничена (и если, как в обычном случае, пограничный слой δ меньше l), тогда выражение (2.14) может быть переписано в терминах эффективного коэффициента распределения k' :

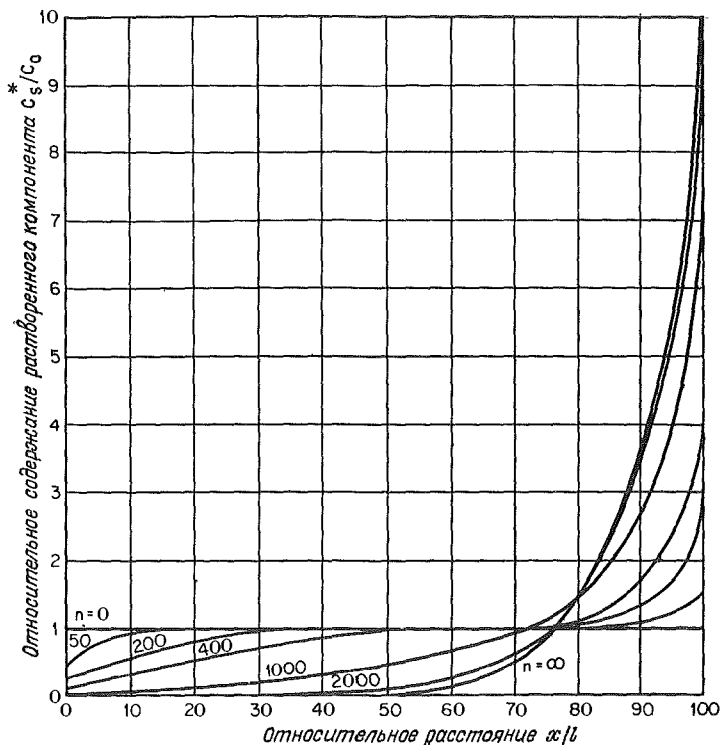
$$\frac{C_S^*}{C_0} = 1 - (1 - k') e^{-(k'x/l)}. \quad (2.15)$$

Конечный переходный участок образуется, когда жидкая зона достигает конца слитка. В этом случае выражение (2.15) больше не применимо, а распределение примеси непосредственно дается уравнением нормального затвердевания (2.12), пока образуется лишь одна фаза. Состав жидкости в объеме в этом случае, естественно, равен составу зоны в тот момент, когда она достигает конца слитка. Когда в конце затвердевания начинает образовываться вторая фаза, перераспределение примеси дается выражением (4.20).

Нам неизвестен простой способ расчета распределения примеси после многопроходной зонной очистки, но в нашем распоряжении имеется большое число кривых, рассчитанных Пфанном [25], разработавшим этот процесс.

Один из наборов этих кривых показан на фиг. 2.13 для однофазного сплава с очень высоким эффективным коэффициентом распределения ($k' = 0,9524$) и с отношением ширины зоны к длине слитка 1 : 100. После 2000 проходов в первой половине образца остается лишь очень небольшая часть первоначально присутствовавшей примеси. Быстрое увеличение содержания примеси на участке образца, затвердевающим в последнюю очередь, нельзя отождествлять с конечным переходным участком на фиг. 2.12. Этот участок составляет только 0,01 длины образца и на фиг. 2.13 не показан.

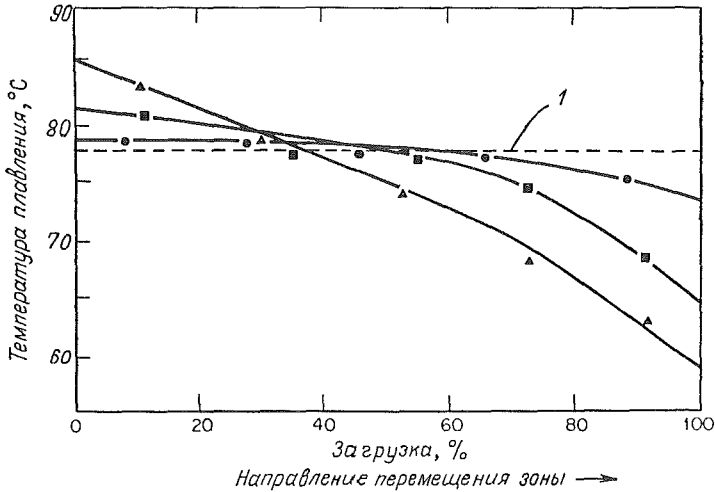
Когда при зонной плавке проводится один или несколько проходов зоны и когда зона мала по сравнению с длиной слитка, большая часть слитка затвердевает в условиях установившегося



Фиг. 2.13. Относительная концентрация растворенного компонента C^*_S/C_0 в зависимости от относительного расстояния x/l (в %) для различного числа проходов n при значении коэффициента распределения $k = 0,9524$ и отношения ширины зоны к длине слитка $1 : 100$ (данные Райсса [26]).

(стационарного) состояния при однородном составе C_0 затвердевшего материала в этой зоне. Когда зонное затвердевание проводится указанным образом для достижения однородности, его называют *зонным выравниванием*, когда же оно проводится с целью максимального переноса примеси, его называют *зонной очисткой*.

В промышленности зонная плавка используется преимущественно для зонной очистки и зонного выравнивания металлических и полупроводниковых материалов, а также просто для выращивания монокристаллов этих материалов. Однако в настоящее время большее внимание привлекают также органические материалы, причем в основном преследуется цель их очистки. Многочисленные приложения этого метода описаны Пфанном; другие исследования изложены в книге Цифа и Вилькокса [12]. В табл. 2.1 приведены некоторые расчетные значения δ для ти-



Фиг. 2.14. Кривые, характеризующие распределение температуры плавления в случае зонного высаживания микрокристаллического парафина с использованием *втор*-бутилацетата в качестве растворителя (данные Элдиба [27]).
1 — исходное вещество.

| Обозначение | Число зон | Число проходов зоны | Число проходов всех зон (число перекристаллизаций) |
|-------------|-----------|---------------------|--|
| ● | 2 | 1 | 2 |
| ■ | 2 | 4 | 8 |
| ▲ | 2 | 10 | 20 |

пичных экспериментов по зонной плавке; на фиг. 2.14 представлены в качестве примера экспериментальные данные по зонной плавке одного из органических материалов.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ

Когда вредные примесные элементы при росте кристалла или в процессе операции очистки улетучиваются, то это обстоятельство может быть с успехом использовано для усиления очистки. Наоборот, для того чтобы сохранить в растворе в процессе роста летучие легирующие элементы (например, мышьяк в GaAs), требуются специальные меры предосторожности.

Если предположить, что улетучивание компонентов ограничивается их переносом через поверхность жидкость — пар, то

уравнение скорости переноса может быть записано в виде

$$J = -\alpha \rho_L (C_L^e - C_L), \quad (2.16)$$

где J — поток через поверхность раздела жидкость — пар, г/см²·с; α — коэффициент испарения, см/с; ρ_L — плотность жидкости; C_L^e — состав жидкости, находящейся в равновесии с газовой фазой, весовая доля; C_L — истинный состав жидкости, весовая доля.

Константа α может быть вычислена из теории испарения или получена опытным путем. В табл. 2.2 даны некоторые измеренные значения α для полупроводников.

Таблица 2.2

Коэффициенты испарения для примесей в германии
(по данным Брайса [28])

| Примесь | α , см/с | Примесь | α , см/с |
|---------|----------------------|---------|---------------------|
| P | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | In | $2,3 \cdot 10^{-4}$ |
| As | $2,3 \cdot 10^{-4}$ | Ag | $1,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Sb | $1,35 \cdot 10^{-3}$ | Au | $4,8 \cdot 10^{-6}$ |

Приведенные ранее соотношения, определяющие распределение примеси при различных типах затвердевания, могут быть теперь переписаны с учетом эффекта испарения, представленного уравнением (2.16). В монографиях [25, 28] даны соответствующие решения для большого числа различных случаев. Здесь же приведен простой пример вертикального метода нормальной кристаллизации (метод Бриджмена), в котором верхняя поверхность находится под действием нулевого парциального давления примеси. Испарение примеси лимитируется переносом атомов этой примеси через поверхность жидкость — пар, и при выводе соотношения (2.3) в этом случае должны использоваться другие допущения (например, допущение об отсутствии диффузии в твердой фазе). Тогда выражение (2.3) приобретает вид

$$\left[\begin{array}{l} \text{Весовое количество} \\ \text{примеси, отсняе-} \\ \text{мой твердой фазой} \\ \text{(в граммах)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Количество приме-} \\ \text{си, перешедшей в} \\ \text{жидкую фазу (в} \\ \text{граммах)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Количество уле-} \\ \text{тучивающейся} \\ \text{примеси (в грам-} \\ \text{мах)} \end{array} \right],$$

$$(C_L - C_L^*) df_s \rho_L V = (1 - f_s) dC_L \rho_L V + JA dt, \quad (2.17)$$

где V — объем кристалла, A — поперечное сечение кристалла, t — время. Если предположить, что плотности жидкой и твердой фаз постоянны, получаем

$$\frac{df_S}{dt} = \frac{A}{V} R, \quad (2.18)$$

где R — скорость перемещения поверхности раздела. Подставляя выражения (2.16) и (2.18) в выражение (2.17) при $C_L^e = 0$ и учитывая, что $C_L = C_0$ при $f_S = 0$, получим

$$C_S^* = kC_0 (1 - f_S)^{(k-1) + (\alpha/R)}. \quad (2.19)$$

Как видно, окончательное выражение представляет собой простое уравнение для нормального затвердевания при отсутствии диффузии в твердой фазе, отличающееся лишь членом α/R в экспоненте. Если диффузия в жидкости ограничена, но конвекция поддерживает в объеме жидкости постоянный состав C_L , тогда эффективный коэффициент распределения k может быть заменен на k' .

Существует несколько методов сохранения в растворе летучих элементов, когда они являются желательными компонентами растущего кристалла. Один из методов состоит в запаивании содержащего расплав контейнера небольшого объема, в результате чего давление пара достигает равновесного значения и дальнейшего испарения не происходит. Другая чрезвычайно полезная методика заключается просто в том, что расплав покрывается шлаком, непроницаемым для летучих компонентов. Потери при этом отсутствуют, если давление пара компонента не превышает окружающего давления.

Естественно, если давление пара растворенных компонентов превышает равновесное давление пара расплава, то это можно использовать для введения данной примеси в кристалл из газовой фазы. Этот способ был успешно применен как для получения концентрационных швов, так и с целью противодействия нормальной ликвиции, чтобы приготовить кристалл с однородным содержанием примеси¹ [25].

ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В этой главе, как и в большинстве работ, посвященных анализу распределения примеси при росте кристалла, диффузией примеси в твердой фазе пренебрегали. Такое допущение оказы-

¹ Более подробно об этом см. Пфанн В., Зонная плавка, изд-во «Мир», 1970, стр. 262—263. — *Прим. ред.*

ваются весьма подходящим для обычных случаев выращивания кристаллов, что легко показать с помощью следующего приближенного анализа. Этот анализ позволяет установить верхний предел возможной диффузии в твердой фазе в предположении, что диффузия не меняет существенным образом градиент концентрации в твердой фазе на поверхности раздела жидкость — твердая фаза. При этом имеем

$$\left(\frac{\partial C_S}{\partial x} \right)_{x=x^*} \approx \frac{dC_S^*}{dx}, \quad (2.20)$$

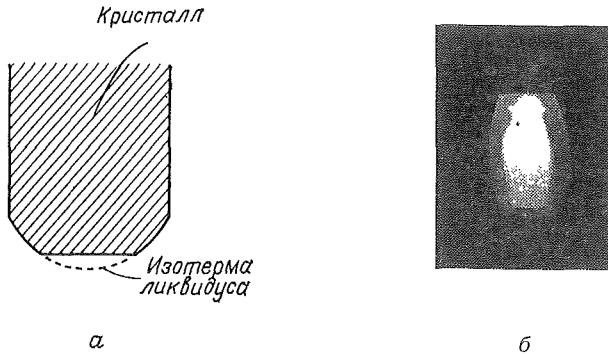
где x^* — расстояние до поверхности раздела жидкой и твердой фаз. В этом случае легко получить соответствующее соотношение для расчета перераспределения примеси при нормальной кристаллизации (подобно тому, как это было достигнуто при выводе предыдущего уравнения [30])

$$C_S^* = kC_0 \left[1 - \frac{f_S}{1 + (D_S k / RL)} \right]^{k-1}, \quad (2.21)$$

где D_S — коэффициент диффузии в твердой фазе при температуре плавления и L — длина кристалла. Как правило в обычных случаях выращивания кристалла значение безразмерного параметра $D_S k / RL$ намного меньше единицы.

ЭФФЕКТ ГРАНИ

До сих пор предполагалось, что на поверхности раздела жидкость — твердая фаза применимо уравнение для равновесного распределения k независимо от ориентации кристалла и скорости роста. Насколько позволяют судить известные экспериментальные данные, это предположение справедливо при скоростях роста, характерных для обычных процессов выращивания кристаллов, за исключением случая, когда на поверхности раздела образуются грани. В большинстве металлов и металлических сплавов граней не образуется, но они встречаются очень часто во многих других материалах, особенно тех, которые имеют высокую энтропию плавления. При росте в присутствии грани кристаллизация протекает с образованием двумерных зародышей и их бокового распространения по плоскости. Возникновение новых плоскостей происходит путем образования двумерных зародышей или с помощью механизма винтовых дислокаций. Грань на поверхности раздела переохлаждается ниже ее равновесной температуры плавления, и это переохлаждение имеет разную величину в разных точках поверхности раздела. Так, например, переохлаждение грани, показанной схематически на фиг. 2.15,



Фиг. 2.15. Эффект грани.

a — плоская грань перпендикулярна направлению роста; *б* — автордиограмма продольного сечения кристалла InSb с добавкой Te^{126} . Грань (111) перпендикулярна направлению роста; концентрация Te^{126} в области плоской грани значительно выше, чем по периметру (данные Бардслена, Маллина и Хёрла [32]).

наибольшее в центре грани. Кинетика роста в таких условиях детально обсуждается в гл. 9.

Отклонение от равновесия, связанное с появлением грани на фронте кристаллизации, может привести либо к уменьшению, либо к увеличению измеренного значения коэффициента распределения. Таким образом, концентрация растворенного компонента в образующейся твердой фазе может быть меньше либо больше kC_L^* . Новое значение коэффициента, зависящее от кинетики процесса, задаваемое фактическим отношением C_S^*/C_L^* , обозначается в данном случае через k^* ; оно равно k , когда кинетические эффекты малы.

Влияние грани на ликвиацию было впервые обнаружено Халлом и Маллином [31] при изучении кристаллизации антимонида индия, легированного теллуром. Авторы показали, что аномально высокое содержание теллура в центральной области кристалла обусловлено возникновением на фронте кристаллизации грани (111). Этот эффект иллюстрируется автордиограммой, приведенной на фиг. 2.15. Центральная область слитка отвечает нарастанию материала на грани, и содержание теллура в этой области было приблизительно в 9 раз выше, чем в наружных областях (вне грани). Состав жидкой фазы на поверхности раздела C_L^* на грани и вне грани практически одинаков. Таким образом, это девятикратное отношение по существу представляет собой отношение эффективных коэффициентов распределения на грани (111) и вне ее, т. е. приблизительно k^*/k , и называется эффектом грани. В табл. 2.3 обобщены некоторые результаты измерений этого отношения (эффекта грани) в различных полупроводни-

ках. Качественно аналогичные данные были опубликованы Кок-эйнгом [33] для кристаллов окислов, выращенных из расплава.

Таблица 2.3

Величина отношений k^*/k для различных примесей в германии и антимониде индия

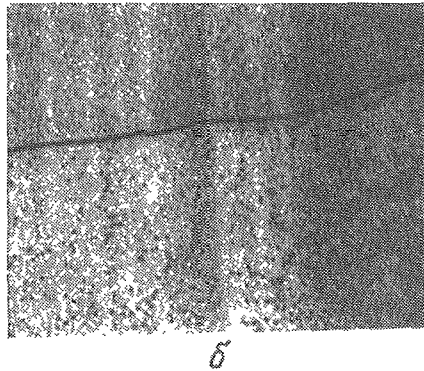
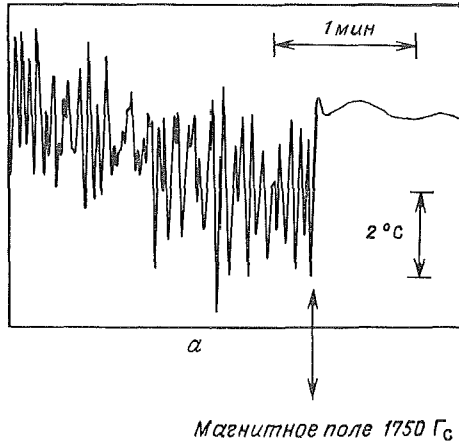
| Полупроводник | Примеси | k^*/k |
|-----------------|---------|---------|
| Германий | P | 2,5 |
| | As | 1,8 |
| | Sb | 1,45 |
| | Ga | 0,85 |
| | In | 1,4 |
| | Tl | 1,2 |
| Антимонид индия | Cu | 1,3 |
| | Zn | 1,3 |
| | Cd | 3,3 |
| | Si | 1,7 |
| | Ge | 1,6 |
| | Sn | 3,9 |
| | S | 3,2 |
| | Se | 6 |
| To | 9 | |

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОГО СОВЕРШЕНСТВА

В течение последних лет было приложено много усилий для развития методов получения монокристаллов с желаемыми ориентировками, характеризующихся высокой чистотой, гомогенностью и высоким кристаллическим совершенством. Кристаллы с заданной ориентировкой обычно получают, используя соответствующим образом ориентированный затравочный монокристалл.

Чистота достигается обычными методами, т. е. зонным рафинированием (бестигельным и в случае необходимости — в вакууме); загрязнений в процессе плавления и выращивания обычно удается избежать.

Если эффективный коэффициент распределения близок к единице, то гомогенность в макромасштабе получается и при выращивании по методу Чохральского, и при зонном выравнивании, и при нормальном затвердевании. В каждом из этих процессов для достижения гомогенности скорость выращивания и условия перемешивания должны быть постоянными. Гомогенность в



Фиг. 2.16. Термическая конвекция и полосчатость в монокристалле InSb , легированном теллуром (данные Ютеча и Флеминга [37]).

a — флуктуации температуры в жидкой фазе у фронта кристаллизации в результате термической конвекции; флуктуации устраниваются при наложении постоянного магнитного поля. Момент включения магнитного поля (1750 Гс) указан стрелками.
b — зоны, обогащенные теллуром; образуются в результате температурных флуктуаций. Темная линия — граница зерна.

микромасштабе достигается гораздо труднее. Незначительные флуктуации скорости роста приводят к полосчатому расположению примесей, как было описано выше. Такие флуктуации исключить трудно, и, несмотря на годы интенсивных усилий в области полупроводников, проблема до сих пор причиняет неприятности и тем, кто ответствен за контроль качества транзисторов, и тем, кто производит высококачественные кристаллы других материалов.

В некоторых случаях возмущения нетрудно исключить, ибо они обусловлены такими внешними причинами, как изменения подводимой мощности, скорости вытягивания и вибрации. Гораздо труднее исключить влияние термической конвекции. В растущем кристалле всегда имеются термические градиенты, вызывающие конвективные потоки, которые в обычных печах для выращивания являются турбулентными. Такие турбулентные потоки в свою очередь вызывают локальные флуктуации температуры, которые при выращивании кристаллов металлов и полупроводников колеблются от нескольких десятых градуса до нескольких десятков градусов в зависимости от величины температурных градиентов, материала и геометрии тигля [34—37]. Эти флуктуации температуры, когда они достигают поверхности раздела между жидкой и твердой фазами, приводят к изменению скорости выращивания и в результате — к полосчатости. На фиг. 2.16 показана полосчатость, которая образовалась под действием термической конвекции в кристалле антимонида индия; здесь также иллюстрируется один из методов устранения этих полос: наложение постоянного магнитного поля. Потоки проводящих жидкостей сильно тормозятся магнитным полем, и для исключения турбулентности в металлах и полупроводниках достаточны уже весьма умеренные магнитные поля [37, 38]. Некоторые количественные оценки движения потоков в расплаве в процессе затвердевания рассмотрены в гл. 7.

На структуру и совершенство кристаллов, выращенных из расплава, влияют термические напряжения, возникающие в процессе затвердевания и после него. В полупроводниках они являются важными источниками дислокаций; кристаллическое совершенство в этих материалах значительно повышается путем применения специальных подогревателей вокруг вытянутой части кристалла для уменьшения термических градиентов в твердой фазе. Аналогично чрезмерные термические напряжения приводят к сдвигам или возникновению трещин в монокристаллах окислов, которые сильно влияют на оптическое совершенство. Здесь также часто используется специальный подогрев вытянутых кристаллов для уменьшения термического градиента в твердой фазе.

Дэш [39] был первым, кто вырастил бездислокационные кристаллы (кремния). Он делал это, используя в качестве затравки как можно более совершенный кристалл, и вначале вел вытягивание таким образом, чтобы образовывалась длинная тонкая шейка, и лишь затем производил выращивание кристалла большого объема. Все дислокации, первоначально присутствовавшие в затравке или образовавшиеся на первом этапе выращивания, исчезают, прежде чем они достигнут главной части кристалла. Дэш и другие нашли, что после того, как получен совершенный

монокристалл, изменение условий роста обычно не приводит к введению новых дислокаций. С помощью аналогичных методов помимо кремния сейчас получают и другие бездислокационные материалы. Однако по отношению к металлам этот метод не оказался столь успешным, по-видимому, из-за того, что металлы легко деформируются пластически.

Источником дислокаций могут быть также колебания в содержании примесей, обусловленные полосчатостью. Госс и др. [40] показали, что флуктуации содержания кремния в кристаллах сплавов Ge—Si приводят к резким изменениям периода решетки, которые компенсируются возникновением сеток краевых дислокаций, лежащих в плоскости, параллельной поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Аналогичным образом дефекты возникают также и при изменении содержания примеси, обусловленном эффектом грани. Дополнительными источниками дислокаций являются захват включений и выделение из раствора примесных элементов при охлаждении после затвердевания. В процессе роста кристаллов дислокации иногда объединяются подобно тому, как это наблюдается при полигонизации с образованием субгранц. Наиболее полное обобщение наших современных представлений о том, как дислокации и другие кристаллические дефекты образуются в процессе роста кристаллов, можно найти в работах Джексона [41].

Для выращивания высококачественных монокристаллов необходимо, чтобы поверхность раздела между жидкой и твердой фазами была плоской, по крайней мере частично. Другими словами, образование ячеек и дендритов должно быть исключено, и это достигается путем выращивания кристалла в условиях достаточно высоких градиентов температуры в жидкой фазе и при низкой скорости роста R . В этих условиях нарушение плоскостности поверхности раздела устраняется (этот важный случай будет рассмотрен в гл. 3).

ЗАДАЧИ

2.1. Слиток Ge — Ga, содержащий 10 ат. м. Ga, кристаллизуется со скоростью $R = 8 \cdot 10^{-3}$ см/с при пренебрежимо малом конвективном перемешивании. Покажите схематически состав по длине полностью затвердевшего слитка, приведите начальный состав и укажите длины начальной и конечной переходных зон. ($D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k = 0,1$).

2.2. Скорость затвердевания слитка, описанного в задаче 2.1, резко увеличивается в 5 раз и после этого поддерживается постоянной. Набросайте эскиз изменения состава вдоль образовав-

шейся при этом переходной зоны, приняв концентрацию растворенного компонента максимальной и определив приблизительно ширину этой зоны.

2.3. Слиток Ge — Ga длиной 10 см, содержащий 10 ч.н.м. Ga, подвергается зонному выравниванию за один проход; длина зоны 0,5 см. В какой части слитка отклонения от среднего состава не превышают $\pm 5\%$? Принять $k' = 0,9$.

2.4. Кристалл Ge — Ga был выращен при нормальном охлаждении с принудительным перемешиванием при условии, что $\delta = 0,005$ см. Начальная концентрация галлия в расплаве составила 10 ч. н. м. (Принять $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k = 0,1$.)

а) Каким будет состав образующейся твердой фазы, когда затвердевает 50% расплава, если скорость кристаллизации равна $8 \cdot 10^{-3}$ см/с.

б) Насколько ниже должна быть скорость кристаллизации, чтобы можно было сделать допущение о полной диффузии в жидкой фазе?

в) Насколько выше должна быть скорость кристаллизации, чтобы получить кристалл существенно однородного состава?

2.5. Сплав Al — 1% Cu обычно кристаллизуется с $k' = k$. Диаграмма состояния для этого сплава подобна указанной на фиг. 2.3, причем $C_E = 33\%$ Cu, $C_{S_{\max}} = 5,65\%$ Cu, $T_M = 660^\circ$ C и $T_E = 548^\circ$ C.

а) Какое количество эвтектики содержится в окончательно закристаллизовавшемся бруске, если принять, что диффузия в твердой фазе отсутствует?

б) Можно ли ожидать значительной диффузии в твердой фазе при скорости кристаллизации 10^{-3} см/с? ($D_S = 0,29 e^{-31120/T}$ см²/с, $R = 1,99$ кал/моль·К.)

2.6. Перечислите все возможные способы, с помощью которых можно осуществить контроль флуктуации состава в слитке, претерпевшем нормальную кристаллизацию.

2.7. Опишите установку, которую вы могли бы сконструировать для выращивания кристалла сплава Al — 2% Cu диаметром 6 мм при минимальном перемешивании.

2.8. Покажите схематически, как изменится ход кривой распределения растворенного компонента на фиг. 2.3, в результате частичного улетучивания растворенного компонента в тех случаях, когда а) камера печи велика и б) камера печи мала.

2.9. Опишите последовательно все операции, которые вам предстоит выполнить, чтобы получить монокристалл никеля с наименьшим числом дислокаций.

2.10. Небольшой кристалл Ge — Ga получен методом Чохральского при плоском фронте кристаллизации и принудительном перемешивании; при этом $\delta = 0,005$ см. Содержание галлия в расплаве составляет 10 ч.н.м. Полагаем, что $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k = 0,1$. Требуется определить концентрационный профиль по длине кристалла: а) при очень малой скорости кристаллизации, б) при скорости $8 \cdot 10^{-3}$ см/с и в) при очень большой скорости.

2.11. Какова толщина пограничного диффузионного слоя кристалла, выращиваемого со скоростью кристаллизации 2,5 см/ч? Покажите, что при длине кристалла 10 см начальная и конечная переходные зоны имеют пренебрежимо малую толщину.

2.12. Вычертите схематически кривую распределения растворенного компонента для случая нормальной кристаллизации, аналогичную изображенной на фиг. 2.3,а, но для сплава, в котором $k > 1$.

2.13. Вычертите схематически кривую распределения растворенного компонента для сплава Si — 50% Ge (фиг. 8.4). Покажите, каким образом можно рассчитать эту кривую количественно.

ЛИТЕРАТУРА

- Gulliver G. H., *Metallic Alloys* (Appendix), Charles Griffin and Co., Ltd., London, 1922.
- Scheil E., *Z. Metallk.*, 34, 70 (1942).
- Pfann W. G., *Trans. AIME*, 194, 747 (1952); русский перевод: сб. «Германий», ИЛ, М., 1955, стр. 92.
- Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B., *Acta Met.*, 1, 428 (1953).
- Smith V. G., Tiller W. A., Rutter J. W., *Can. J. Phys.*, 33, 723 (1955).
- Pohl R. G., *J. Appl. Phys.*, 25, 668, 1170 (1954).
- Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P., *J. Chem. Phys.*, 21, 1987 (1953); русский перевод: сб. «Германий», ИЛ, М., 1955, стр. 74.
- Wagner C., *J. Metals*, 6, 154 (1954).
- Hurle D. T. J., Jakeman E., Pike E. R., *J. Crystal Growth*, 3, 633 (1968).
- Hurle D. T. J., Jakeman E., *J. Crystal Growth*, 5, 227 (1969).
- Dean F. V., Kerr J. R., Hellawell A., *J. Inst. Metals*, 90, 234 (1962).
- Zief M., Wilcox W. R., *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- Yue A. S., *J. Inst. Metals*, 91, 116 (1962).
- Sloan G. J. (E. I. DuPont de Nemours Co., Wilmington, Del., 1964), неопубликованные данные.
- Beutel J., *Water Recovery by Reiterative Freezing*, Minneapolis-Honeywell Regulator Co., Minneapolis, Minn., 1962.
- Тагиров В. И., Кулиев А. А., *Физика тв. тела*, 4, 272 (1962).
- Burton J. A., Kolb E. D., Slichter W. P., Struthers J. D., *J. Chem. Phys.*, 21, 1991 (1953); русский перевод: сб. «Германий», ИЛ, М., 1955, стр. 81.
- Kodera H., *J. Appl. Phys. (Japan)*, 2, 212 (1963).
- Андреев Г. А., Александров Б. П., *Физика тв. тела*, 7, 177 (1965).

20. Johnston W. C., Tiller W. A., *Trans. AIME*, **221**, 331 (1961).
21. Wilcox W. R., Fractional Crystallization from Melts, Диссертация, Univ. of California, Berkeley, 1960; см. также Lawrence Rad. Lab. Rept., UCRL-9243, Berkeley, 1960.
22. Oliver B. F., *Trans. AIME*, **230**, 1352 (1964).
23. Kern W., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 60 (1963).
24. Bridgers H. E., *J. Appl. Phys.*, **27**, 746 (1956).
25. Pfann W. G., Zone Melting, 2d ed., John Wiley, Inc., New York, 1966; русский перевод: Пфанн В., Зонная плавка, изд-во «Мир», М., 1970.
26. Reiss H., *Trans. AIME*, **200**, 1053 (1954).
27. Eldib I. A., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **1**, 2 (1962).
28. Brice J. C., The Growth of Crystals from the Melt, Selected Topics in Solid State Physics, vol. 5, John Wiley, Inc., New York, 1965.
29. Bardsley W. (Malvern, England, 1970), частное сообщение.
30. Brody H. D., Flemings M. C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 615 (1966).
31. Hulme K. F., Mullin J. B., *Phil. Mag.*, **4**, 1286 (1959).
32. Bardsley W., Mullin J. B., Hurle D. T. J., Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 140, London, 1968, p. 93.
33. Cockayne B., *J. Crystal Growth*, **3**, 60 (1968).
34. Cole G. S., Winegard W. C., *Can. Met. Quart.*, **1**, 29 (1962).
35. Комаров Г. В., Ретель А. Р., *Физика тв. тела*, **5**, 773 (1963).
36. Muller A., Wilhelm M., *Z. Naturforsch.*, **19a**, 254 (1964).
37. Utech H. P., Flemings M. C., *J. Appl. Phys.*, **37**, 2021 (1966).
38. Utech H. P., Flemings M. C., в книге: Crystal Growth, H. S. Peiser (ed.), Pergamon Press, New York, 1967, p. 651.
39. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, **29**, 736 (1958).
40. Goss A. J., Benson K. A., Pfann W. G., *Acta Met.*, **4**, 332 (1956).
41. Jackson K. A., в книге: Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1974, p. 121.

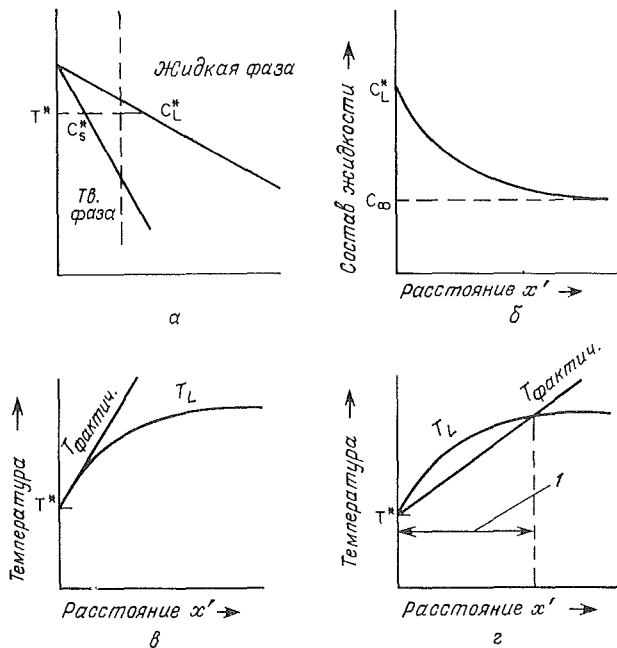
ЯЧЕИСТАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ
И ОБРАЗОВАНИЕ ЯЧЕЕК

В предыдущей главе было приведено большое число примеров образования граничного слоя, обогащенного растворенным компонентом, перед плоским фронтом кристаллизации. В ряде более ранних работ, в том числе в работе Папапетроу [1], были созданы качественные представления о том, каким образом такое накопление примеси приводит к неустойчивости плоского фронта кристаллизации. Однако только после важных работ Чалмерса и сотр. [2,3] эти представления получили количественное выражение и были применены к росту металлических кристаллов из расплава.

На фиг. 3.1 качественно показано, за счет чего образуется движущая сила, вызывающая неустойчивость плоского фронта кристаллизации. Обогащенный растворенным веществом слой имеет у поверхности раздела фаз максимальную концентрацию C_L^* , которая уменьшается с расстоянием от фронта кристаллизации. Из диаграмм состояния можно легко определить равновесную температуру ликвидуса как функцию расстояния x' от фронта кристаллизации (фиг. 3.1, *в* и *г*). Равновесная температура ликвидуса возрастает с расстоянием от фронта, поскольку, чем меньше содержание растворенного компонента, тем выше температура ликвидуса. Фактическая температура жидкости перед растущим кристаллом приведена на тех же графиках. Так как предполагается, что на поверхности раздела кристалл — жидкость имеет место равновесие, эта кривая должна проходить через точку T^* при $x' = 0$ (на фронте кристаллизации); в остальном же ее форма определяется теплоотводом.

Кривые на фиг. 3.1, *в* иллюстрируют условие, при котором поверхность раздела кристалл — жидкость находится при равновесной температуре ликвидуса, и все точки в жидкости перед фронтом кристаллизации находятся при температуре, превышающей температуру ликвидуса. Такое условие необходимо для существования плоского фронта кристаллизации. Если по какой-либо причине на гладкой поверхности образуется выступ, то он оказывается окруженным перегретой (относительно темпера-



Фиг. 3.1. Концентрационное переохлаждение при кристаллизации сплавов. а — диаграмма состояния; б — слой, обогащенный растворенным компонентом, перед фронтом кристаллизации; в — устойчивый фронт кристаллизации; г — неустойчивый фронт кристаллизации (I — область концентрационного переохлаждения).

туры ликвидуса) жидкостью и снова расплавляется. На фиг. 3.1, г представлен случай неустойчивости: жидкость непосредственно перед фронтом кристаллизации находится при температуре, которая ниже ее равновесной температуры ликвидуса. Таким образом, она оказывается переохлажденной. Чалмерс и сотрудники назвали такое переохлаждение *концентрационным*. Слово «концентрационное» показывает, что переохлаждение вызвано изменением концентрации, а не температуры.

Согласно теории, концентрационное переохлаждение приводит к неустойчивости плоского фронта кристаллизации, так как любой выступ, образующийся на поверхности, оказывается в переохлажденной жидкости и поэтому не исчезает. Ниже приведено количественное описание. Согласно этой простой теории с экспериментом превосходное, несмотря на пренебрежение некоторыми факторами, которые были рассмотрены в более поздних теоретических работах Маллинза и Секерка [4—7] и других авторов, посвященных неустойчивости фронта кристаллизации.

Для того чтобы вывести критерий концентрационного переохлаждения, необходимо рассматривать тепломассоперенос только на поверхности раздела фаз. Градиент растворенного вещества в жидкости у фронта кристаллизации, согласно уравнению (2.6), имеет вид

$$\left(\frac{dC_L}{dx'}\right)_{x'=0} = -\frac{R}{D_L} C_L^* (1-k). \quad (3.1)$$

В предположении равновесия на плоском фронте кристаллизации наклон кривой зависимости равновесной температуры ликвидуса T_L от расстояния x' связан с соответствующим изменением состава жидкости через наклон линии ликвидуса m_L :

$$\left(\frac{dT_L}{dx'}\right)_{x'=0} = m_L \left(\frac{dC_L}{dx'}\right)_{x'=0} \quad (3.2)$$

Концентрационное переохлаждение отсутствует, если градиент фактической температуры у фронта кристаллизации G_L равен или больше $(dT_L/dx')_{x'=0}$. Используя это условие совместно с равенствами (3.1) и (3.2) и считая, что $C_S^* = kC_L^*$, можно получить общий критерий концентрационного переохлаждения. Это значит, что плоский фронт устойчив, если

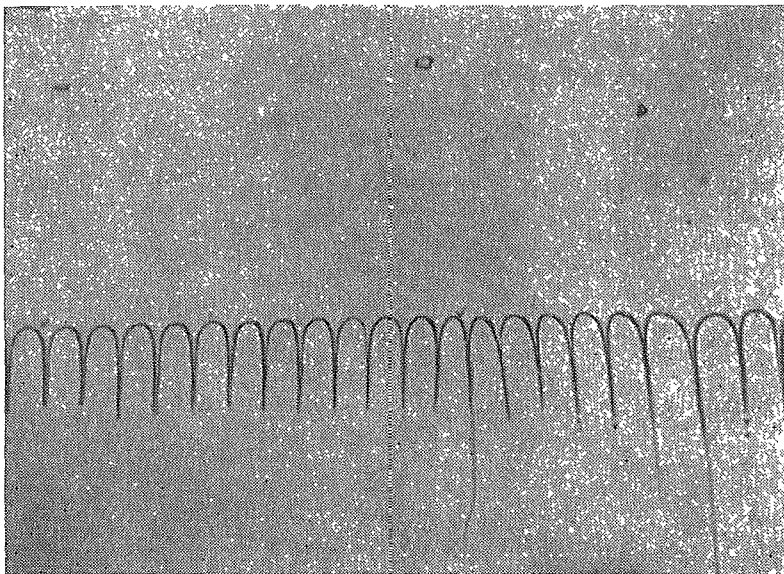
$$\frac{G_L}{R} \geq -\frac{m_L C_S^* (1-k)}{kD_L}. \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) применимо независимо от наличия или отсутствия конвективного перемешивания, так как ламинарный слой вблизи фронта кристаллизации существует независимо от степени конвективного перемешивания. Величина C_S^* определяется отношением Бартона — Прима — Сликхтера [формула (2.10)]. В стационарном состоянии при отсутствии конвекции $C_S^* = C_0$ и выражение (3.3) переходит в критерий концентрационного переохлаждения, первоначально полученный Чалмерсом и другими:

$$\frac{G_L}{R} \geq -\frac{m_L C_0 (1-k)}{kD_L}. \quad (3.4)$$

При конвекции, достаточно интенсивной для того, чтобы диффузия в жидкости проходила полностью (с точки зрения перераспределения растворенного компонента), у поверхности кристалла все же остается ламинарный слой с малым, но конечным градиентом концентрации. В этом случае

$$\frac{G_L}{R} \geq -\frac{m_L C_\infty (1-k)}{D_L}, \quad (3.5)$$

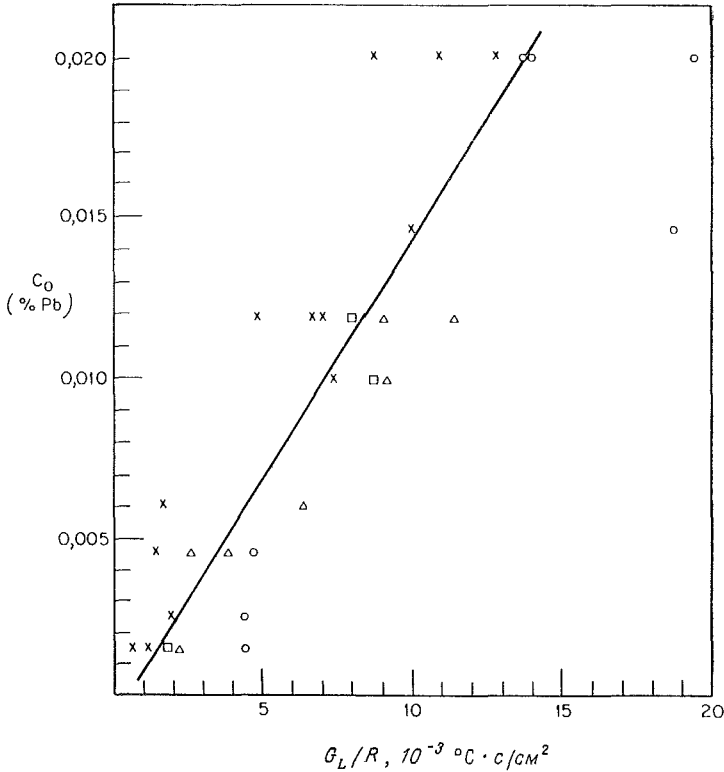


Фиг. 3.2. Ячеистый фронт кристаллизации в прозрачном органическом веществе (тетрахлористом углеороде; из работы Джексона и Ханта [10]).

где C_∞ — средний состав жидкости, равный C_0 для малого количества вещества, затвердевающего из большого объема расплава.

Со времени создания в 1953 г. теории концентрационного переохлаждения получены многочисленные качественные и количественные подтверждения этой теории. Наиболее наглядное качественное подтверждение представляют прозрачные органические материалы, при исследовании которых можно видеть, как гладкая поверхность становится волнистой, а затем ячеистой¹ при уменьшении отношения G_L/R . Пример такой ячеистой структуры, заимствованный из работы Джексона и Ханта [10], приведен на фиг. 3.2. Количественное подтверждение этой теории дали результаты многих исследований металлических систем [41—46]. Одной из первых была работа Уотсона и др. [41], которые выращивали кристаллы из сплавов Sn—Pb в горизонтальной лодочке при различных тепловых условиях и изучали по-

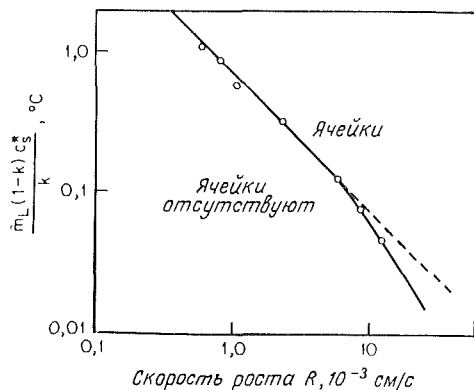
¹ Ячеистой принято называть структуру, состоящую из параллельных столбчатых кристаллов, вытянутых в направлении теплоотвода и имеющих в поперечном сечении форму правильных ячеек-шестиугольников. В дальнейшем выражения «вершина ячейки», «радиус кривизны ячейки» и др. будут относиться к кристаллам, прорастающим в расплав. — *Прим. ред.*



Фиг. 3.3. Условия устойчивости плоского фронта кристаллизации в сплавах Sn — Pb (из работы Уотсона и др.[11]).

Структура сплавов: × ячеистая; □ исчезающие ячейки; △ точечная; ○ отсутствие ячеек.

верхность раздела кристалл — жидкость после декантации. Результаты этой работы приведены на фиг. 3.3 в виде зависимости состава жидкости от G_L/R . Точки, лежащие слева от прямой, соответствуют ячеистой поверхности раздела, а справа — плоскому фронту кристаллизации. Из приведенных данных видно, что прямая линия довольно четко разграничивает экспериментально обнаруженные зоны существования плоского и неплюского фронтов кристаллизации. Согласно выражению (3.4), наклон этой прямой должен быть равен $-kD_L/m_L(1-k)$, если конвекцией в жидкости можно пренебречь. Подстановка табличных значений для m_L и k позволяет рассчитать коэффициент диффузии $D_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Более поздние исследования Коула и Вайнгарда [12] дают величину $D_L = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Оба ре-



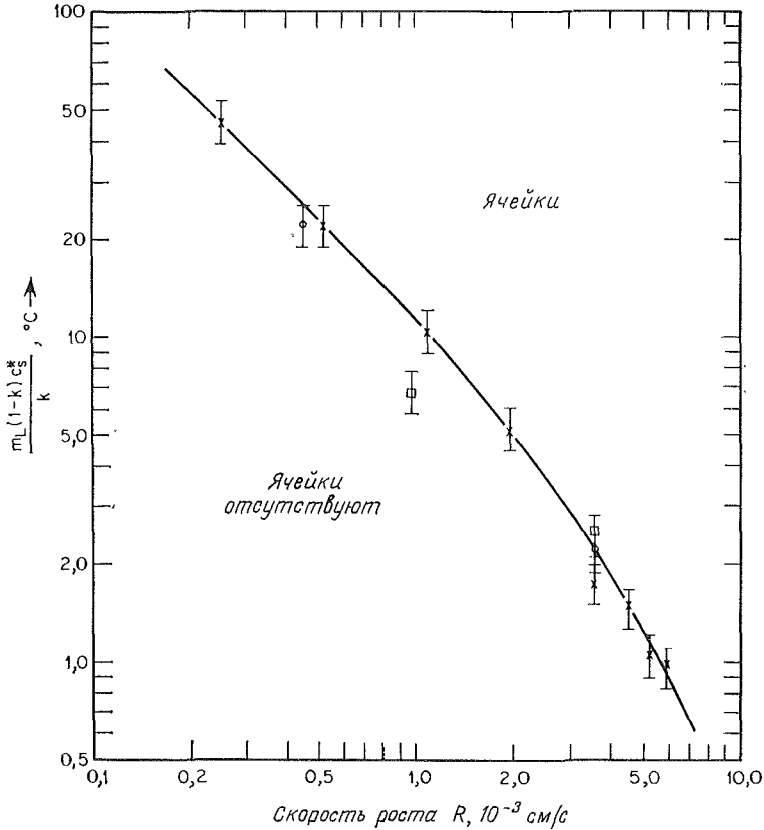
Фиг. 3.4. Условия устойчивости плоского фронта кристаллизации в сплаве Pb — Sn при наличии перемешивания в жидкости (из работы Ханта [14]).

$k_0 < 1$. Температурный градиент в твердой фазе $G_S = 18^\circ\text{C}/\text{см}$. Выращивание кристаллов по Методу Чохральского.

зультата близки к значениям, которые можно ожидать на основании опубликованных данных по диффузии.

Аналогичные результаты получены при исследовании этих сплавов в условиях интенсивного перемешивания расплава [14]. Для этого случая применимо соотношение (3.3); полученные с его помощью данные приведены на фиг. 3.4 (однако при расчете здесь был использован градиент температур в твердой фазе G_S , а не в жидкой G_L). Эксперимент проводили при постоянной величине G_S . При малых скоростях роста зависимость линейна с наклоном, близким к единице, как это следует из соотношения (3.3). Коэффициент диффузии, рассчитанный из этого участка кривой, составляет $4,12 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что приблизительно совпадает с величинами, полученными в описанных выше опытах. Отклонение от линейной зависимости при больших скоростях роста вызвано тем, что G_L является функцией скорости роста при постоянной величине G_S и больших скоростях роста [уравнение (1.1)]. На фиг. 3.5 приведены результаты работы Бардсли, Кэллана, Чедзи и Хёрла [15] для галлия с добавками германия, которые подобны данным фиг. 3.4. Как и в предыдущих опытах, расчет коэффициента диффузии из приведенных данных дает величину, близкую к полученной из независимых измерений.

Различные эксперименты, как описанные выше, так и многие подобные им, свидетельствуют о том, что теория концентрационного переохлаждения достаточно хорошо предсказывает условия, при которых происходит нарушение плоского фронта кристаллизации в металлах и полупроводниках, затвердевающих без образования граней. В противном случае концентрационное переохлаждение, необходимое для нарушения плоского фронта, настолько мало, что оно оказывается в пределах ошибок измерений. Следует отметить, что экспериментальная погреш-



Фиг. 3.5. Условия устойчивости плоского фронта кристаллизации в сплаве Ge — Sb при наличии перемешивания в жидкости (из работы Бардсли [15]). Градиент в твердой фазе $95^\circ\text{C}/\text{см}$. Кружки и квадраты соответствуют двум скоростям вращения кристалла при выращивании по методу Чохральского.

ность в этих исследованиях относительно велика вследствие некоторой доли субъективности при определении того, является ли фронт кристаллизации плоским.

ТЕОРИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Теория концентрационного переохлаждения имеет дело с вопросом о том, какое состояние — твердое или жидкое — термодинамически устойчиво перед первоначально плоским фронтом кристаллизации. Если устойчиво жидкое состояние, предполагается, что поверхность раздела сохраняется плоской, если

твердое, — предполагается, что плоский фронт нарушается. Однако термодинамика отражает только одну сторону явления; другой стороной является вопрос о том, какое состояние динамически достижимо. Именно к этому вопросу и обратились в последнее время Маллинз и Секерка [4—7] и ряд других авторов.

Задача состоит в рассмотрении роста кристаллов с первоначально плоской поверхностью раздела, на которую затем могут накладываться малые искажения. Будут ли эти искажения расти (как схематически показано на фиг. 3.6) или уменьшаться, зависит от взаимодействия диффузионных и тепловых полей (претерпевших искажения), от поверхностной энергии на границе кристалл — жидкость и от кинетики перемещения фронта кристаллизации. В первых работах Маллинза и Секерки [4] и Секерки [5] делались следующие предположения: существование равновесия на фронте кристаллизации, изотропность поверхностной энергии и отсутствие конвекции. Условие устойчивости при этих предположениях может быть выражено следующим соотношением:

$$\frac{G_L}{R} + \frac{\rho_L H}{2K_L} \geq - \frac{m_L C_0 (1-k)}{kD_L} \frac{K_S + K_L}{2K_L} \mathcal{S}, \quad (3.6)$$

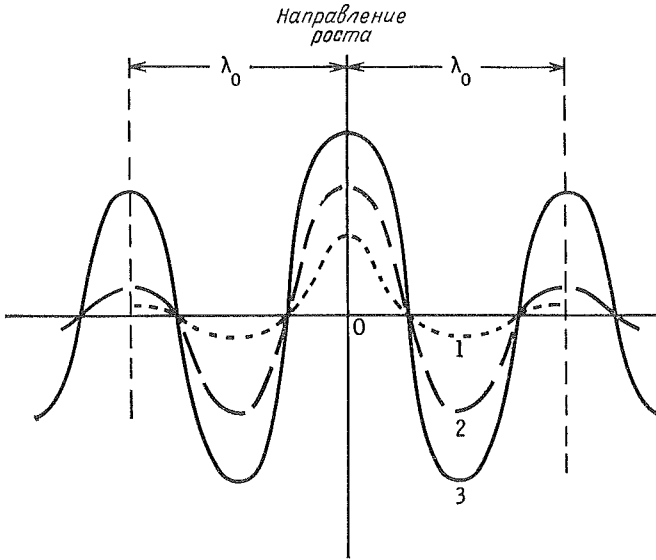
где K_S и K_L — коэффициенты теплопроводности твердой и жидкой фаз соответственно; ρ_L — плотность жидкости; H — удельная теплота кристаллизации; \mathcal{S} — безразмерная функция устойчивости; другие обозначения те же, что и в выражении (3.4). На фиг. 3.7 представлена зависимость функции \mathcal{S} от безразмерного параметра A , где

$$A = - \frac{k^2 \sigma R T_M}{(1-k) \rho_L H D_L m_L C_0}; \quad (3.7)$$

здесь σ — поверхностная энергия на границе кристалл — жидкость, T_M — равновесная температура плавления чистого растворителя.

Соотношение (3.6) отличается от критерия концентрационного переохлаждения, характеризующего устойчивость жидкости без перемешивания, только величинами $\rho_L H / 2K_L$, $(K_S + K_L) / 2K_L$ и \mathcal{S} . Когда эти величины достигают соответственно 0,1 и 1, формула (3.6) становится идентичной критерию концентрационного переохлаждения.

Читатель может легко убедиться в том, что для экспериментов, описанных в этой главе, критерий устойчивости поверхности раздела кристалл — жидкость и критерий концентрационного переохлаждения предсказывают в основном идентичные условия нарушения устойчивости плоского фронта кристаллизации. Например, в опытах Уотсона и др. [11] величина G_L/R на-

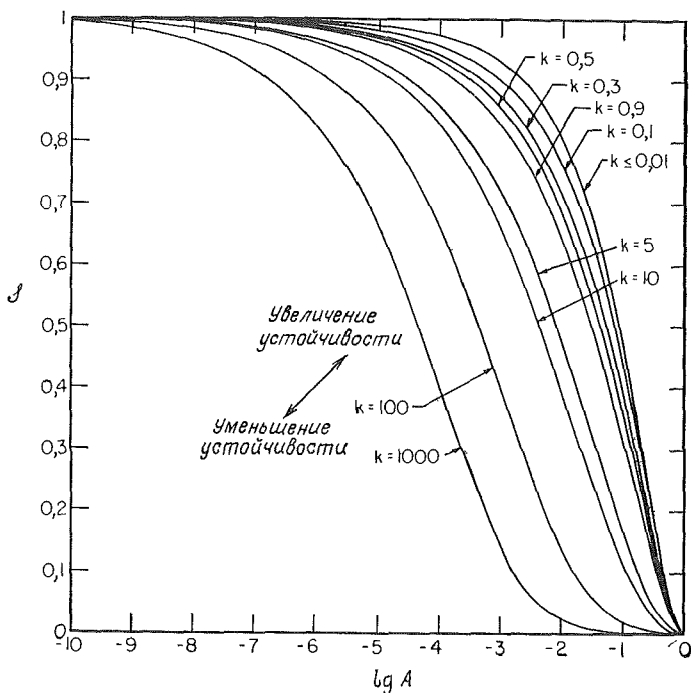


Фиг. 3.6. Искажения, возникающие на плоском фронте кристаллизации (из работы Северки [7]).

Искажения устойчивы и перемещаются вместе с движущимся фронтом, распространяясь в боковом направлении с периодом λ_0 .

ходила в пределах $2000-20\,000^\circ \text{C} \cdot \text{с}/\text{см}^2$, в то время как отношение $\rho_L H/2K_L$ составляло всего около $600^\circ \text{C} \cdot \text{с}/\text{см}^2$. Величина $(K_S + K_L)/2K_L$ отличалась от единицы примерно на 50%, а величина \mathcal{S} составляла приблизительно 20% единицы.

Пока нам не известны эксперименты, в которых удавалось бы обнаружить различие между этими двумя критериями устойчивости плоского фронта кристаллизации. Однако соотношение (3.6) предсказывает существование определенных различий, которые должны выявляться в экспериментах. При достаточно низких концентрациях C_0 (и, следовательно, малых значениях G_L/R) член $\rho_L H/2K_L$ начинает играть большую роль и даже становится преобладающим. Этот эффект, по-видимому, может быть обнаружен при исследовании таких материалов, как лед или другие кристаллические неметаллы, характеризующиеся относительно высоким значением $\rho_L H/2K_L$. Кроме того, в неметаллах член $(K_S + K_L)/2K_L$ может отличаться от единицы в два и более раза. Наконец, при достаточно больших скоростях роста параметр \mathcal{S} существенно отличается от единицы, приближаясь к нулю, как к нижнему пределу, в то время как безразмерная величина A приближается к единице. У этого предела



Фиг. 3.7. Безразмерный параметр устойчивости S в зависимости от $\lg A$ (из работы Секерки [5]).

теория предсказывает наличие области *абсолютной устойчивости*. К сожалению, при характерных для металлов значениях величин, входящих в A , скорости, при которых S существенно отличается от единицы, имеют порядок сантиметра в секунду или больше, и вряд ли предположение о равновесии на фронте кристаллизации может быть достоверным при таких скоростях роста даже для металлов.

Другим путем сравнения теории устойчивости фронта кристаллизации с экспериментом является использование «пестационарной» теории Секерки, учитывающей зависимость формы фронта кристаллизации от времени, для предсказания расстояний между наиболее быстро растущими искажениями, возникающими при нарушении плоской поверхности раздела. Рассчитанные кривые, подобные приведенным на фиг. 3.6, при этом сравниваются с формой фронта кристаллизации, наблюдаемой экспериментально. Таким способом Харди и Корриел [17] получили хорошее согласие между теорией и экспериментом, используя чистую воду. Воду переохлаждали ниже равновесной температуры

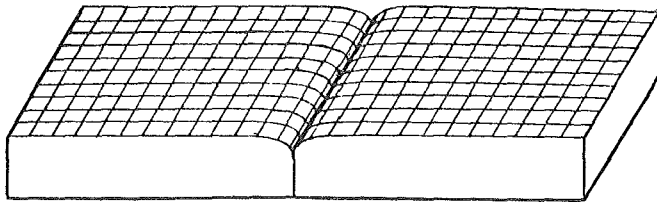
кристаллизации, так что движущей силой, вызывающей неустойчивость, было термическое, а не концентрационное переохлаждение.

СТРУКТУРА ЯЧЕЕК

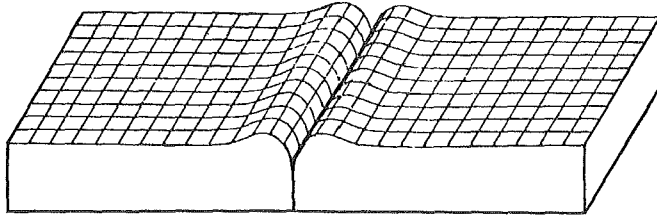
Опыты на прозрачных органических жидкостях показывают, что при нарушении устойчивости плоский фронт сначала становится волнистым, а затем выступы развиваются в хорошо сформировавшиеся ячейки, показанные на фиг. 3.2. Эти наблюдения качественно согласуются с предсказаниями нестационарной теории устойчивости фронта кристаллизации. Если имеются границы зерен, то в этом случае канавки, связанные с границами, являются естественными искажениями плоского фронта и нарушения возникают именно в этих местах, распространяясь на остальные части кристалла. На фиг. 3.8 приведен пример схематического изображения такого первоначального искажения фронта (из работы Шефера и Гликсмапа [18]), основанный на исследовании кристаллизации прозрачного органического сплава (нечистый нитрил янтарной кислоты).

Хорошим способом наблюдения ячеистой структуры в металлических сплавах является резкое прекращение процесса кристаллизации путем быстрой закалки. Такой метод дает наилучшие результаты при исследовании сплавов с относительно большой долей второго компонента (1% и более). На фиг. 3.9 показаны две структуры сплава Al—Cu, полученные с помощью этого метода Шарпом и Хеллауэлом [19, 20]. Приведенные картины весьма близки к наблюдавшимся непосредственно в процессе роста на прозрачных органических сплавах. Поперечные разрезы через полностью сформировавшиеся ячейки, подобные представленным на фиг. 3.9, б, обычно демонстрируют правильное расположение шестиугольников (фиг. 3.10). Именно такое расположение должно реализоваться при росте плотно упакованных цилиндров.

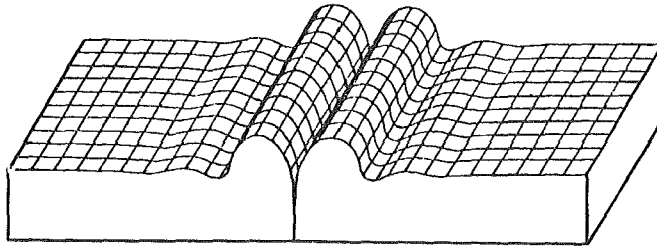
Если условия роста отличаются от необходимых для существования плоского фронта кристаллизации, то образуются различные переходные структуры, прежде чем появятся хорошо сформированные гексагональные ячейки, такие как приведенные на фиг. 3.10. Образующиеся структуры зависят также от кристаллографической ориентации. В качестве примера на фиг. 3.11 приведены поперечные сечения двух кристаллов Pb—Sb, растущих при лишь незначительно меньшем отношении G_L/R , чем это требуется для устойчивости плоского фронта кристаллизации. В кристалле, растущем в направлении $\langle 110 \rangle$, развиваются вытянутые ячейки, между которыми расположены плоские участки, обогащенные растворенным компонентом. В кристалле, рас-



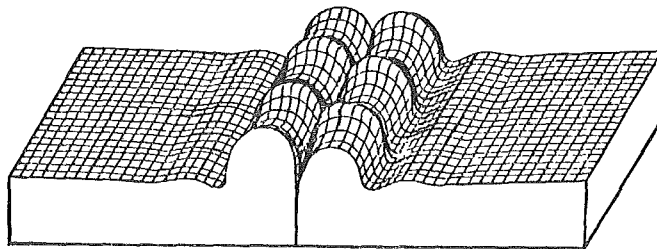
a



б



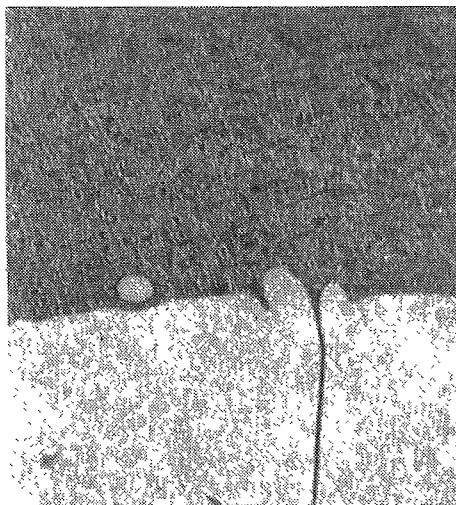
в



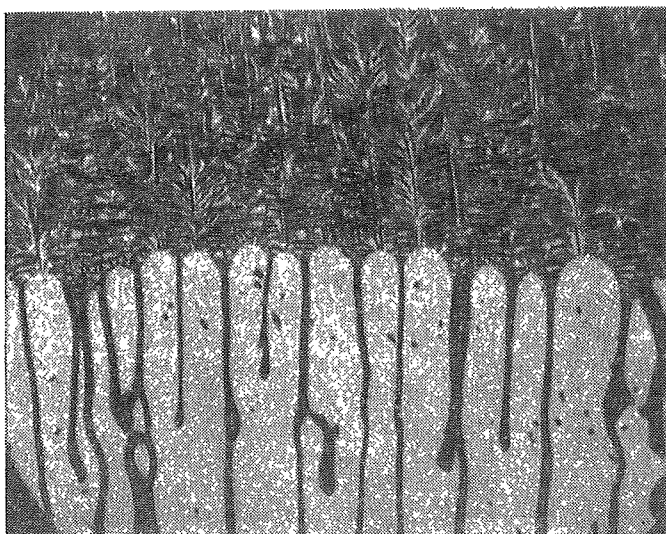
г

Фиг. 3.8. Формы нарушения плоского фронта кристаллизации вблизи границы зерна (из работы Шефера и Гликсмана [18]).

a — канавки, возникающие на границах зерен равновесного фронта кристаллизации; *б* — параллельные гребни, возникающие при ускоренном росте областей, примыкающих к границам зерен; *в* — вторичные гребни, образующиеся рядом с увеличивающимися первичными; *г* — первичные гребни, разделенные на ряд периодических выступов.



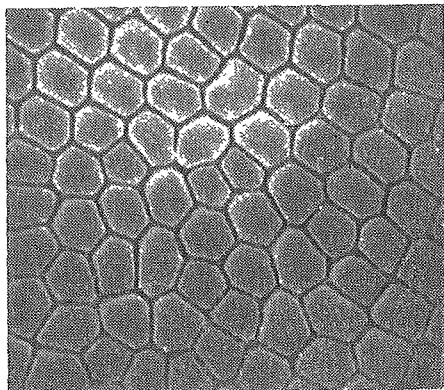
a



б

Фиг. 3.9. Нарушение плоского фронта кристаллизации в сплаве Al — Si (из работ Шарпа и Хеллауэлла [19, 20]).

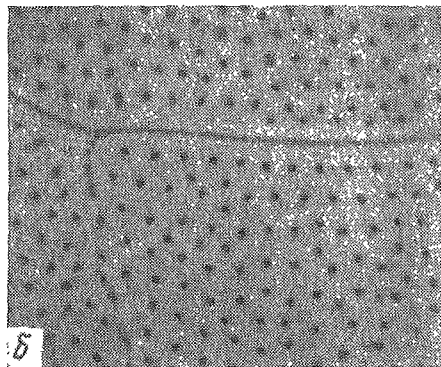
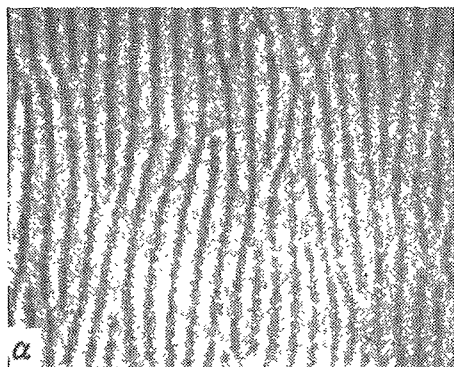
a — начальные выступы на плоском фронте вблизи канавки на границе зерна; *б* — полностью сформировавшиеся ячейки.



Фиг. 3.10. Поперечное сечение затвердевшего сплава Pb — Sb с ячеистой структурой; $\times 48$ (из работы Морриса и Вайнгарда [21]).

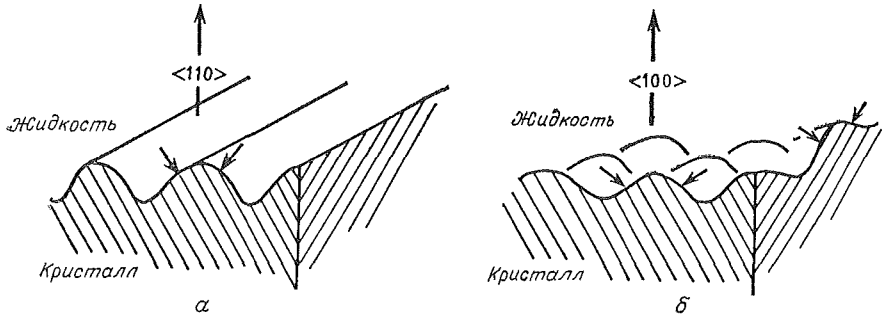
тушем в направлении $\langle 100 \rangle$, обогащение наблюдается в почти цилиндрических областях, называемых «узлами». При малых значениях G_L/R правильная структура, подобная приведенной на фиг. 3.10, образуется независимо от ориентации.

Формы поверхностей раздела кристалл — жидкость для двух ориентаций, обсуждавшихся выше, схематически представлены на фиг. 3.12. Продольные канавки образуются на поверхности раздела в случае вытянутых ячеек, а равномерно распределенные по поверхности впадины — в случае «узелковой» структуры. Возможным, хотя и недостаточно обоснованным, объяснением этого влияния кристаллографических ориентаций на форму



Фиг. 3.11. Различные формы начальных стадий нарушения плоского фронта в зависимости от ориентации кристаллов в сплаве Pb — Sb. Поперечное сечение; $\times 24$ (из работы Морриса и Вайнгарда [21]).

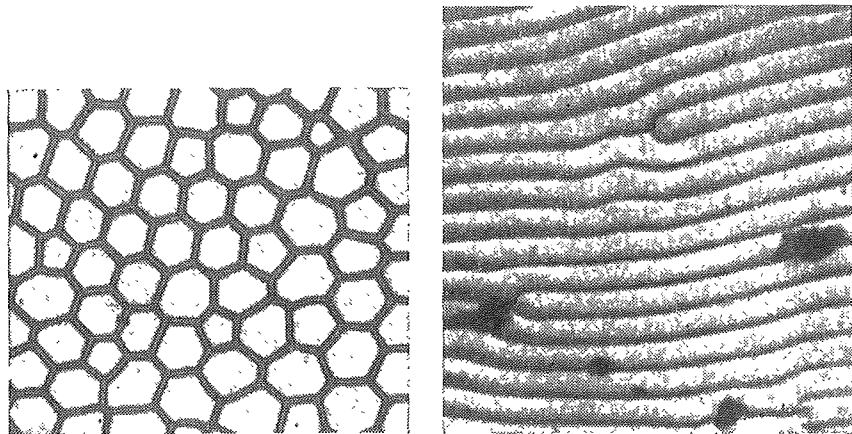
a — вытянутые ячейки, растущие в направлении, близком к $\langle 110 \rangle$; *b* — узлы, растущие в направлении $\langle 100 \rangle$. Непрерывные темные линии представляют собой сегрегации сурьмы, образующиеся на малоугловых границах, пересекающих фронт во время роста.



Фиг. 3.12. Схематическое изображение развивающихся выступов для двух кристаллографических ориентаций (из работы Морриса и Вайнгарда [21]). Положение областей с ориентацией $\langle 111 \rangle$ на выступах показано короткими стрелками. а — вытянутые ячейки, образующиеся при направлении роста $\langle 110 \rangle$; б — узелковая структура, образующаяся при направлении роста $\langle 100 \rangle$.

фронта кристаллизации может быть следующее. В случае направления роста $\langle 100 \rangle$ в металлах с кубической решеткой выступы на поверхности будут иметь 4 симметрично расположенные плоскости с ориентацией $\{111\}$, и можно предположить, что скорость роста таких наиболее плотно упакованных плоскостей, минимальна. Эти медленно растущие грани определяют форму ячеек; при этом в плоскости, перпендикулярной направлению теплоотвода, сечения ячеек оказываются близкими к равноосным. Относительно малое количество растворенного компонента в разбавленных сплавах собирается при больших значениях G_L/R во впадинах на поверхности раздела (узлах). С другой стороны, при росте кристалла в направлении $\langle 110 \rangle$ выступ будет иметь две, а не четыре медленно растущие грани, определяющие форму фронта кристаллизации и приводящие к образованию продольных канавок и вытянутых ячеек. (Влияние кинетики фронта на формы роста обсуждается в гл. 9).

В литературе описаны также структуры, занимающие промежуточное положение по отношению к рассмотренным выше крайним случаям [21—24]. Например, узелковая структура на фиг. 3.11, б по мере уменьшения G_L/R приобретает нерегулярную форму с вытянутыми ячейками и, в конце концов, переходит в правильную структуру. Вытянутые ячейки постепенно при уменьшении G_L/R разделяются на части, также превращаясь в правильные ячейки. Поскольку правильные ячейки образуются при малых значениях G_L/R независимо от ориентации, они являются в первую очередь следствием диффузии растворенного вещества. Однако влияние кристаллографических ориентаций проявляется в том, что (особенно при больших скоростях роста) направление роста ячеек отклоняется от определяемого тепло-

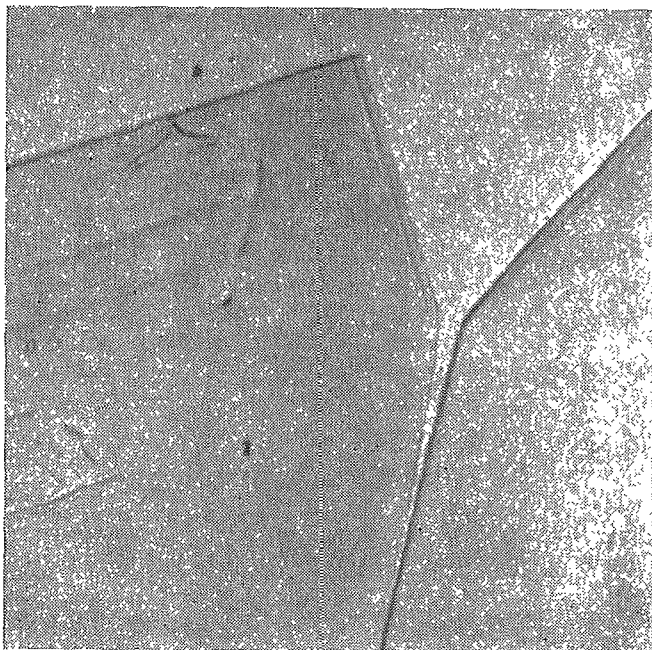


Фиг. 3.13. Фронт кристаллизации сплавов Pb — Sb с ячеистой структурой после декантации, $\times 150$ (из работы Чедвика [23]).

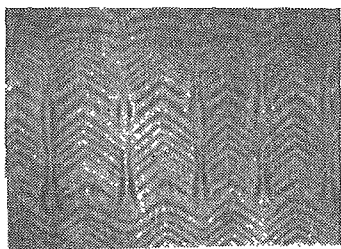
отводом и приближается к дендритному направлению (направление $\langle 100 \rangle$ для металлов с кубической решеткой) [24, 25].

Все структуры, приведенные выше, получены на металлографических шлифах затвердевших образцов. Другим методом изучения ячеистой структуры, применяемым многими исследователями, является декантация жидкости в процессе кристаллизации. При этом фронт кристаллизации исследуется непосредственно. Недостатком этой методики является то, что тонкий слой жидкости всегда остается на поверхности [26, 27]. Жидкость, находящаяся в глубоких канавках между ячейками, также не может быть удалена. Тем не менее эта методика позволяет непосредственно обнаружить структурные особенности относительно крупного масштаба и успешно применяется многими исследователями. Пример структуры, обнаруженной таким методом, приведен на фиг. 3.13.

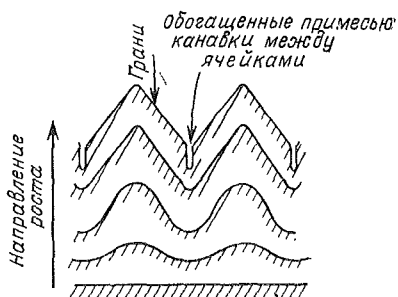
Образование ячеек в веществах, на фронте кристаллизации которых возникают грани, сходно с рассмотренным выше в материалах, не имеющих огранки. На фиг. 3.14 приведен пример ограненных ячеек в прозрачном органическом веществе, на фиг. 3.15 показано образование подобных ячеек в полупроводнике по данным Бардсли, Боултона и Хёрла [28]. Эти авторы и их сотрудники изучали образование ячеек в различных сплавах с ограненной поверхностью раздела кристалл — жидкость, включая полупроводники и растущие из расплавов окислы [15, 28—31]. В монокристаллах германия при росте в любом направлении, кроме направления $\langle 111 \rangle$, нарушение плоского



Фиг. 3.14. Микрофотография, иллюстрирующая образование огранных ячеек в прозрачном веществе (салоле); $\times 60$ (из работы Джексона и Ханта [10]).



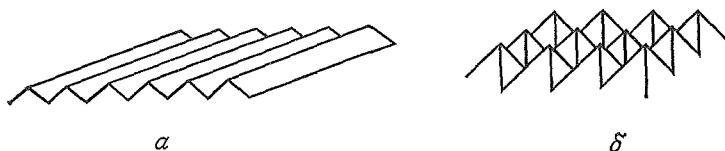
a



b

Фиг. 3.15. Образование ячеек в сплавах, кристаллизующихся с огранкой (из работы Бардсли, Боултона и Хёрла [28]).

a — последовательные положения фронта кристаллизации, иллюстрирующие возникновение огранных ячеек в сплаве на основе германия; *b* — схематическое изображение фронта кристаллизации через определенные промежутки времени, иллюстрирующее нарушение плоского фронта и образование огранных ячеек.



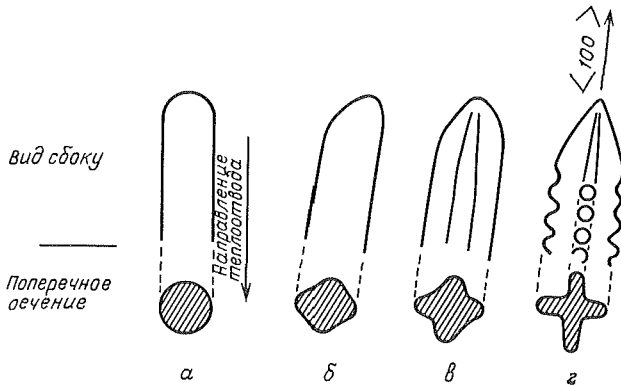
Фиг. 3.16. Схематическое изображение формы ячеек в сплавах на основе германия.

a — вытянутые ячейки, которые образуются, когда рост происходит в направлении $\langle 110 \rangle$. Боковыми гранями ячейки (ситами) являются плоскости $\langle 111 \rangle$, расположенные под углом $54^{\circ}74'$ к направлению роста. Грани на краях ячейки совпадают с плоскостями $\langle 111 \rangle$, параллельными направлению роста; *b* — правильные ячейки, которые образуются, когда рост происходит в направлении $\langle 100 \rangle$. Боковыми гранями ячейки являются плоскости $\langle 111 \rangle$, расположенные под углом $35^{\circ}16'$ к направлению роста.

Фронта кристаллизации с образованием ячеек происходит при очень малой величине концентрационного переохлаждения, как это и предсказывается критерием концентрационного переохлаждения. Фронт кристаллизации, первоначально слегка волнистый, постепенно развивается вогнутый, по мере того как на поверхность выходят грани $\{111\}$. При достаточном количестве растворенного вещества в местах, обогащенных вторым компонентом, образуются глубокие канавки — границы зерен. Форма ячеек зависит от кристаллографической ориентации так же, как и в металлах. Вытянутые ячейки образуются при росте в направлении $\langle 110 \rangle$, а правильные равноосные — при росте в направлении $\langle 100 \rangle$ (фиг. 3.16). Следует обратить внимание на подобие фиг. 3.12 и 3.16; единственным существенным различием является образование граней в последнем случае.

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕНДРИТОВ

Когда правильные ячейки, такие, как показаны на фиг. 3.2 и 3.9, образуются и растут при сравнительно низких скоростях, рост происходит перпендикулярно поверхности раздела кристалл — жидкость независимо от ориентации кристалла. Однако при увеличении скорости роста начинают проявляться кристаллографические эффекты и направление роста отклоняется в сторону предпочтительного кристаллографического направления (например, $\langle 100 \rangle$ для металлов с кубической решеткой). Одновременно поперечное сечение ячейки под влиянием кристаллографических эффектов отклоняется от характерной для него симметричной формы. В материалах с кубической решеткой такую зубчатую структуру обычно называют «мальтийский крест», она показана на фиг. 3.17. При дальнейшем увеличении скорости роста крестообразная структура выявляется более четко, затем



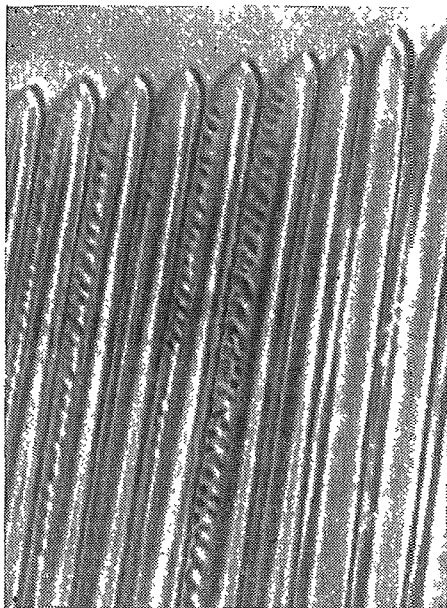
Фиг. 3.17. Схема изменения формы растущих кристаллов при увеличении скорости роста (из работы Морриса и Вайнгарда [34]).

а — правильная ячейка, растущая при малой скорости; б — правильная ячейка, растущая в направлении $\langle 100 \rangle$ дендрита; в — зубчатая ячейка; г — дендрит на начальной стадии образования боковых ветвей.

на крестовинах появляются зазубрины и становятся различимыми вторичные ветви дендритов [32—35].

Что считать за момент перехода от ячеистой структуры (как на фиг. 3.17, а) к дендритной, зависит от принятой терминологии, причем единого мнения в литературе на этот счет не имеется. Некоторые авторы относят структуру к дендритной, когда рост происходит в определенном (дендритном) кристаллографическом направлении или близком к нему (фиг. 3.17, б). Другие считают структуру дендритной только в том случае, когда в ней можно различать вторичные ветви, как на фиг. 3.17, г. В настоящей книге мы пользуемся этой последней терминологией.

На фиг. 3.18 представлен пример кристаллизации прозрачной органической жидкости в условиях, при которых вторичные ветви дендритов только начинают различаться. Весьма сходные структуры были обнаружены для большого числа металлических сплавов, включая сплавы Pb—Sb (Моррис и Вайнгард [34]) и алюминиевые сплавы (Билони и др. [36]). На фиг. 3.19 приведен ряд структур от ячеистой до дендритной в сплаве Fe — 10% Ni. Эти структуры получены в слитке при односторонне направленной кристаллизации, когда скорость отвода тепла уменьшается пропорционально квадрату расстояния от поверхности изложницы. Вблизи нее структура ячеистая, хотя по форме поперечного сечения видно, что и здесь проявляются кристаллографические эффекты. На больших расстояниях от изложницы поперечное сечение становится зубчатым и можно различать вторичные ветви дендритов.

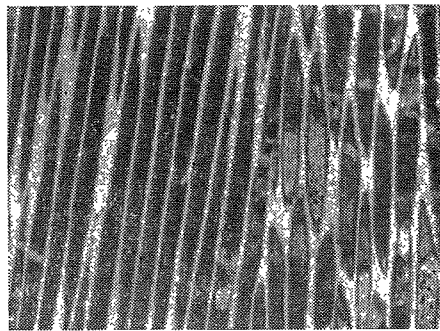
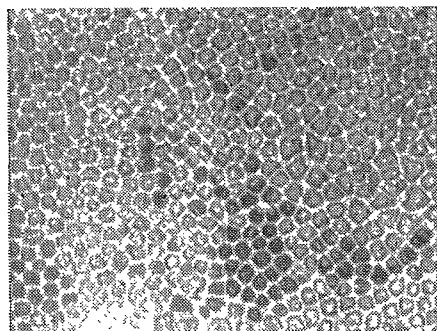
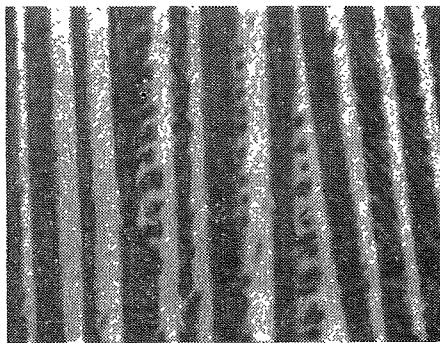
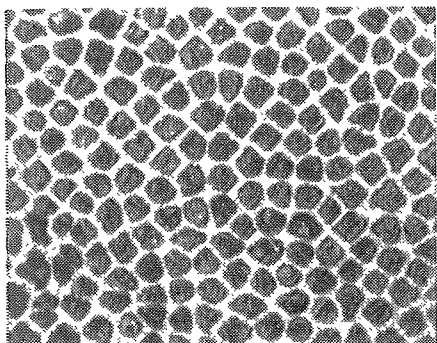
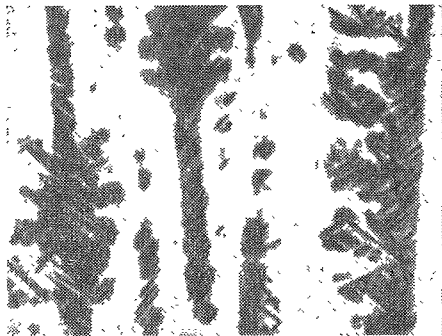
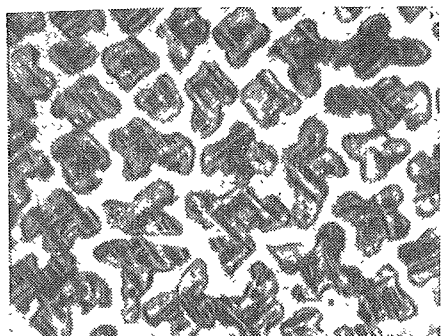


Фиг. 3.18. Дендриты с едва различимыми вторичными ветвями, растущие в прозрачном органическом сплаве (CuV_4) (из работы Морриса и Вайнгарда [34]).

Другой терминологический вопрос, приобретающий особое значение в последующих главах при рассмотрении более сложных дендритных структур, касается различия между дендритом и ветвью дендрита. Центральная часть структуры (фиг. 3.17, *з*), которая растет в направлении, близком к направлению теплоотвода, называется первичной ветвью (осью) дендрита; стержнеобразные выступы, перпендикулярные оси дендрита, называются вторичными ветвями. На фиг. 3.18 и в верхней части фиг. 3.19 видно много таких осей и вторичных дендритных ветвей. Все оси дендритов на обоих рисунках растут из одного и того же зародыша (центра кристаллизации) и имеют почти одинаковую кристаллографическую ориентацию. Таким образом, они являются частью одного и того же зерна, или, по терминологии этой книги, одного и того же дендрита.

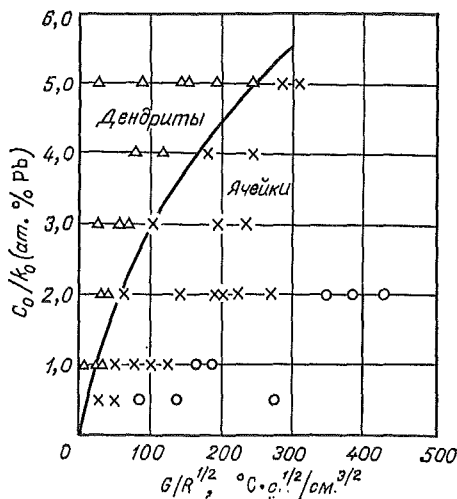
ПЕРЕХОД ОТ ЯЧЕЙСТОЙ СТРУКТУРЫ К ДЕНДРИТНОЙ

Количественного описания влияния параметров кристаллизации на переход от ячейстой к дендритной структуре до сих пор нет, несмотря на многочисленные работы, проведенные в последние 15 лет [12, 16, 32, 37]. Рассматривая вопрос качественно, можно сказать, что вторичные ветви образуются потому, что близкая к параболической форма поверхности раздела у вер-



Фиг. 3.19. Дендриты в направленно затвердевшем слитке из сплава Fe — 10%Ni, $\times 34$ (из работы Флемингса и др. [46]).

По мере перехода снизу вверх расстояние от изложницы увеличивается. Градиент и скорость роста уменьшаются снизу вверх. Слева — поперечные сечения, справа — продольные.



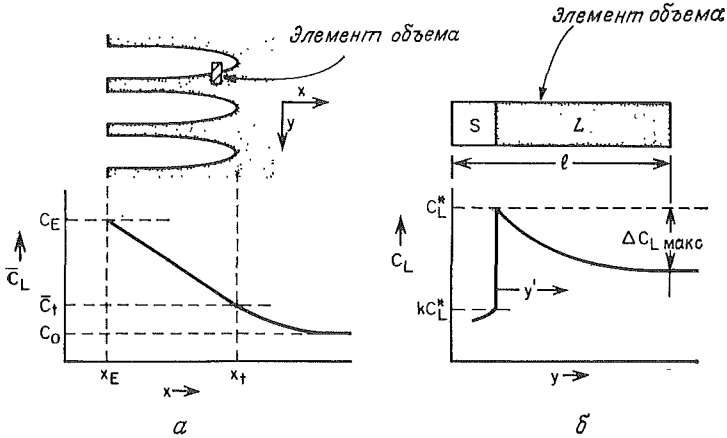
Фиг. 3.20. Условия роста при переходе от ячеек к дендритам в сплавах Sn — Pb (из работы Пласкетта и Вайнгарда [32]).

△ дендриты, × неправильные ячейки, ○ гексагональные ячейки.

шины ячейки становится неустойчивой. Движущей силой, вызывающей неустойчивость, является концентрационное переохлаждение в жидкости сразу же за вершинами ячейки (дендрита). Можно ожидать, что эта неустойчивость должна зависеть почти от тех же параметров, которые используются в теории концентрационного переохлаждения, предсказывающей нарушение плоского фронта кристаллизации. Экспериментаторы, изучавшие этот вопрос, представляют свои данные в различной форме, обычно в виде зависимости от $G/R^{1/2}$, где G — градиент температуры вблизи вершины ячейки: в качестве примера на фиг. 3.20 приведены данные, заимствованные из работы Пласкетта и Вайнгарда [32]. Однако, как указал Дэвис [38], эти данные не позволяют с уверенностью утверждать, что переход действительно является функцией $G/R^{1/2}$. Вопрос этот остается открытым для теоретического и экспериментального исследования. Дальнейшее обсуждение его приведено в гл. 5.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО КОМПОНЕНТА ПРИ ЯЧЕИСТОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Решение задачи распределения растворенного вещества при ячеистой кристаллизации встречает непреодолимые трудности, если подходить к ней с той же строгостью, что и при рассмотрении кристаллизации с образованием плоского фронта в гл. 2. Учет только многомерной диффузии делает задачу трудной, дополнительные трудности возникают при учете влияния радиуса кривизны ячейки и диффузии в твердой фазе. Детальное качест-



Фиг. 3.21. Распределение растворенного компонента при росте ячеек.

а — рост ячеек и распределение растворенного компонента в направлении роста; *б* — увеличенный «элемент объема» и распределение растворенного компонента в направлении, перпендикулярном направлению роста (*S* — твердая фаза — кристалл, *L* — жидкая фаза).

венное понимание задачи также затруднено, так как имеющиеся экспериментальные данные ограничены и в ряде случаев они получены без соответствующего контроля экспериментальных параметров (например, конвекции). Тем не менее существующие экспериментальные результаты можно понять на основе простой модели, рассмотренной ниже.

Данная задача схематически представлена на фиг. 3.21, *а*. Ячейки выдаются в жидкость и расположенные между ячейками участки жидкости оказываются обогащенными растворенным компонентом тем в большей степени, чем больше расстояние от вершины ячейки. Для простой диаграммы состояния эвтектического типа максимальное содержание этого компонента в жидкости между ячейками может достигать C_E . Действительно, концентрация жидкости часто достигает этой максимальной величины, даже когда исходный состав очень далек от эвтектического C_E [33, 36, 39, 40]. Средний состав жидкости \bar{C}_L на расстоянии x вдоль направления роста уменьшается до средней величины \bar{C}_t на уровне вершин ячеек и, наконец, до среднего состава жидкости на большом расстоянии от вершин ячеек. В предположении отсутствия конвекции этот состав равен исходному составу C_0 .

Теперь удобно рассмотреть распределение растворенного вещества в направлении y (перпендикулярном направлению роста), выделив элемент объема, который имеет малую толщину в направлении роста и простирается на расстояние l от центра

ячейки до средней точки между вершинами двух ячеек. Растворенный компонент, выталкиваемый по мере утолщения ячеек, диффундирует к этой средней точке, и жидкость приобретает состав, неоднородный в направлении y . Максимальная разность концентраций при данном значении x на фиг. 3.21, б обозначена через $\Delta C_{L\text{макс}}$. В предположении равновесия на фронте кристаллизации состав жидкости на фронте равен C_L^* , состав твердой фазы kC_L^* и средний состав жидкости \bar{C}_L находится между C_L^* и разностью $C_L^* - \Delta C_{L\text{макс}}$. Если в дополнение к принятым ранее допущениям сделать еще четыре, то задачу перераспределения примеси при ячеистой кристаллизации можно упростить [41]. Эти допущения следующие: 1. Изотермы являются плоскими, перпендикулярными к направлению тепловода. 2. Расстояния между ячейками устанавливаются такими, что концентрационное переохлаждение в промежутках между ячейками очень мало. 3. Образующаяся ячеистая структура достаточно груба, так что влиянием кривизны на температуру кристаллизации можно пренебречь. 4. Диффузия в твердой фазе пренебрежимо мала. Первые два из вышеприведенных предположений эквивалентны утверждению о том, что при любом значении x , меньшем расстояния от основания до вершины ячеек ($x \leq x_t$), состав жидкости очень близок к равновесному $C_L = C_L^*$ и определяется кривой ликвидуса на диаграмме состояния. Предполагая наклон линии ликвидуса постоянным, имеем

$$C_L - C_0 = \frac{1}{m_L} (T - T_L) \quad \text{для } x \leq x_t, \quad (3.8)$$

где T — температура в точке x .

Дифференцируя уравнение (3.8) по x и обозначая через $G = \partial T / \partial x$ температурный градиент в области сосуществования жидкости и кристалла ($x \leq x_t$), можно определить градиент концентрации $\partial C_L / \partial x$:

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{G}{m_L} \quad \text{для } x \leq x_t. \quad (3.9)$$

Растворенный компонент диффундирует от вершин в направлении этого градиента концентрации, при этом изоконцентрационная линия у вершин ячеек соответствует концентрации C_t , которая больше исходной концентрации C_0 . В установившемся режиме выполняется условие баланса растворенного компонента

$$R(C_t - C_0) = -D_L \left(\frac{\partial C_L}{\partial x} \right)_{x=x_t}, \quad (3.10)$$

где R — скорость роста. Объединяя выражения (3.9) и (3.10), получаем

$$C_t = (1 - a) C_0, \quad (3.14)$$

где

$$a = \frac{D_L G}{m_L R C_0}. \quad (3.12)$$

Температура вершин ячеек T_t , равная температуре ликвидуса, отвечающей составу C_t , меньше температуры ликвидуса T_L для исходного состава; из выражений (3.8) и (3.11) следует, что

$$T_t = T_L - a m_L C_0. \quad (3.13)$$

Удобным способом сравнения изложенной выше теории с экспериментом является определение эффективного коэффициента распределения для вершин ячеек по формуле

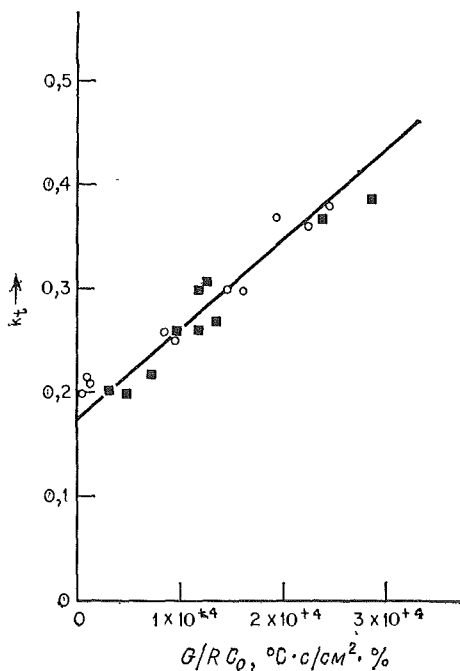
$$k_t = \frac{k C_t}{C_0}. \quad (3.14)$$

При отсутствии конвекции k_t простым образом зависит от параметра a :

$$k_t = (1 - a) k. \quad (3.15)$$

Эффективный коэффициент распределения может быть рассчитан из экспериментально измеренных температур на вершинах ячеек, как это было сделано Крамером, Боллингом и Тиллером [40]. Результаты их исследования приблизительно согласуются с соотношением (3.15). Расчет величин k_t может быть также проведен путем закалки ячеистой структуры в процессе кристаллизации и определения состава вблизи вершин ячеек с помощью электронных микроанализаторов. Определенная таким способом концентрация C^*_S как раз равна $k C_t$. Такие измерения были проведены Шарпом и Хеллауэллом [49] на различных сплавах, и их данные, полученные для сплавов Al—Cu, приведены на фиг. 3.22. В соответствии с формулой (3.15) k_t возрастает линейно с увеличением G/RC_0 . Наклон кривой для коэффициента диффузии величину $D_L = 4,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, которая очень близка к величинам, опубликованным в литературе.

Хотелось бы иметь возможность сравнивать результаты эксперимента с теорией ячеистой кристаллизации какими-то другими путями помимо измерения температуры вершин или эффективного коэффициента распределения у вершин ячеек. Конечной целью является возможность предсказать качественно общую закономерность локального перераспределения растворенного компонента (межъячеистую микросегрегацию). Используя простую теорию, изложенную выше, это можно сделать, записав суммарный баланс для растворенного компонента в элементе



Фиг. 3.22. Коэффициент распределения k_L у вершины ячейки в зависимости от G/RC_0 (из работы Шарпа и Хеллауэлла [20]).

■ $G = 75^\circ\text{C}/\text{cm}$; ○ $G = 160^\circ\text{C}/\text{cm}$.

объема (фиг. 3.21). Предполагая, что перенос этого компонента осуществляется только путем диффузии и что плотности жидкой и твердой фаз неизменны и равны, можно записать, что накопление растворенного компонента равно потоку его внутрь элемента объема минус поток растворенного вещества, диффундирующего из него:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_L f_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \right), \quad (3.16)$$

где \bar{C} — средний состав элемента объема в момент времени t и f_L — доля объема, занятая жидкостью.

Результирующее изменение концентрации растворенного компонента является суммой изменений в жидкой и твердой фазах:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = C_L (1 - k) \frac{\partial f_L}{\partial t} + f_L \frac{\partial C_L}{\partial t}. \quad (3.17)$$

Для установившегося режима кристаллизации

$$\frac{\partial f_L}{\partial x} = - \frac{1}{R} \frac{\partial f_L}{\partial t}, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{\partial C_L}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{G}{m_L}. \quad (3.19)$$

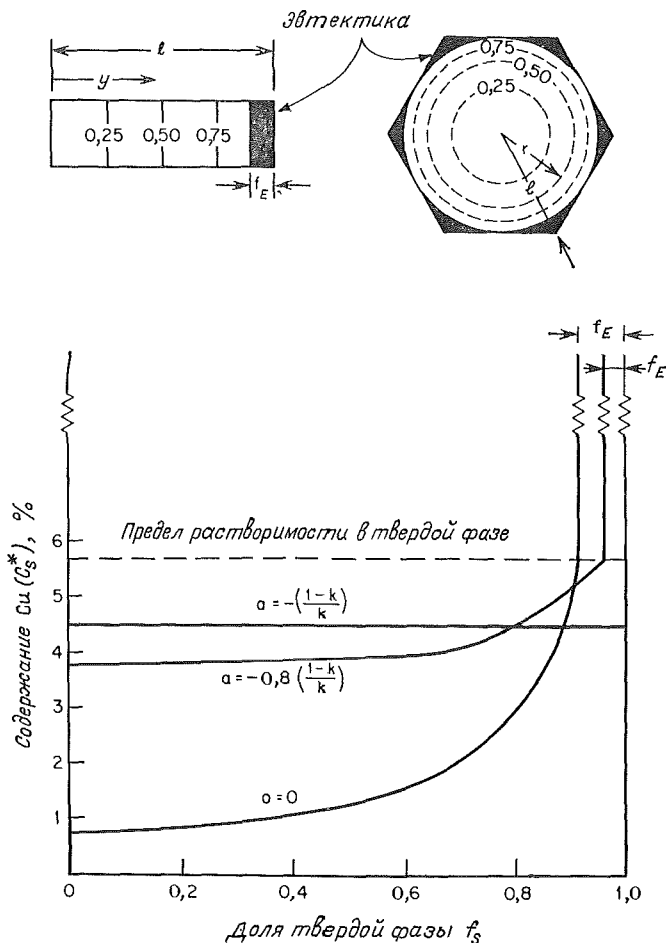
Интегрируя уравнения (3.16) и (3.19) [при этом надо учитывать, что $C_L = (1-a) C_0$ при $f_L = 1$], мы можем получить уравнение для локального распределения растворенного компонента [41]:

$$C_S^* = kC_0 \left[\frac{a}{k-1} + \left(1 - \frac{ak}{k-1} \right) (1-f_S)^{k-1} \right], \quad (3.20)$$

где $C_S^* = kC_L$ — состав твердой фазы на поверхности раздела кристалл — жидкость, если весовая доля затвердевшего вещества в элементе объема равна f_S . Так как диффузия в твердой фазе отсутствует, C_S^* есть также изоконцентрационная линия, ограничивающая долю f_S в элементе объема.

Соотношение (3.20) не зависит от геометрии растущей ячейки. Для вытянутых двумерных ячеек элемент объема будет таким, как схематически представлено на фиг. 3.21 и в левом верхнем углу фиг. 3.23. Доля твердой фазы, ограниченная определенной изоконцентрационной кривой, в этом элементе объема пропорциональна относительному расстоянию y/l вдоль элемента объема. В случае идеально правильных гексагональных ячеек доля твердой фазы, ограниченная определенной изоконцентрацией, меняется, как $(r/l)^2$ (соответствующий элемент объема изображен в правом верхнем углу фиг. 3.23). Для менее правильных структур такой элемент объема должен быть достаточно большим, чтобы его состав соответствовал среднему составу, и в то же время достаточно малым, чтобы его можно было рассматривать как дифференциальный элемент (его поперечное сечение, перпендикулярное направлению теплоотвода, должно быть в несколько раз больше расстояния между ячейками).

Фиг. 3.23 иллюстрирует также микроликвацию в сплаве Al — 4,5% Cu, рассчитанную по формуле (3.20). В пределе при $a = 0$ результаты совпадают с полученными для роста монокристаллов в предположении отсутствия диффузии в твердой фазе и полной диффузии в жидкой фазе (фиг. 2.3, в). Важное отличие состоит в том, что в одном случае сегрегация происходит на расстояния порядка размера ячейки, а в другом — на расстояния, соизмеримые с размером кристалла. При $a = 0$ в промежутках между ячейками может образоваться около 9% (по весу) эвтектики ($f_E = 0,09$). Даже при больших значениях a теория предсказывает образование значительного количества эвтектики. Действительно, до тех пор пока происходит формирование ячеек [т. е. пока a не станет равным $a = -(1-k)/k$], определенное количество эвтектики должно образоваться в промежутках между ячейками, какой бы малой ни была исходная концентрация. Это пред-



Фиг. 3.23. Характеристики микроалюирования при ячеистой кристаллизации. Вверху показаны два идеализированных элемента объема: слева — для вытянутых двумерных ячеек, справа — для правильных ячеек. Пунктирные линии — изоconцентраты при значениях f_s , указанных на кривых. На графике приведено распределение второго компонента в сплаве Al — 4,5% Sn, рассчитанное по уравнению (3.20).

сказание согласуется с результатами многих экспериментов. Например, в работе Крамера, Боллинга и Тиллера [40] была обнаружена эвтектика в сплавах Sn—Pb при такой малой исходной концентрации, как 0,2% Pb, несмотря на то что предел растворимости свинца в твердом олове составляет 2,5%, а эвтектика содержит 38% Pb. Билони и др. [39] обнаружили вторую фазу в некоторых сплавах на основе олова и алюминия с таким же малым

содержанием второго компонента. Следует отметить, что средний состав эвтектики, о которой идет речь, существенно отличается (особенно при больших значениях a) от состава эвтектики, определяемого диаграммой состояния. Этот вопрос обсуждается в гл. 4.

В настоящее время нет опубликованных данных, пригодных для количественной проверки теории микросегрегации при ячеистой кристаллизации, кроме приведенных выше, которые дают лишь качественное подтверждение теории. Можно надеяться, что такие данные будут получены с помощью методик, применяемых при исследовании дендритной ликвации, в особенности электронных микроанализаторов.

РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ЯЧЕЙКАМИ

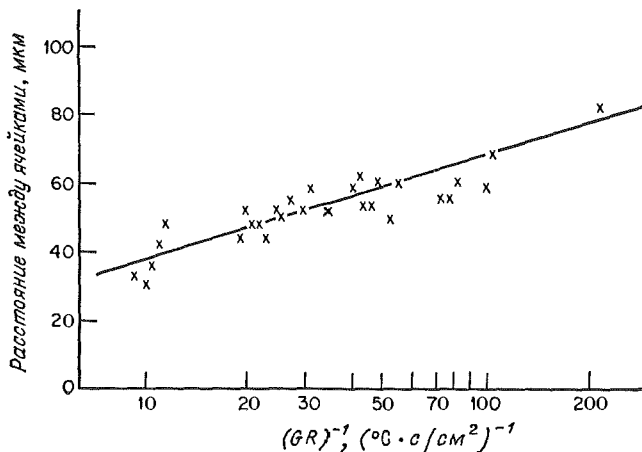
При проведении предыдущего анализа одним из основных было предположение о том, что концентрационное переохлаждение в областях между ячейками пренебрежимо мало вследствие малых расстояний между ячейками. Рассмотрение известных экспериментальных данных по определению расстояний между ячейками при росте кристаллов позволяет показать, что это предположение разумно, по крайней мере для двумерных ячеек, аналогичных показанным на фиг. 3.24. Считая, что разность концентраций в жидкости между ячейками мала, Рохатги и Адамс [42] показали, что изменение концентрации во времени $\partial C_L/\partial t$ можно в хорошем приближении считать независимым от расстояния y в направлении, перпендикулярном теплоотводу. Если утолщением ячеек в направлении y также пренебречь, можно получить упрощенное дифференциальное уравнение, описывающее перераспределение растворенного компонента в жидкости в элементе объема

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial y'^2} = \frac{\partial C_L}{\partial t} = \text{const}, \quad (3.21)$$

где y' — расстояние от поверхности раздела кристалл — жидкость в элементе объема (фиг. 3.24). Для малых перепадов концентрации внутри элемента объема значение dC_L/dt такое же, как в однородной жидкости. Умножая обе части уравнения (3.19) на $\partial x/\partial t = R$, получаем

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{GR}{m_L}, \quad (3.22)$$

где G — температурный градиент внутри зоны существования жидкости и кристалла, R — изотермическая скорость роста. Подстановка (3.22) в (3.21) и интегрирование с учетом того, что $\partial C_L/\partial y' = 0$ при $y' = l$ (фиг. 3.24), дает



Фиг. 3.24. Расстояния между ячейками в затвердевших сплавах Sn — Pb, содержащих от 0,05 до 0,5 ат. % Pb (из работы Пласкетта и Вайнгарда [32]).

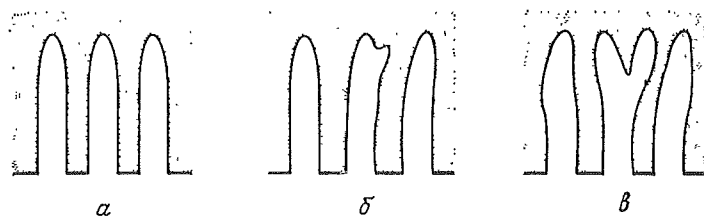
$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial y'} \right)_{y'=0} = \frac{GRl}{m_L D_L}. \quad (3.23)$$

Максимальная разность концентраций в жидкости в каждый данный момент составляет $\Delta C_{L\text{макс}}$, как показано на фиг. 3.21. Величина эта может быть определена интегрированием соотношения (3.23)

$$\Delta C_{L\text{макс}} = - \frac{GRl^2}{2m_L D_L}. \quad (3.24)$$

Так как градиент температуры в направлении, перпендикулярном теплоотводу, пренебрежимо мал, градиент концентрационного переохлаждения в областях жидкости между ячейками может быть определен умножением выражения (3.23) на m_L . Максимальное переохлаждение можно определить, умножая на m_L выражение (3.24).

Многие авторы измеряли расстояния между ячейками в зависимости от параметров роста, и в качестве примера на фиг. 3.24 приведены данные из работы Пласкетта и Вайнгарда [32] для сплавов Sn—Pb. Результаты представлены в виде зависимости расстояний от $(GR)^{-1}$; они получены для правильной ячейистой, а не двумерной структуры, предполагаемой при выводе соотношений (3.23) и (3.24). Тем не менее последние соотношения могут быть использованы для определения порядка величины переохлаждения. Подстановка разумных значений коэффициентов диффузии показывает, что градиент концентрационного переохла-



Фиг. 3.25. Уменьшение расстояний между ячейками, происходящее путем ветвления.

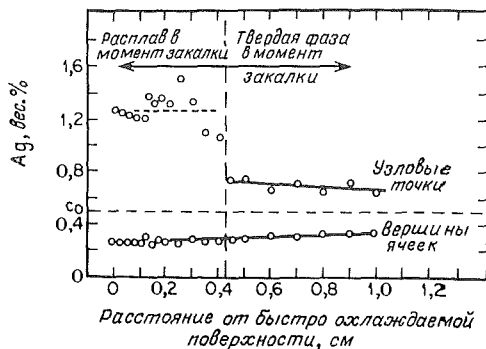
Расстояния между вершинами ячеек на фиг. в на 20% меньше, чем на фиг. а.

ждения действительно очень мал и составляет величину порядка $1^\circ\text{C}/\text{см}$. Таким образом, максимальное значение переохлаждения в пространстве между ячейками может быть $0,001^\circ\text{C}$. Из результатов других исследователей [42, 24, 32, 43] по определению расстояний между ячейками следуют качественно те же выводы.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что расстояния между ячейками «саморегулируются» таким образом, чтобы концентрационное переохлаждение уменьшилось до очень малых величин. Величины эти, по-видимому, того же порядка, что и изменение температуры кристаллизации у поверхности раздела жидкой и твердой фаз, вызываемое влиянием кривизны ячеек. Механизм регулирования, вероятно, состоит в ветвлении ячеек, как показано на фиг. 3.25. Если градиент концентрационного переохлаждения вблизи вершины ячейки превышает минимальную величину, то возникают и растут выступы, благодаря чему уменьшаются расстояния между соседними ячейками (фиг. 3.25).

Из простого соотношения (3.24) следует, что расстояние между ячейками зависит от произведения GR и не зависит от состава сплава. Эти следствия согласуются с результатами, приведенными на фиг. 3.24, поскольку они относятся к сплавам, содержащим 0,05—0,5 ат. % Pb. Данные Пласкетта и Вайнгарда [32] для сплавов других систем (Sn—Bi и Sn—Sb) попадают на ту же кривую с небольшим дополнительным разбросом. Результаты Коултхарда и Эллиота [43] также свидетельствуют о линейной зависимости от $(GR)^{-1}$, однако авторы обнаружили влияние концентрации сплава на межячейковые расстояния.

Теория ячеистой кристаллизации, изложенная выше, является существенным упрощением чрезвычайно сложной задачи. Диффузия в твердой фазе не учитывалась (этот вопрос обсуждается в следующем разделе). Особенности диффузии растворенного компонента у вершин ячеек были значительно упрощены. Влияние радиуса кривизны на температуру кристаллизации также не учитывалось. При характерных для роста кристаллов радиусах



Фиг. 3.26. Изменение концентрации растворенного компонента в узлах и центрах (вершинах) правильных ячеек сплава Al—0,5 вес. % Ag (из работы Морриса и Вайнгарда [47]).

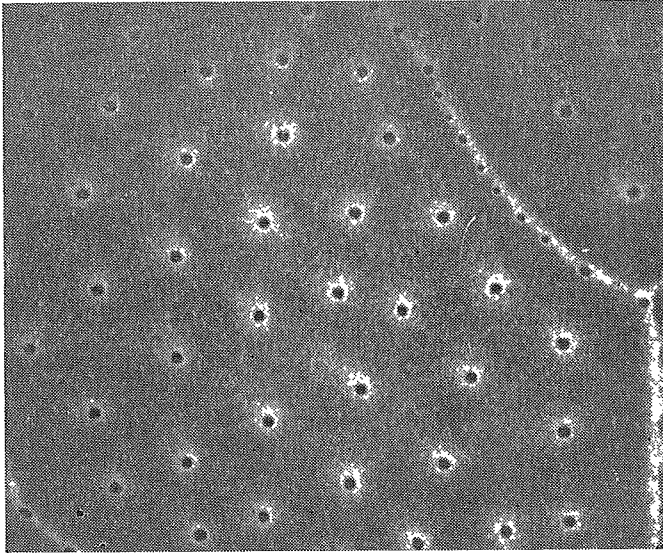
Центр ячейки в плане соответствует вершине ячейки во фронтальной проекции.

(примерно 50 мкм) влияние кривизны на температуру вершин ячеек очень мало. Однако строгое описание роста ячеек должно включать эти эффекты, так же как и учитывать более сложный, чем в двумерной модели, характер диффузии в жидкости. С другой стороны, простая теория соответствует большинству имеющихся экспериментальных данных, а более строгие теоретические описания базируются на приближениях ограниченной достоверности [44, 45].

В настоящее время ощущается потребность в более широкой постановке экспериментов в строго контролируемых условиях, в особенности таких, при которых конвекция в жидкости и диффузия в твердой фазе отсутствуют или могут быть оценены количественно.

ДИФфуЗИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

В ряде сплавов диффузия растворенного компонента в твердой фазе может существенно изменить его распределение, предсказанное выше, как это подтверждают данные фиг. 3.26. Содержание второго компонента в центре ячейки непрерывно увеличивается во время кристаллизации и после нее, тогда как содержание этого компонента в узлах ячеистой структуры (затемненные области на фиг. 3.23 справа вверху) после затвердевания непрерывно уменьшается. Данные фиг. 3.26 свидетельствуют о том, что при быстром охлаждении фиксируется состав обогащенной жидкости, которая при отсутствии закалки обеднялась бы в результате диффузии через жидкость в направлении роста [соотношение (3.20)] и диффузии в растущий кристалл. Пример структуры, зафиксированной закалкой, приведен на фиг. 3.27 (из работы Морриса и Вайнгарда [24], в которой исследовались сплавы Pb—Sb). На приведенной микрофотографии изображена структура сечения, расположенного непосредственно за закаленной поверхностью



Фиг. 3.27. Микроструктура поперечного сечения, расположенного вблизи закаленной поверхности сплава Pb — Sb; $\times 48$ (из работы Морриса и Вайнгарда [21]).

$C_0 = 100$ ч.н.м. Sb. Темные точки (узлы) соответствуют местам, обогащенным растворенным компонентом; непрерывные линии совпадают с малоугловыми границами. При данных условиях освещения участки, обогащенные сурьмой, выглядят светлыми.

здесь видны четкие узлы (темные точки), значительно обогащенные растворенным компонентом. Приведенная ранее фиг. 3.11, б показывает структуру того же сплава, полученную в обычных условиях без закалки. Сравнение фиг. 3.27 с фиг. 3.11, б позволяет обнаружить, что диффузия в твердой фазе в процессе охлаждения «размывает» обогащенные участки.

В гл. 5 будет проведено рассмотрение диффузии в твердой фазе при формировании дендритов, которое применимо и к ячеистой кристаллизации. Основной вывод из этого рассмотрения состоит в том, что диффузия в твердой фазе становится существенной только при $D_{st}k/l^2 \geq 0,1$, где D_S — коэффициент диффузии в твердой фазе, t_f — время затвердевания элемента объема (время локальной кристаллизации). Соответствующий безразмерный параметр, определяющий диффузию после кристаллизации, равен

$$(1/l^2) \int_{T_R}^{T_E} D_S t dt, \text{ где } T_E \text{ — температура неравновесного соли-$$

дуса, T_R — комнатная температура.

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ

Многокомпонентные однофазные сплавы, как и двухкомпонентные, могут образовывать плоский фронт кристаллизации, если градиент температуры достаточно велик, а скорость роста мала. Для этих сплавов могут быть применены как критерий концентрационного переохлаждения, так и теория устойчивости, что и было сделано Коутсом и др. [48] для трехкомпонентных сплавов.

Ниже рассматривается использование критерия концентрационного переохлаждения. Как и для двухкомпонентных сплавов, условие устойчивости плоского фронта состоит в том, что градиент фактической температуры у поверхности раздела должен быть равным или большим, чем градиент температуры ликвидуса. Существенными осложнениями в этом случае являются наличие на диаграмме состояния поверхности ликвидуса, а не линии ликвидуса и возможность диффузионного взаимодействия растворенных компонентов.

Рассмотрим тройной сплав, содержащий элементы m и n в растворителе q , который после кристаллизации является однофазным (фиг. 3.28). При установившемся режиме кристаллизации в предположении плоского фронта, соблюдения условий равновесия на нем и отсутствия конвекции, распределение растворенных элементов m и n в жидкости будет таким, как показано на фиг. 3.28, b и v . Следует отметить, что приграничный диффузионный слой не всегда одинаков для обоих растворенных элементов вследствие различия их коэффициентов диффузии. Используя поверхность ликвидуса диаграммы состояния и кривые на фиг. 3.28, b и v , мы можем рассчитать изменение температуры ликвидуса перед фронтом растущего кристалла. Остальной путь рассмотрения должен быть таким же, как и для двухкомпонентных сплавов.

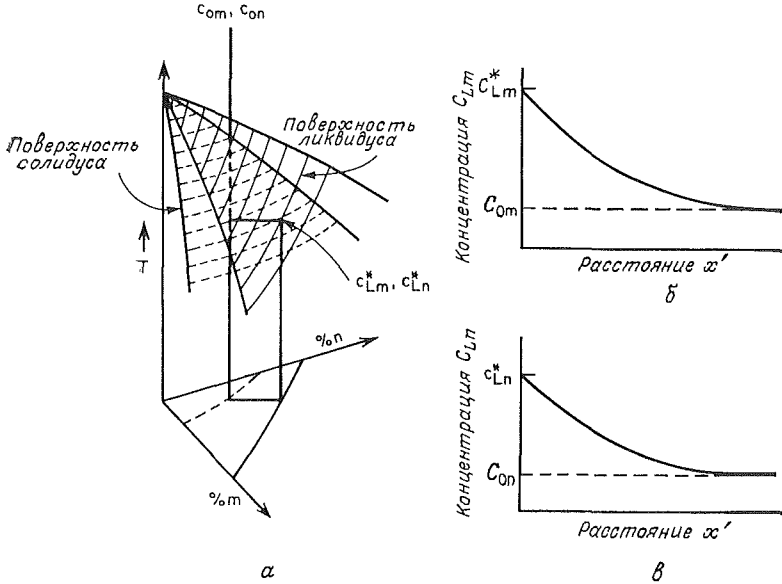
Уравнение поверхности ликвидуса тройной диаграммы состояния имеет вид

$$T_L = T_L(C_{Lm}, C_{Ln}), \quad (3.25)$$

где T_L — температура ликвидуса, C_{Lm} и C_{Ln} — концентрации элементов m и n в жидкости. Полная производная по расстоянию от фронта кристаллизации x' позволяет найти наклон кривой равновесной температуры ликвидуса, определяемой составом жидкости перед фронтом, как функции расстояния от поверхности раздела кристалл — жидкость:

$$\left(\frac{dT_L}{dx'}\right)_{x'=0} = p \left(\frac{dC_{Lm}}{dx'}\right)_{x'=0} + s \left(\frac{dC_{Ln}}{dx'}\right)_{x'=0}, \quad (3.26)$$

где p — наклон поверхности ликвидуса диаграммы состояния при постоянной C_{Ln} и s — то же при постоянной C_{Lm} . Условие



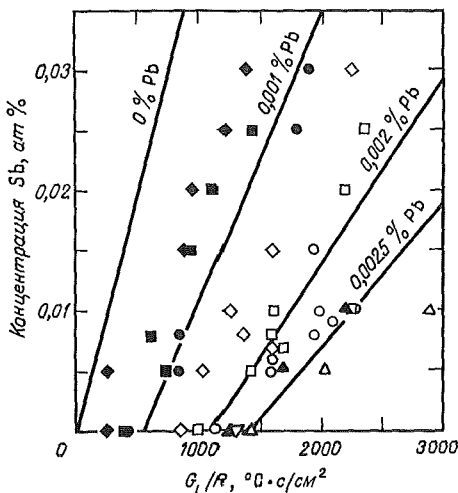
Фиг. 3.28. Часть тройной диаграммы состояния и распределение растворенных компонентов в жидкости перед плоским фронтом кристаллизации однофазного тройного сплава.

Баланса масс растворенных элементов на движущемся фронте кристаллизации при установившемся режиме позволяет получить два уравнения, аналогичных уравнению (3.1):

$$D_{mm} \left(\frac{dC_{Lm}}{dx'} \right) + D_{mn} \left(\frac{dC_{Ln}}{dx'} \right) = -R (C_{Lm}^* - C_{0m}), \quad (3.27a)$$

$$D_{nm} \left(\frac{dC_{Lm}}{dx'} \right) + D_{nn} \left(\frac{dC_{Ln}}{dx'} \right) = -R (C_{Ln}^* - C_{0n}), \quad (3.27б)$$

где D_{mm} и D_{nn} — коэффициенты диффузии растворенных элементов в жидкости, D_{mn} и D_{nm} — перекрестные коэффициенты диффузии, связанные с взаимодействием диффундирующих компонентов m и n . Критерием концентрационного переохлаждения, определяющим устойчивость плоского фронта, является следующее: градиент фактической температуры в жидкости у фронта кристаллизации должен быть равным или большим, чем $(dT_L/dx')_{x'=0}$. Совместное использование этого условия и уравнений (3.26) и (3.27) дает возможность получить критерий для трехкомпонентного сплава. В частном случае, когда диффузионным взаи-



Фиг. 3.29. Условия устойчивости плоского фронта кристаллизации в системе Sn — Pb — Sb (из работы Коула и Вайнгарда [12]).

| Содержание Pb, ат. % | Плоский фронт кристаллизации | Точечная структура | Ячеистая структура |
|----------------------|------------------------------|--------------------|--------------------|
| 0,001 | ● | ■ | ◆ |
| 0,002 | ○ | □ | ◇ |
| 0,0025 | △ | ▽ | ▲ |

действием растворенных элементов можно пренебречь ($D_{mn} \simeq D_{nm} \simeq 0$), этот критерий упрощается:

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{p(C_{Lm}^* - C_{0m})}{D_{mm}} - \frac{s(C_{Ln}^* - C_{0n})}{D_{nn}} \quad (3.28)$$

Для рассматриваемых однофазных сплавов это выражение может быть записано в виде

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{pC_{0m}(1 - k_m)}{k_m D_{mm}} - \frac{sC_{0n}(1 - k_n)}{k_n D_{nn}} \quad (3.29)$$

где k_m и k_n — равновесные коэффициенты распределения для растворенных элементов m и n , определяемые таким же образом, как и для двухкомпонентных сплавов. Можно отметить схожесть критерия (3.29) с соотношением (3.4) для бинарных сплавов. Применение критерия (3.29) более сложно, так как для определения коэффициентов распределения по диаграмме состояния необхо-

димо использовать коноды, а они определены только для небольшого числа систем. Однако, если поверхностями ликвидуса и солидуса являются плоскости, связанные конодами, коэффициенты распределения k_m и k_n , а также наклоны ликвидуса p и s постоянны и могут быть определены из соответствующих двойных диаграмм состояния.

На фиг. 3.29 приведены результаты исследования Коулом и Вайнгардом [12] устойчивости фронта кристаллизации в разбавленных сплавах Sn—Pb—Sb. При увеличении содержания как свинца, так и сурьмы необходимы более высокие значения G_L/R для сохранения устойчивости плоского фронта, что качественно согласуется с соотношением (3.29). Приблизительное количественное согласие можно также получить, предположив, что коэффициенты распределения такие же, как и в двухкомпонентной системе, и выбирая значения коэффициентов диффузии, дающие наилучшее совпадение с экспериментом. С другой стороны, авторы считают, что экспериментальные данные свидетельствуют о некотором взаимодействии компонентов: существенными могут оказаться перекрестные коэффициенты диффузии D_{mn} и D_{nm} ; возможно также, что коэффициенты распределения, определяемые направлением конод, зависят от состава.

ЗАДАЧИ

3.1. Кристалл Ge — Ga растет в условиях нормального затвердевания. Исходный расплав содержит 0,001% Ga; скорость роста равна $8 \cdot 10^{-3}$ см/с. Предполагается, что $k = 0,1$, $m_L = -4^\circ \text{C}/\%$, $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Чему равен градиент температур, необходимый для сохранения фронта кристаллизации плоским, при условии, что половина объема слитка затвердела:

- а) в случае отсутствия конвекции?
- б) при конвекции, достаточно интенсивной для того, чтобы можно было считать $k' \simeq k$?
- в) если $\delta = 0,005$ см?

3.2. Кристалл растет из расплава Al — 1% Cu в условиях нормального затвердевания при полностью подавленной конвекции; $R = 3 \cdot 10^{-4}$ см/с. (Диаграмма состояния такая же, как приведена на фиг. 2.3; $C_E = 33\%$ Cu; $C_{\text{Смакс}} = 5,65\%$ Cu; $T_M = 660^\circ \text{C}$; $T_E = 548^\circ \text{C}$; величины k и m_L постоянны; $D_L = 3 \cdot 10^{-5}$ см²/с.)

- а) Чему будет равна температура на плоском фронте кристаллизации при установившемся режиме?

б) Чему равен градиент температуры, необходимый для сохранения фронта кристаллизации плоским, если для расчета воспользоваться критерием концентрационного переохлаждения?

3.3. Чему равен градиент температур, необходимый для сохранения плоского фронта кристаллизации в задаче 3.2, если воспользоваться критерием устойчивости Маллинза и Секерки? (Предполагается, что коэффициент теплопроводности твердой фазы в 2 раза больше, чем жидкой; $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-6}$ кал/см².)

3.4. Слиток сплава Al — 1% Cu кристаллизуется со скоростью $3 \cdot 10^{-4}$ см/с при градиенте 100° C/см в отсутствие конвекции; при этом образуется ячеистая структура (см. данные в задаче 3.2).

а) Каково примерное содержание примеси в жидкости у вершин ячеек? Каков состав твердой фазы?

б) Какова температура вершин ячеек?

в) Чему равно расстояние от вершин ячеек до их основания?

г) На какое характерное расстояние простирается диффузионный приграничный слой перед вершинами ячеек?

3.5. Какую долю составит эвтектика, образующаяся в областях между ячейками в слитке, описанном в задаче 3.4?

3.6. Регулируемая кристаллизация с образованием плоского фронта предлагается в качестве способа получения больших однородных слитков сплавов для последующей их обработки. Рассмотрите критически это предложение для промышленного стареющего сплава Al — 4,5% Cu.

3.7. Рост ячеек в перемешиваемой жидкости происходит преимущественно навстречу потоку. Дайте качественное объяснение этого явления.

3.8. Покажите предполагаемое направление течения жидкости в областях между ячейками и в объеме жидкости перед вершинами (фиг. 3.21). Движущими силами этого течения являются разность плотностей в жидкости и усадка при кристаллизации.

3.9. Чему равен коэффициент диффузии галлия в германии на основании данных, приведенных на фиг. 3.5?

3.10. Представьте себе кристалл, растущий с образованием плоского фронта в переохлажденной жидкости. Изобразите распределение фактической температуры в жидкости перед фронтом кристаллизации в предположении существования равновесия на поверхности раздела кристалл — жидкость. Изобразите также распределение температур ликвидуса перед фронтом кристаллизации. Покажите, что перед фронтом существует градиент термического переохлаждения, который должен привести к нарушению

плоской поверхности раздела, так же как это происходит при концентрационном переохлаждении.

3.11. При каком значении коэффициента диффузии будет получено приблизительное согласие между выражением (3.29) и данными, приведенными на фиг. 3.29? Покажите графически степень совпадения. Предполагается, что коэффициенты распределения и наклоны линий ликвидуса постоянны. В соответствии с двухкомпонентными диаграммами состояния эти величины имеют следующие значения: коэффициенты распределения в олове равны 0,13 для Pb и 1,6 для Sb; наклоны ликвидуса равны $-2,5^\circ \text{C/at. \% Pb}$ и $+2,0^\circ \text{C/at. \% Sb}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Papapetrou A., *Z. Krist.*, **A92**, 89 (1935).
2. Rutter J. W., Chalmers B., *Can. J. Phys.*, **31**, 15 (1953).
3. Tiller W. A., Jackson K. A., Rutter J. W., Chalmers B., *Acta Met.*, **1**, 428 (1953).
4. Mullins W. W., Sekerka R. F., *J. Appl. Phys.*, **34**, 323 (1963); **35**, 444 (1964).
5. Sekerka R. F., *J. Appl. Phys.*, **36**, 264 (1965).
6. Sekerka R. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 983 (1967).
7. Sekerka R. F., *J. Crystal Growth*, **3**, 74 (1968).
8. Hucke E., Adams C., Flemings M. C., Taylor H. F., в книге: *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, pt. II, Intersci. Publ., New York, 1961, p. 815.
9. Hurle D. T. J., *Solid-State Electron.*, **3**, 37 (1961).
10. Jackson K. A., Hunt J. D., *Acta Met.*, **13**, 1212 (1965).
11. Walton D., Tiller W. A., Rutter J. W., Winegard W. C., *Trans. AIME*, **203**, 1023 (1955).
12. Cole G. S., Winegard W. C., *J. Inst. Med.*, **92**, 322 (1963).
13. Plaskett T. S., Winegard W. C., *Can. J. Phys.*, **37**, 1555 (1959).
14. Hunt M. D., Spittle J. A., Smith R. W., в книге: *The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst: Publ. № 110*, 1968, p. 57.
15. Bardsley W., Callan J. M., Chedzey H. A., Hurle D. T. J., *Solid-State Electron.*, **3**, 142 (1961).
16. Coulthard J. O., Elliott R., в книге: *The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110*, 1968, p. 61.
17. Hardy S. C., Corriell S. R., *J. Crystal Growth*, **3—4**, 569 (1968).
18. Schaefer R. J., Glicksman M. E., *Met. Trans.*, **1**, 1973 (1970).
19. Sharp R. M., Hellawell A., *J. Crystal Growth*, **6**, 253 (1970).
20. Sharp R. M., Hellawell A., *J. Crystal Growth*, **6**, 334 (1970).
21. Morris L. R., Winegard W. C., *J. Crystal Growth*, **5**, 361 (1969).
22. Rutter J. W., в книге: *Liquid Metals and Solidification*, ASM, Cleveland, Ohio, 1958, p. 243.
23. Chadwick G. A., в книге: *Fractional Solidification*, M. Zief, W. R. Wilcox (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, p. 113.
24. Biloni H., Bolling G. F., Cole G. S., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 930 (1966).
25. Atwater H., Chalmers B., *Can. J. Phys.*, **35**, 208 (1957).
26. Chadwick G. A., *Acta Met.*, **10**, 1 (1962).
27. Weinberg F., *Trans. AIME*, **224**, 628 (1962).
28. Bardsley W., Boulton J. S., Hurle D. T. J., *Solid-State Electron.*, **5**, 395 (1962).

29. Bardsley W., Mullin J. B., Hurle D. T. J., в книге: The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, London, 1968, p. 93.
30. Bardsley W., Cockayne B., Green G. W., Hurle D. T. J., *Solid-State Electron.*, **6**, 389 (1963).
31. Cockayne B., *J. Crystal Growth*, **4**, 1—5 (1968).
32. Plaskett T. S., Winegard W. C., *Can. J. Phys.*, **38**, 1077 (1960).
33. Flemings M. C., в книге: Surfaces and Interface II, J. Burke et al. (eds.), Syracuse Univ. Press, Syracuse, N. Y., 1968, p. 313.
34. Morris L. R., Winegard W. C., *J. Crystal Growth*, **6**, 61 (1969).
35. Jackson K. A., Hunt J. D., Uhlmann D., Seward T. F., *Trans. AIME*, **236**, 149 (1966).
36. Biloni H., Bolling G. F., Domian H. A., *Trans. AIME*, **233**, 1926 (1965).
37. Holmes E. L., Rutter J. W., Winegard W. C., *Can. J. Phys.*, **35**, 1223 (1957).
38. Davies G. J., в книге: The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 66.
39. Biloni H., Bolling G. F., Cole G. S., *Trans. AIME*, **233**, 251 (1965).
40. Kramer J. J., Bolling G. F., Tiller W. A., *Trans. AIME*, **227**, 374 (1963).
41. Bower T. F., Brody H. D., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **236**, 624 (1966), Appendix A.
42. Rohatgi P. K., Adams C. M. *Trans. AIME*, **239**, 1737 (1967).
43. Coulthard J. O., Elliott R., *J. Inst. Metals*, **95**, 21 (1967).
44. Bolling G. F., Tiller W. A., *J. Appl. Phys.*, **31**, 2040 (1960).
45. Donaghey L. F., Tiller W. A., в книге: The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 87.
46. Flemings M. C., Poirier D. R., Barone R. V., Brody H. D., *J. Iron Steel Inst.*, **208**, 371 (1970).
47. Morris L. R., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **97**, 220 (1969).
48. Coates D. E., Subramanian S. V., Purdy G. R., *Trans. AIME*, **242**, 800 (1968).

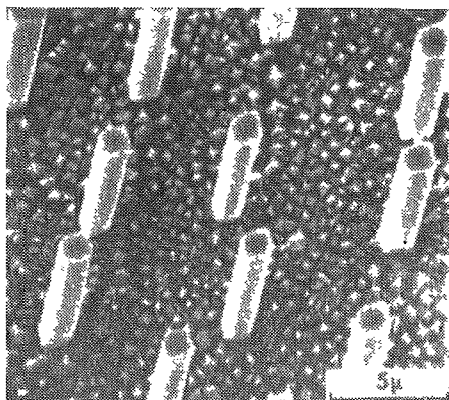
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛОСКОГО ФРОНТА

ВВЕДЕНИЕ

Методика выращивания монокристаллов, описанная в предыдущих главах, может быть также применена и к многофазным сплавам, когда они кристаллизуются в равновесных условиях. Начиная примерно с 1960 г. большое внимание стало уделяться исследованию затвердевания эвтектических сплавов с образованием плоского фронта кристаллизации. Многие эвтектические сплавы, выращенные надлежащим образом, характеризуются дисперсной равномерной структурой *стержневидной* или *пластинчатой* формы. Более сложными эвтектическими структурами являются спиральные, с изломанными пластинами и другие. На фиг. 4.1 приведен пример стержневидной структуры, пластинчатые и

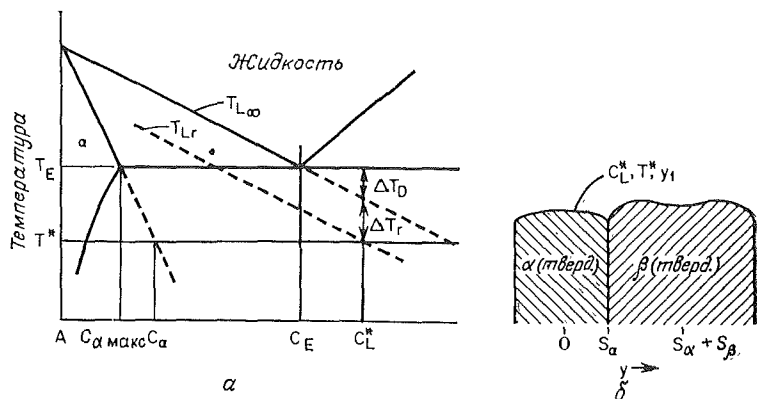
Фиг. 4.1. Эвтектические стержни из карбида тантала в матрице на основе кобальта (из работы Бибринга и др. [39]).

Матрица вытравлена, так что видны выступающие стержни.



другие будут представлены позже. Эти тонкодисперсные «компози́ты»¹ могут найти применение в самых различных областях, на-

¹ Многие эвтектические или квазиэвтектические сплавы можно рассматривать как «литые композиты», если в них наблюдается особое пространственное расположение фаз, например залежание твердых и прочных стержневидных включений в более мягкой и вязкой матрице. — *Прим. ред.*



Фиг. 4.2. Переохлаждения и состав жидкости C_L^* в определенной точке перед пластиной α -фазы на фронте кристаллизации эвтектического сплава. а — диаграмма состояний; б — фронт кристаллизации с указанием точки y_1 (переохлаждение в этой точке показано на фиг. 4.2, а).

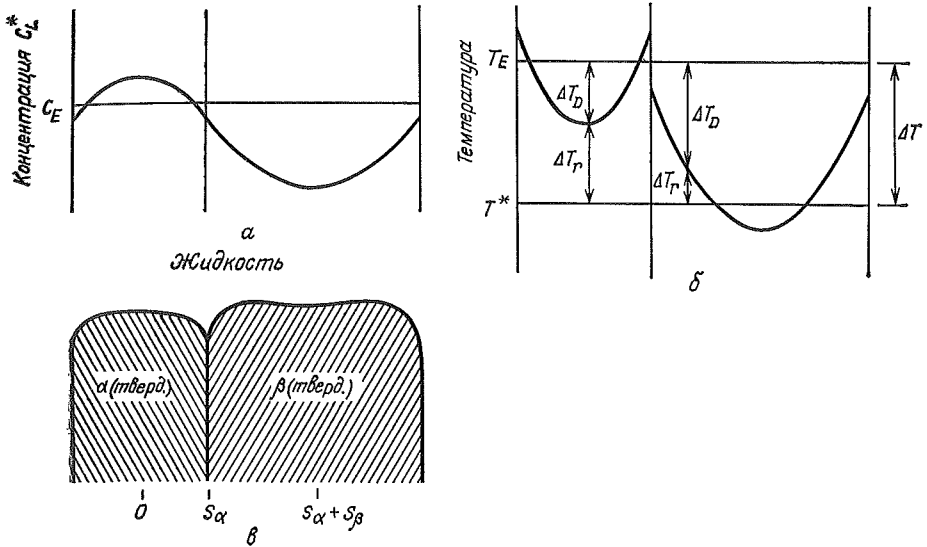
пример в качестве высокотемпературных материалов или сверхпроводников [1—3]. В настоящее время достигнут успех в производстве аналогичных композитных структур в сплавах неэвтектического состава, что позволяет регулировать содержание (в объемных долях) составляющих фаз. Подобные структуры получены также в монотектических сплавах.

Ниже в этой главе будет показано, что рост кристаллов в многофазных сплавах аналогичен поведению однофазных сплавов. Регулирование градиента температур и скорости роста позволяет сохранить фронт кристаллизации плоским, а флуктуации в скорости роста приводят к колебаниям состава и структуры в направлении роста. Дополнительная сложность рассмотрения кристаллизации многофазных сплавов вызывается тем, что растворенный компонент диффундирует как в направлении роста, так и в поперечном к нему направлении.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЭВТЕКТИК

Механизм кристаллизации эвтектик, не сопровождающейся образованием ограниченных кристаллов, был изучен рядом исследователей [4, 5] на основе данных более ранних работ, посвященных эвтектоидному распаду [6—8]. Ниже приводится несколько упрощенный вариант метода Джексона и Ханта [4], примененный к изучению пластинчатых структур.

Рассмотрим сплав эвтектического состава (фиг. 4.2, а), кристаллизующийся с образованием плоского фронта, который лишь незначительно искажен искривлением поверхности пластин



Фиг. 4.3. Иллюстрация влияния кривизны пластин на характеристики кристаллизации эвтектик (из работы Ханта и Джексона [9]).
 а — распределение концентрации компонента В в жидкости перед фронтом кристаллизации; б — переохлаждения на фронте ΔT_r , ΔT_D и ΔT ; в — предполагаемая форма пластинчатого фронта кристаллизации (левая пластина обогащена компонентом В, правая — компонентом А).

(фиг. 4.2, б). При росте кристаллов α -фазы атомы В выталкиваются в жидкость, точно так же как растущая β -фаза выталкивает атомы А. Таким образом, перед пластиной α -фазы происходит некоторое обогащение атомами В, а перед пластиной β -фазы — обеднение этими атомами (фиг. 4.3, а). Если на фронте кристаллизации выполняются условия равновесия, перед пластинами должно существовать переохлаждение, зависящее от степени обогащения или обеднения растворенным компонентом и от наклона линии ликвидуса $T_{L\infty}$. Это переохлаждение равно

$$\Delta T_D = T_E - T_{L\infty} = m_L (C_E - C_L^*), \quad (4.1)$$

где ΔT_D — переохлаждение, определяемое диффузионным переносом растворенного компонента; m_L — наклон линии ликвидуса; C_E — состав эвтектики; C_L^* — состав жидкости в точке у на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Величина ΔT_D для определенной точки y_1 перед пластиной α -фазы показана на диаграмме состояния фиг. 4.2, а. Зависимость ΔT_D от у схематически представлена на фиг. 4.3, б; из графика видно, что эта величина может быть как положительной, так и отрицательной.

Фактическая температура на фронте кристаллизации эвтектических сплавов, не образующих граней, должна быть постоянной (фиг. 4.3, б). Объяснить это можно тем, что искривленные поверхности пластин в таких эвтектиках отклоняются от плоскости не более чем на несколько микрон. Следовательно, даже если температурный градиент в направлении роста существует, изменение температуры при переходе от ведущей к ведомой части пластины пренебрежимо мало. Изотермичность поверхности раздела жидкой и твердой фаз (при T^*) сохраняется благодаря локальному «подстраиванию» радиусов кривизны пластин. Вследствие этого общее переохлаждение на фронте кристаллизации постоянно и может быть записано в виде

$$\Delta T = T_E - T^* = \Delta T_r + \Delta T_D, \quad (4.2)$$

где ΔT_r — переохлаждение, связанное с кривизной поверхности. Это переохлаждение описывается выражением (8.10), которое здесь может быть представлено как

$$\Delta T_r = T_{L\infty} - T_{Lr} = \frac{\sigma T_E}{\rho_S H r}, \quad (4.3)$$

где ΔT_r — переохлаждение, причиной которого является кривизна поверхности (эту величину условились считать положительной, если температура ликвидуса понижается); $T_{L\infty}$ — равновесная температура ликвидуса при бесконечном радиусе кривизны поверхности; T_{Lr} — температура ликвидуса поверхности, радиус кривизны которой равен r ; σ — поверхностная энергия на границе кристалл — жидкость; T_E — эвтектическая температура; ρ_S — плотность твердой фазы; H — теплота кристаллизации (положительная величина). Это понижение температуры ликвидуса (ΔT_r) для точки y_1 на поверхности α -фазы растущей эвтектической колонии показано на фиг. 4.2. На фиг. 4.3, в изображена форма поверхности, которая соответствует переохлаждению ΔT_r , меняющемуся вдоль фронта кристаллизации. Следует отметить, что в центре пластины β -фазы как величина ΔT_r , так и радиус кривизны отрицательны.

Количественное рассмотрение процесса кристаллизации (роста) эвтектики в установившемся режиме основывается прежде всего на описании диффузионных полей перед растущими пластинами дифференциальным уравнением

$$\nabla^2 C_L + \frac{R}{D_L} \frac{\partial C_L}{\partial x'} = 0, \quad (4.4)$$

где C_L — состав жидкости в точке x' , y (здесь x' — расстояние от фронта кристаллизации в направлении роста, y — расстояние

в направлении, перпендикулярном к направлению роста и пластинам); R — скорость роста; D_L — коэффициент диффузии.

Аналитическое решение этой задачи возможно при допущении, что фронт кристаллизации является плоским. Исходный состав жидкости предполагается эвтектическим, поэтому одно из граничных условий имеет вид: $C_L = C_E$ при $x' = \infty$. Из условий симметрии следует, что $\partial C_L / \partial y = 0$ при $y = 0$ и при $y = S_\alpha + S_\beta$; здесь точка $y = 0$ соответствует центру пластины α -фазы, а $y = S_\alpha + S_\beta$ — центру пластины β -фазы (фиг. 4.2). Кроме того, переохлаждение ΔT предполагается настолько малым, что $C^*_L \simeq C_E$ и состав твердой фазы определяется диаграммой состояния при эвтектической температуре (например, $C_\alpha = C_{\alpha \text{ макс}}$ на фиг. 4.2). Предположение $C^*_L \simeq C_E$ может быть сформулировано иначе: амплитуда колебаний концентрации в жидкости в направлении, перпендикулярном движущемуся фронту, весьма мала. Из условия баланса масс на фронте кристаллизации следует:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = - \frac{R(C_E - C_{\alpha \text{ макс}})}{D_L} \quad \text{при } 0 \leq y \leq S_\alpha, \quad (4.5 \text{ а})$$

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial x'} \right)_{x'=0} = - \frac{R(C_E - C_{\beta \text{ макс}})}{D_L} \quad \text{при } S_\alpha \leq y \leq S_\alpha + S_\beta. \quad (4.5 \text{ б})$$

Решение уравнения (4.4) с учетом приведенных выше граничных условий имеет вид

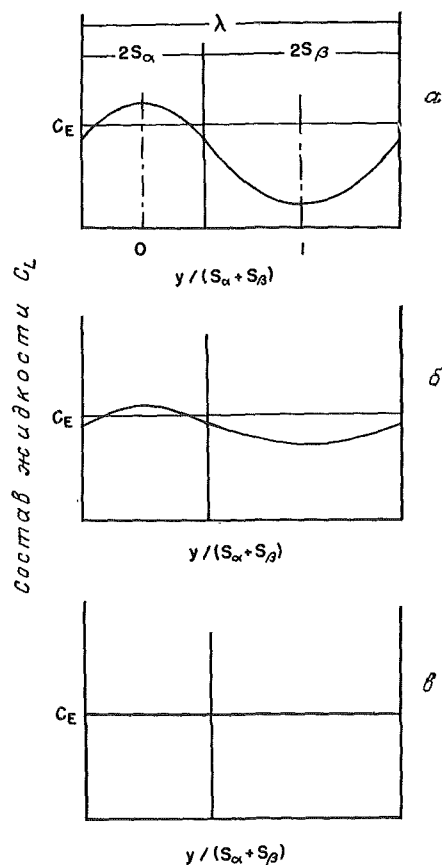
$$C_L - C_E = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \frac{2n\pi y}{\lambda} e^{-(2n\pi x' / \lambda)}, \quad (4.6)$$

где

$$B_n = \frac{\lambda R (C_{\beta \text{ макс}} - C_{\alpha \text{ макс}})}{(n\pi)^2 D_L} \sin \frac{2n\pi S_\alpha}{\lambda}, \quad (4.7 \text{ а})$$

$$\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta). \quad (4.7 \text{ б})$$

На фиг. 4.4 схематически показаны результаты расчетов, типичные для роста эвтектического сплава. Максимальное отклонение состава от эвтектического мало, обычно менее 0,1%. Больше того, даже это слабое отклонение быстро затухает на малых расстояниях от фронта кристаллизации. Например, на расстоянии x' , эквивалентном $S_\alpha + S_\beta$, различия в составе жидкости (в направлении y), по существу полностью исчезают. Величина $S_\alpha + S_\beta$ равна половине межпластинчатого расстояния, которое представляет собой сумму ширины пластин α - и β -фаз. Именно этим межпластинчатым расстоянием, которое обычно близко к 10 мкм и уменьшается с увеличением скорости роста, характеризуют дисперсность пластинчатых структур.



Фиг. 4.4. Типичные расчетные кривые распределения состава жидкости на различных расстояниях x' от движущегося фронта кристаллизации эвтектики.

a — на фронте кристаллизации; $б$ — на расстоянии $x' / (S_\alpha + S_\beta) = 0,2$; $в$ — на расстоянии $x' / (S_\alpha + S_\beta) = 1,0$.

Для того чтобы количественно описать кривые, приведенные на фиг. 4.4, и распределение переохлаждений ΔT_D (фиг. 4.3,б), мы должны знать только расстояние между пластинами и скорость роста, тогда как для определения ΔT_r необходима большая информация. Требование постоянства T^* (фиг. 4.3,б) не позволяет однозначно определить величину T^* (или ΔT_r), для этого нужно

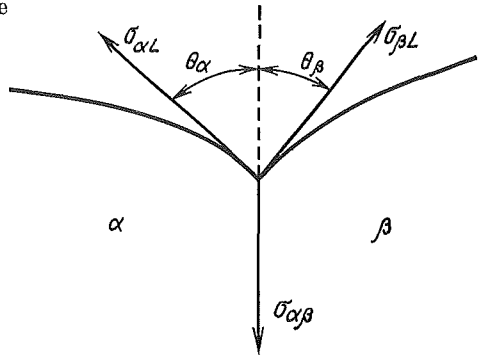
знать углы между касательными к поверхностям пластин у их краев и направлением роста (θ_α и θ_β , фиг. 4.5). Если предположить, что на стыке пластин с жидкостью существует равновесие, то эти углы могут быть определены из условия равновесия сил:

$$\sigma_{\alpha L} \cos \theta_\alpha + \sigma_{\beta L} \cos \theta_\beta = \sigma_{\alpha\beta}, \quad (4.8)$$

где $\sigma_{\alpha L}$ и $\sigma_{\beta L}$ — поверхностные энергии на границе α - и β -фаз с жидкостью соответственно; $\sigma_{\alpha\beta}$ — поверхностная энергия границы между пластинами, как показано на фиг. 4.5. Это соотношение эквивалентно формуле (8.27).

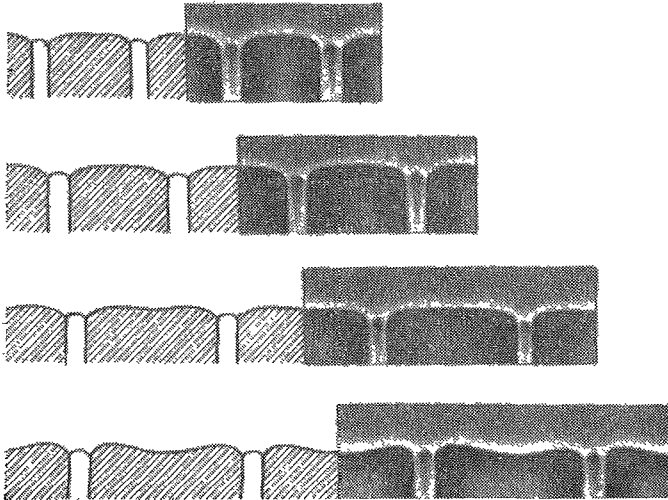
Кривая зависимости ΔT_r от расстояния на фиг. 4.3 может быть однозначно определена методом, описанным Джексоном и Хантом [4], с использованием условия (4.8), если известно расстояние между пластинами. Форма фронта кристаллизации при этом так-

Фиг. 4.5. Равновесие на стыке α - и β -фаз с жидкостью.

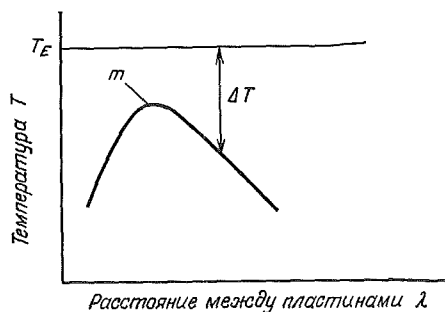


же определяется однозначно. На фиг. 4.6 такие формы фронта, рассчитанные Хантом и Джексоном [9], сопоставлены с наблюдаемыми экспериментально. Для расчетов авторы применили метод, описанный выше, в котором, однако, величины углов на границах пластин определялись экспериментально, а не с помощью соотношения (4.8).

В предыдущих расчетах для определения переохлаждения на фронте кристаллизации и его формы необходимо было задать скорость роста и межпластинчатое расстояние. Можно было бы идти



Фиг. 4.6. Сравнение рассчитанных и экспериментальных форм фронта кристаллизации прозрачных органических эвтектик (из работы Ханта и Джексона [9]).



Фиг. 4.7. Изменение температуры фронта кристаллизации в зависимости от расстояния между пластинами при постоянной скорости роста.

и другим путем, задавая переохлаждение и скорость роста. Из (4.1), (4.3) и (4.6) может быть получено следующее соотношение между величинами λ , ΔT и R :

$$\Delta T = AR\lambda + \frac{B}{\lambda}, \quad (4.9)$$

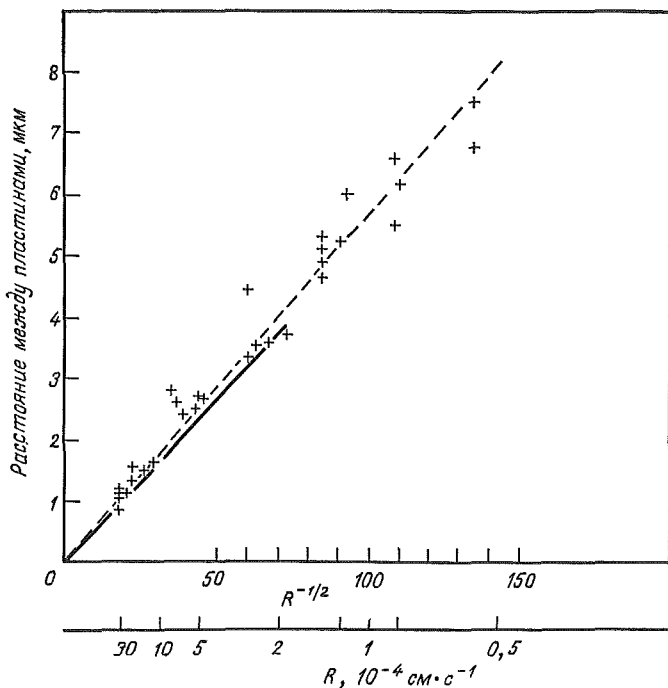
где A и B — константы, определяемые свойствами сплава. Решение уравнения (4.9) схематически представлено на фиг. 4.7. Из графика видно, что при фиксированной скорости роста все предыдущие условия могут быть удовлетворены в широком интервале значений ΔT и λ . Однако экспериментальные данные не свидетельствуют о существовании такой неопределенности. На большом числе систем показано, что заданной скорости R соответствует определенная величина λ (см., например, фиг. 4.8).

На основании чего природа выбирает определенное межпластинчатое расстояние? Простейшая возможность состоит в реализации экстремальных условий, обозначенных точкой m на фиг. 4.7, т. е. минимального переохлаждения при заданной скорости роста, или, что равносильно, максимальной скорости при заданном переохлаждении. При таком условии определение максимума выражения (4.9) позволяет получить полное решение задачи:

$$\lambda^2 R = \frac{B}{A}, \quad (4.10a)$$

$$\frac{\Delta T^2}{R} = 4AB. \quad (4.10b)$$

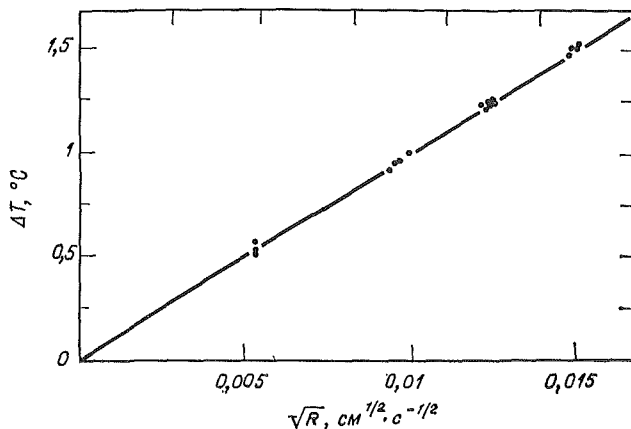
Многие исследователи предполагали, что рост действительно осуществляется при экстремальных условиях, и выводили формулы, аналогичные (4.10a) и (4.10b). Эти соотношения, весьма простые по форме, позволяют качественно предсказать результаты эксперимента. Измерения межпластинчатых расстояний неизменно подтверждают постоянство произведения $\lambda^2 R$, предсказываемое теорией, что иллюстрируется фиг. 4.8. Значение температуры на фронте



Фиг. 4.8. Расстояния между пластинами в зависимости от скорости роста литых композитов Sn — Pb.

Данные Чедвика [31] и Дэвиса [32] относятся к эвтектическим составам, данные Молларда и Флемингса [14] — к составам, отличным от эвтектического (взяты из фиг. 4.16). R — скорость роста, см/с.

кристаллизации, полученное, правда, на основании ограниченного количества экспериментов, свидетельствует и о постоянстве отношения $\Delta T^2/R$ в соответствии с формулой (4.10б). Это видно из фиг. 4.9. Более того, попытка количественного сопоставления теории с экспериментом [4] показывает, что предсказываемые теорией экстремальные условия достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными для эвтектических сплавов металлов. Однако неопределенность в выборе констант, используемых в расчетах, не позволяет считать это совпадение доказательством того, что рост всегда (или когда-либо) происходит в условиях, соответствующих экстремуму. Наоборот, при исследовании кристаллизации прозрачных органических веществ в тонких образцах Хант и Джексон [9] обнаружили, что после установления определенного межпластинчатого расстояния при одной скорости роста это расстояние сохранялось неизменным, даже если последующая ско-

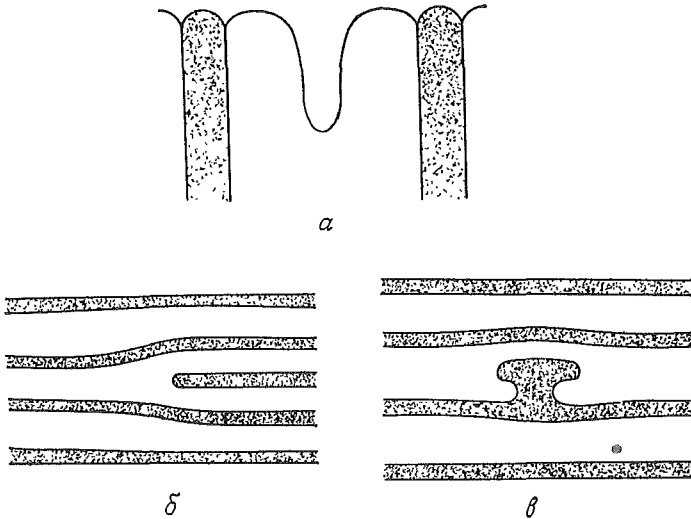


Фиг. 4.9. Переохлаждение на фронте кристаллизации эвтектики (из работы Ханта и Чилтона [33]).
 R — скорость роста, см/с.

рость роста существенно увеличивалась. Очевидно, рост не мог происходить в условиях экстремума в обоих случаях — и до, и после изменения скорости.

Хотя до настоящего времени среди исследователей нет единого мнения о том, как природа выбирает межпластинчатое расстояние или переохлаждение при определенной скорости роста, тем не менее представляется очевидным, что существуют пределы возможных отклонений от экстремальных условий. Как было впервые отмечено Каном, а затем Джексоном и Хантом [4], расстояния, меньшие тех, которые соответствуют экстремуму, абсолютно неустойчивы, и поэтому можно считать, что положение экстремума определяет минимальное возможное расстояние между пластинами. Расстояния, несколько большие соответствующих экстремуму, не являются абсолютно неустойчивыми, но когда они превышают экстремальные в 2 и более раза, кривизна поверхности препятствует сохранению ее изотермичности. На поверхности одной из фаз возникают «карманы», которые углубляются по мере роста, пока в них не образуется вторая фаза (фиг. 4.10, *a*). При такой ситуации локальные расстояния между пластинами уменьшаются в 2 раза. Действительно, резкое изменение межпластинчатых расстояний наблюдалось в тонких образцах в процессе кристаллизации прозрачных органических веществ при постепенном увеличении скорости роста и в массивных образцах при резком и значительном увеличении скорости роста.

В массивных образцах должен существовать какой-то дополнительный механизм или механизмы регулирования расстояний меж-

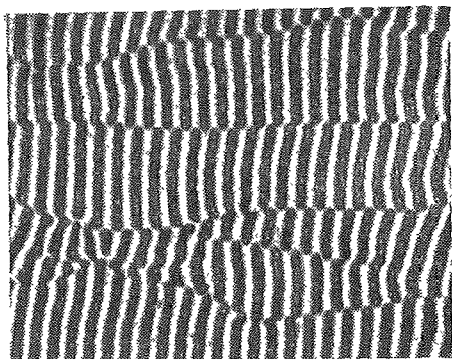


Фиг. 4.10 Схематическое изображение механизмов приспособления межпластинчатых расстояний к возрастающей скорости роста (из работ Джексона и Ханта [4] и Ханта и Хёрла [11]).

a — новые пластины образуются в «кармане» широкой пластины; *б* — дополнительная пластина перемещается влево; *в* — ветвление и рост новой пластины (как влево, так и вправо).

Направление роста в случае схемы *a* — вверх в плоскости чертежа, для схем *б* и *в* — перпендикулярно чертежу.

ду пластинами, поскольку проведенные на этих образцах опыты (в отличие от опытов на тонких образцах) показали, что указанные расстояния реагируют на малые изменения скоростей роста. Один из возможных механизмов, описанный Хантом и Джексоном [9], представляет собой развитие идеи, предложенной ранее Джексоном и Чалмерсом [10]. Механизм этот состоит в боковом перемещении в процессе кристаллизации структурных дефектов, называемых *оборванными пластинами*, или *обрывами* (terminations). На фиг. 4.10, *б* приведена схема, иллюстрирующая поведение этих «обрывов» в плоскости, перпендикулярной направлению роста. Среднее расстояние слева от края такой дополнительной пластины больше, чем справа, и если край пластины в процессе роста перемещается влево, расстояния между пластинами уменьшаются, тогда как при перемещении края вправо расстояния увеличиваются. Предположим, что межпластинчатые расстояния слева от обрыва больше, соответствующего экстремуму (точка *m* на фиг. 4.7). Тогда эта часть кристалла будет расти при большем переохлаждении, чем часть, находящаяся справа от обрыва. На поверхности раздела слева от обрыва пластины будут образовываться небольшое углубление, и обрыв будет перемещаться влево, в результате



Фиг. 4.11. Поперечное сечение направленно затвердевшей эвтектики Al — CuAl₂ (из работы Чедвика [34]).

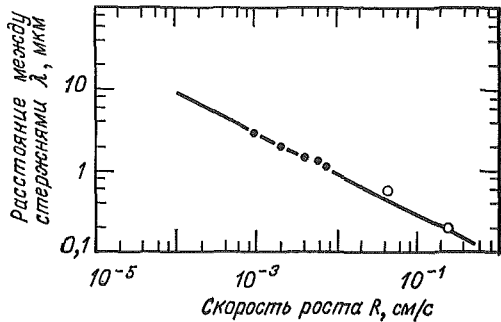
чего переохлаждение на фронте кристаллизации уменьшится. Возможно, именно под действием такого механизма расстояния между пластинами устанавливаются очень близкими к минимальным.

Описанные укороченные пластины могут существовать в колонии или образоваться путем ветвления пластин, как показано на фиг. 4.10, *в* [41]. Локальный выступ является источником образования новой пластины, которая вызывает небольшие смещения соседних пластин при перемещении фронта кристаллизации, так что в среднем происходит лишь малое изменение расстояний между любыми двумя участками второй фазы. Если условия кристаллизации таковы, что наиболее дисперсные структуры растут при меньшем переохлаждении, то эта зарождающаяся пластина разрастается таким же путем, как было описано выше. Возможно, что неустойчивые формы фронта образуются преимущественно в тех местах, где эвтектическая структура наименее совершенна (как, например, границы зерен эвтектики или области вблизи дефектов). Термин «дефект» используется здесь для описания поверхности, которая разделяет две относительно совершенные области эвтектики. Эти две области обычно смещены или разориентированы и могут иметь различное число пластин, и дефекты (находящиеся между ними) могут содержать или не содержать обрывов пластин. На фиг. 4.11 приведена микроструктура поперечного сечения направленно закристаллизованной эвтектики Al — CuAl₂, на котором видны описанные выше особенности. Линии дефектов (следы дефектных плоскостей) проходят горизонтально через фотографию, и читатель может обнаружить несколько обрывов и новых пластин, образовавшихся путем ветвления.

Пластинчатые дефекты подробно исследовались Хоганом и др. [12], однако источники их появления до сих пор окончательно не установлены. Дефекты присущи большинству направленно закристаллизованных эвтектик; исключением являются эвтектические сплавы Sn — Cd [13].

Фиг. 4.12. Расстояние между стержнями в эвтектике Al — Al_3Ni .

Темные кружочки — данные Лемки и др. [35], светлые — из работы Ливингстона и др. [36].



КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕРЖНЕВИДНЫХ ЭВТЕКТИК

Количественное рассмотрение процесса кристаллизации стержневидных эвтектик проводилось тем же методом [4], который был применен в предыдущем разделе при анализе кристаллизации пластинчатых эвтектик. Граничные условия при решении уравнения (4.4), описывающего распределение растворенного компонента, задавались с учетом того, что поверхность раздела между двумя твердыми фазами имеет цилиндрическую форму. В уравнении, описывающем переохлаждение, вызываемое кривизной поверхности, учитываются два радиуса кривизны на границе раздела фаз. Выражения (4.2) и (4.8), так же как и качественные соображения, приводящие к количественным соотношениям между величиной переохлаждения ΔT , скоростью роста R и расстоянием между стержнями λ , идентичны для пластинчатых и стержневидных структур. Кривая зависимости ΔT от λ имеет минимум при определенном значении расстояния между стержнями λ , точно так же, как и для пластинчатых структур. К аналогичной зависимости расстояния между стержнями от скорости роста приводят и экспериментальные результаты. Пример такой зависимости для эвтектики Al — Al_3Ni приведен на фиг. 4.12. В этих эвтектиках расстояния между стержнями поддерживаются близкими к условиям экстремума, вероятно, с помощью такого же механизма ветвления, как и при росте пластин.

Джексон и Хант [4] показали, что стержневидная структура должна образовываться при меньшем переохлаждении и быть более устойчивой, чем пластинчатая, если объемная доля одной из фаз достаточно мала. При изотропной поверхностной энергии эта объемная доля составляет $1/\pi$. Результат этот непосредственно следует из того факта, что при объемной доле одной из фаз, меньшей $1/\pi$, общая энергия поверхности $\alpha\beta$ (и, следовательно, свободная энергия, связанная с поверхностью) минимальна для стержневидных форм; при большем количестве второй фазы минимальной энергией обладает пластинчатая структура.

Это предсказание качественно согласуется с результатами экспериментов, проведенных на большом числе эвтектических сплавов [12]. Прямым подтверждением теории может служить работа Молларда и Флемингса [14]; эти исследователи варьировали количество обеих фаз в эвтектических сплавах Pb — Sn, используя метод, который будет описан в этой главе позже. Они обнаружили, что в сплавах состава, близкого к эвтектическому, образуется пластинчатая структура, а при уменьшении доли объема второй фазы до величины 0,18 структура полностью становится стержневидной. Тот факт, что переход от одного типа структуры к другому осуществляется при объемной доле, равной 0,18, а не $1/\pi$, можно объяснить, предположив, что поверхностная энергия на границе фаз анизотропна. В этом случае, если при росте пластинчатой структуры реализуется ориентация с минимальной поверхностной энергией, переход от стержневидной структуре станет возможным при объемной доле второй фазы, меньшей $1/\pi$.

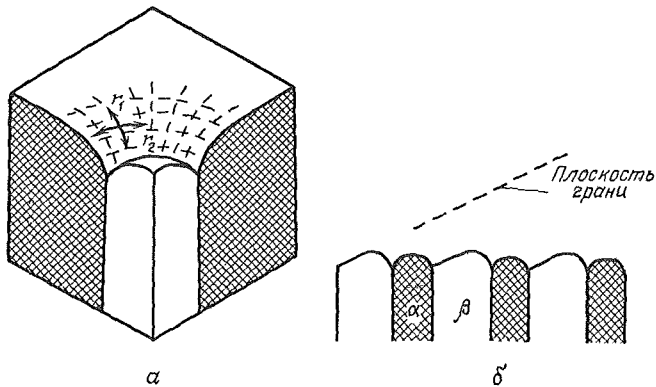
Анализ поперечных сечений показал, что во многих стержневидных эвтектиках, а возможно, и в большей части этих эвтектик, форма стержней отличается от цилиндрической и характеризуется наличием одной или нескольких граней [12]. Эти данные не меняют качественного вывода о том, что стержневидные структуры (цилиндрические или ограненные) оказываются наиболее вероятными для сплавов с большей величиной отношения объемов, занятых каждой из фаз.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИК С ОДНОЙ ОГРАНЕННОЙ ФАЗОЙ

При затвердевании многих промышленных эвтектических сплавов, включая чугуны и силумины, кристаллы одной из фаз на фронте кристаллизации оказываются ограненными. Многие другие эвтектики, могущие представлять технический интерес и состоящие из металлов и их окислов или из металлов и их карбидов, кристаллизуются подобным же образом.

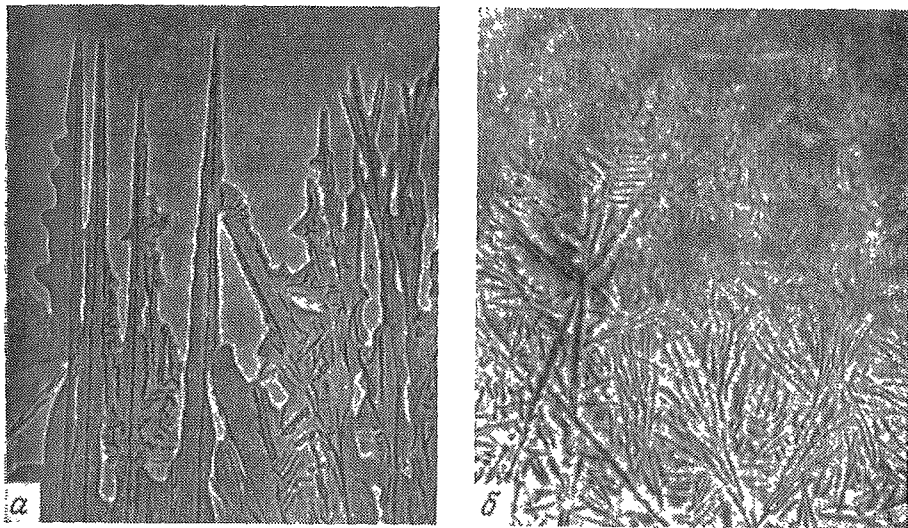
В некоторых металлах, несмотря на то что одна из фаз характеризуется большой склонностью к образованию граней, кристаллизация происходит в основном так же, как и в описанных выше сплавах, в которых огранка отсутствует. Это наблюдается в тех случаях, когда образующаяся грань не достигает канавок на границах фаз α и β . Примером такой структуры может служить стержневидная эвтектика InSb — NiSb, в которой фаза InSb весьма склонна к образованию ограненных поверхностей раздела при кристаллизации.

На фиг. 4.13,а приведена схема кристаллизации сплава, в котором матричной фазой является InSb. Грани, образующиеся при кристаллизации фазы InSb, не могут достигнуть граничной канавки, так как последняя представляет собой область с отрицательной



Фиг. 4.13. Схематическое изображение фронта кристаллизации в эвтектиках (из работы Ханта и Хёрла [41]).

Грани не могут возникать на поверхности канавки в матричной фазе (а), они могут образоваться в нематричной фазе или при росте пластинчатых эвтектик (б).



Фиг. 4.14. Неупорядоченный фронт кристаллизации в эвтектиках, в которых кристаллы одной из фаз огранены.

а — структура прозрачной органической эвтектики в процессе роста, $\times 200$ (из работы Ханта и Джексона [9]); б — структура эвтектики Al—Si, зафиксированная закалкой (из работы Чедвика [34]).

кривизной. В других эвтектиках, в которых склонная к образованию граней фаза кристаллизуется в виде пластин, или не является матричной фазой, грани могут достигать границы раздела фаз α и β (фиг. 4.13,б); и в этом случае поведение фаз при кристаллизации меняется [11].

На фиг. 4.14 приведены структуры двух подобных эвтектик: одна получена при кристаллизации прозрачного органического сплава (сукцинонитрил — борнеол), другая — сплава Al — Si. Несмотря на относительно большой градиент температур в обоих случаях, видно, что фронт кристаллизации (в масштабе расстояний между фазами) не является плоским; следовательно, он не может быть изотермичным. Более того, наблюдения на прозрачных эвтектиках показывают, что режим установившегося роста не реализуется: пластины фазы, склонной к образованию граней, быстро прорастают в жидкость, а неограниченные кристаллы второй фазы следуют непосредственно за ними, обволакивая всю поверхность, за исключением вершин, и оставляя участки жидкости за фронтом кристаллизации. В этих участках жидкости обе фазы зарождаются случайно, но при температурах, значительно меньших температуры вершин. По-видимому, другие эвтектики с одной ограниченной фазой, которые образуют аналогичные неупорядоченные структуры, кристаллизуются сходным образом. Попытки количественного описания процессов затвердевания таких эвтектик неизвестны. При количественном рассмотрении необходимо учитывать два существенных отличия процессов кристаллизации этих эвтектик от рассмотренных ранее: прежде всего в этом случае нельзя предполагать, что на границе раздела кристалл — жидкость существует равновесие и, по крайней мере для обычно используемых градиентов температур, нельзя больше исходить из предположения, что фронт кристаллизации изотермичен.

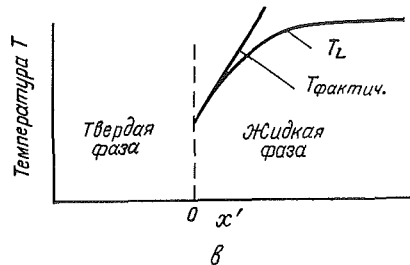
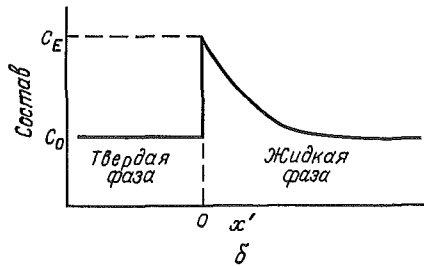
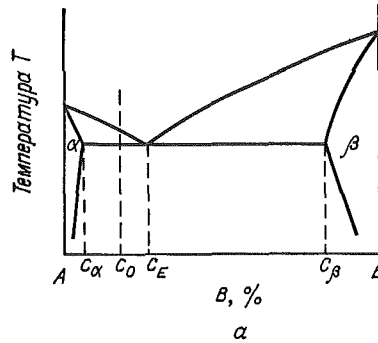
Еще большие трудности должны возникнуть при описании кристаллизации эвтектик (обнаруженных в некоторых органических веществах), обе фазы которых склонны к образованию ограниченных поверхностей раздела фаз.

УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Предыдущее обсуждение касалось сплавов точно эвтектического состава. Однако уже давно было показано, что сплавы, составы которых незначительно отличаются от эвтектического, при кристаллизации образуют типично эвтектические структуры. В последнее время было также показано, что, регулируя соответствующим образом условия роста, можно добиться сохранения плоского фронта кристаллизации многофазных сплавов, состав которых изменяется в широких пределах. Основная проблема в этом случае совершенно аналогична той, которая решается при кристаллизации

Фиг. 4.15. Критерий концентрационного переохлаждения, определяющий устойчивость компози-

тов.
a — диаграмма состояния; *b* — распределение растворенного компонента в направлении роста при установившемся режиме; *в* — необходимое условие устойчивости.



однофазных сплавов. Если удастся добиться устойчивости плоского фронта кристаллизации, образуются эвтектические или близкие к ним структуры. Когда плоский фронт нарушается, возникают ячеистые или дендритные структуры одно- или многофазные в зависимости от того, является сплав двух- или многокомпонентным [14, 15].

Рассмотрим сплав состава C_0 , отличного от эвтектического, равновесная кристаллизация которого приводит к двухфазной структуре (фиг. 4.15, *a*). Предположим, что фронт кристаллизации плоский. Тогда можно записать следующее соотношение, подобное уравнению (4.6), которое описывает состав жидкости в точке x' , y перед фронтом кристаллизации [4]:

$$C_L - C_0 = (C_E - C_0) e^{-(R/D_L) x'} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos \frac{2n\pi y}{\lambda} e^{-(2n\pi x'/\lambda)}, \quad (4.11)$$

где коэффициенты B_n определяются формулой (4.7). Уравнение (4.11) отличается от (4.6) множителем e^{-Rx'/D_L} . Амплитуда изменения концентрации в направлении y (перпендикулярном направлению роста), определяемая вторым членом уравнения (4.11), такая же, как и для сплавов эвтектического состава (см., например, фиг. 4.4). Концентрация растворенного компонента в жидкости

уменьшается экспоненциально с удалением от фронта кристаллизации, как и в однофазных сплавах.

В направлении x' можно различить два характерных диффузионных расстояния. Первое — это размер граничного слоя, в котором растворенный компонент диффундирует в направлении, перпендикулярном направлению роста; он равен примерно $S_\alpha + S_\beta$ (половине межпластинчатого расстояния). На расстоянии, большем $S_\alpha + S_\beta$, градиент концентрации в направлении y пренебрежимо мал, как показано на фиг. 4.4. Второе характерное расстояние определяется величиной D_L/R , так же как и при росте монокристаллов. На расстоянии, меньшем D_L/R , концентрация растворенного компонента выше, чем C_0 .

При обычно используемых скоростях роста кристаллов толщина первого слоя намного меньше толщины второго, т. е. $S_\alpha + S_\beta \ll D_L/R$. Следовательно, возмущения в направлении y затухают значительно быстрее, чем в направлении x' . Использование условия $S_\alpha + S_\beta \ll D_L/R$ позволяет упростить соотношение (4.11). При этом имеем

$$\frac{C_L - C_0}{C_E - C_0} \simeq e^{-(R/D_L)x'}, \quad (4.12)$$

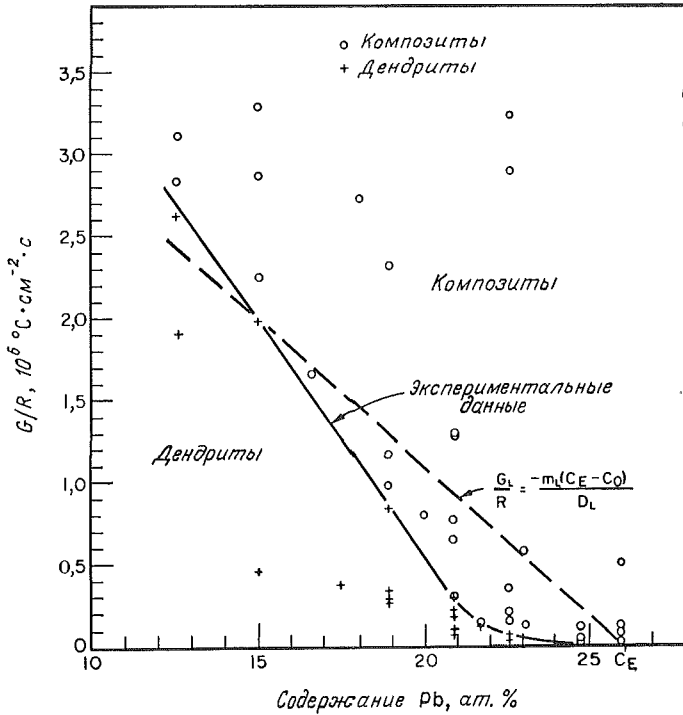
и решение будет таким же, как и при рассмотрении роста однофазных сплавов.

Как видно на фиг. 4.15, б, на которой приведена зависимость C_L от x , описываемая выражением (4.12), распределение второго компонента такое же, как и при кристаллизации однофазных сплавов и, если градиент температур недостаточно велик, перед фронтом кристаллизации возникает *концентрационное переохлаждение* (фиг. 4.15, в). Проводя рассуждения, аналогичные тем, которые были использованы при выводе критерия концентрационного переохлаждения для однофазных сплавов, можно получить условие, необходимое для сохранения устойчивости плоского фронта кристаллизации двухфазных сплавов. В отсутствие конвекции это условие имеет вид

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_L(C_E - C_0)}{D_L}, \quad (4.13)$$

где m_L — наклон линии ликвидуса; G_L — температурный градиент в жидкости у фронта кристаллизации. Соотношение (4.13) для двухфазных сплавов является аналогом критерия (3.4).

На фиг. 4.16 приведены экспериментальные результаты исследования структуры сплавов Sn — Pb Молларда и Флемингса [14], которые сопоставлены с результатами расчета по соотношению (4.13). При достаточно больших значениях G_L/R даже для составов, существенно отличающихся от эвтектического, были получены

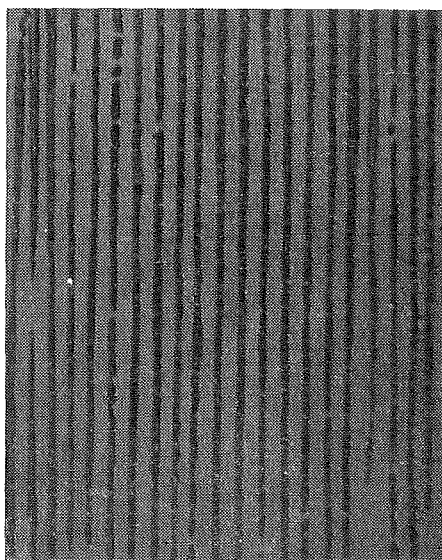
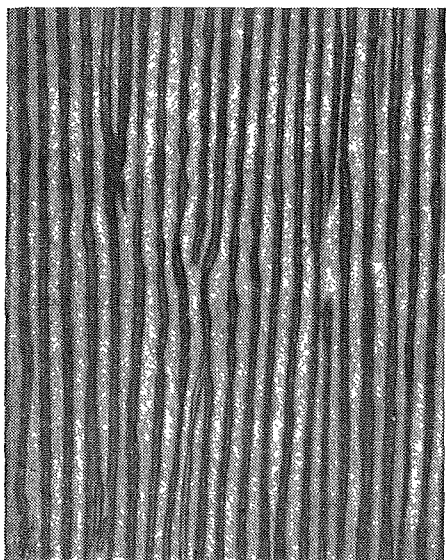
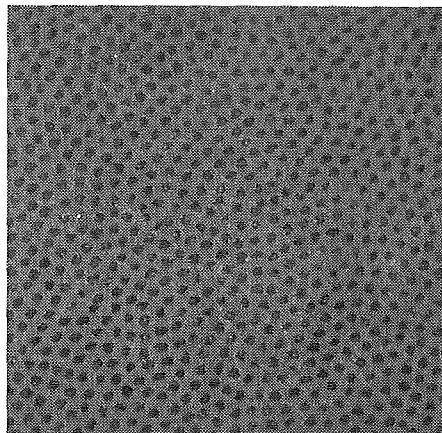
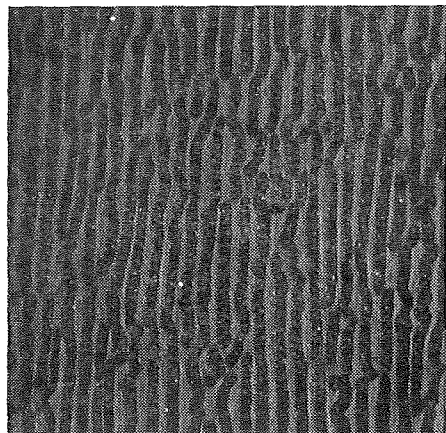


Фиг. 4.16. Условие устойчивости плоского фронта кристаллизации в направленно затвердевших сплавах Sn — Pb (из работы Молларда и Флемингса [14]).

G — температурный градиент; R — скорость роста.

структуры, подобные эвтектическим, или *композитные*. Приблизительное согласие с простой теорией, изложенной выше, обнаружено для всех составов, за исключением близких к эвтектическому; для таких сплавов уже малые значения G_L/R обеспечивают устойчивость плоского фронта кристаллизации. Это расхождение с теорией, а также обнаруженная в работе Клайна и Ливингстона [16] удивительная устойчивость плоского фронта при очень больших скоростях роста будут обсуждены позже.

На фиг. 4.17 представлены две типичные структуры из работы Молларда и Флемингса. Одна из них получена для сплава, близкого по составу к эвтектическому, — это пластинчатая структура. Вторая структура относится к сплаву с содержанием свинца, примерно в 2 раза меньшим, чем в первом сплаве, — это стержневидная структура, как и следует из рассуждений, изложенных в предыдущих разделах.



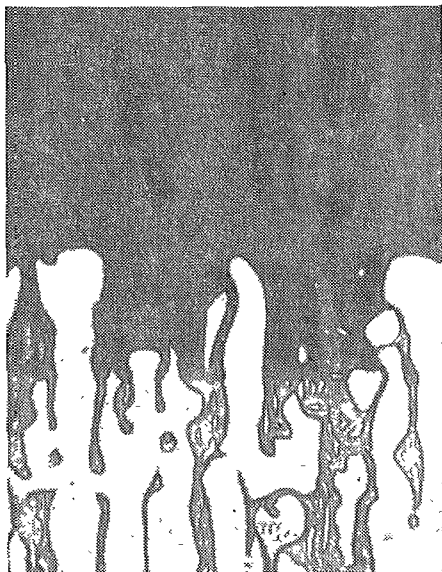
a

б

Фиг. 4.17. Микроструктура поперечных и продольных сечений сплавов Sn — Pb, затвердевших в условиях образования плоского фронта, как композиты, $\times 390$ (из работы Молларда и Флемингса [14]).

a — пластинчатая структура (сплав содержит 25 ат. % Pb, по составу близок к эвтектическому); *б* — стержневидная структура (12,6 ат. % Pb).

Фиг. 4.18. Зафиксированный закалкой фронт направленно затвердевшего сплава Al—2,6% Cu. Величина G/R немного меньше необходимой для устойчивости плоского фронта.



Когда плоский фронт кристаллизации двухфазных сплавов нарушается, образуются дендриты и однофазные ячейки; соответствующий пример такой структуры приведен на фиг. 4.18 для богатого алюминием сплава Al — Cu. Хотя на начальной стадии нарушения плоского фронта каждая из фаз может образовывать выступы, только однофазные ячейки или дендриты могут прорасти в жидкость на большие расстояния от изотермического фронта кристаллизации.

Перераспределение растворенного компонента при образовании ячеек или дендритов подчиняется тем же закономерностям, которые были рассмотрены в гл. 3. Его концентрация в жидкости уменьшается по мере удаления от эвтектического фронта кристаллизации, как показано на фиг. 3.21, а. Состав жидкости на фронте кристаллизации равен эвтектическому, концентрация же образующихся двухфазных кристаллов отлична от эвтектической. Средний состав твердой фазы зависит от величины G/R , где G — температурный градиент в области существования жидкости и кристаллов. Эту зависимость можно показать, записав баланс масс на эвтектическом фронте при установившемся режиме аналогично соотношению (3.1):

$$\left(\frac{dC_L}{dx'} \right)_{x'=0} = - \frac{R}{D_L} (C_E - \bar{C}_S). \quad (4.14)$$

Состав образующихся двухфазных кристаллов \bar{C}_S отличается от C_E на величину, которая компенсирует поток второго компонента

вдоль градиента концентрации dC_L/dx' . Из уравнения (3.19) следует, что $(dC_L/dx')_{x'=0}$ как раз равна G/m_L . Следовательно, соотношение (4.14) может быть записано в виде

$$\bar{C}_S = C_E + \frac{D_L G}{m_L R}, \quad (4.15)$$

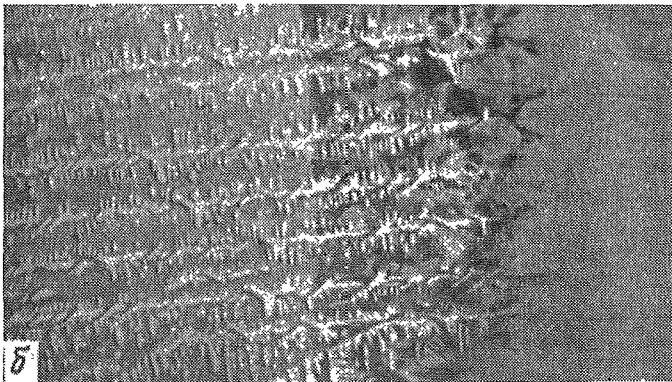
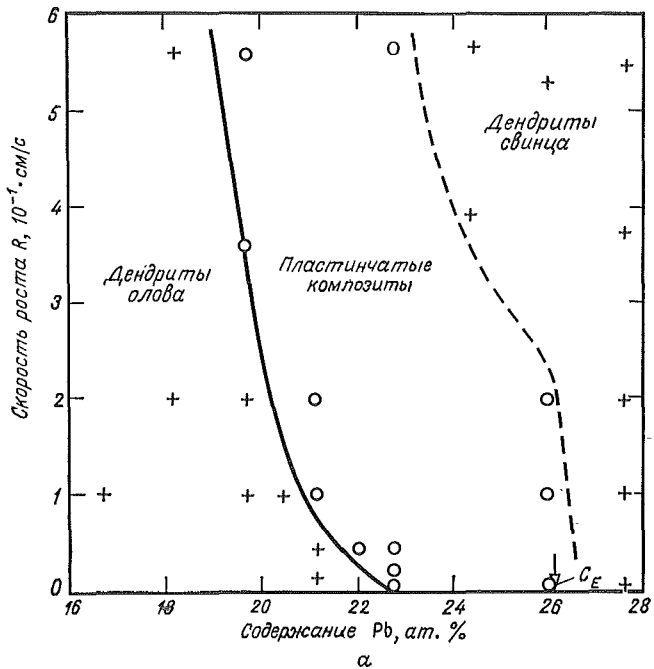
откуда видно, что $\bar{C}_S = C_E$ при малых значениях G/R . При увеличении G/R состав твердой фазы достигает предельного значения — исходного состава сплава C_0 . При таких условиях однофазные дендриты не являются устойчивыми и уравнение (4.15) становится идентичным критерию устойчивости плоского фронта кристаллизации (4.13).

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Простой критерий концентрационного переохлаждения полезен для приближенного предсказания влияния характеристик сплава и условий кристаллизации на структуру. Однако согласие с экспериментом оказывается только приблизительным и отклонения для двухкомпонентных сплавов особенно заметны при составах, близких к эвтектическому. Результаты, аналогичные приведенным на фиг. 4.16, позволяют сделать вывод, что значительно меньшие величины G_L/R , чем предсказываемые простой линейной зависимостью G_L/R от состава, достаточны для сохранения плоского фронта кристаллизации.

Клайн и Ливингстон [16] показали, что в сплавах Sn — Pb, состав которых отличается от эвтектического на несколько процентов, плоский фронт кристаллизации сохраняется при чрезвычайно больших скоростях роста. Полностью пластинчатая структура была обнаружена в этих сплавах даже при скорости 0,5 см/с, как это видно на фиг. 4.19,а. На микрофотографии фиг. 4.19,б показано изменение структуры от дендритной при сравнительно малой скорости роста к композитной при увеличении скорости. Температурные градиенты при проведении экспериментов были близки к 100° С/см, и величины G_L/R были действительно очень малыми. Структуры, полученные Клайном и Ливингстоном при больших скоростях роста, были мелкодисперсными, расстояния между пластинами составляли примерно 0,1 мкм. При кристаллизации стержневидных эвтектик с большими скоростями роста также были обнаружены очень малые расстояния между стержнями. Некоторые данные для эвтектик Al — Al₃Ni приведены на фиг. 4.12.

Для количественного описания этих результатов необходимо использовать другую теорию устойчивости (более полную), чем примененная при выводе простого критерия концентрационно-



Фиг. 4.19. (Из работы Клайна и Ливингстона [16]).
a — наблюдаемые структуры в зависимости от скорости роста и состава сплавов Sn-Pb;
б — переход от дендритной структуры к композитной, обнаруженный при резком увеличении скорости роста сплава Sn — 21 ат. % Pb.

го переохлаждения. Попытки такого рассмотрения обсуждены в работах Секерки [17] и Ханта и др. [18]. Все предлагаемые теории содержат предположения или приближения, которые вызывают сомнение в справедливости результатов расчетов, и поле деятельности для дальнейших исследований остается открытым.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭВТЕКТИК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Интересной особенностью таких направленно затвердевших эвтектик является то, что по крайней мере после того, как рост в установившемся режиме продвигается на несколько сантиметров, наблюдается тенденция к установлению определенных кристаллографических ориентационных соотношений между фазами во всех пластинчатых или волокнистых структурах. Больше того, фазы как бы сами выбирают преимущественные соотношения между кристаллографическими ориентировками и направлением роста [12]. Например, в эвтектических сплавах Pb — Sn преимущественные ориентировки подчиняются следующим закономерностям:

$$\begin{array}{ll} \text{Пластинки} & \parallel (0\bar{1}1) \text{ Sn} \parallel (1\bar{1}\bar{1}) \text{ Pb} \\ \text{Направление роста} & \parallel [211] \text{ Sn} \parallel [211] \text{ Pb} \end{array}$$

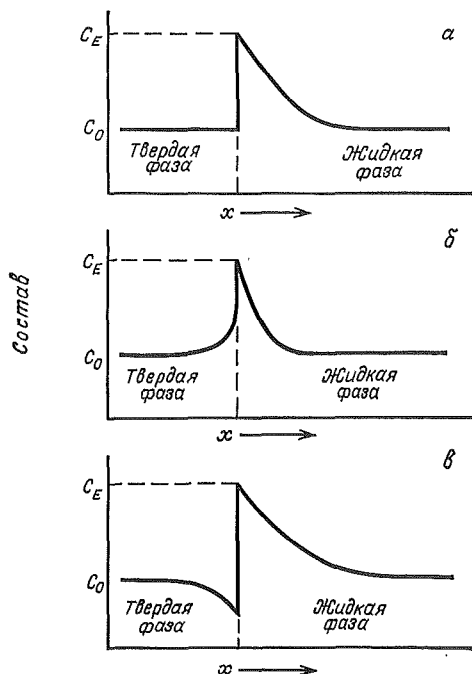
Преимущественные ориентировки в эвтектиках реализуются различными способами. В некоторых системах определяющим является возможность эпитаксиального зарождения одной из фаз на поверхности второй; в других случаях наиболее существенным оказывается изменение кристаллографического направления фаз во время процесса роста или подавление наиболее выгодно ориентированными зернами роста соседних зерен. Гопкинс и Крафт [19] исследовали кристаллизацию эвтектик Pb — Sn, используя монокристалл олова в качестве затравки для зарождения эвтектического зерна. Если ориентация затравочного кристалла олова удовлетворяла приведенным выше условиям, немедленно возникала пластинчатая структура с равновесной ориентировкой. Если затравочный кристалл был ориентирован таким образом, что плоскость $(0\bar{1}1)$ была параллельна направлению роста, но при этом направление $[211]$ отличалось от него, пластинчатая структура возникала немедленно, но по мере роста кристаллы фазы на основе олова «поворачивались» до тех пор, пока не достигалась равновесная ориентация, при которой направление $[211]$ оказывалось параллельным направлению роста. Механизм поворота кристаллов не исследовали. Если плоскость $(0\bar{1}1)$ монокристалла-затравки не была параллельна направлению роста, пластинчатая структура не образовывалась. Вместо нее возникала волнистая, почти беспорядочная структура.

Джеффри и Чедвик [20] показали, что подобное изменение ориентировок происходит в стержневидных эвтектиках так же, как и в пластинчатых. Они использовали лодочку, состоящую из участков с резко изменяющимся поперечным сечением, так что эвтектическая колония вынуждена изменять направление своего роста, огибая угол стенки лодочки. В стержневидной эвтектике Al — Al_3Ni волокна Al_3Ni огибали поверхность лодочки в месте увеличения сечения, если радиус кривизны был больше 2,5 см. Кристаллографическая ориентировка стержней также изменялась, так что волокна Al_3Ni сохраняли преимущественную ориентировку по отношению к направлению роста. Вероятно, это изменение кристаллографической ориентации осуществляется путем многократного ветвления с образованием субграниц. Кристаллографическая ориентировка алюминиевой фазы не менялась при росте вдоль изогнутой поверхности лодочки (таким же было бы поведение алюминия, если бы он был в виде монокристалла).

Если кристаллизация эвтектики происходит не из одного зародыша, существует дополнительный механизм реализации преимущественной ориентировки путем подавления одних зерен другими. Эвтектические зерна, которые в начале процесса ориентированы наиболее выгодно, растут за счет соседних зерен и в конечном итоге подавляют рост наименее выгодно ориентированных соседних зерен. Этого следовало ожидать, так как наиболее выгодно ориентированные зерна растут при минимальном переохлаждении и поэтому опережают (пусть очень незначительно) своих менее удачливых соседей. Опыты Гопкинса и Крафта [19] на образцах, содержащих более одного зерна эвтектики, показали, что преимущественная ориентировка устанавливается как путем кристаллографического поворота, описанного выше, так и путем подавления наиболее выгодно ориентированными зернами роста соседних зерен.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ НЕУСТАНОВИВШЕМСЯ РЕЖИМЕ

При кристаллизации двухфазных *композитных* сплавов не точно эвтектического состава в расплаве перед плоским фронтом кристаллизации существует граничный слой, как показано на фиг. 4.20. Вследствие наличия этого слоя флуктуации в скорости роста приводят к флуктуациям состава таким же образом, как и при кристаллизации однофазных сплавов. При увеличении скорости происходит уменьшение ширины граничного слоя и увеличение средней концентрации растворенного компонента в твердой фазе; уменьшение скорости приводит к обратным эффектам. Пренебрегая малыми колебаниями состава жидкости в направлении y , перераспределение растворенного компонента вдоль оси роста можно оценить так же, как это делалось при рассмотрении кристаллизации однофазных сплавов в гл. 2. Единственным отличием является

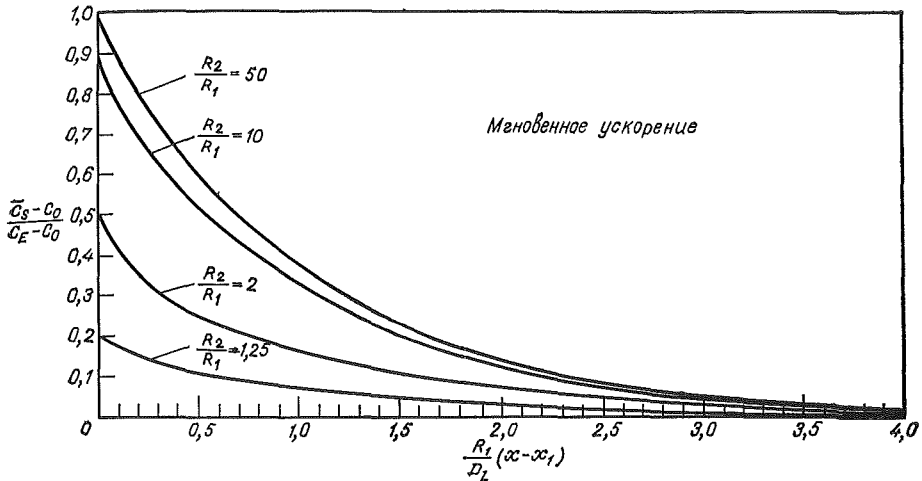


Фиг. 4.20. Схематическое изображение изменений концентрации, вызываемых изменением скорости роста двухфазных сплавов при сохранении плоского фронта кристаллизации (из работы Молларда и Флемингса [14]).

a — установившийся режим b — увеличение скорости; $в$ — уменьшение скорости.

то, что во время роста одно из граничных условий на фронте остается неизменным — состав жидкости сохраняется равным C_E до тех пор, пока из расплава одновременно кристаллизуются две фазы. На фиг. 4.21 приведен ряд расчетных кривых, иллюстрирующих влияние резкого увеличения скорости роста на состав образующейся твердой фазы. Кривые подобны аналогичным зависимостям, полученным в результате резкого изменения скоростей роста при кристаллизации однофазных сплавов (фиг. 2.7). Основное различие состоит в том, что максимальное изменение состава твердой фазы наблюдается точно в момент увеличения скорости, так как состав жидкости на фронте кристаллизации фиксирован.

Экспериментальные результаты подтверждают сказанное выше, и на фиг. 4.22 в качестве примера приведен один из таких результатов. Конечно, увеличение скорости роста сопровождается также скачкообразным уменьшением межпластинчатых расстояний. При понижении скорости роста наблюдается увеличение межпластинчатых расстояний и уменьшение концентрации второго компонента в твердой фазе \bar{C}_S . При уменьшении скорости роста, достаточно сильном для того, чтобы величина \bar{C}_S оказалась меньшей, чем предел растворимости в первичной твердой α -фазе, структура резко изменяется и становится однофазной, что является причиной появ-

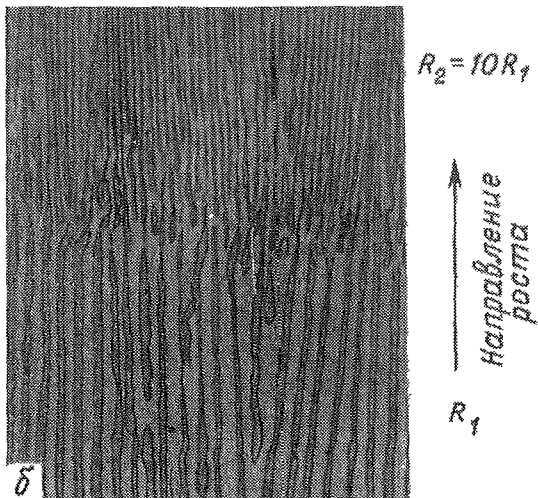
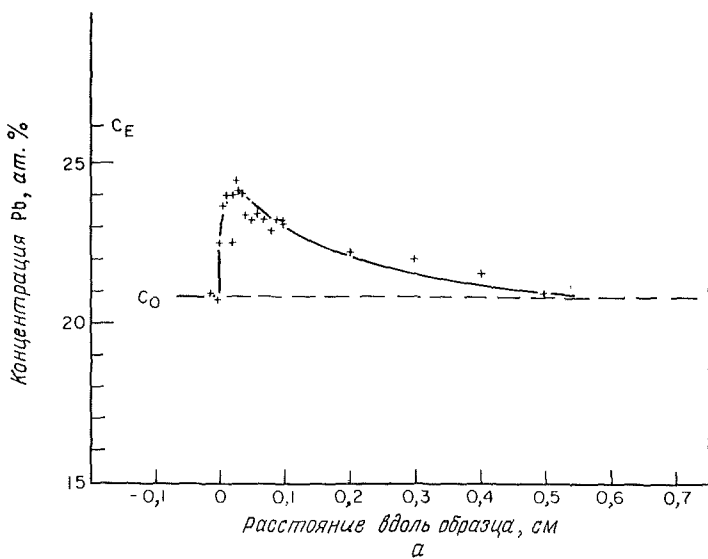


Фиг. 4.21. Перераспределение растворенного компонента, вызываемое бесконечно быстрым увеличением скорости перемещения фронта кристаллизации (от R_1 до R_2) (из работы Молларда и Флемингса [14]).

$(x - x_1)$ — расстояние от положения фронта кристаллизации в момент изменения скорости.

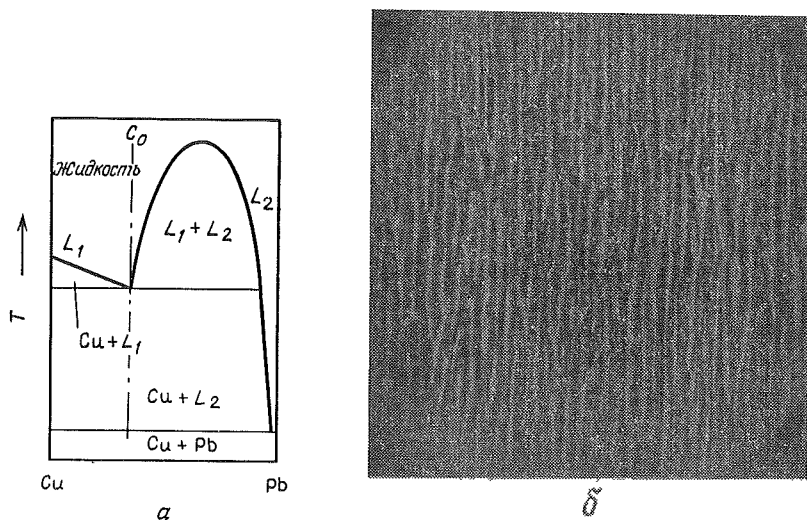
ления однофазных зон, часто наблюдаемых при эвтектическом росте.

В этом и предыдущих разделах этой главы предполагалось, что конвекция пренебрежимо мала. При кристаллизации эвтектических сплавов конвекция не должна оказывать непосредственного влияния на распределение компонентов, так как ширина граничного слоя, в котором диффузия происходит в направлении, перпендикулярном росту, значительно меньше, чем расстояния, подверженные влиянию обычной конвекции. Для сплавов неэвтектического состава ситуация иная, так как существует граничный слой шириной порядка D_L/R , в котором диффузия происходит в направлении роста. В этом случае из рассмотрения, аналогичного проведенному для однофазных сплавов, следует, что конвекция уменьшает средний состав образующихся композитов \bar{C}_S и что при достаточно интенсивной конвекции из расплава может кристаллизоваться только однофазная структура до тех пор, пока остающаяся жидкость не достигнет концентрации C_E . Изменения как скорости роста, так и ширины конвекционного приграничного слоя δ приводят к локальным колебаниям состава. Изменения скорости роста влияют на состав и на межпластинчатые расстояния, в то время как изменение величины δ в первом приближении влияет только на состав твердой фазы.



Фиг. 4.22. Изменения состава (а) и структуры (б) сплавов Sn — Pb, происходящие при увеличении скорости роста примерно в 10 раз (из работы Молларда и Флемингса [14]).

— расчетная кривая; + экспериментальные точки.

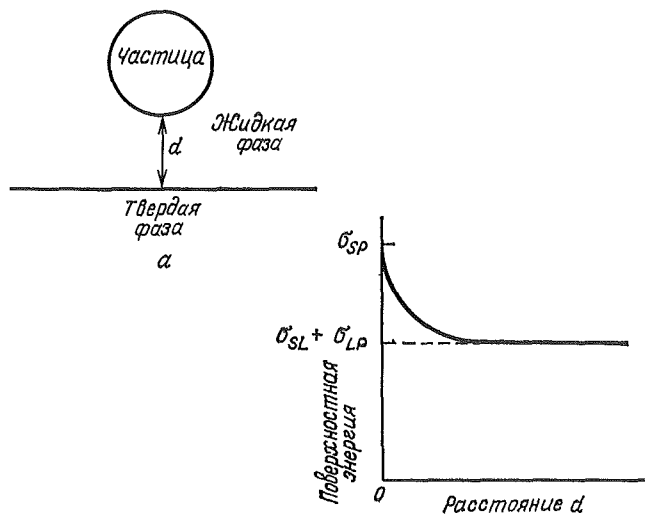


Фиг. 4.23. Схематическая диаграмма состояния Cu — Pb с монотектикой (а) и электронная микрофотография структуры направленно затвердевшего сплава (б) (из работы Ливингстона и Клайна [21]).

ДРУГИЕ ДВУХФАЗНЫЕ СТРУКТУРЫ

Кооперативный рост многофазных сплавов (кристаллизация с образованием плоского фронта) возможен не только в сплавах, содержащих эвтектику. Ливингстон и Клайн [21] показали, что монотектические сплавы могут кристаллизоваться таким же образом. На фиг. 4.23 приведен пример образования стержней свинца в меди. Рост кристаллов при образовании этой структуры происходит так же, как и в стержневидных эвтектиках. При малых скоростях роста свинец кристаллизуется в виде шариков, так как поверхностная энергия такой структуры, по-видимому, минимальна. Перитектические сплавы, вероятно, также могут кристаллизоваться с образованием плоского фронта. Если исходный состав сплава соответствует двухфазной структуре после равновесной кристаллизации, то реакция жидкость + фаза $\alpha \rightarrow$ фаза β приведет к образованию двухфазной структуры ($\alpha + \beta$).

Другой тип двухфазной структуры образуется, если в жидкости имеются инородные частицы. Эти частицы могут быть захвачены фронтом кристаллизации либо они могут выталкиваться движущимся фронтом. Выталкивание примеси представляет собой один из методов очистки кристаллов наряду с диффузионным механизмом, описанным в гл. 2. Захваченные частицы образуют локальные неоднородности в кристалле, и Джексон [22] предположил, что



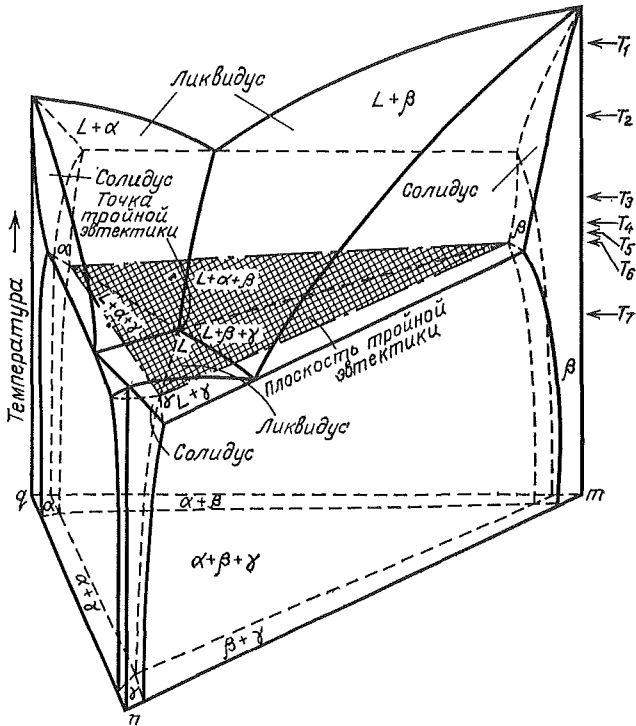
Фиг. 4.24. Выталкивание частицы фронтом кристаллизации (из работы Ульмана и др. [23]).

a — частица на расстоянии *d* от фронта; *b* — поверхностная свободная энергия системы фронт — частица в зависимости от расстояния *d*.

внедренные малые нерастворимые частицы, присутствующие в большинстве жидких металлов, являются источниками дислокаций в кристаллах, выращенных из расплавов.

Частицы, присутствующие в жидкости, не всегда захватываются при кристаллизации. Ульман и др. [23] изучали отталкивание частиц движущимся фронтом кристаллизации в различных органических веществах, включая салол, тимол и воду. Для каждого типа частиц наблюдалась критическая скорость роста; при скоростях, меньших критической величины, частицы выталкивались, при скоростях, больших критической, они захватывались фронтом. Для частиц размером около 15 мкм критические скорости находились в интервале 0,2—20 мкм/с, величина критической скорости зависела от материала частиц и не зависела от их размера.

В гл. 6 будут приведены примеры выталкивания частиц при кристаллизации металлов, например включений SiO_2 в сплавах на основе железа. Механизм выталкивания частиц можно описать качественно, рассматривая систему, в которой $\sigma_{SP} > \sigma_{SL} + \sigma_{LP}$, где σ_{SP} — поверхностная энергия на границе кристалла с частицей, σ_{SL} — поверхностная энергия на границе кристалл — жидкость и σ_{LP} — поверхностная энергия на границе жидкость — частица. Когда частица достигает фронта, суммарная поверхностная энергия на единицу площади для двух почти контактирующих

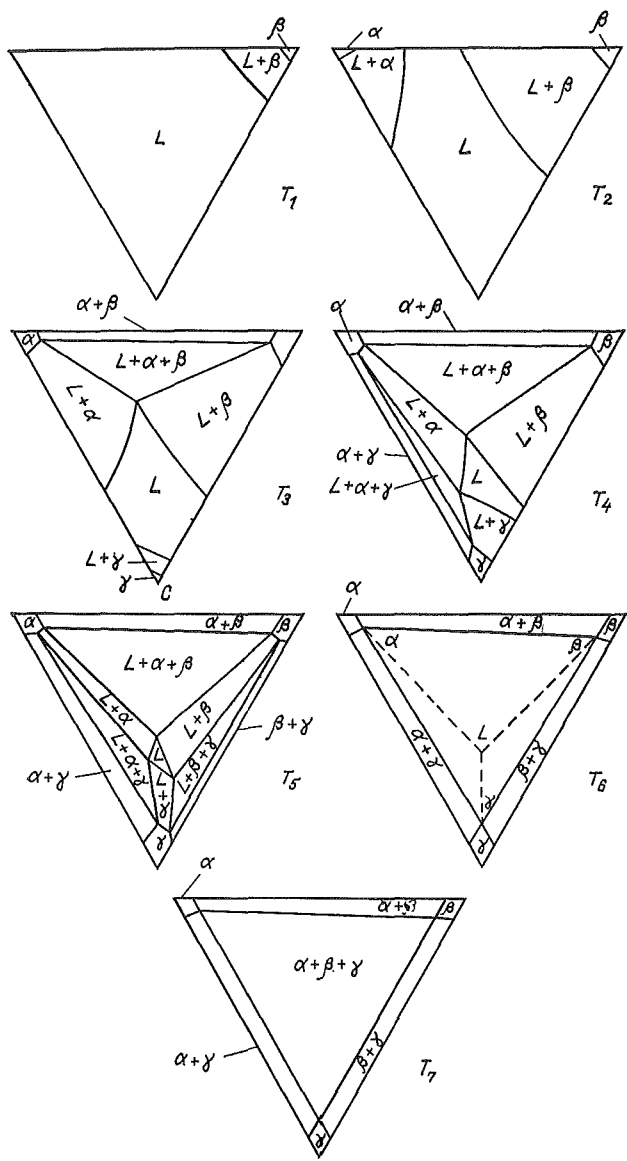


Фиг. 4.25. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройной эвтектикой (по данным Райнза [37]).

поверхностей возрастает непрерывно от $\sigma_{SL} + \sigma_{LP}$ до σ_{SP} , когда расстояние между ними стремится к нулю (фиг. 4.24). Увеличение поверхностной (а следовательно, и свободной) энергии с уменьшением расстояния между фронтом и частицей создает движущую силу, стремящуюся сохранить определенную величину этого расстояния и потому выталкивающую частицу. Для того чтобы это расстояние сохранилось, жидкость должна попадать в зону фронта кристаллизации, обтекая частицу. Это может происходить путем диффузии и течения жидкости, вызываемых силами поверхностного натяжения, описанными выше.

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ

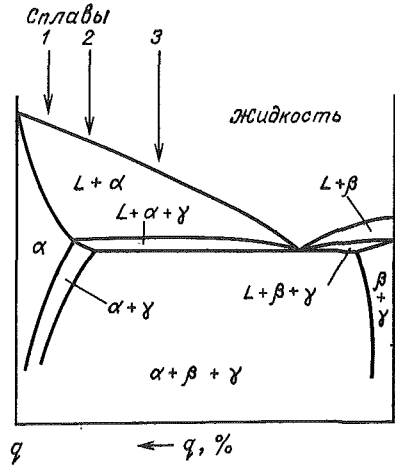
Для иллюстрации основных закономерностей роста кристаллов в трехфазных сплавах рассмотрим простую тройную эвтектическую систему, диаграмма состояния которой приведена на фиг. 4.25.



Фиг. 4.26. Изотермические сечения диаграммы состояния, приведенной на фиг. 4.25.

Фиг. 4.27. Вертикальное (политермическое) сечение диаграммы состояния, приведенной на фиг. 4.25.

Разрез проходит от угла диаграммы, соответствующего чистому компоненту q , через фигуративную точку тройной эвтектики.

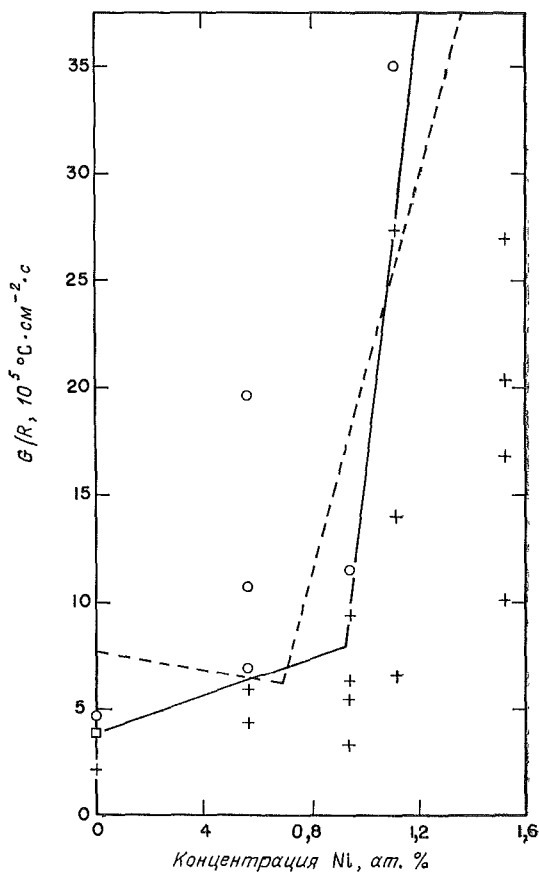


Изотермические сечения этой диаграммы приведены на фиг. 4.26, вертикальный разрез, рассекающий диаграмму от чистого компонента q до тройной эвтектической точки, показан на фиг. 4.27.

Если кинетика фронта не является существенным барьером для роста, любой сплав этой системы может кристаллизоваться с образованием плоского фронта. Число фаз, образующихся при кристаллизации, равно числу фаз, определяемому равновесным составом данного сплава. Так, например, сплав 1 (фиг. 4.27) — однофазный, сплав 2 — двухфазный и сплав 3 — трехфазный после кристаллизации.

В гл. 3 мы изучали условия устойчивости плоского фронта при кристаллизации однофазных сплавов. Здесь мы рассмотрим условия устойчивости двух- и трехфазных сплавов, используя простой критерий концентрационного переохлаждения. Во-первых, отметим, что для одно-, двух- и трехфазных сплавов распределение компонентов в направлении роста перед движущимся фронтом кристаллизации такое же, как приведено на фиг. 3.28. Аналогом фиг. 3.28 для многофазных сплавов является зависимость, приведенная на фиг. 4.15, б, при расчете которой пренебрегали малыми колебаниями состава жидкости вблизи фронта в направлении, перпендикулярном росту. Рассуждения, использованные в гл. 3 для описания диффузионных потоков и устойчивости фронта при кристаллизации однофазных сплавов [соотношения (3.27) и (3.28)], могут быть применены к многофазным сплавам, если пренебречь распределением компонентов в направлении, перпендикулярном росту.

При кристаллизации трехфазных сплавов состав жидкости на фронте примерно равен эвтектическому (C_{Em} и C_{En}). Поэтому



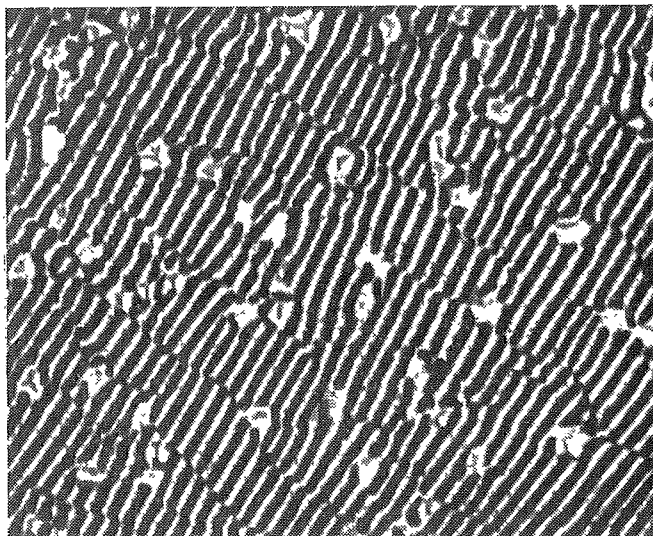
Фиг. 4.28. Условия устойчивости тройных сплавов Al — Cu — Ni, богатых Al (из работы Ринальди, Шарна и Флемингса [27]).

Содержание Cu постоянно и равно 14,4 ат.%; ——— экспериментальная граница; - - - - - теоретически рассчитанная граница. ○ композиты; + дендриты; □ переход от композитов к дендритам. G — температурный градиент; R — скорость роста.

условия устойчивости для этого случая можно получить из уравнения (3.28), заменив состав жидкости у фронта эвтектическим составом:

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{p (C_{Em} - C_{Om})}{D_{mm}} - \frac{s (C_{En} - C_{On})}{D_{nn}}, \quad (4.16)$$

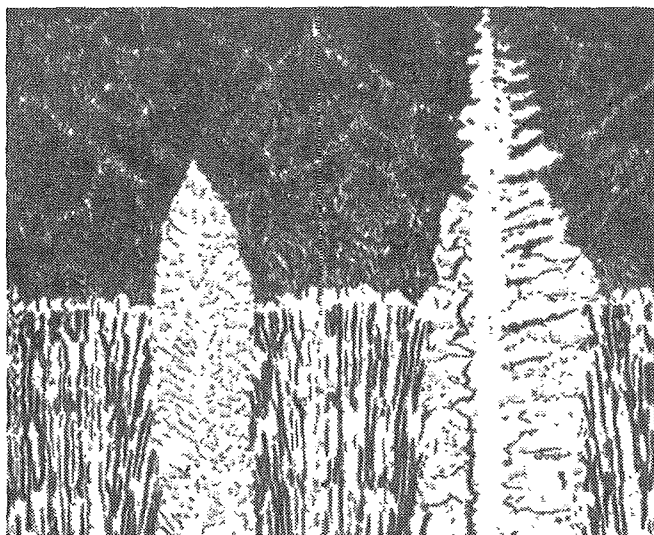
где C_{Em} и C_{En} — концентрация элементов m и n в тройной эвтектике соответственно (остальные обозначения были определены в гл. 3). Ринальди, Шарп и Флемингс [27] провели сравнение резуль-



Фиг. 4.29. Поперечное сечение композитной структуры сплава Al — Cu — Ni (из работы Ринальди, Шарпа и Флеминга [27]). Фаза CuAl_2 темная, Cu_3NiAl_6 — светло-серая, $\alpha\text{-Al}$ — белая.

татов расчетов по уравнению (4.16) с экспериментальными результатами исследования условий устойчивости при кристаллизации трехфазных сплавов Al — Cu — Ni. Как видно из фиг. 4.28, согласие между этими данными достаточно хорошее, несмотря на большое число упрощений, принятых при выводе критерия концентрационного переохлаждения. На фиг. 4.29 дан пример типичной структуры из этой работы. Богатая никелем фаза (количество которой значительно меньше, чем других фаз) образует стержни. Две основные фазы — α -твердый раствор на основе алюминия и CuAl_2 — образуют пластинчатую структуру. При G_L/R , недостаточно большом для сохранения устойчивости плоского фронта, ячейки или дендриты одной или двух фаз прорастают от фронта в жидкость, как это видно на фиг. 4.30.

Сплавы, составы которых близки к тройной эвтектике, легко могут образовывать плоский фронт кристаллизации, если ограничения, создаваемые кинетикой фронта, малы. Многие исследователи наблюдали ряд интересных морфологических особенностей при кристаллизации таких сплавов. Например, в эвтектике Sn — Pb — Cd все три фазы образуют пластины, упаковка которых может быть описана последовательностью ABCBA, где A, B и C — фазы, богатые оловом, свинцом и кадмием соответственно [26]. В такой

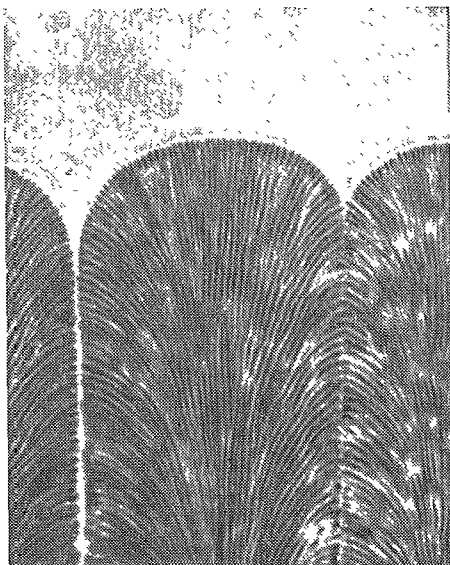


Фиг. 4.30. Зафиксированный закалкой фронт кристаллизации тройного сплава Al — Cu — Ni (из работы Ринальди, Шарна и Флемингса [27]). Поверхность раздела фаз отлична от плоской. Ведущая фаза Cu_3NiAl_6 . Двухфазные дендриты состоят из $\text{Cu}_3\text{NiAl}_6 + \alpha$.

структуре богатые свинцом пластины находятся с двух сторон пластины, богатой кадмием, и количество пластин B в два раза больше числа пластин A и C . Кукси и Хеллауэли [28] описали несколько эвтектических структур такого типа, структуры с одной волокнистой и двумя пластинчатыми фазами (как на фиг. 4.29) и другие эвтектики с неупорядоченной структурой.

Тройные сплавы, которые в результате равновесной кристаллизации оказываются двухфазными, также могут образовывать плоский фронт, если выполняется критерий устойчивости (3.28). Примером может служить сплав 2 на фиг. 4.27, при кристаллизации которого образуются фазы α и γ . Температура равновесного солидуса для этого сплава — T_5 (изотермическое сечение приведено на фиг. 4.26), такой же будет температура на границе жидкой и твердых фаз, если кристаллизация происходит с образованием плоского фронта. Состав фаз α , γ и жидкости на фронте кристаллизации определяется вершинами конодного треугольника в этом изотермическом сечении. Таким образом, для решения уравнения, описывающего устойчивость плоского фронта при кристаллизации двухфазных тройных сплавов, из диаграммы состояния должна быть получена большая информация, чем при рассмотрении кристаллизации трехфазных сплавов.

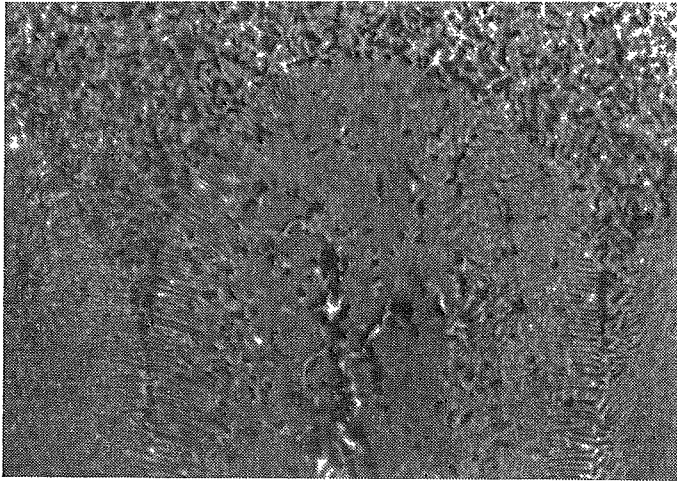
Фиг. 4.3f. Эвтектические ячейки в прозрачном органическом сплаве (из работы Джексона [22]).



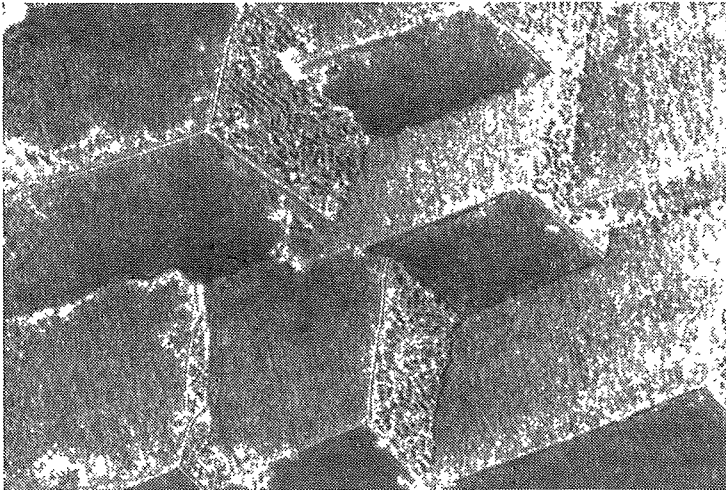
Упрощение выражения (3.28) возможно в частном случае для тройных сплавов, состав которых близок к двойным эвтектикам, т. е. к любому из трех сплавов, показанных на координатных плоскостях фиг. 4.27. Этот случай важен для понимания того влияния, которое оказывает примесь на кристаллизацию двойных эвтектик. Он также имеет практическое значение при рассмотрении ситуации, когда третий компонент образует твердый раствор в одной из фаз, составляющих двойную эвтектику. Если предположить, что коэффициенты диффузии обоих компонентов равны и что состав тройного сплава лежит на линии пересечения поверхностей ликвидусов, соединяющей двойную и тройную эвтектики, можно получить упрощенное выражение для критерия устойчивости в виде

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_{Em} C_{0m} (1 - \bar{k}_m)}{\bar{k}_m D_L}, \quad (4.17)$$

где m_{Em} — наклон линии ликвидуса в сечении, проходящем через двойную и тройную эвтектики; \bar{k}_m — средний коэффициент распределения элемента m (равный отношению среднего состава твердой фазы к среднему составу жидкости у фронта кристаллизации); D_L — коэффициент диффузии обоих компонентов. Результаты расчетов по этому соотношению сравнивались с экспериментальными данными (Грузлески и Вайнгарда [29] и Бэллока и др. [30]). При малых добавках третьего компонента к двойной эвтектике в условиях, при которых G_L/R меньше величины, необходимой для сохра-



Фиг. 4.32. Ячейки в эвтектике Sn — Cd, $\times 170$ (из работы Грузлески и Вайнгарда [13]).



Фиг. 4.33. Комплексно-упорядоченная структура, образующаяся в эвтектике Zn — Mg_2Zn_{11} при ячеистом росте, $\times 560$ (из работы Ханга и Хёрла [11]).
Общее направление роста перпендикулярно плоскости фигуры.

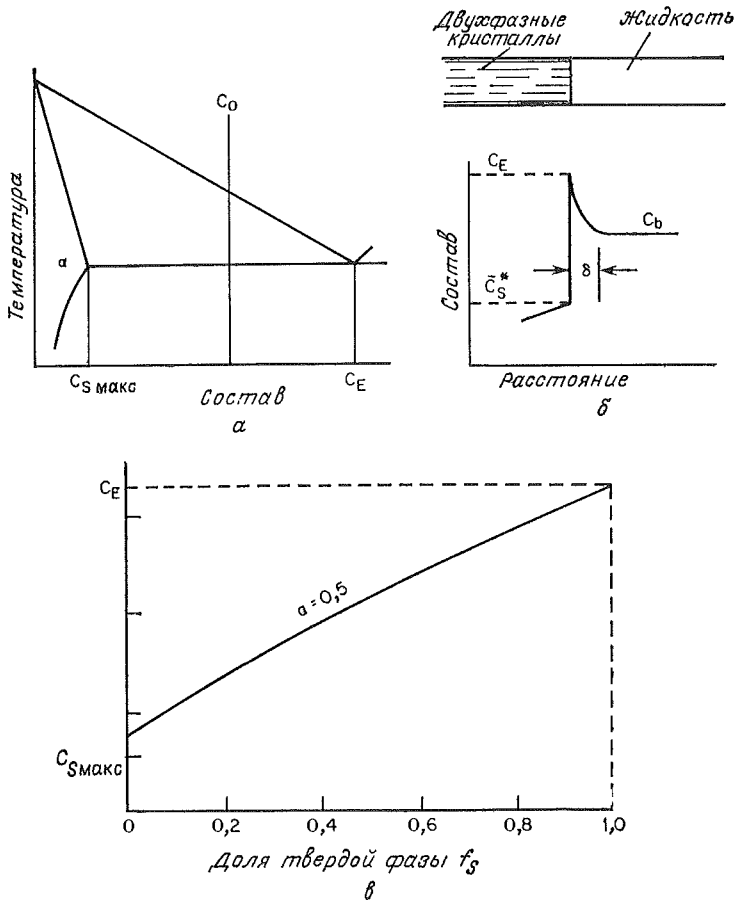
нения устойчивости плоского фронта, образуются двухфазные ячейки, аналогично тому как это происходит в однофазных сплавах при наличии концентрационного переохлаждения. На фиг. 4.31 приведен пример такой структуры в прозрачном органическом веществе, а на фиг. 4.32 — в сплаве Sn — Cd.

При достаточно малых градиентах температуры возникают морфологически более сложные структуры — как и в случае однофазных сплавов, на ячейках появляются ветви, и образующиеся структуры могут быть описаны, как «двухфазные дендриты». Другой тип структур с еще более сложной морфологией возникает, если одна из фаз склонна к образованию граней. Границы ячеек стремятся быть ограниченными плоскостями, характерными для огранки ведущей фазы (как показано на фиг. 4.13). Не образующая граней фаза (стержни или пластины) растет перпендикулярно граням ячеек. В результате образуется *сложно-упорядоченная* эвтектическая структура [11], аналогичная приведенной на фиг. 4.33 для эвтектики Zn — Mg₂Zn₁₁.

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКТИВНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

При кристаллизации сплавов точно эвтектического состава нельзя ожидать непосредственного влияния конвекции на структуру и состав твердой фазы, так как распределение растворенных компонентов происходит только в очень узком граничном слое жидкости, толщина которого значительно меньше толщины слоя, определяемого конвективными потоками. (Приграничный слой при росте эвтектик простирается в жидкость только на величину порядка межпластинчатого расстояния, как показано на фиг. 4.4.) Действительно, даже при весьма интенсивной конвекции распределение растворенных компонентов при росте эвтектик происходит в покоящейся жидкости. Конечно, конвекция может косвенно влиять на тепловые условия на фронте кристаллизации и приводить к образованию участков с увеличенными или уменьшенными расстояниями между пластинами (или стержнями).

В большей степени конвекция влияет на состав и структуру многофазных сплавов, концентрация которых отличается от эвтектической или монотектической. При кристаллизации этих сплавов в отсутствие конвекции приграничный слой простирается на расстояние порядка D_L/R (фиг. 4.15). Величина эта обычно значительно больше межпластинчатого расстояния и достаточно велика для того, чтобы конвективные потоки могли влиять на перераспределение компонентов в этом слое. В качестве примера рассмотрим сплав состава C_0 (фиг. 4.34, а). Если этот сплав в отсутствие конвекции кристаллизуется с образованием плоского фронта, конечная структура будет двухфазной, средний состав \bar{C}_S будет равен C_0 .



Фиг. 4.34. Кристаллизация двухфазного сплава при наличии конвекции. *a* — диаграмма состояния; *b* — граничный слой шириной δ , обогащенный растворенным компонентом; *в* — окончательное распределение второго компонента в твердой фазе, когда определяемая конвекцией величина $\alpha = 0,5$.

Предположим, что сплав кристаллизуется в лодочке при наличии конвекции, так что у фронта кристаллизации существует приграничный слой δ , как показано на фиг. 4.34, б. Конвекция такова, что концентрация растворенного компонента в твердой фазе на фронте C_S^* больше, чем $C_{S \text{ макс}}$, т. е. образуются двухфазные кристаллы. Жидкость на фронте кристаллизации находится в равновесии с этими кристаллами и ее состав равен C_E . Состав жидкости вдали от фронта постоянен и равен $C_b \geq C_0$. Ширина приграничного слоя δ на фиг. 4.34, б пренебрежимо мала по сравнению

с длиной лодочки. Средний состав образующейся твердой фазы определяется выражением (2.10), и, используя обозначения фиг. 4.34, б, его можно записать в виде

$$\frac{C_b - \bar{C}_S^*}{C_E - \bar{C}_S^*} = e^{-(R\delta/D_L)} = a, \quad (4.18)$$

где a — константа при постоянной скорости роста и неизменных условиях конвекции. Теперь можно записать дифференциальное условие баланса масс, эквивалентное соотношению (2.3), пренебрегая количеством избыточной примеси в малом приграничном слое:

$$(C_b - \bar{C}_S^*) df_S = (1 - f_S) dC_b. \quad (4.19)$$

Комбинируя выражения (4.18) и (4.19) и учитывая, что $C_b = C_0$ при $f_S = 0$, получаем

$$\frac{C_E - \bar{C}_S^*}{C_E - C_0} = \frac{1}{1 - a} (1 - f_S)^{\frac{a}{1-a}}. \quad (4.20)$$

На фиг. 4.34, в приведен пример окончательного распределения концентрации второго компонента в твердой фазе, рассчитанного по уравнению (4.20) в предположении, что $a = 0,5$. Состав образующихся двухфазных кристаллов плавно меняется до максимальной величины C_E .

При достаточно интенсивной конвекции концентрация растворенного компонента в твердой фазе в начале процесса меньше, чем $C_{S_{\text{макс}}}$, и поэтому образуются однофазные кристаллы. В этом случае применимы уравнения (2.11) и (2.12). Следовательно, уравнение (4.20) можно использовать при условии, что $\bar{C}_S^* > C_{S_{\text{макс}}}$. Следует отметить, что величина C_0 в уравнении (4.20) соответствует составу жидкости вдали от фронта в тот момент, когда $\bar{C}_S^* = C_{S_{\text{макс}}}$, и доля затвердевшей фазы f_S относится к объему, оставшемуся жидким после однофазной кристаллизации. Приведенная на фиг. 2.9 кривая, рассчитанная для $k' = 0,7$, типична для такого случая, а задача 4.16 (в конце этой главы) может служить иллюстрацией подобного рассуждения.

Влияние перемешивания на устойчивость плоского фронта при росте двухфазной твердой фазы можно описать, рассчитывая критерий концентрационного переохлаждения, сравнимый с соотношением (4.13), но учитывая при этом конвекцию. Критерий имеет вид

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_L (C_E - \bar{C}_S^*)}{D_L}, \quad (4.21)$$

где величина \bar{C}_S^* определяется соотношением (4.18). Сравнение выражений (4.21) и (4.13) показывает, что при заданном составе образующейся твердой фазы необходимые для сохранения устойчивости плоского фронта значения G_L/R одинаковы при наличии или отсутствии конвекции. Такой же вывод был сделан при рассмотрении кристаллизации однофазных сплавов с помощью соотношения (3.3). Однако в отличие от случая однофазных сплавов при заданном составе жидкости вдали от фронта кристаллизации C_b возрастание конвекции приводит к повышению величин G_L/R , необходимых для сохранения устойчивости плоского фронта.

ЗАДАЧИ

4.1. Эвтектический сплав Sn — Pb ($C_0 = C_E = 26,1$ ат. % Pb) кристаллизуется направленно со скоростью $R = 10^{-4}$ см/с. Рассчитайте величины S_α и S_β , используя экспериментально определенную величину λ (фиг. 4.8). Каков состав жидкости перед центром α -пластины? Перед центром β -пластины?

Предполагается, что $D_L = 6,7 \cdot 10^{-6}$ см²/с, плотности фаз на основе олова и свинца равны 7,3 и 11,5 г/см³ соответственно.

4.2. На каком расстоянии от фронта кристаллизации отклонения состава жидкости от C_E становятся пренебрежимо малыми в условиях, описанных в задаче 4.1? Покажите, что это расстояние мало по сравнению с D_L/R .

4.3. Сплав Sn — Pb с 15 ат. % Pb направленно кристаллизуется со скоростью $R = 10^{-4}$ см/с. Какой температурный градиент, согласно критерию концентрационного переохлаждения, необходим для сохранения плоского фронта?

Предполагается, что $D_L = 6,7 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $m_L = -1,2^\circ\text{C}/\text{ат. \% Pb}$.

4.4. При помощи схем покажите, что в растущей эвтектике межпластинчатые расстояния, меньшие межпластинчатых расстояний, соответствующих экстремуму, являются абсолютно неустойчивыми.

4.5. При помощи схем покажите, как ветвление стержней может изменить расстояния между ними под действием относительно малых изменений скорости роста.

4.6. Объясните, почему грани не могут образоваться на тех участках растущего кристалла, которые имеют отрицательную кривизну.

4.7. Выведите критерий концентрационного переохлаждения для двухкомпонентных двухфазных сплавов [соотношение (4.13)].

4.8. Как вы думаете, какой механизм или механизмы позволяют волокнистым фазам эвтектики менять кристаллографическую ориентировку в процессе роста, так что рост происходит в преимущественном кристаллографическом направлении?

4.9. Слиток из сплава Al — 10 вес. % Cu кристаллизуется в обычных условиях с образованием плоского фронта.

а) Изобразите схематически зависимость концентрации от расстояния, предполагая интенсивную конвекцию.

б) Сделайте то же для случая, в котором конвекция отсутствует.

в) Схематически изобразите структуру, образующуюся в обоих случаях.

г) Какая часть слитков в обоих случаях является двухфазной? Предполагается, что $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

4.10. Выведите критерий концентрационного переохлаждения для устойчивости двухфазного плоского фронта при кристаллизации двухкомпонентного сплава с учетом определяемого конвекцией пограничного слоя шириной δ .

4.11. Выведите критерий концентрационного переохлаждения для устойчивости плоского фронта в сплаве, кристаллизующемся по перитектической реакции. После равновесной кристаллизации сплав является двухфазным.

4.12. Предположите, что скорость роста R может быть уменьшена вдвое без изменения межпластинчатых расстояний. Покажите, как при этом изменятся кривые, изображенные на фиг. 4.4, и нарисуйте новую форму поверхности раздела. Сделайте то же самое для увеличенной вдвое скорости роста.

4.13. Трехфазные кристаллы растут из тройного сплава в установившемся режиме при интенсивном перемешивании. Состав сплава — C_{0m} , C_{0n} ; толщина приграничного слоя δ . Выведите уравнение, связывающее средний эффективный коэффициент распределения \bar{k}_m' компонента m с условиями роста. Коэффициент $\bar{k}_m' = \bar{C}_{Sm}/C_0$, где \bar{C}_{Sm} — средняя концентрация компонента m в твердой фазе.

4.14. Может ли перемешивание расплава привести к получению трехфазных композитов с плоским фронтом при значениях G_L/R , меньших, чем в отсутствие конвекции, если задан состав образующейся твердой фазы (\bar{C}_{Sm} , \bar{C}_{Sn})?

4.15. Покажите, что соотношение (4.7) можно получить непосредственно из (3.28), считая, что коэффициенты диффузии обоих компонентов равны и что состав сплава лежит на линии пересе-

чения поверхностей ликвидуса, соединяющей двойную и тройную эвтектики.

4.16. Схематическая диаграмма на фиг. 4.34, *в* рассчитана для сплава Al — 20%Cu, $C_0 = 20\%$ Cu и для определяемой конвекцией величины $a = 0,5$. Если конвекция увеличена настолько, что $a = 0,55$, из расплава в первый момент будут образовываться однофазные кристаллы. Изобразите окончательное распределение концентрации вдоль длины лодочки для случая $a = 0,55$. Какая часть кристаллов однофазна?

4.17. Выведите уравнение (4.21). Объясните, почему увеличение конвекции повышает величину G_L/R , необходимую для сохранения устойчивости плоского фронта.

ЛИТЕРАТУРА

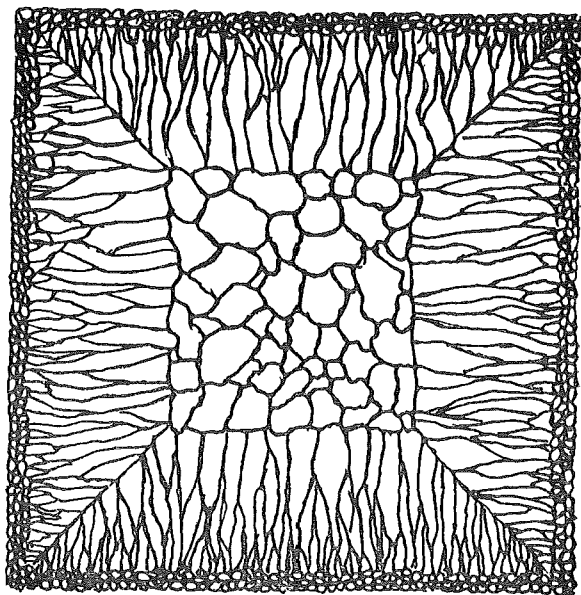
1. Lemkey F. D., Salkind N. J., в книге: Crystal Growth (Proceedings of an Intern. Conf. on Crystal Growth, Boston, 1966), H. S. Peiser (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 171.
2. Galasso F. S., *J. Metals*, **19**, 17 (1967).
3. Albers W., Verberkt J., *J. Materials Sci.* (в печати).
4. Jackson K. A., Hunt J. D., *Trans. AIME*, **236**, 1129 (1966).
5. Tiller W. A., в книге: Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, Ohio, 1958, p. 276.
6. Zener C., *Trans. AIME*, **167**, 550 (1967).
7. Brandt W. H., *J. Appl. Phys.*, **16**, 139 (1945); *Trans. AIME*, **167**, 405 (1946).
8. Hillert M., *Jernkontorets Ann.*, **144**, 520 (1960).
9. Hunt J. D., Jackson K. A., *Trans. AIME*, **236**, 843 (1966).
10. Chalmers B., в книге: Principles of Solidification, John Wiley, New York, 1964.
11. Hunt J. D., Hurle D. T. J., *Trans. AIME*, **242**, 1043 (1968).
12. Hogan L. M., Kraft R. W., Lemkey F. D., в книге: Advances in Materials Research, H. Herman (ed.), vol. 5, 1974, p. 83.
13. Gruzleski J. E., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **96**, 301 (1968).
14. Mollard F. R., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **239**, 1534 (1967).
15. Mollard F. R., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **239**, 1526 (1967).
16. Cline H. E., Livingston J. D., *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 1987 (1969).
17. Sekerka R. F., *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, **92**, 540 (1969).
18. Hunt J. D., Hurle D. T. J., Jackson K. A., Jakerman E., *Met. Trans.*, **1**, 318 (1970).
19. Hopkiss R. H., Kraft R. W., *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1627 (1968).
20. Jaffrey D., Chadwick G. A., в книге: The Nucleation, Growth Morphology, and Thermal Stability of Sn — Zn and Al — Al₃Ni Eutectic Alloys (в печати).
21. Livingston J. D., Cline H. E., *Trans. AIME*, **245**, 351 (1969).
22. Jackson K. A., в книге: Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1972.
23. Uhlmann D. R., Chalmers B., Jackson K. A., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2986 (1964).
24. Kirkaldy J. S., *Can. J. Phys.*, **36**, 907 (1958).
25. Coates D. E., Kirkaldy J. S., *J. Crystal Growth*, **3**, № 4, 549 (1968).
26. Kerr H. W., Plumtree A., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **93**, 63 (1964—1965).
27. Rinajdi M. D., Sharp R. M., Flemings M. C., *Met. Trans.*, **3**, 3349 (1972).
28. Cooksey D. J. S., Hellawell A., *J. Inst. Metals*, **95**, 183 (1967).

29. Gruzleski J. E., Winegard W.C., *J. Inst. Metals*, **96**, 304 (1968).
30. Bullock J. B., Simpson C. J., Eady J. A., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **99**, 212 (1971).
31. Chadwick G. A., *J. Inst. Metals*, **92**, 48 (1963—1964).
32. Davies V. L., *J. Inst. Metals*, **93**, 10 (1964—1965).
33. Hunt J. D., Chilton J. R., *J. Inst. Metals*, **92**, 21 (1963—1964).
34. Chadwick G. A., в книге: Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions, T. J. Hughel (ed.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1965, p. 326.
35. Lemkey F. D., Hertzberg R. W., Ford J. A., *Trans. AIME*, **233**, 344 (1965).
36. Livingston J. D., Cline H. E., Keck E. F., Russell R. R., High Speed Solidification of Several Eutectic Alloys, General Electric Co., Schenectady, N. Y., G. E. Rept. 69-C-328, 1969.
37. Rhines F. N., Phase Diagrams in Metallurgy; McGraw-Hill Book Co., New York, 1956; русский перевод: Райнз Ф., Диаграммы фазового равновесия в металлургии, Металлургиздат, М., 1960.
38. Chadwick G. A., в книге: The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 138.
39. Bibring H., Seibel G., Rabinovitch M., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **49(5)**, 341 (1972).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОТЛИВОК И СЛИТКОВ

ЗЕРНИСТАЯ СТРУКТУРА

Классическая картина кристаллического строения отливки или слитка схематически показана на фиг. 5.1; в сечении можно различить периферийную быстроохлажденную зону, состоящую из мелких зерен, промежуточную зону столбчатых кристаллов и центральную зону равноосных кристаллов. Все эти три зоны иногда видны в отливках и слитках реальных металлов, особенно углеродистых и низколегированных сталей. Однако значительно чаще та или иная зона отсутствует. Структура нержавеющей сталей часто оказывается столбчатой без центральной равноосной зоны и с незначительной или вовсе отсутствующей периферийной мелкозернистой



Фиг. 5.1. Схематическое изображение структуры слитка с мелкозернистой поверхностной, столбчатой и равноосной зонами (по Бауэру и Флемингу [1]).

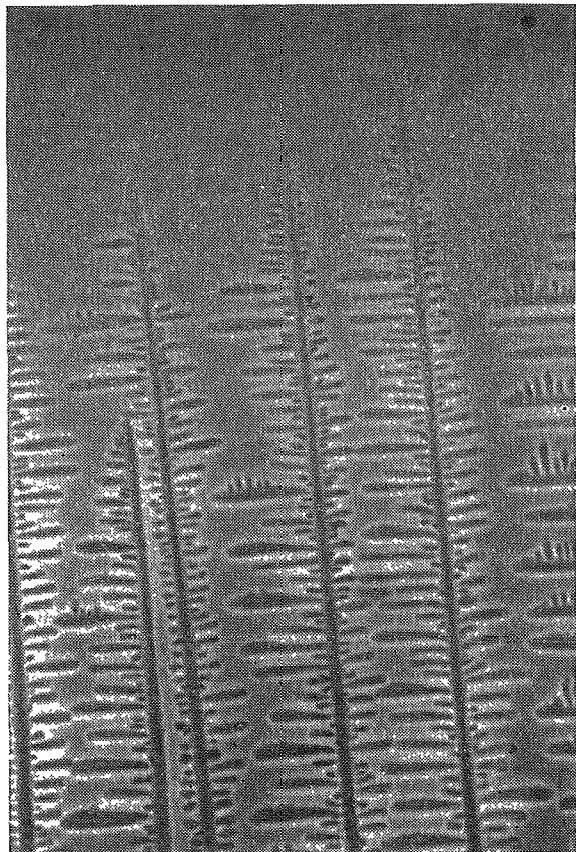
нистой зоной, тогда как в алюминиевых сплавах с хорошо измельченным зерном структура полностью равноосна. В настоящее время известно, что наличие и протяженность этих зон в слитках зависит как от процесса зародышеобразования, так и от «размножения» зерен путем механического дробления. Указанные вопросы обсуждаются в этой же главе ниже [1, 2].

Структура, приведенная на фиг. 5.1, образовалась в результате затвердевания (первичной кристаллизации). В сплавах, особенно в сравнительно чистых, первоначально образовавшиеся границы зерен могут перемещаться и после затвердевания. Фазовые превращения в твердом состоянии (перекристаллизация) также изменяют окончательную структуру слитков. В этом отношении интересными являются малоуглеродистые стали. Дендриты, которые образуются в самом начале, состоят из δ -феррита, который впоследствии превращается в аустенит, а затем — в феррит и перлит. Каждая из этих структур может быть выявлена в полностью затвердевшем слитке путем соответствующего металлографического анализа.

СТОЛБЧАТЫЕ СТРУКТУРЫ

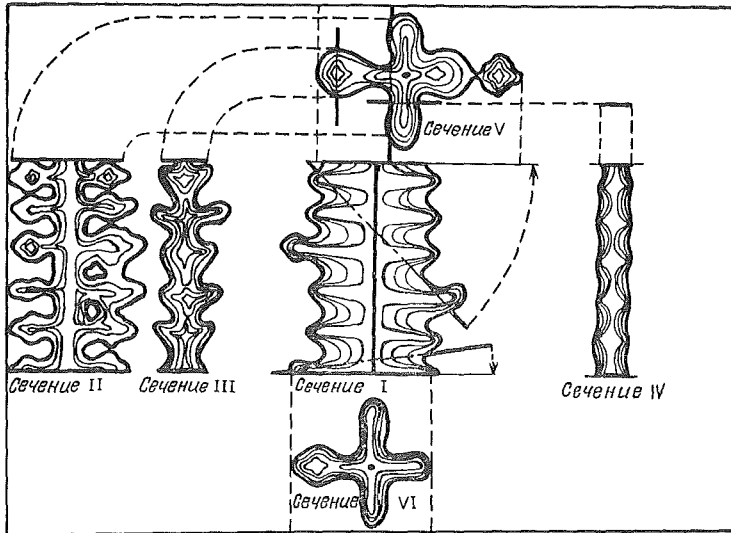
В гл. 3 было показано, что при переходе от ячеистой к дендритной структуре на торце ствола ячейки образуются возмущения (выступы), которые развиваются в короткие обрубленные дендритные ветви. Такую структуру можно наблюдать в промышленных сплавах, очень разбавленных или затвердевающих в узком диапазоне, как, например, в сплавах железа с 10% Ni (фиг. 3.19). Однако для большинства промышленных сплавов характерно значительно более разветвленное строение, подобное структуре прозрачного органического вещества на фиг. 5.2 (из работы Джексона и др. [2]). На фиг. 5.3 изображена часть дендрита одного такого материала — низколегированной стали. Схема выполнена на основе пространственного исследования изоконцентрационных поверхностей дендрита стали после полного затвердевания. Контурные линии приблизительно изображают последовательные положения границы между жидкой и твердой фазами. Важным аспектом схемы, приведенной на фиг. 5.3, является то, что участки между ветвями дендритов имеют тенденцию к затвердеванию во время последующих этапов кристаллизации с образованием *плитообразных* структур. Эти «плиты» создают довольно интересный эффект на полированных поверхностях, как это показано ниже на нескольких рисунках.

Низколегированная сталь наиболее благоприятна для изучения дендритов, поскольку ее можно подвергать термообработке, в результате чего объединенные легирующими элементами центральные участки дендритов превращаются в перлит, тогда как внешние



Фиг. 5.2. Столбчатая структура прозрачного органического вещества (по Джексону и др. [2]).

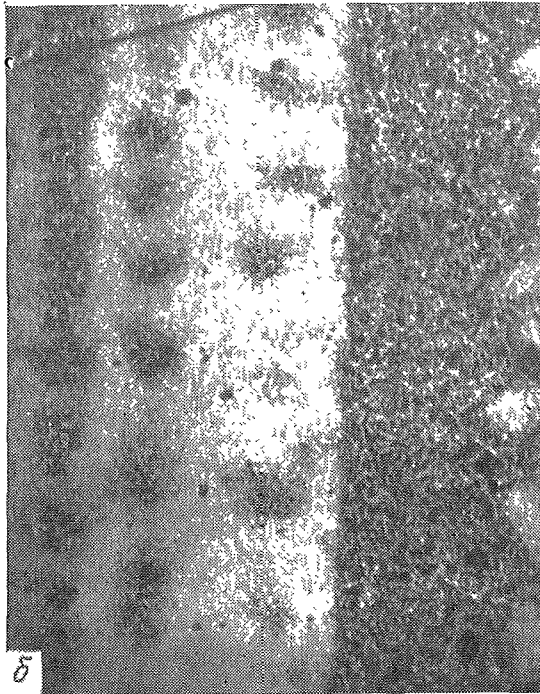
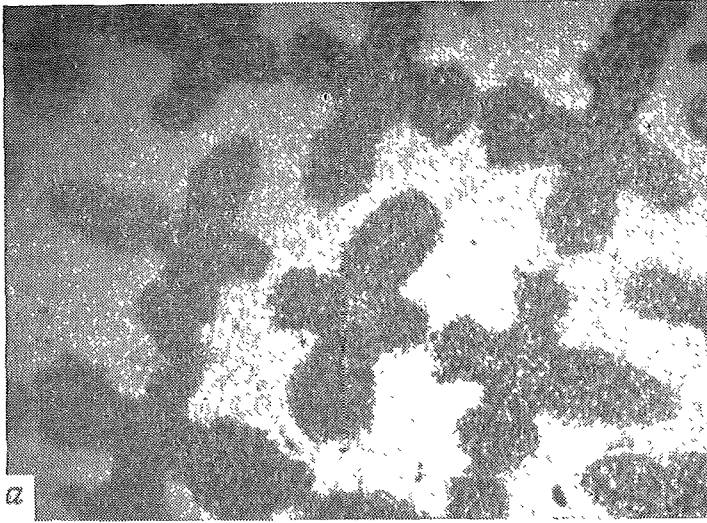
участки закаливаются с образованием мартенсита. В таком случае граница между перлитом и мартенситом представляет изоконцентрационную поверхность; путем изменения термической обработки можно получить изоконцентрационные поверхности, соответствующие большему или меньшему содержанию легирующих элементов [3]. На фиг. 5.4 показана одна из таких структур. При меньших увеличениях структура этой типичной низколегированной стали выглядит так, как показано на фиг. 5.5. Ветви дендритов располагаются под прямыми углами (в направлении $\langle 100 \rangle$), причем плохо видимые линии, между которыми на первый взгляд не удастся определить кристаллографические соотношения, являются просто-напросто следами плоскостей $\{100\}$, пересекающих по-



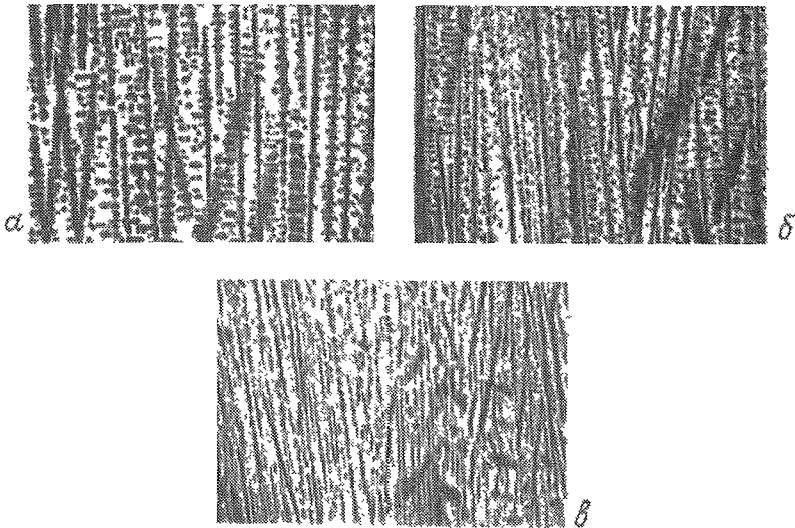
Фиг. 5.3. Изоконцентрационные поверхности столбчатого дендрита низколегированной стали (по Каттамису и Флемингсу [3]).

верхность образца под небольшими углами. Вероятно, на каждом из фотоснимков фиг. 5.5 присутствуют границы зерен, однако все ветви на фиг. 5.4 представляют часть одного и того же «литого зерна» или дендрита (по терминологии гл. 3). При меньших увеличениях (фиг. 5.6) можно выявить первичные литые зерна. Эта отливка имеет от 10 до 20 столбчатых зерен по всей ширине верхней части.

Плиты, наблюдаемые в столбчатых структурах, часто простираются на несколько первичных дендритов. На фиг. 5.4,а заметно, что дендритные ветви располагаются под углом 20° к горизонтали. Изоконцентрация, соответствующая более высокому содержанию легирующего элемента, выявила «плиты», простирающиеся в этом направлении по всей микрофотографии. Обычно такие плиты, образующиеся в сплавах с кубической решеткой, имеющих дендритную или ячеистую структуру, располагаются в плоскости (100), образующей наименьший угол с направлением теплового потока [4—6]. Степень развития плитообразной структуры в дендритах при столбчатом затвердевании зависит от состава сплава. В сплавах, затвердевающих только с незначительной долей эвтектики в структуре, обычно выявляются четко выраженные плиты; одним из примеров таких сплавов может быть сплав Al — 4,5% Cu (фиг. 5.7). С другой стороны, в сплавах, в которых относительно



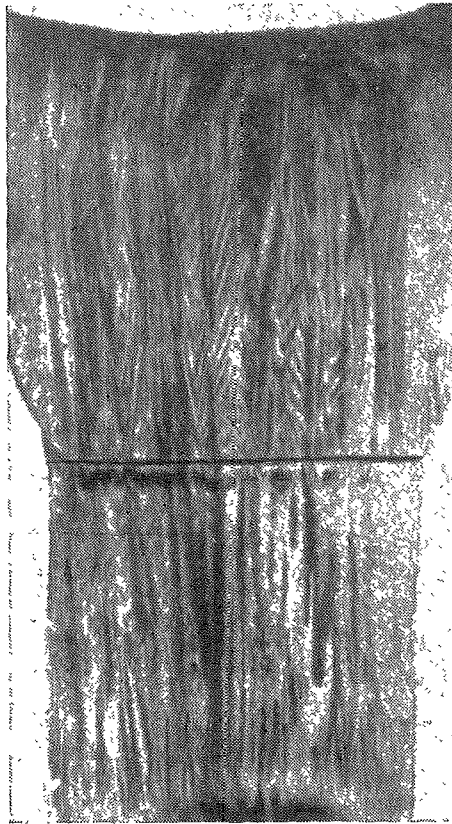
Фиг. 5.4. Столбчатый дендрит низколегированной стали, $\times 55$ (по Катгамису и Флемингсу [3]).
a — сечение, перпендикулярное тепловому потоку; *b* — сечение, параллельное тепловому потоку.



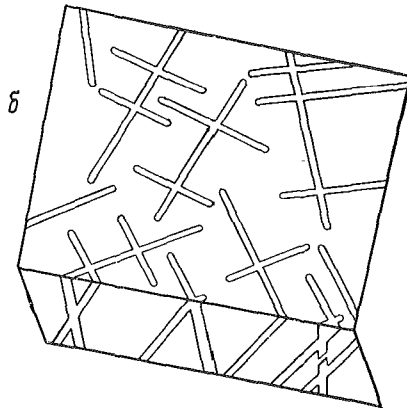
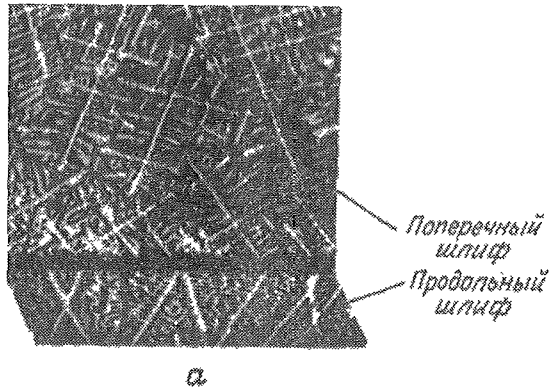
Фиг. 5.5. Дендритные структуры в слитке низколегированной стали при одно-
сторонне направленной кристаллизации, $\times 14$.
а — на расстоянии 76 мм от холодильника; *б* — на расстоянии 44,5 мм от холодильника;
в — на расстоянии 12,5 мм от холодильника.

большое количество твердой фазы кристаллизуется в виде эвтектики, плиты обычно выражены менее четко.

Дендритные структуры в металлах с некубической решеткой оказываются геометрически более сложными по сравнению с ранее обсуждавшимися структурами из-за неортогональности дендритных ветвей; в остальном же они во многом схожи с указанными структурами. На фиг. 5.8 и 5.9 показаны дендриты одного из таких материалов — олова с объемноцентрированной тетрагональной решеткой в сплаве Sn — Bi. Направлением роста столбчатой структуры (направлением роста первичных ветвей) в этом сплаве является $[110]$. Вторичные ветви растут в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$; они перпендикулярны направлению $[110]$ и расположены под углом 138° друг к другу. Вторичные ветви в направлениях $\langle 111 \rangle$ были обнаружены только по одну сторону от первичных ветвей; т. е. вторичные ветви не растут в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или $[111]$ в дендритах, в которых они росли в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. По-видимому, это происходит потому, что эти ветви, если бы они образовались, находились бы под относительно малыми углами к первичной ветви или другим вторичным ветвям. Вместо них обнаружено дополнительное направление роста $[112]$ под углом



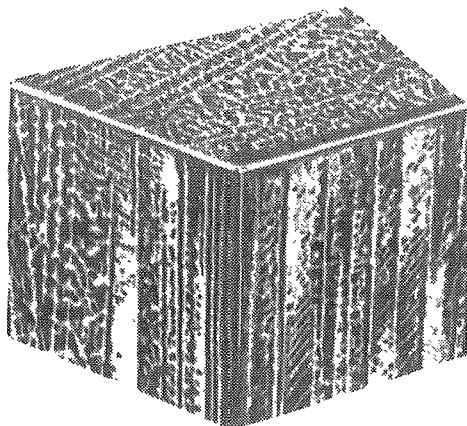
Фиг. 5.6. Структура низколегированной стали при односторонне направленной кристаллизации, $\times 0,5$.



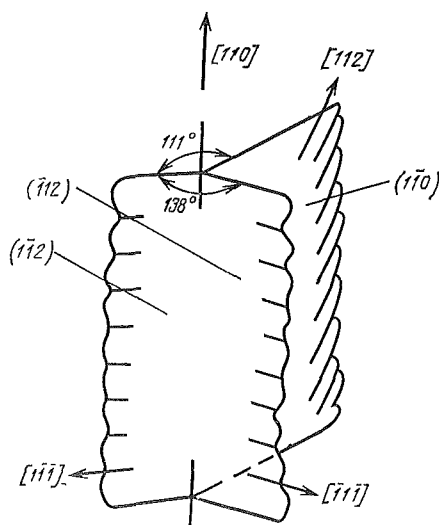
Фиг. 5.7. Структура сплава Al — 4,5% Si при односторонне направленной кристаллизации (по Бауэру и др. [6]).

а — микрофотография, $\times 16$; б — схематическое изображение дендритов (на поперечном и продольном шлифах).

$37,6^\circ$ к направлению $[110]$. При заполнении промежутков между ветвями дендритов обнаруживается тенденция к расположению плит преимущественно в направлении, параллельном направлению теплового потока, как это наблюдается в дендритах материалов с кубической решеткой [7].



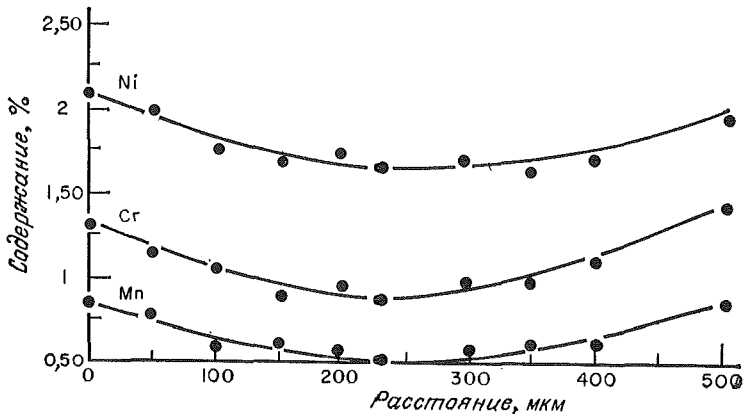
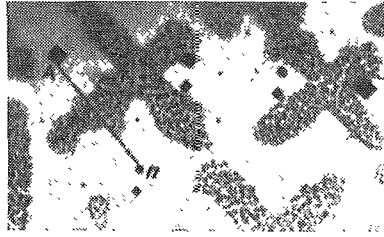
Фиг. 5.8. Столбчатая структура сплава Sn — Bi, богатого оловом, $\times 50$ (по Эхерну и Флемингу [7]).



Фиг. 5.9. Особенности роста столбчатой структуры сплава Sn — Bi, богатого оловом (по Эхерну и Флемингу [7]).

МИКРОЛИКВАЦИЯ В СТОЛБЧАТЫХ СТРУКТУРАХ

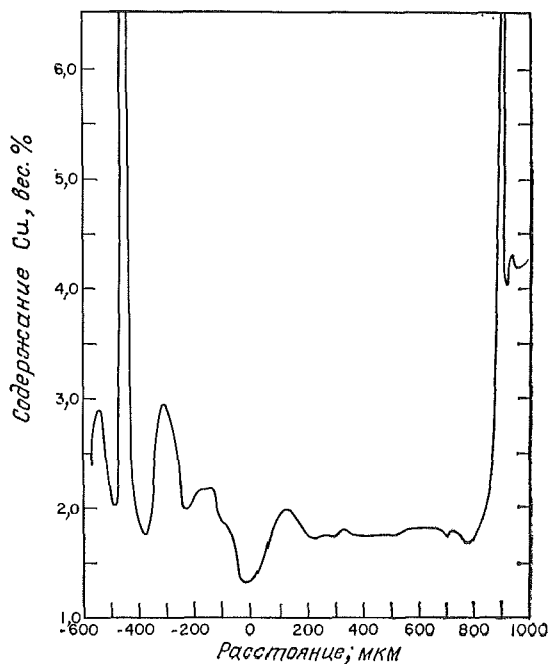
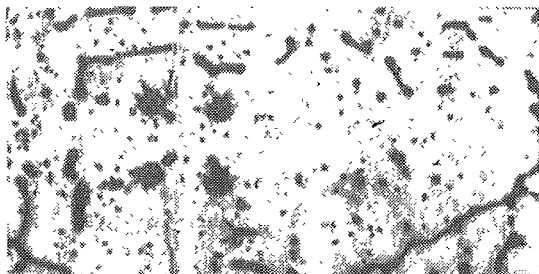
Удобным методом измерения микроликвации в столбчатых структурах является использование электронного микроанализатора; на фиг. 5.10 представлены результаты типичной серии измерений



Фиг. 5.10. Распределение растворенного компонента в низколегированной стали по линии $A-n$, определенное с помощью электронного микрозонда, $\times 55$ (по Каттамису и Флемингсу [3]).

по сечению дендритной ветви в низколегированной стали. Этот сплав затвердевал как однофазный, и потому отсутствуют резкие изменения концентрации от оси дендрита к междендритным участкам. Если в междендритном пространстве образуется избыточная фаза, то часто обнаруживаются очень большие концентрационные различия, как, например, в сплаве $Al - 4,5\% Cu$ (фиг. 5.11).

Простейшим подходом к количественному описанию микросегрегации при дендритном затвердевании может служить метод, предложенный в гл. 3 для ячеистого затвердевания. Выбирают небольшой элемент объема, который достаточно мал, чтобы его можно было рассматривать как дифференциальный элемент, но достаточно большой, чтобы отражать характерную особенность данной части твердой фазы. Выбранный таким образом элемент должен содержать одну или несколько первичных ветвей вместе со вторичными ветвями или ветвями более высоких порядков. Кроме того, в основе данного анализа лежат также и другие допущения, включая



Фиг. 5.11. Распределение растворенного компонента в сплаве Al — 4,5% Cu, определенное с помощью электронного микросканда (по Бауэру и др. [6]).

пренебрежимо малое локальное концентрационное переохлаждение, отсутствие влияния радиуса кривизны на характер затвердевания и отсутствие диффузии в твердой фазе. Дендритная кристаллизация обычно происходит при достаточно низком отношении температурного градиента к скорости роста, так что параметром a в уравнении (3.20) можно пренебречь [6, 8]. Тогда получим уравнение

$$C_S^* = kC_0(1 - f_S)^{k-1}, \quad (5.1)$$

где C_S^* — состав, соответствующий изоконцентрате жидкости, окружающей твердую фазу, весовая доля которой равна f_S как в процессе кристаллизации элемента объема, так и после него.

Уравнение (5.1) в точности совпадает с выражением, выведенным в гл. 2 для роста кристаллов в условиях отсутствия диффузии в твердой фазе и однородности состава жидкой фазы. В данном случае оно применяется не к отливке в целом, а только к очень небольшой области, размеры которой близки к размерам ветви дендрита. С помощью метода, описанного в гл. 3 для ячеистого затвердевания, можно показать, что предположение об очень низком переохлаждении в междендритных участках является правильным, а для промышленных сплавов, которые затвердевают в широком температурном диапазоне, оказывается справедливым также и большинство других предположений. Расхождения между количественными предсказаниями этого анализа и экспериментами, выполненными к настоящему моменту, возникают главным образом по двум причинам. Одна из причин состоит в том, что во многих сплавах в действительности наблюдается ограниченная диффузия в твердой фазе во время и после затвердевания; другая причина возникает из-за того, что влияние радиуса кривизны на самом деле приводит к интересному видоизменению хода кристаллизации, вызывая локальное плавление некоторых частей элемента объема при продолжающейся кристаллизации других участков.

Уравнение (5.1) предсказывает (для сплавов с постоянным значением k) образование некоторого количества эвтектики независимо от того, насколько мало ее содержание вначале; и это в общем согласуется с результатами экспериментов. В сплавах Al — Cu эвтектика обнаружена уже при исходном содержании меди значительно ниже 0,5%, хотя предел растворимости меди в твердой фазе выше 5%, а содержание меди в эвтектике — 33%.

Если исходить из оценки микроликвации по максимальному и минимальному составам или по количеству междендритной эвтектики, то уравнение (5.1) также предсказывает отсутствие зависимости микроликвации от скорости затвердевания. На практике влияние скорости кристаллизации на эти переменные обычно мало. В количественном отношении согласие между уравнением и экспериментом несколько хуже. Минимальное содержание меди, предсказываемое уравнением (5.1) для сплава Al — 4,5% Cu, равно примерно 0,6%, тогда как на практике обычно обнаруживается значительно большее содержание меди. Предсказанное количество эвтектики составляет $\sim 9\%$, а фактически это количество всегда меньше [6, 9].

Было убедительно показано, что причиной такого расхождения является диффузия в твердой фазе во время и после затвердевания. Прежде всего об этом свидетельствуют результаты резкой закалки

образцов с различных температур в процессе кристаллизации и после нее. Исследования [6, 10, 11] с помощью этого метода показали, что состав твердой фазы, образующейся в самом начале (на вершине дендрита), близок к kC_0 и что затем состав этой центральной (осевой) части дендрита во время и после кристаллизации постепенно изменяется в сторону обогащения растворенным элементом. Причина почти постоянной степени микролигвации в широком диапазоне скоростей охлаждения состоит в том, что «тонкость» (дисперсность) дендритной структуры (оцениваемая измерением расстояния d между ветвями дендрита) изменяется со скоростью охлаждения. Это изменение таково, что степень диффузии в процессе затвердевания и после него приблизительно постоянна [8, 12]. Такой качественный вывод не зависит от морфологии дендритной структуры, если только форма дендритов не зависит от скорости охлаждения. Однако для количественных расчетов требуется описание формы дендритов. Наиболее простым здесь является уравнение, полученное в предположении существования плитообразной структуры путем преобразования дифференциального уравнения (2.3), — уравнения перераспределения растворенного компонента; это производится введением дополнительного члена, учитывающего обратную диффузию через поверхность раздела между жидкой и твердой фазами. Уравнение имеет следующий вид [8]:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Растворенное вещество, отнесенное в расплав (у фронта кристаллизации)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Накопление растворенного компонента в жидкой фазе} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Увеличение концентрации растворенного компонента в твердой фазе} \end{array} \right],$$

$$(C_L - C_S^*) \frac{dy^*}{dt} = (l - y^*) \frac{dC_L}{dt} + D_S \left(\frac{\partial C_S}{\partial y} \right)_{y=y^*}, \quad (5.2)$$

где элемент объема имеет вид, изображенный на фиг. 3.24. Его длина равна l , а положение поверхности раздела между жидкой и твердой фазами в элементе объема определяется расстоянием y^* . Следовательно, y^*/l представляет долю затвердевшего вещества.

Далее два допущения позволяют нам найти простое аналитическое решение уравнения (5.2). Первое состоит в том, что диффузия в твердой фазе настолько мала, что градиент концентрации растворенного компонента около межфазной поверхности за счет диффузии в твердой фазе заметно не изменяется; следовательно,

$$\left(\frac{\partial C_S}{\partial y} \right)_{y=y^*} = \frac{dC_S^*}{dy^*}. \quad (5.3)$$

Второе допущение состоит в том, что скорость утолщения дендритной ветви постоянна, так что

$$\frac{dy^*}{dt} = \frac{l}{t_f}, \quad (5.4)$$

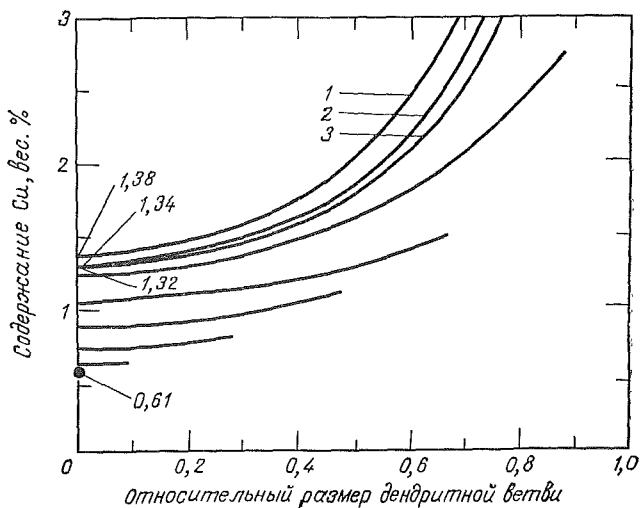
где t_f — время от начала до конца кристаллизации, т. е. длительность локальной кристаллизации. Используя уравнения (5.3) и (5.4) и интегрируя аналогично предыдущим примерам, получаем

$$C_S^* = kC_0 \left(1 - \frac{f_S}{1 + \alpha k}\right)^{k-1}. \quad (5.5)$$

Здесь C_S^* — состав, соответствующий изоконцентрате жидкости, окружающей твердую фазу, весовая доля которой равна f_S , в процессе (но не после) затвердевания и $\alpha = D_S t_f / l^2$. Поскольку l составляет половину расстояния между ветвями дендрита d , $\alpha = 4D_S t_f / d^2$. Уравнение (5.5) использовано Бауэром, Бродди и Флемингсом [6] для расчета влияния диффузии в твердой фазе на количество эвтектики в литых структурах. Интенсивность этой диффузии зависит не только от длительности затвердевания, но и от безразмерного параметра αk и становится существенной только при величинах αk , равных или больших примерно 0,1. Как это уже было обсуждено в гл. 3, диффузия в твердой фазе после завершения кристаллизации зависит от подобного безразмерного параметра.

Подробное описание распределения растворенного вещества в дендрите во время и после кристаллизации требует решения уравнения диффузии числовыми методами, и на фиг. 5.12 показаны результаты одной такой серии расчетов величины t_f / d^2 , наиболее близко совпадающие с результатами эксперимента. Кроме того, перераспределение растворенного вещества зависит только от безразмерного отношения α . Позднее в этой главе будет показано, что отношение α относительно постоянно во всех диапазонах скоростей охлаждения. Это приводит к относительному постоянству степени ликвации, наблюдаемой при различных скоростях охлаждения.

Во многих важных промышленных сплавах коэффициент распределения далек от постоянства, и во время затвердевания избыточная фаза не выделяется. В качестве примера можно привести двойные сплавы Fe — Ni, в которых коэффициент распределения стремится к единице по мере приближения к минимуму на кривой ликвидуса во время затвердевания. Для этих сплавов расчеты степени ликвации выполнены числовым интегрированием уравнений, описывающих перераспределение растворенного компонента. Полученные экспериментальные и аналитические результаты качественно подобны результатам, описанным выше. В этих сплавах микроликвация наиболее удобно описывается с помощью *коэффициента ликвации* S , который представляет собой отношение мак-

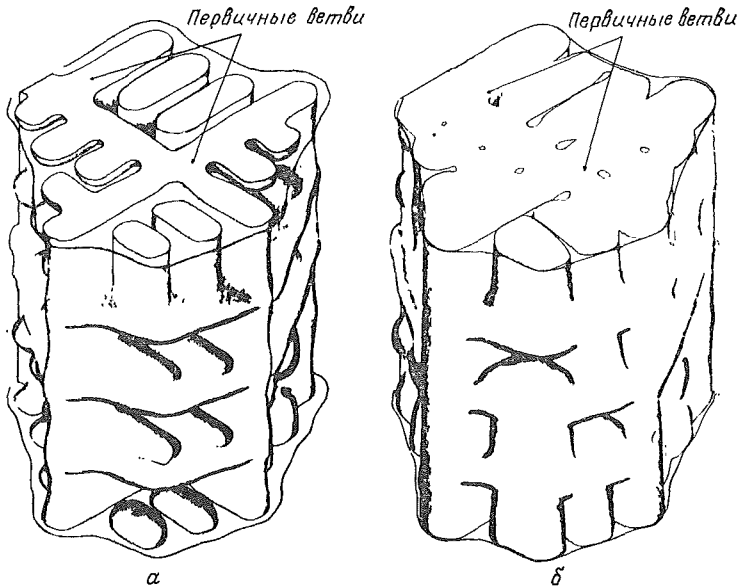


Фиг. 5.12. Влияние диффузии в твердой фазе в процессе затвердевания на химическую неоднородность по сечению дендритной ветви, рассчитанное для отношения $t_f/d^2 = 3,3 \cdot 10^8$ (по Броуди и Флемингсу [8]).

1 — комнатная температура; 2 — чуть ниже температуры эвтектики; 3 — чуть выше температуры эвтектики.

симальной и минимальной концентраций, наблюдаемых в структуре. Изменения этого коэффициента в зависимости от скорости охлаждения обычно невелики [13—15].

Фактическое дендритное строение сплавов, конечно, значительно сложнее, чем простые плитообразные или цилиндрические модели, обычно используемые для расчетов, в которых учитывается диффузия в твердой фазе. Более того, растворенное вещество не распределено равномерно в промежутках между дендритами, а стремится скорее концентрироваться между первичными ветвями, чем между вторичными. Схемы строения дендрита на двух последних стадиях затвердевания приведены на фиг. 5.13. Граница изображенного дендрита представляет собой область, расположенную между ветвями различных дендритов; здесь находится жидкая фаза, несколько более обогащенная растворенным компонентом, чем внутри показанного объема, т. е. между вторичными ветвями. Отметим подобие между верхней поверхностью на фиг. 5.13 и микрофотографией на фиг. 5.14. Сложный характер изоконцентрат затрудняет достаточно точное решение задач, учитывающих диффузию в твердой фазе. В число важных задач такого типа входят: возникновение микроликвации и гомогенизация в процессе последующей термической обработки или горячего деформирования. При расчетах микроликвации в работах [6, 16] количественное

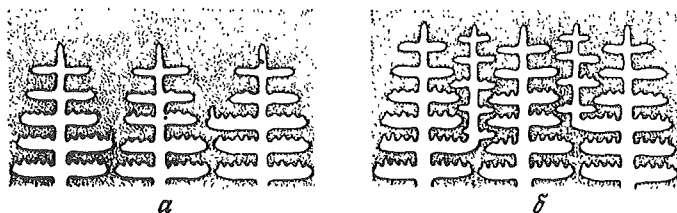


Фиг. 5.13. Схема дендритной структуры в сплаве Al — 4,5% Cu (по Сингху и др. [16]).
a — 50% твердой фазы; *b* — 90% твердой фазы.

согласие эксперимента с теорией потребовало предположения о меньшем расстоянии между ветвями дендритов по сравнению с наблюдаемым в действительности. Это расхождение частично является следствием того, что мы обычно упрощаем геометрию дендритов, однако оно может также обуславливаться неправильным выбором коэффициента диффузии [47] или эффектами укрупнения (что будет обсуждаться позднее).

РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ ВЕТВЯМИ ДЕНДРИТА

Тип дендритного строения при обычных процессах изготовления отливок и слитков остается в значительной мере неизменным во всем диапазоне скоростей охлаждения. Структура просто измельчается, когда тепло отводится с большей скоростью. Таким образом, структура на фиг. 5.5 вблизи охлаждающей поверхности не очень отличается от структуры, находящейся на большом расстоянии от нее (если не учитывать разницу в размерах дендритов). Одним исключением из этого правила оказывается структура, получаемая при очень больших скоростях охлаждения, когда расстояние между первичными ветвями становится очень малым, а ветви второго

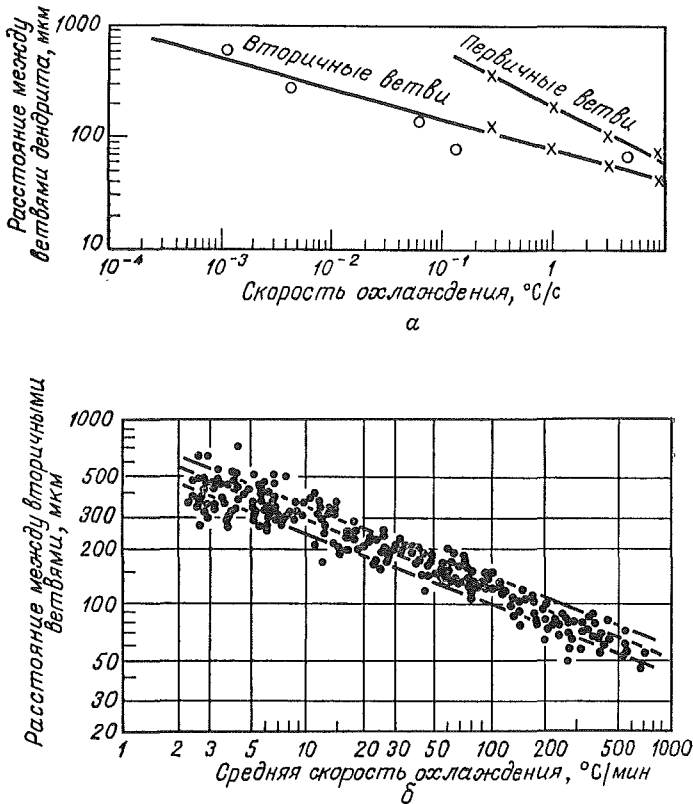


Фиг. 5.14. Образование новых первичных ветвей ответвлением от ветвей второго порядка.

и третьего порядков могут отсутствовать; этот эффект изображен на фиг. 3.19.

Удобной и широко используемой оценкой влияния условий кристаллизации на дендритную структуру является оценка по расстоянию между дендритными ветвями, т. е. расстоянию между ветвями первого, второго или более высоких порядков. Как правило, измеряют расстояния в направлении, перпендикулярном к оси ветвей. Однако используют и метод случайных пересечений, особенно в случае плохо выявляемых структур. Этот метод дает несколько более высокие результаты по сравнению с первым.

Исследования на прозрачных веществах [2] показали, что в столбчатых дендритах расстояния между ветвями первого порядка могут легко изменяться в процессе кристаллизации. Если это расстояние слишком мало, то одна или другая ветвь первого порядка отстает в своем росте и впоследствии выклинивается и исчезает; это произошло с одной из ветвей первого порядка на фиг. 5.2. Если расстояние слишком велико, то ветвь третьего порядка может отпочковаться от ветви второго порядка, догнать в своем росте ветви первого порядка и стать неотличимой от них, как это изображено на фиг. 5.14. Этот механизм регулирования расстояния похож на тот, с помощью которого изменяется расстояние между ячейками (это обсуждалось в гл. 3). Движущей силой оказывается концентративное переохлаждение, возникающее между двумя дендритными ветвями первого порядка. Очевидно, дендрит способен существенно разветвляться, чтобы таким образом уменьшить переохлаждение до очень низких значений. По аналогии с очень похожим ячеистым затвердеванием следовало бы ожидать, что расстояние между дендритными ветвями первого порядка зависит от произведения градиента температуры на скорость роста (GR), как в случае расстояния между ячейками; опубликованные результаты показывают корреляцию с этим параметром [15, 18, 19]. Один из примеров приведен на фиг. 5.15, а. Отметим, что произведение GR имеет размерность скорости охлаждения (например, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$), и экспериментальные результаты часто выражаются именно в таких единицах [6, 15, 18—22].

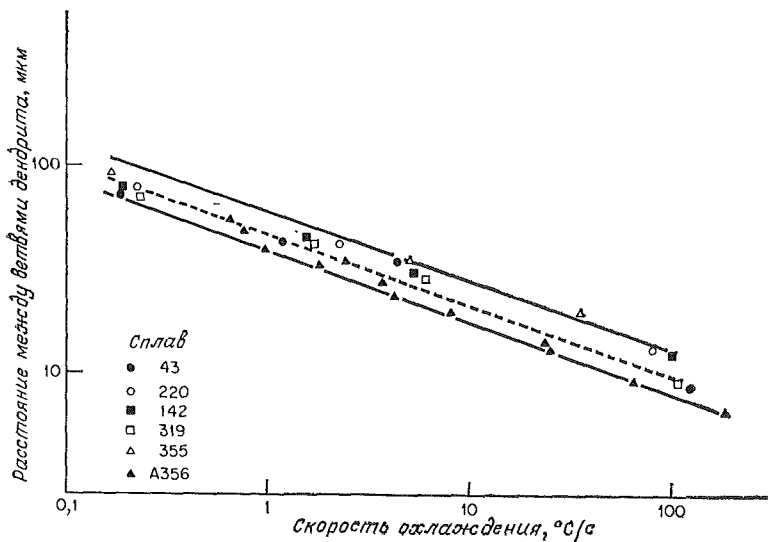
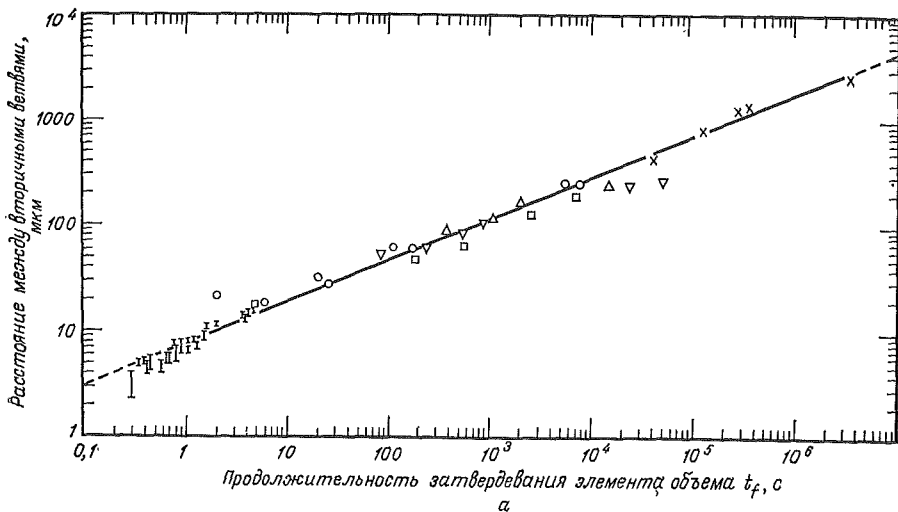


Фиг. 5.15. Некоторые экспериментальные данные о расстоянии между ветвями дендритов в сплавах на основе железа.

а — сплав Fe — 25% Ni (по Флемингу и др. [15]); б — промышленные стали, содержащие от 0,1 до 0,9% С (по Сузуки и др. [22]).
 x слиток, полученный при односторонне направленной кристаллизации; o слиток, охлажденный в печи.

Расстояния между дендритными ветвями второго порядка также зависят непосредственно от скорости охлаждения, как это теперь уже показано для большого числа сплавов со столбчатой и равноосной структурами [6, 15, 20—22]. На графике результаты наносят или в зависимости от средней скорости охлаждения в процессе затвердевания GR , или в зависимости от длительности локального затвердевания t_f . Получающиеся графики очень похожи, поскольку

$$t_f = \frac{\Delta T_s}{GR}, \quad (5.6)$$



Фиг. 5.16. Экспериментальные данные о расстояниях между ветвями дендритов в алюминиевых сплавах.
 а — сплав Al — 4,5% Cu (по Вауэру и др. [6]); б — промышленные алюминиевые сплавы (по Спиару и Гарднеру [20]).

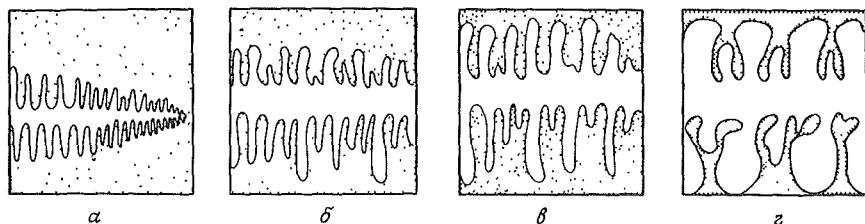
где ΔT_s — интервал температур неравновесного затвердевания. Некоторые результаты показаны на фиг. 5.15 и 5.16; обнаруженные зависимости тепловых переменных от расстояния между ветвями дендритов имеют вид

$$d = at_f^n = b(GR)^{-n}, \quad (5.7)$$

где показатель степени n изменяется от $1/3$ до $1/2$ для расстояний между ветвями второго порядка и обычно очень близок к $1/2$ для расстояний между ветвями первого порядка. Было показано, что окончательные расстояния между дендритными ветвями второго порядка, которые наблюдают и измеряют в полностью затвердевшей отливке, обычно много больше первоначальных расстояний. Когда такое «огрубление» (укрупнение) структуры развивается в значительной степени, первоначальные расстояния между ветвями не должны оказывать большого влияния на соответствующие расстояния в готовой отливке [23]. Это приводит к выводу о том, что указанные расстояния определяются каким-то другим механизмом, отличным от простого концентрационного переохлаждения.

Укрупнение происходит потому, что некоторые из первоначально образовавшихся ветвей при дальнейшей кристаллизации становятся нестабильными и расплавляются, тогда как другие продолжают расти. Движущей силой процесса повторного плавления является поверхностная энергия. Это лучше всего наблюдать непосредственно в прозрачных органических веществах; кристаллизация такого материала была прекрасно заснята Джексоном [24] на кинолентку. На фиг. 5.17 этот процесс показан схематически. Менее благоприятно ориентированные ветви дендритов (радиус кривизны которых меньше среднего) растут значительно медленнее своих соседей или расплавляются. Концентрационное переохлаждение, которое вблизи вершины дендрита было достаточным для образования ветвей, уменьшается до такой низкой величины вдали от вершины, что влияние радиуса кривизны на температуру плавления становится сравнительно более важным. В результате происходит повторное расплавление некоторых дендритных ветвей.

Теоретического изучения процесса укрупнения при дендритном затвердевании не проводилось. Однако была проделана работа по очень похожей, но более простой проблеме изотермического укрупнения. При этом были рассмотрены три простые идеализированные модели, изображенные на фиг. 5.18. Первая модель изучалась Каттамисом и др. [23], вторая — Черновым [25], Клия [26] и Каттамисом и др. [23], а третья — Калвайтом [27]. Эти исследования были предвосхищены обширной работой, проведенной Папанетру [28]. При рассмотрении первой модели считалось, что радиус дендритных ветвей постоянен и равен a , исключая одну ветвь, радиус которой $r_0 < a$. Поэтому температура плавления меньшей ветви ниже температуры остальных ветвей, и в изотермическом

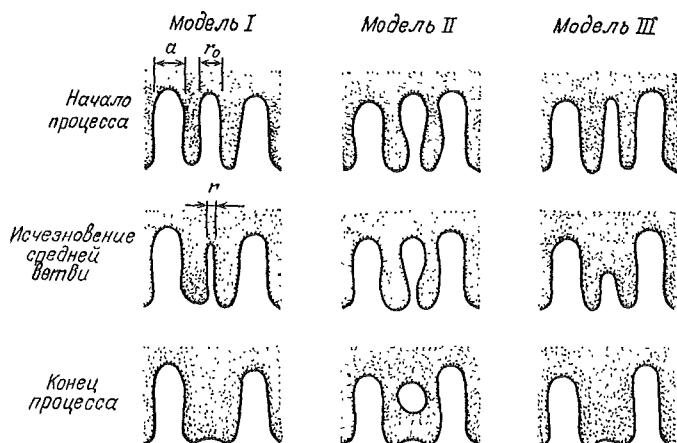


Фиг. 5.17. Схематическое изображение роста дендрита в сплаве.

Схемы *a* — *г* показывают состояния, зафиксированные на различных этапах затвердевания. Обратите внимание на то, что меньшие ветви исчезают, тогда как большие ветви растут.

расплаве эта ветвь будет исчезать (путем переноса материала от меньших ветвей к большим). Следовательно, локальное расстояние между ветвями дендрита увеличивается. Во второй модели рассматривается дендритная ветвь, основание которой несколько тоньше, чем у остальных; эта ветвь стремится отделиться от дендрита путем переноса твердой фазы из области шейки. В третьей модели рассматривается единичная дендритная ветвь с радиусом кривизны вершины (*a*). Двумерная кривизна (twofold radius of curvature) вершины дендрита вызывает ее оплавление и перенос твердой фазы обратно к цилиндрической поверхности.

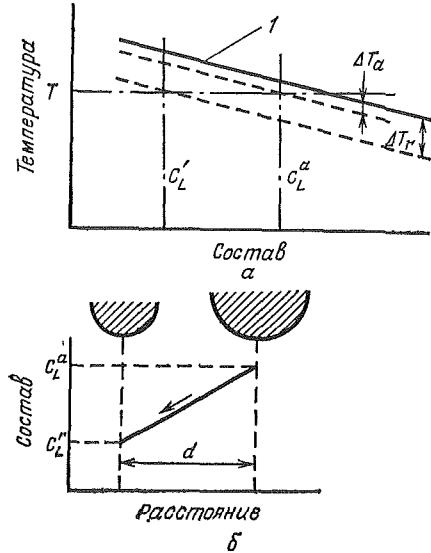
Первая из трех моделей, изображенных на фиг. 5.18, оказывается наиболее простой для количественного описания. Равновесная температура поверхности раздела между жидкой и твердой фазами зависит от локальной кривизны, и для искривленных цилинд-



Фиг. 5.18. Модели укрупнения дендрита.

Фиг. 5.19. Укрупнение дендрита.

α — снижение равновесной температуры ликвидуса (кривая 1) за счет эффекта кривизны; b — градиент концентрации растворенного компонента в жидкой фазе. ΔT_α и ΔT_r — понижение температуры ликвидуса для ветвей дендрита радиусом a и r соответственно.



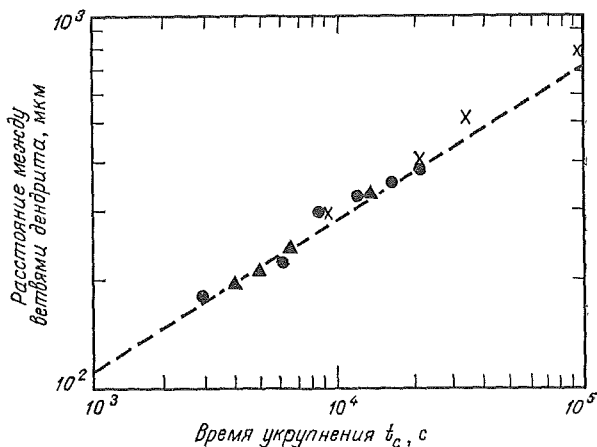
рических поверхностей понижение температуры ΔT_r , описывается уравнением (8.10), которое здесь можно записать в виде

$$\Delta T_r = \frac{\sigma T_L}{r \rho_S H}, \tag{5.8}$$

где σ — поверхностная энергия межфазной границы, T_L — температура равновесного ликвидуса, r — локальный радиус кривизны, ρ_S — плотность твердой фазы, H — удельная теплота плавления (положительная величина). Таким образом, температура ликвидуса для ветвей радиусом r и a понижается на ΔT_r и ΔT_α соответственно (фиг. 5.19). Предполагая наличие равновесия на двух поверхностях раздела между жидкой и твердой фазами, две дендритные ветви, окруженные жидкой фазой, можно рассматривать как диффузионную пару, описываемую уравнением

$$j \simeq -\rho_L D_L \frac{(c_L^a - c_L^r)}{d}, \tag{5.9}$$

где j — плотность потока диффундирующего вещества; D_L — коэффициент диффузии; c_L^a и c_L^r — концентрации растворенного вещества в жидкой фазе в равновесии с ветвями радиусом a и r соответственно; d — расстояние между ветвями дендрита. Из фиг. 5.19 видно, что растворенное вещество диффундирует по направлению к меньшей ветви. Это равноценно диффузии растворителя в обратном направлении, в результате чего меньшая ветвь



Фиг. 5.20. Укрупнение дендритных ветвей в сплаве Al — 4,5% Cu (по Каттамису и др. [23]).

× изотермическое укрупнение, столбчатые зерна, $f_S \simeq 0,5$; ▲ изотермическое укрупнение, равновесные зерна, $f_S \simeq 0,5$; ● эксперименты с прерванным затвердением ($0,4 < f_S < 0,94$); — — — эксперименты по затвердеванию.

расплавляется (или «растворяется») со скоростью $-dr/dt$ в соответствии с выражением

$$j \simeq -\rho_L C_L^r (1 - k) \frac{dr}{dt}. \quad (5.10)$$

Теперь объединим уравнения (5.8)—(5.10), приняв, что концентрационные различия очень малы, так что $C_L^r \simeq C_L^a \simeq C_L$ и наклон линии ликвидуса равен m_L . Интегрирование от начала укрупнения дендритных ветвей ($t = 0, r = r_0$) до момента t_c (при котором меньшие ветви исчезают) дает довольно громоздкое выражение, которое для промежуточных количеств твердой фазы сводится к выражению [23]

$$t_c \simeq - \frac{\rho_S H C_L (1 - k) m_L d^3}{\sigma D_L T_L}. \quad (5.11)$$

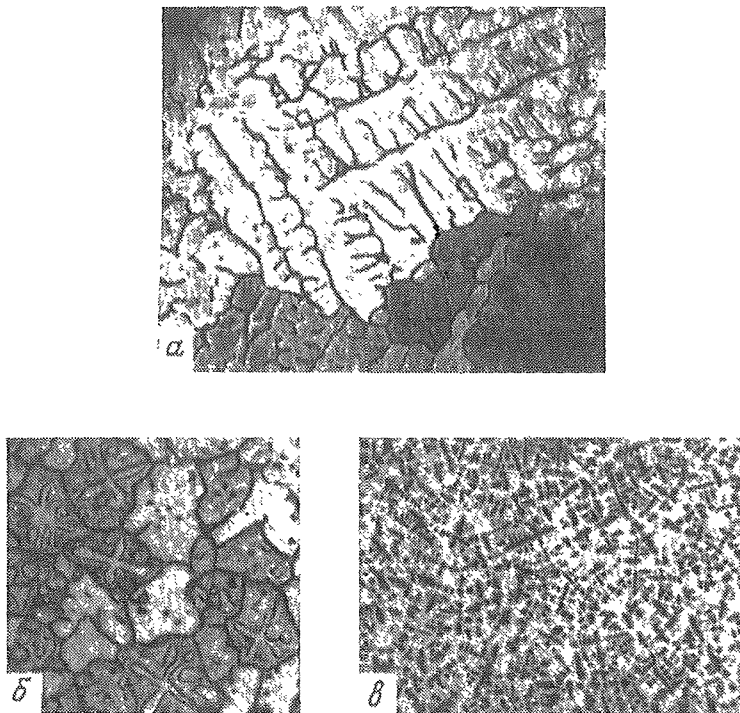
(Напомним, что T_L — температура равновесного ликвидуса и m_L — наклон кривой ликвидуса.)

Наблюдения Клия [26] на прозрачных неорганических материалах показали, что значительная часть дендритных ветвей действительно исчезает при изотермическом укрупнении за время, описываемое уравнением (5.11). В металлических сплавах прямое наблюдение исчезновения ветвей невозможно. Однако можно наблюдать дендритные структуры до и после изотермического укрупне-

ния, и эти наблюдения подтверждают вероятность исчезновения большого числа дендритных ветвей за время t_c в соответствии с уравнением (5.11). Эти экспериментальные результаты приведены на фиг. 5.20.

Большим числом экспериментов как на металлических, так и на неметаллических сплавах теперь показано, что укрупнение происходит непосредственно в процессе затвердевания, а также и в процессе изотермической выдержки. Один из способов доказательства существования этого явления в непрозрачных материалах заключается в осуществлении частичной кристаллизации образца с последующей быстрой закалкой еще окончательно не затвердевшей жидкости. Эти эксперименты с прерванным затвердеванием показали, что чем продолжительнее затвердевание до закалки, тем больше становится расстояние между ветвями дендритов. Результаты, приведенные на фиг. 5.20, наводят на мысль, что по крайней мере в данном сплаве укрупнение происходит при кристаллизации примерно с такой же скоростью, как и при изотермическом укрупнении. Это показывают результаты экспериментов с прерванным затвердеванием, а также то обстоятельство, что кривая на фиг. 5.20, построенная по этим результатам, в точности совпадает с линией на фиг. 5.16,а, которая связывает расстояние между ветвями дендрита со временем локального затвердевания в отливках из того же сплава (Al — 4,5% Cu).

Значение процесса укрупнения дендритных структур заключается не только в том, что изменяется расстояние между ветвями дендритов. Один из дополнительных эффектов состоит в уменьшении остаточной микроликвации. Это происходит потому, что некоторые ветви, образующиеся на ранних этапах затвердевания (т. е. с низким содержанием растворенного компонента), позднее растворяются с тем, чтобы вновь выделиться в другом месте, но уже с более высоким содержанием растворенного компонента. Форма дендритов должна также изменяться в результате укрупнения ветвей. Утолщенные ветви дендритов, подобные изображенным на фиг. 5.21,а, являются следствием сильного влияния укрупнения. На более поздних стадиях затвердевания, когда уже хорошо сформирован дендритный каркас, площадь поверхности раздела может быть наиболее эффективно уменьшена не за счет образования больших по размерам цилиндров или сфер из уже существующих ветвей, а путем заполнения пространства между цилиндрами с образованием плит. Итак, представляется вполне вероятным, что укрупнение оказывается наиболее важной движущей силой, приводящей к образованию плит. Эта идея подтверждена проведенными структурными исследованиями, особенно работой Субраманиана и др. [10], в которой показано постепенное развитие плитообразной структуры в процессе кристаллизации, когда дендритные ветви более высоких порядков исчезали.



Фиг. 5.21. Некоторые равновесные дендритные структуры.
 а — сплав Al — 4,5% Cu, $\times 75$; б — высокопрочный мелкозернистый алюминиевый сплав,
 $\times 75$; в — сплав Fe — 25% Ni, $\times 12$.

РАВНООСНЫЕ ЗЕРНА

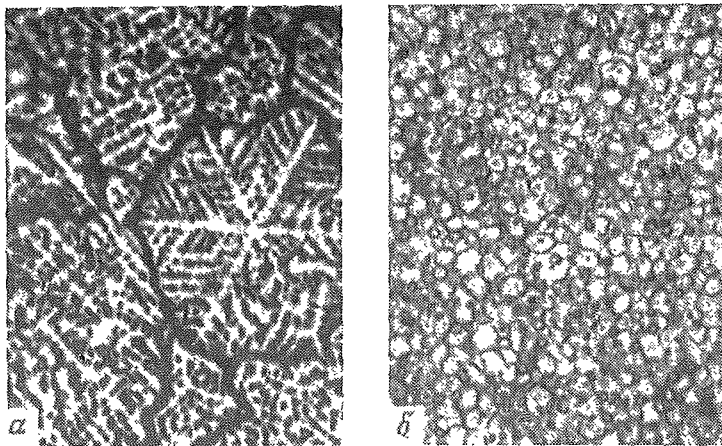
В свое время предполагалось, что каждый кристалл в отливке или слитке образовался из отдельного зародыша. Возможно, это справедливо для отливок, когда в металле присутствует примесь, эффективно способствующая образованию зародышей. Однако теперь достаточно хорошо показано, что важным и распространенным источником кристаллов в отливках и слитках является механизм «размножения» зерен. Очевидно, что этот механизм основан прежде всего на явлении оплавления дендритов.

Одним из путей, по которому может происходить это оплавление, является механизм укрупнения, показанный на второй модели (фиг. 5.18). Если отделившаяся ветвь затем выносится в слегка переохлажденную жидкую фазу, то образуется новый кристалл без возникновения дополнительного зародыша. Перемешивание обеспечивает превосходные условия не только для удаления ветви

дендрита, но также и для устранения перегрева жидкой фазы, в результате чего переносимая ветвь может расти, когда создаются соответствующие условия. Кроме того, турбулентное перемешивание оказывает дополнительное влияние, доставляя определенные порции тепла к межфазной поверхности, что обсуждается в гл. 7. Эти тепловые импульсы ускоряют оплавление дендритов, как экспериментально установлено Джексоном и др. [29]. В настоящее время результаты большого числа опытов показали сильное влияние перемешивания на размер зерен литых металлов. Когда перемешивание уменьшается, размер зерен увеличивается и значительно легче образуется столбчатая структура. По-видимому, перемешивание играет доминирующую роль в образовании быстроохлажденной периферийной мелкозернистой зоны, а также в переходе от столбчатой зоны к равноосной. Когда перемешивание отсутствует, периферийной зоны не наблюдается, даже если скорости теплоотвода очень высоки [4, 29—31].

Было высказано предположение, что основания дендритных ветвей второго порядка могут иметь несколько большее содержание растворенного компонента по сравнению с внешними участками ветвей [29]. Таким образом, температура плавления здесь должна быть ниже, и тепловые флуктуации будут приводить к плавлению именно этих участков. В любом случае основания дендритных ветвей часто оказываются меньше по диаметру, чем внешние участки, и даже если бы плавление из-за тепловых флуктуаций происходило равномерно, оно должно было бы приводить к отделению ветви от главного ствола. Выказывалось также предположение о том, что механическое разрушение ветвей дендритов из-за напряжений, возникающих при их омывании движущейся жидкостью, могло оказаться достаточным, чтобы привести к «размножению» зерен [32], однако экспериментальное подтверждение существования этого механизма отсутствует.

До сего времени проведено очень немного подробных исследований структуры равноосных дендритов, несмотря на то что в литературе по литейному делу и справочниках по металлосведению можно найти много примеров соответствующих микроструктур после травления. Несколько примеров различных типов таких структур приведено на фиг. 5.21 и 5.22. Обычно в крупнозернистых равноосных структурах выявляются дендриты, которые в общих чертах похожи на описанные ранее столбчатые дендриты, за исключением того, что если вообще и возникает хоть какая-то преимущественная ориентация в направлении теплового потока, то она незначительна. Пластины видны часто, но не в сплавах, которые содержат относительно большое количество эвтектики. По мере уменьшения зерен до размеров, приближающихся к расстоянию между ветвями дендритов, в дендритной структуре кристаллографические закономерности выявляются менее отчетливо, а по



Фиг. 5.22. Микроструктура сплава Mg — Zn, $\times 55$ (по Каттамису и др. [33]).
 а — немодифицированный сплав; б — сплав, модифицированный цирконием.

границам зерен обнаруживается большее количество избыточной фазы, чем в междендритных участках.

В конце концов, когда измельчение зерен настолько эффективно, что дендритная структура не может образовываться или по крайней мере не может сохраниться после начальных стадий затвердевания, конечная структура, изображенная на фиг. 5.22, б, характеризуется сферической формой изоконцентрат в пределах каждого зерна. Минимальный размер зерна, который может быть получен в этих недендритных сплавах, зависит от кинетики укрупнения зерен таким же образом, как это наблюдается для расстояния между дендритными ветвями второго порядка в дендритных сплавах. К сожалению, очень мелкозернистые недендритные структуры, подобные изображенным на фиг. 5.22, б, обнаружены лишь в нескольких сплавах, причем единственный сплав, имеющий промышленное значение, — это модифицированный цирконием магниевый сплав [33]. Имеющиеся в нашем распоряжении ограниченные данные показывают небольшое различие в микросегрегации между столбчатыми и равноосными зернами, что и следует ожидать из приведенного ранее простого анализа. Если различия и обнаруживаются, то большая сегрегация обычно наблюдается в зоне равноосных зерен. Одна из возможных причин — междендритный поток жидкости, обсужденный в гл. 7.

Обычно можно различить только одну или две главных (первичных) дендритных ветви внутри равноосного дендрита, и потому часто нельзя измерить расстояние между первичными ветвями в

этих сплавах. Расстояние между ветвями второго порядка измеряется легко. Полученные результаты показывают, что оно равно расстояниям, наблюдаемым в столбчатых структурах при таких же скоростях охлаждения. Это видно на некоторых графиках фиг. 5.15 и 5.16, которые построены по данным, полученным для равноосных и столбчатых зерен. Другие исследования показывают, что измельчение зерен или совсем не влияет на расстояние между ветвями второго порядка, или его влияние настолько мало, что оно, вероятно, находится в пределах ошибки эксперимента [13, 34]. Такое отсутствие зависимости для расстояния между дендритными ветвями от кристаллической структуры вновь наводит на мысль о сильном влиянии укрупнения внутридендритной структуры на конечные расстояния между ветвями.

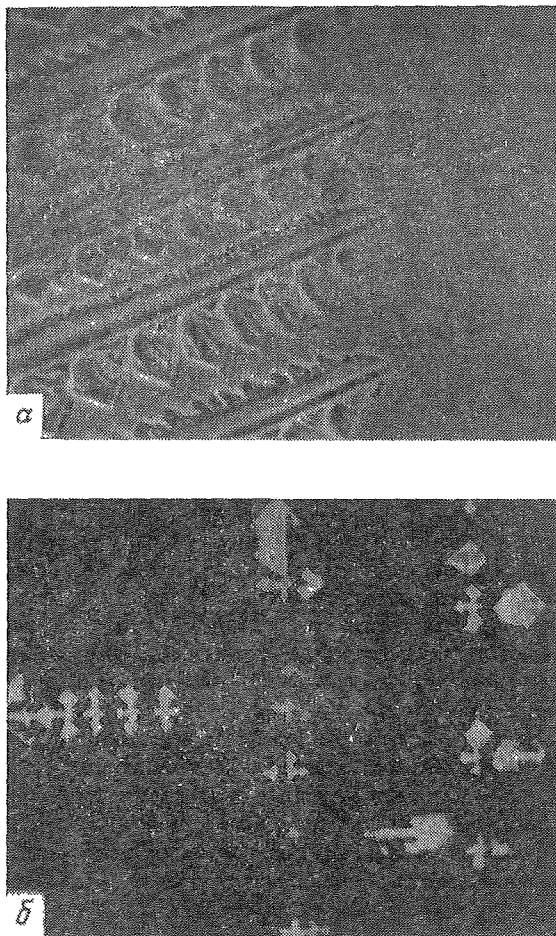
ОГРАНЕННЫЕ ДЕНДРИТЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО РОСТА

Возможно, что огранные дендриты даже в большей степени, чем неогранные, имеют очень много структурных разновидностей, зависящих от особенностей сплава и условий кристаллизации. Как и в сплавах с дендритами, не имеющими огранки, эти дендриты образуются в результате неустойчивости плоского фронта, возникающей из-за концентрационного переохлаждения перед поверхностью раздела жидкость — кристалл. Грани возникают из-за кинетических трудностей образования новых атомных плоскостей, как это показано в гл. 9. Предположение о равновесии на поверхности раздела, использованное до сих пор при описании всех фаз, не образующих огранных кристаллов, к таким структурам приложить нельзя.

Огранные дендриты обнаружены во многих неметаллических материалах, включая такие промышленно важные материалы, как полупроводники и кристаллические окислы, используемые в качестве огнеупорных и абразивных материалов. Огранные дендриты обнаружены также в полуметаллах, например в висмуте, а также в сплавах металлов, когда содержание в расплаве элемента, образующего первичную фазу, очень невелико.

На фиг. 5.23 приведены два примера огранных дендритов. В загрязненных промышленных металлических сплавах неметаллические фазы иногда выделяются в виде огранных дендритов, и один такой случай описан в гл. 6.

Направления роста дендритных ветвей в материалах, кристаллизующихся с огранкой, всегда совпадают с тем направлением, при котором грани образуются относительно наиболее медленно растущими (обычно с низким индексом) плоскостями [35]. На фиг. 5.24, *a* схематически изображен рост дендрита в направлении $\langle 100 \rangle$, вершину которого образуют четыре медленно растущие пло-

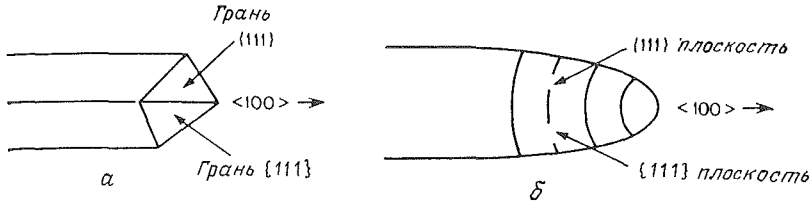


Фиг. 5.23. Микроструктура ограниченных дендритов.

a — прозрачный органический материал, $\times 50$ (по Джексону [62]); *b* — дендриты алюминия в богатом оловом сплаве Al—Sn, $\times 65$ (по Миллеру и Чедвику [63]).

скости $\{111\}$. Легко показать (на основе лишь геометрических соображений), что если условия в процессе роста изменяются таким образом, что наиболее медленно растущими становятся плоскости $\{100\}$, то плоскости $\{111\}$ будут выклиниваться и образуется новый дендрит с осью $\langle 111 \rangle$ и с гранями $\{100\}$.

Мочевина, добавленная к водному раствору хлористого аммония, приводит к изменению направления роста дендритов хлорис-

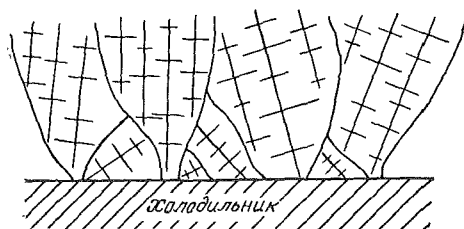


Фиг. 5.24. Схематическое изображение вершины дендрита при росте материалов с кубической решеткой в направлении $\langle 100 \rangle$.
а — огрaнeнные дендриты; б — неогрaнeнные дендриты.

того аммония именно таким образом. В литературе можно найти большое число других примеров [36, 37].

В случае металлов, которые кристаллизуются с образованием неогрaнeнных дендритов, не так просто понять, почему дендриты растут именно в выбранном ими направлении. Экспериментально обнаружено, что основное направление роста дендритов в металлах такое, какое и следовало бы ожидать, если бы дендриты росли с огрaнeнными вершинами, т. е. положение кристаллографических плоскостей на фиг. 5.24, б такое же, как на фиг. 5.24, а. Следует ожидать, что наиболее медленно растущими плоскостями будут наиболее плотноупакованные плоскости, и, как отмечают Вайнберг и Чалмерс [38], главным направлением дендритов обычно оказывается ось пирамиды со сторонами, образуемыми плоскостями с наибольшей ретикулярной плотностью. Такими направлениями будут $\langle 100 \rangle$ в о.ц.к. и г.ц.к.-структурах, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ в гексагональной плотноупакованной структуре и $\langle 110 \rangle$ в объемноцентрированной тетрагональной структуре (олово). Конечно, как показано ранее для олова, дендритные ветви более высокого порядка могут образовываться как в этих, так и в других направлениях.

Движущие силы, приводящие к возникновению преимущественных направлений роста дендритов, обусловлены кинетикой массопереноса на поверхности раздела расплав—кристалл, анизотропной поверхностной энергией или зависят от суммарного действия этих двух факторов, как это будет ссуждено в гл. 9. Эти движущие силы очень малы в металлах, поскольку даже небольшие дополнительные факторы могут привести к отклонению направления роста дендритов от их основной кристаллографической ориентировки. Примером может служить уже ссуждавшийся в этой главе дендрит олова, в котором перекрывающиеся диффузионные поля, очевидно, повлияли на направление ветвей второго порядка. В качестве другого примера можно указать на очень умеренное течение жидкости, которое заставило дендриты изменить ориентировку [39]. Любопытный подсбный эффект замечен в дендритах алюминиевых сплавов, наблюдаемых на быстро охлаждаемых по-

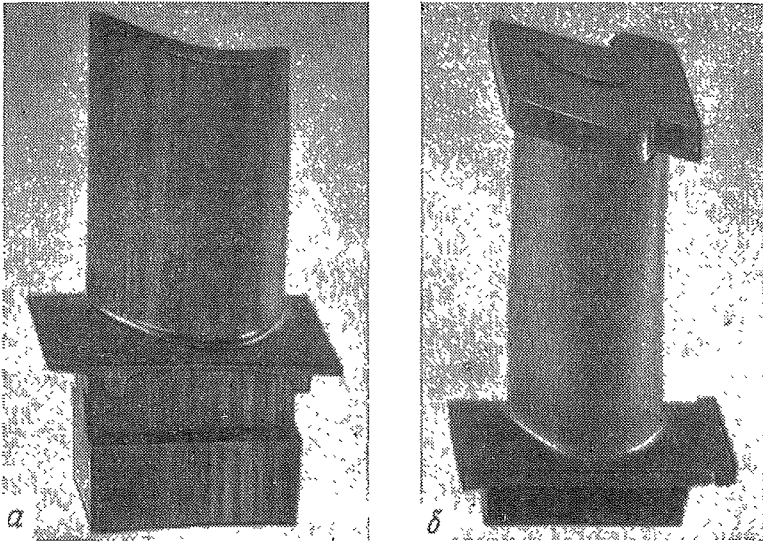


Фиг. 5.25. Развитие преимущественной текстуры на быстроохлажденной поверхности отливки.

верхностях отливок. Дендритные ветви, выявляемые на поверхности, располагаются ортогонально и таким образом якобы проявляют заметную преимущественную ориентировку — плоскости $\{100\}$ располагаются параллельно быстро охлаждаемой поверхности. На самом деле такой ориентировки не существует. Обнаруженные дендритные ветви представляют пересечения плоскостей $\{100\}$ с охлаждающей поверхностью (как и следовало ожидать), тогда как ортогональные ветви — это проекции направления $\langle 100 \rangle$ [41].

Иным, но зависящим от обсужденных выше направлений роста дендритов является направление столбчатого роста или текстуры столбчатой зоны. В металлах с кубической решеткой ориентировка исходных зерен случайна, но как только вслед за периферийной быстроохлажденной зоной начинается образование столбчатой зоны, те зерна, которые имеют наиболее выгодную ориентировку, вытесняют своих соседей с менее выгодной ориентировкой, и таким образом быстро образуется предпочтительная текстура, как это схематически показано на фиг. 5.25. Наиболее благоприятная ориентировка для роста столбчатых зерен всегда оказывается преимущественным направлением роста дендритов, например $\langle 100 \rangle$ для металлов с кубической решеткой. Дендриты с такой ориентировкой должны иметь несколько повышенную температуру вершины и потому будут слегка опережать своих соседей. Таким образом, можно ожидать, что по мере продолжения роста эти дендриты будут постепенно вторгаться на «территорию» своих соседей. Дополнительный фактор, способствующий отбору зерен, ориентированных в этом направлении, может состоять в том, что такие зерна обеспечивают наиболее благоприятный путь для теплового потока через твердо-жидкую область.

Интересной особенностью цинковых сплавов является их отличие от обсуждавшихся выше металлов с кубической решеткой в том отношении, что преимущественная ориентировка возникает уже на быстро охлаждаемой поверхности отливки, и эта ориентировка отличается от преимущественной ориентировки в объеме металла. Сплавы имеют гексагональную плотноупакованную структуру, и рост кристаллов происходит преимущественно в направлении,



Фиг. 5.26. Лопатки современной газовой турбины с воздушным охлаждением, закристаллизованные направленно с целью образования столбчатой структуры (а) и монокристалла (б) (по Версайдеру и Шанку [44]).

параллельном плоскости базиса (например, в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$), и вблизи быстро охлаждаемой поверхности эта плоскость ориентирована параллельно поверхности холодильника, тогда как в объеме отливки плоскость базиса располагается в основном в перпендикулярном направлении [40, 41].

Метод образования текстуры использован в промышленности для изготовления отливок с ориентированными полностью столбчатыми структурами. Вторичные ветви в этих структурах могут иметь произвольный (случайный) угол поворота относительно оси роста дендритов, если только фронт кристаллизации не вынужден огибать угол формы. В последнем случае может быть достигнута высокая степень двойной ориентировки (по отношению к оси роста дендрита и направлению вторичных ветвей). Если условия таковы, что только одно зерно сохраняется за таким углом или серией углов, то остальная часть отливки будет представлять один-единственный дендрит заранее известной ориентировки. Такого рода структуры нашли применение при производстве магнитных и жаропрочных материалов, а также материалов с улучшенными свойствами при комнатной температуре [42—46]. В качестве примера на фиг. 5.26 по данным Версайдера и Шанка [44] изображены турбинные лопатки с полностью столбчатой структурой (а) и в виде единичного дендритного кристалла — монокристалла (б).

ТЕМПЕРАТУРА И ДОЛЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

В металлических сплавах и в других сплавах, в которых поверхность раздела между жидкой и твердой фазами близка к равновесию, состав жидкой фазы в пределах любого заданного междендритного пространства (элемента объема) близок к однородному и определяется исключительно положением линии ликвидуса на диаграмме состояния. Таким образом, для диаграммы состояния с постоянным наклоном линии ликвидуса m_L

$$C_L = \frac{1}{m_L} (T^* - T_M), \quad (5.12)$$

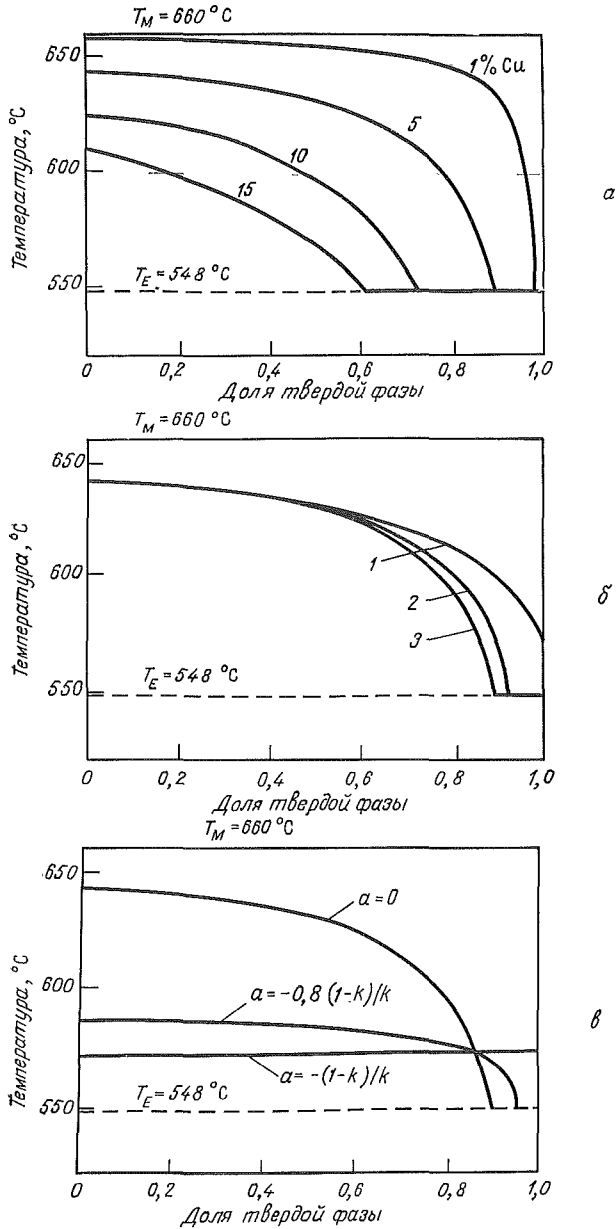
где T^* — температура элемента объема и T_M — температура плавления чистого растворителя. Доли жидкой и твердой фаз при этой температуре теперь также однозначно определены и зависят от характера предположений, сделанных относительно вида затвердевания. При отсутствии диффузии в твердой фазе уравнение (5.12) объединяется с уравнением (5.1) и с соотношением $C_S^* = kC_L$, что дает

$$f_L = \Phi^{-1/(1-k)}, \quad (5.13)$$

где f_L — доля жидкой фазы; Φ — безразмерная температура в процессе затвердевания $(T_M - T^*) / (T_M - T_L)$; T_L — температура ликвидуса сплава. Подобные уравнения получаются при допущении ограниченной диффузии в твердой фазе путем объединения уравнений (5.5) и (5.12), а при очень резком градиенте температуры и низкой скорости роста — объединением уравнений (5.12) и (3.20).

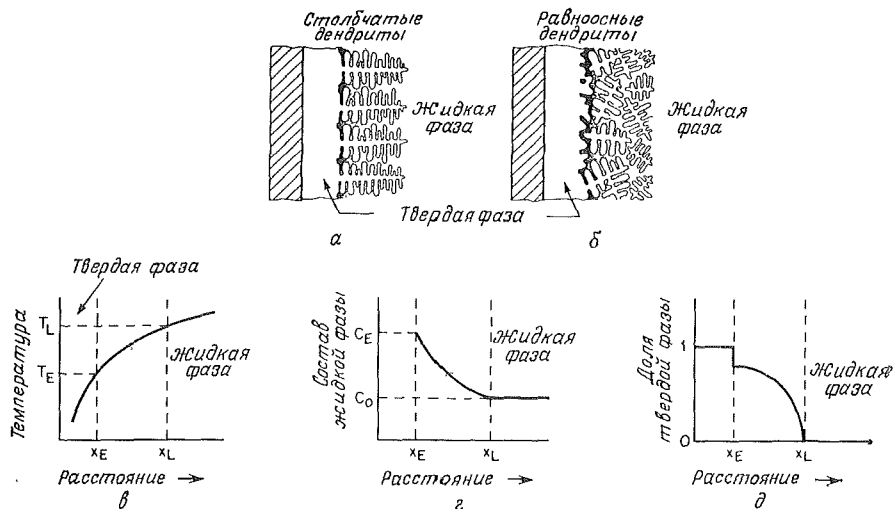
Из уравнения (5.13) следует, что в разбавленных сплавах преобладающая часть процесса кристаллизации происходит очень близко от температуры ликвидуса, после чего небольшой остаток жидкой фазы затвердевает позднее в относительно широком температурном диапазоне. В более концентрированных расплавах затвердевание первичной фазы распределяется по всему температурному диапазону более равномерно и процентное содержание эвтектики постепенно увеличивается по мере приближения к эвтектическому составу. На фиг. 5.27,а это показано для ряда сплавов системы Al — Cu. Диффузия в твердой фазе, которая происходит при затвердевании этих сплавов, незначительно изменяет вид кривых, как это показано на фиг. 5.27,б для сплава Al — 4,5% Cu. Более заметные изменения могут происходить при высоких градиентах температуры и низких скоростях роста (а именно когда создаются условия для ячеистого затвердевания), как показано на фиг. 5.27,в.

Кривые, подобные приведенным на фиг. 5.27, во многом полезны для понимания литых структур. Например, интуиция и наблю-



Фиг. 5.27. Доля твердой фазы в сплавах Al — Cu в зависимости от температуры.

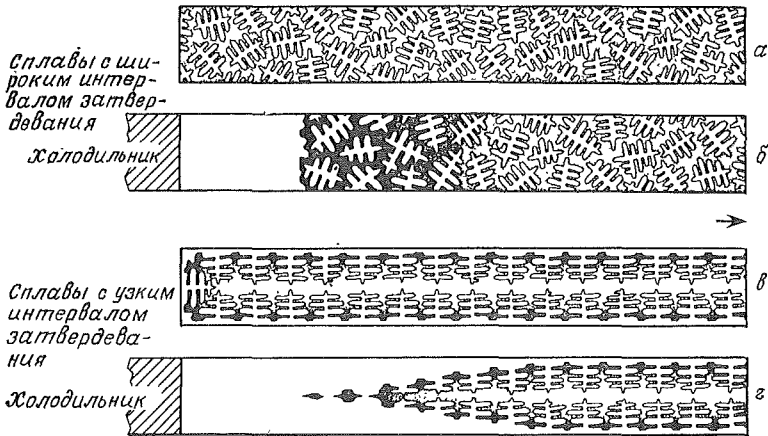
a — влияние состава сплава (отсутствие диффузии в твердой фазе и дальней диффузии в жидкой фазе); *б* — влияние диффузии в твердой фазе (сплав Al — 4,5% Cu): 1 — неограниченная диффузия в твердой фазе, 2 — данные для $\eta = l_f/d^2 = 3,3 \cdot 10^3$, 3 — отсутствие диффузии в твердой фазе; *в* — влияние дальней диффузии в жидкой фазе [сплав Al — 4,5% Cu, значения α определяются по уравнению (3.20)].



Фиг. 5.28. Модель жидко-твердой области.

дение наводят на мысль, что ячейки или «обрубленные» дендриты преобладают над дендритами с хорошо развитыми ветвями второго и третьего порядков, когда наклон этих кривых мал при небольших долях твердой фазы, т. е. когда $(df_s/dT)_{f_s=0}$ велико. С инженерной точки зрения основная польза от кривых, подобных изображенным на фиг. 5.27, состоит в том, что они позволяют рассчитать долю твердой фазы в данной точке отливки или слитка на основании сведений лишь о температуре в этой точке. Таким образом, тепловые данные могут быть непосредственно преобразованы в физическую картину структуры при затвердевании. Это схематически показано на фиг. 5.28 для двух случаев одностронне направленного затвердевания: с образованием равноосных зерен и столбчатых. На обеих схемах размеры дендритов сильно увеличены. В типичном случае дендриты жидко-твердой (двухфазной) зоны имеют в десятки и сотни раз больше ветвей, чем это изображено на фиг. 5.28.

При одинаковом распределении температур кривые зависимости состава жидкой фазы и доли твердой фазы от расстояния, полученные с помощью уравнений (5.12) и (5.13) соответственно, одинаковы для обоих типов структур. Очень большие различия по составу жидкой фазы существуют по всей двухфазной зоне. Течение этой обогащенной растворенным компонентом жидкой фазы оказывается основным источником макроликвации. Поскольку температурный интервал затвердевания часто весьма велик, расстояние, на которое жидкость должна переноситься через двухфазную



Фиг. 5.29. Сечения плоских отливок, иллюстрирующие кристаллизацию в песчаных формах (размеры дендритных ветвей значительно преувеличены). *а* — плоская отливка, полученная в песчаной форме; *б* — плоская отливка, полученная в песчаной форме с торцевым холодильником; *в* — плоская отливка, полученная в песчаной форме; *г* — плоская отливка, полученная в песчаной форме с торцевым холодильником. Прибыль размещается с правого конца слитка.

зону, часто оказывается достаточно большим. Сопротивление этому потоку является важным источником микропористости. На ранних стадиях кристаллизации сплавов с равновесными зёрнами дендриты свободно плавают в расплаве и вследствие этого происходит некоторая подпитка, компенсирующая усадку за счет перемещения как жидкой, так и твердой фаз (в дальнейшем это явление обозначается термином «сплошное питание»). Перешетчатый каркас дендритов, который образуется в более холодных участках двухфазной зоны, непрочен из-за наличия междендритной жидкой фазы и способен разрываться (горячие трещины) под действием термических напряжений. (Эти аспекты затвердевания обсуждаются в последующих главах.)

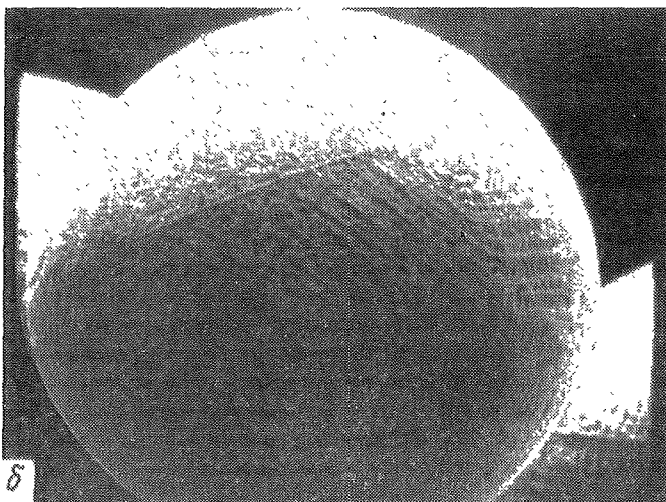
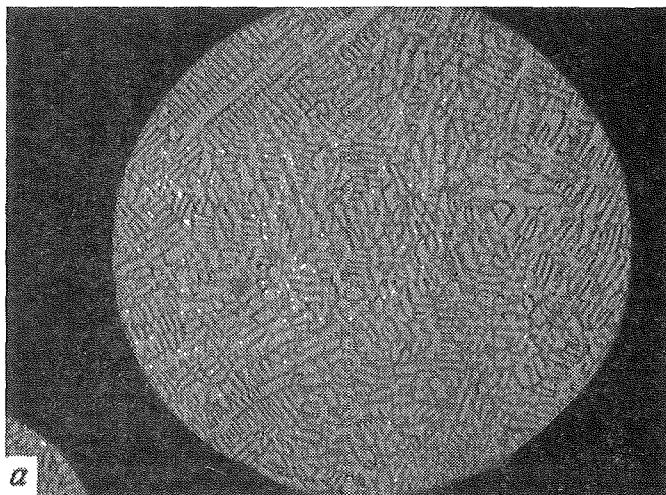
Физическая картина кристаллизации отливок или слитков, когда тепловой поток не имеет единого направления, также легко поддается описанию. Простым примером является плоская отливка на фиг. 5.29. И в этом случае размеры изображенных дендритов сильно преувеличены по сравнению с действительными. Когда сплав с широким интервалом кристаллизации и высокой теплопроводностью (например, сплав Al — 4,5% Cu) заливается в песчаную форму, то толщине или даже по длине плиты существуют всего лишь незначительные температурные различия. Незначительные температурные различия создают очень малые различия в доле твердой фазы по толщине или длине плиты. Вся плита затвердевает

как почти однородная жидко-твердая масса (фиг. 5.29, *a*). Для высококачественных алюминиевых отливок используют массивные холодильники, как с целью уменьшения расстояния между дендритными ветвями, так и для создания направленного затвердевания (фиг. 5.29, *б*).

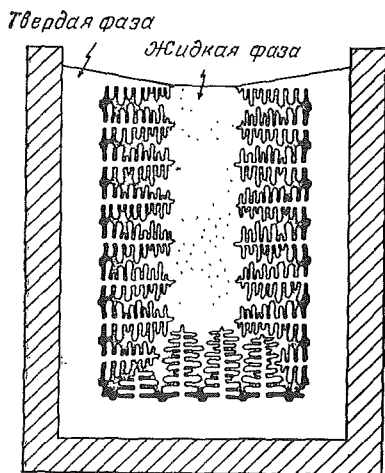
Когда сплав с узким интервалом кристаллизации или низкой теплопроводностью (например, низколегированная сталь) заливает в ту же форму, температурные различия по толщине и вдоль отливки могут стать значительными по отношению к интервалу затвердевания. В таком случае характер кристаллизации несколько изменяется, как это видно из фиг. 5.29, *в* и *г*. На рассматриваемых схемах сплав с широким интервалом затвердевания показан с равноосными кристаллами, а сплав с узким интервалом — со столбчатыми. Такое явление наблюдается весьма часто, но в общем любой сплав может в принципе иметь любой тип структуры. Важное значение фиг. 5.29 состоит в распределении жидкой и твердой фаз в процессе кристаллизации. В литературе по литейным процессам и затвердеванию приведено много примеров применения этих положений к конкретным сплавам и литейным проблемам.

Другим примером отливки, затвердевающей с низким градиентом температуры, является небольшая жидкая капля, получаемая различными способами, например распылением струи жидкого металла газовым потоком. Капля, как правило, имеет диаметр порядка 50 мкм или меньше. Скорость теплоотвода в процессе затвердевания лимитируется конвекцией или излучением, так что существуют только очень небольшие температурные градиенты внутри капли. Капля затвердевает в виде жидко-твердой массы, подобно тому как это происходит с плоской отливкой в песчаной форме (фиг. 5.29, *a*). На фиг. 5.30 приведен пример структуры такой капли. Грубая поверхность обусловлена наличием жидкой фазы, остающейся в поверхностных слоях капли до самого конца затвердевания; как только начинается усадка, эта жидкость вытягивается внутрь.

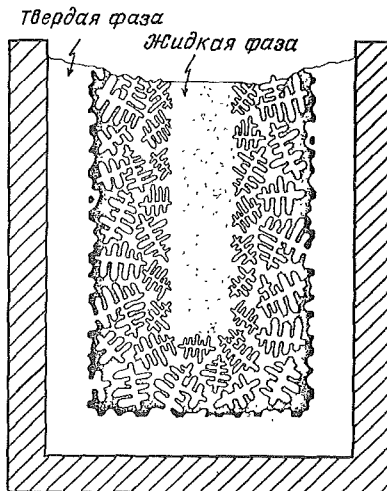
Другой крайний случай изображен схематически на фиг. 5.31 и 5.32 и соответствует затвердеванию большого стационарного слитка. В случае большинства промышленных сплавов жидко-твердая зона составляет значительную долю (но не всю) поперечного сечения слитка в течение большей части времени затвердевания. Дендритные ветви, изображенные здесь, очень сильно преувеличены. Обычно по ширине смешанной зоны может находиться несколько тысяч дендритных ветвей второго порядка, а не несколько штук, как это показано на рисунке. Здесь, как и в других приведенных примерах, долю твердой фазы в любой точке слитка можно рассчитать хотя бы приближенно, зная только температуру в этой точке.



Фиг. 5.30. Капля, полученная распылением жидкого металла.
а — микрофотография поперечного сечения капли, $\times 200$; б — микрофотография поверхности капли, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, $\times 240$.



Фиг. 5.31. Схематическое изображение затвердевания слитка со столбчатыми кристаллами (размеры дендритных ветвей значительно преувеличены).

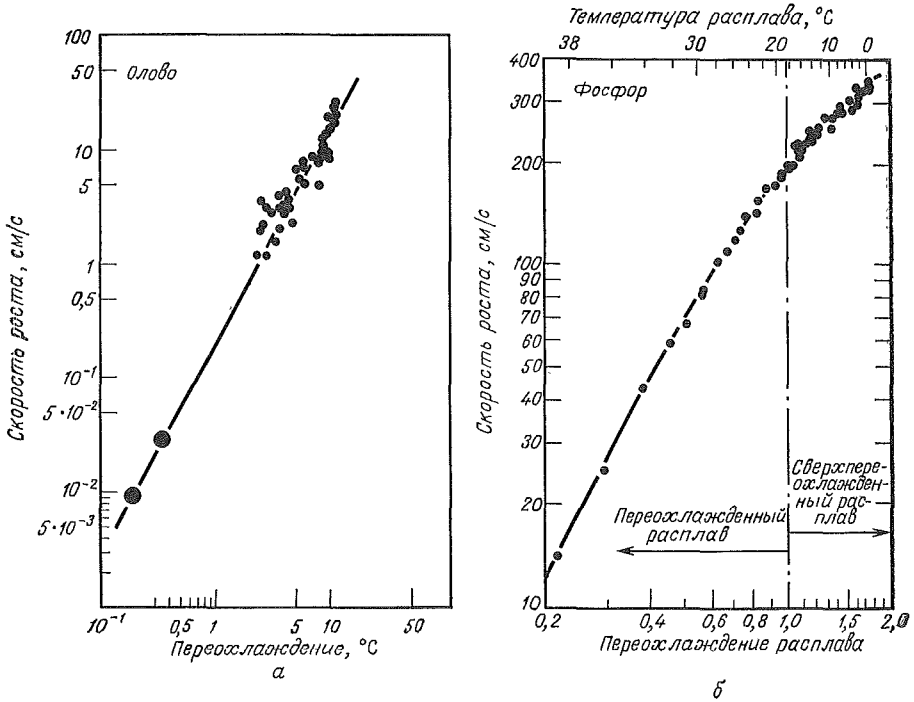


Фиг. 5.32. Схематическое изображение затвердевания слитка с равноосными кристаллами (размеры дендритных ветвей значительно преувеличены).

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

В обычной промышленной практике жидкая фаза содержит достаточное число гетерогенных зародышей, так что переохлаждения, наблюдаемые перед началом затвердевания, редко превышают несколько градусов. Однако при затвердевании чистых материалов или сплавов без контакта с эффективными зародышами можно получить очень большие переохлаждения. В типичных металлах они достигают 20% температуры плавления (например, более 300°С для железа и никеля) и в некоторых материалах, в том числе и в фосфоре, даже выше. Простейший экспериментальный метод создания больших переохлаждений в объеме металлических образцов состоит в плавке в инертной атмосфере или в вакууме, когда тигель выполняется из чистого стекловидного материала или кристаллического материала, покрытого вязким жидким шлаком.

В переохлажденных чистых материалах растущие кристаллы, как правило, имеют форму дендритов, причем последние возникают из-за простого термического, а не концентрационного переохлаждения, которое приводит к появлению тех дендритных структур, которые обсуждались выше. Дендриты, образующиеся только в результате термического переохлаждения, называют тепловыми. Большое число экспериментов было проведено на переохлажденных



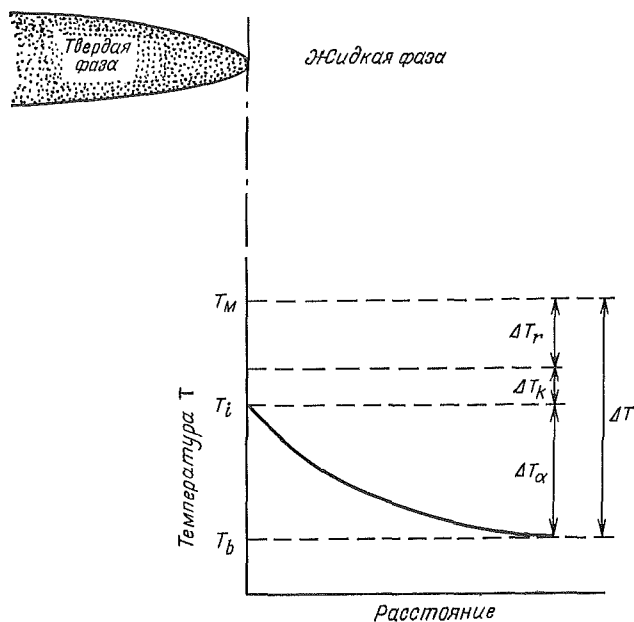
Фиг. 5.33. Скорость роста дендрита в зависимости от переохлаждения расплава олова (а) и фосфора (б) (по Гликсману и Шеферу [48, 49]).

На графике б по оси абсцисс отложено безразмерное переохлаждение.

материалах с целью определения зависимости скорости дендритного роста от переохлаждения ванны. Экспериментальные измерения на образцах льда, олова, никеля, кобальта и германия были обобщены Чалмерсом [47]. В других работах исследованы аналогичные зависимости для висмута [48] и фосфора [49]. Результаты измерений на фосфоре Гликсмана и Шефера [49] представляют особый интерес, поскольку только для этого материала получены величины безразмерного переохлаждения, превышающие единицу; выражение для этого безразмерного переохлаждения ΔU имеет вид

$$\Delta U = \frac{c_s \Delta T}{H}, \quad (5.14)$$

где c_s — удельная теплоемкость твердого материала; ΔT — переохлаждение; H — удельная теплота кристаллизации. Таким образом, в этом материале достаточное переохлаждение было получено до возникновения центров кристаллизации, так что нет необ-



Фиг. 5.34. Распределение температуры перед вершигой дендрита, растущего в расплаве, переохлажденном на величину $\Delta T = T_M - T_b$.

ходимости в дополнительном отводе тепла из объема материала для осуществления полного затвердевания. На фиг. 5.33 показаны типичные результаты измерения скорости движения вершины дендрита в зависимости от переохлаждения для металла и фосфора. При безразмерных степенях переохлаждения, меньших единицы, получаются кривые, форма которых приблизительно описывается выражением

$$R = a\Delta T^n, \quad (5.15)$$

где R — скорость движения вершины дендрита; a — постоянная; n — близко к 2. Большинство проведенных экспериментов установило, что показатель степени n изменяется от 1,5 до 3.

Известно много теоретических попыток расчета скорости кристаллизации переохлажденных расплавов. Задачу можно без труда поставить, но не так просто ее решить. На фиг. 5.34 показана вершина дендрита чистого материала, растущего в чистом расплаве, переохлажденном на величину ΔT . Равновесная температура плавления у вершины понижена на величину ΔT , из-за эффекта радиуса кривизны этой вершины. Поскольку поверхность раздела жидкость — кристалл перемещается, ее действительная температура

T_i должна быть еще ниже на величину переохлаждения ΔT_h , необходимого для переноса атомов через поверхность раздела жидкость — твердая фаза. И, наконец, по мере роста дендрита происходит выделение теплоты кристаллизации, которая рассеивается по переохлажденному расплаву. Перенос этого тепла в расплав требует наличия соответствующего температурного градиента, т. е. дополнительного переохлаждения ΔT_α ; итак,

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_h + \Delta T_\alpha. \tag{5.16}$$

В идеальном случае хотелось бы получить решение для стационарного режима (форма дендрита при этом должна сохраняться), которое охватывало бы эффекты радиуса кривизны, кинетики процессов на поверхности раздела фаз и рассеивания тепла и давало бы однозначный ответ для зависимости скорости роста R от полного переохлаждения ΔT ; такого решения не было получено.

Строгие решения были получены для значительно более простых случаев, в которых предполагалось, что ΔT_r и ΔT_h пренебрежимо малы, т. е. рассматривался изотермический дендрит. В этом случае такое решение может быть представлено параболоидом вращения, как это показано Иванцовым [50].

По данным Хорвея и Кана [51] решения могут быть получены также с помощью эллиптического параболоида. В любом случае задача должна быть решена в соответствии со вторым законом теплопроводности [уравнение (1.29)] при граничных условиях, в соответствии с которыми температура на поверхности раздела между жидкой и твердой фазами во всем дендрите постоянна и равна температуре внутри дендрита. Предполагается, что диффузионные поля соседних дендритов не перекрываются. И, наконец, поскольку поверхность дендрита изотермична, градиент температуры у поверхности раздела во всем дендрите нормален к границе. Таким образом,

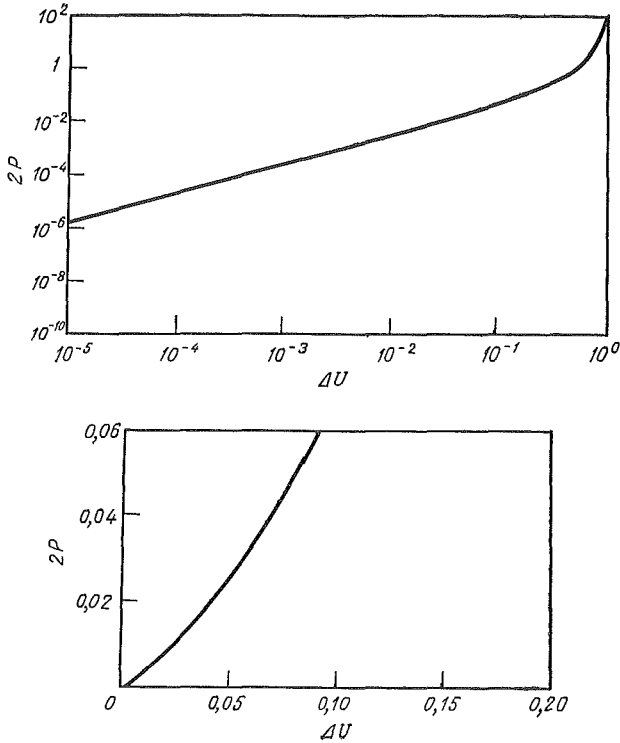
$$\rho_S H \frac{dN}{dt} N = -k_L N \nabla T, \tag{5.17}$$

где k_L — коэффициент теплопроводности жидкой фазы; N — единичный вектор, перпендикулярный поверхности раздела между жидкой и твердой фазами. Решение для параболоида вращения таково:

$$-Pe^P Ei(-P) = \Delta U, \tag{5.18a}$$

$$P = \frac{Rr_t}{2\alpha_L}, \tag{5.18b}$$

где P — безразмерный параметр скорости роста; ΔU — безразмерное переохлаждение, определяемое уравнением (5.14); r_t — радиус вершины дендрита; α_L — коэффициент температуропро-



Фиг. 5.35. Безразмерный параметр скорости роста $2P$ в зависимости от безразмерного переохлаждения ΔU для парабоида вращения (по Хорвею и Капу [51]).

Верхний график выполнен в логарифмической шкале, нижний — в линейной шкале.

водности жидкой фазы; полученный результат графически изображен на фиг. 5.35. Зависимость скорости роста от переохлаждения оказывается линейной при малых переохлаждениях, но скорость роста увеличивается до бесконечности при возрастании безразмерного переохлаждения вплоть до единицы. Однако решение дает только произведение Rr_t и не позволяет однозначно определять какой-либо один из этих двух параметров. Итак, при заданном переохлаждении ванны диффузионным условиям удовлетворяют как тонкие дендриты, растущие быстро, так и толстые, растущие медленно. Какой путь выбирают дендриты? Точный ответ на этот вопрос может быть, по-видимому, получен с помощью анализа возмущений, аналогичного проделанному Муллинсом и Секеркой для плоского фронта затвердевания, одна-

ко для случая дендритного роста подобный анализ до сих пор никем не производился.

Между тем были предприняты многочисленные попытки решения проблемы роста дендритов путем включения в расчеты капиллярного эффекта, а также предположения о том, что дендрит выбирает такой радиус кривизны r_t , который увеличивает до предела скорость роста при данном переохлаждении [52—55]. Равноценное предположение состоит в минимизации ΔT при данном R . Для этой задачи были получены только приближенные решения, причем простейшее из них допускает, что дендрит остается изотермическим и имеет форму параболоида и переохлаждение ΔT_α , необходимое для рассеивания тепла, описывается уравнением (5.17). Далее предполагается, что температура дендрита понижается на величину ΔT_r , рассчитанную из уравнения (5.8), причем за радиус кривизны принимается радиус вершины r_t . И, наконец, пренебрегают кинетикой процессов переноса поверхности раздела. Осуществление таких расчетов не представило затруднений, но, к сожалению, полученные результаты плохо согласуются с экспериментами. Одна из причин расхождений состоит в том, что возникающее в результате процессов переноса на поверхности раздела переохлаждение ΔT_h [уравнение (5.16)] велико при высоких скоростях, наблюдающихся в переохлажденных расплавах. Стоит только принять во внимание влияние этих процессов и кривизны, как становится ясным, что дендрит более не изотермичен, и потому уравнение теплового потока (5.18) перестает быть действительным и должно быть преобразовано.

Проводившиеся в последнее время расчеты параметров роста дендрита включают рассмотрение обоих этих эффектов, однако согласие теории с экспериментом все еще недостаточно хорошее, когда вводятся разумные значения кинетических коэффициентов [54—57]. Другая возможная причина расхождения кроется в том, что предположение о параболической форме есть само по себе приближение, и, кроме того, не ясно, почему дендрит должен выбирать радиус, соответствующий минимальному переохлаждению. Приведенные теории не учитывают взаимодействия тепловых полей соседних дендритов. И, наконец, как предложено Чалмерсом [47] и впоследствии экспериментально показано Моррисом и Вайнгардом [56], дендритный рост не нуждается в стационарном режиме вообще. Наоборот, его характер и скорость могут заметно флуктуировать во время роста, на что влияет образование позади растущей вершины ветвей второго порядка. В этом случае любая теория, основанная на росте в условиях стационарного режима, может быть в лучшем случае лишь приближением. В настоящее время мы еще очень далеки от решения проблемы расчета характеристик роста вершины дендрита.

СТРУКТУРА ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

Рост зерен после затвердевания чистых металлов происходит так быстро, что структурные исследования переохлажденных расплавов всегда выполняются на материале, содержащем по меньшей мере некоторое количество легирующего элемента. В ряде таких исследований, начиная с работы Уолкера, описанной Чалмерсом, показано, что резкое уменьшение размера зерен происходит при некотором критическом переохлаждении [47, 48, 57, 58]. Это переохлаждение удивительно стабильно — оно составляет примерно 175°C для многих сплавов на основе железа и никеля. Возможная причина резкого уменьшения размера зерен кроется в том, что при таком переохлаждении происходит кавитация, способствующая появлению многочисленных зародышей. Считается, что кавитация возникает из-за быстрого течения жидкости, необходимого для подпитки усадочной раковины при затвердевании. Это приводит к появлению зародышей при температурах выше обычной температуры зародышеобразования вследствие высоких давлений, возникающих при последующем коллапсе пузырька. Расчеты Хорвея [59] показали, что такой механизм вполне возможен.

Предполагается также, что на размер зерен переохлажденных расплавов воздействует и другой фактор. Дендриты, которые образуются при больших переохлаждениях, должны быть очень неустойчивыми перед концом рекалесценции (повторного нагрева). В этих условиях должно начаться оплавление дендрита, которое может привести к образованию некоторого количества новых зерен, как уже обсуждалось ранее в этой главе. В одном из своих экспериментов Гликсман и Шеффер [48] наглядно показали, что такое «размножение» зерен иногда приводит к катастрофическому разрушению дендритов, образовавшихся ранее.

Промышленные сплавы железа, никеля или меди переохлаждать нетрудно и, наверное, используя этот путь, можно будет в промышленном масштабе производить слитки значительных размеров.

Метод был бы действительно весьма перспективным для производства, если бы на этих материалах удалось получить безразмерное переохлаждение ΔU , превышающее единицу. В этом случае продолжительность затвердевания была бы исключительно короткой, в результате чего мы получали бы тонкую структуру металла высокой однородности. К сожалению, такие большие переохлаждения не были получены, и потому после завершения рекалесценции всегда остается значительная доля жидкой фазы. Затвердевание этих остатков жидкой фазы далее происходит так же, как и в случае обычных непереохлажденных отливок и слитков. В этот период происходит укрупнение дендритов и конечное состояние между ветвями дендритов в каждой точке слитка зависит от времени, необходимого для полного затвердевания в этой точке.

Таким образом, расстояния между ветвями дендритов в готовых слитках, кристаллизовавшихся с переохлаждением и без переохлаждения, по-видимому, не очень сильно отличаются друг от друга [58, 60].

ЗАДАЧИ

5.1. Слиток из сплава Fe — 25% Ni получен в условиях односторонне направленной кристаллизации.

а) Каков был бы коэффициент ликвации, если бы диффузия в твердой фазе отсутствовала?

б) Покажите, что следует ожидать значительного снижения наблюдаемого коэффициента ликвации в случае протекания диффузии в твердой фазе.

в) Если изотермы перемещаются со скоростью, пропорциональной корню квадратному из времени, то как изменяются время кристаллизации и расстояние между ветвями дендритов в зависимости от удаления от охлаждающей поверхности?

$$D_S = 10,96 e^{-38062/T} \text{ (коэффициент диффузии никеля); } d^2 = 4 \cdot 10^{-8} t_f.$$

5.2. Плиту толщиной 20 см из сплава Al — 10% Mg отливают при температуре ликвидуса в а) песчаную форму и б) в водоохлаждаемую медную изложницу. Предположим, что распределение температуры в затвердевающем металле приблизительно такое же, какое могло бы быть в чистом алюминии (за исключением того, что температура затвердевания уменьшается при добавлении растворенного компонента).

а) Какова доля твердой фазы в центре плиты в каждом из этих случаев в момент, когда внешняя поверхность плиты уже полностью затвердела.

б) Какова толщина жидко-твердой зоны в плите, отлитой в изложницу, в конце затвердевания? В начале затвердевания?

5.3. Сплав Al — 10% Mg затвердевает в условиях односторонне направленной кристаллизации при постоянном градиенте температуры $G = 50^\circ\text{C}/\text{см}$ и постоянной скорости $R = 0,01 \text{ см}/\text{с}$. Предположим, что уравнение Шейля справедливо для междендритных элементов объема. Графически изобразите следующие величины в зависимости от расстояния в жидко-твердой зоне в процессе кристаллизации в условиях стационарного режима (покажите на графике их числовые значения при температурах ликвидуса и солидуса): 1) температуру; 2) состав жидкой фазы; 3) состав у границы раздела между жидкой и твердой фазами; 4) средний состав твердой фазы; 5) средний состав смеси жидкой и твердой фаз; 6) долю жидкой фазы.

5.4. Можете ли вы качественно объяснить, почему затвердевание при высоком отношении $(df_S/dT)f_S$, по-видимому, благоприятствует росту ячеек или обрубленных дендритов, а не полностью развитых ячеек или дендритов с ветвями более высоких порядков.

5.5. Столбчатые дендриты сплава Al — 4,5% Cu имеют типичный вид, изображенный на фиг. 5.7. Назовите несколько путей, по которым вы могли бы изменить условия кристаллизации этого сплава для получения ячеистой структуры.

5.6. Вершина изолированного дендрита растет в практически изотермическом расплаве Al — 4,5% Cu. Изобразите распределение растворенного компонента перед вершиной дендрита (например, по аналогии с фиг. 5.34).

5.7. Рассчитайте увеличение содержания растворенного компонента перед вершиной дендрита (задача 5.6), исходя из предположения, что радиус вершины равен 1 мкм, скорость роста $R = 10^{-3}$ см/с и $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Примечание. Используйте фиг. 5.35, но учтите, что теперь ΔU — это безразмерное пересыщение на вершине $\Delta C_L/C_L^*(1 - k)$, где C_L^* — это состав жидкой фазы у вершины дендрита. Примите, что $D_L = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

5.8. Изобразите структуру зерна, которую вы ожидали бы найти в сечении стальной листовой заготовки, полученной непрерывной разливкой (фиг. 1.19).

5.9. Могли бы вы ожидать, что поверхность алюминиевой заготовки, отлитой под давлением, имеет вид, аналогичный поверхности сферической капли на фиг. 5.30? По каким соображениям могли бы, а по каким нет?

5.10. Перечислите несколько путей, с помощью которых вы могли бы заставить расти ветви дендритов в металле с кубической решеткой в направлении, отличающемся от обычного кристаллографического направления. Объясните механизм процесса.

5.11. Образец с дендритной структурой быстро затвердевшего сплава Al — 4,5% Cu повторно нагрет и выдержан в жидко-твердом состоянии при среднем содержании в нем твердой фазы. Покажите схематически, какая, по вашему мнению, должна образоваться структура после выдержки в течение 1, 5 и 10 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bower T. F., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 239, 1620 (1967).
2. Jackson K. A., Hunt J. D., Uhlmann D. R., Seward T.P., *Trans. AIME*, 236, 149 (1966).

3. Kattamis T. Z., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **233**, 992 (1965).
4. Bower T. F., диссертация, MIT, Cambridge, Mass., 1965.
5. Morris L. R., Winegard W. C., *J. Crystal Growth*, **6**, 61 (1969).
6. Bower T.F., Brody H. D., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **236**, 624 (1966).
7. Ahearn P. J., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **239**, 1590 (1967).
8. Brody H. D., Flemings M. C., *Trans. AIME*, **236**, 645 (1966).
9. Новиков И.И., Любцау В. Г., Золотаревский В. С., *Физика металлов и металлургия*, **16**, вып. 2, 241 (1963).
10. Subramanian S. V., Haworth C. W., Kirkwood D. H., *J. Iron Steel Inst.*, **206**, 1027 (1968).
11. Sharp R. M., Hellawell A., *J. Crystal Growth*, **6**, 253 (1970).
12. Drouzy M., Mascré C., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **53**, 241 (1961).
13. Flemings M. C., в книге: *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 311.
14. Doherty R. D., Melford D. A., *J. Iron Steel Inst.*, **204**, 1131 (1966).
15. Flemings M. C., Poirer D. R., Barone R. V., Brody H. D., *J. Iron Steel Inst.*, **208**, 371 (1970).
16. Singh S. N., Bardes B. P., Flemings M. C., *Met. Trans.*, **1**, 1383 (1970).
17. Kirkwood D. H., Evans D. J., *The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110*, 1968, p. 108.
18. Rohatgi P. K., Adams C. M., Jr., *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1729 (1967).
19. Rohatgi P. K., Adams C. M., Jr., *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1737 (1967).
20. Spear R. E., Gardner G. R., *Trans. AFS*, **71**, 209 (1963).
21. Granger D. A., Bower T. F., в книге: *Cast Structure in Two D. C. Semicontinuous Cast Copper Alloys*, в печати.
22. Suzuki A., Suzuki T., Nagaoka Y., Iawata Y., *Nippon Kingaku Gakkai Shuho*, **32**, (1968).
23. Kattamis T. Z., Coughlin J., Flemings M. C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1504 (1967).
24. Jackson K. A., *Solidification Cinemas*, Bell Laboratories.
25. Чернов А. А., *Кристаллография*, **1**, вып. 5, 583 (1956).
26. Клия М. О., *Кристаллография*, **1**, вып. 5, 577 (1956).
27. Kahlweit M., *Scripta Met.*, **2**, 251 (1968).
28. Papapetrou A., *Z. Krist.*, **A92**, 89 (1935).
29. Jackson K. A., Hunt J. D., Uhlmann D. R., Seward T. P., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 149 (1966).
30. Pestel G., Langenberg F. C., Honeycutt C. R., пат. США 2963758, 1960.
31. Uhlmann D. R., Seward T. P., Chalmers B., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 527 (1966).
32. Tiller W. A., O'Hara S., *The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110*, 1968, p. 27.
33. Kattamis T. Z., Holmberg U. T., Flemings M. C., *J. Inst. Metals*, **55**, 343 (1967).
34. Church N., Wieser P., Wallace J. F., *Trans. AFS*, **74**, 113 (1966).
35. Chalmers B., *Principles of Solidification*, J. Wiley, New York, 1964; русский перевод: Чалмерс Б., Теория затвердевания, изд-во «Металлургия», М., 1968.
36. Саратовкин Д. Д., Дендритная кристаллизация, *Металлургиздат*, М., 1953.
37. Buckley H.E., *Crystal Growth*, J. Wiley, New York, 1951.
38. Weinberg F., Chalmers B., *Can. J. Phys.*, **30**, 488 (1952).
39. Micksch E. S., *Trans. AIME*, **245**, 2069 (1969).
40. Edmunds G., *Trans. AIME*, **116**, 114 (1945).
41. Coughlin J. M., диссертация, MIT, Cambridge, Mass., 1965.
42. Gould G. E., *Cobalt*, **23**, 82 (1964).
43. Versnyder F. L., Piercey B. J., *SAE J.*, **8**, 36 (1966).
44. Versnyder F. L., Shank M.E., *Mater. Sci. Eng.*, **6**, 213 (1970).

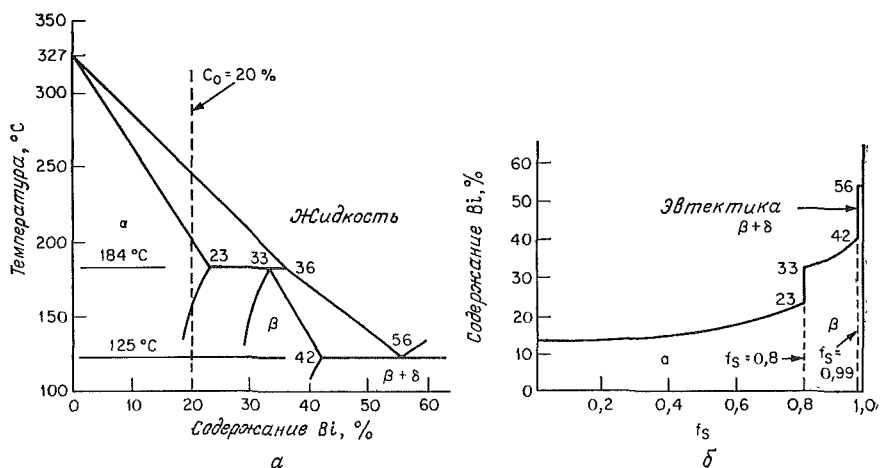
45. Flemings M. F., Mehrabian R., *Trans. AFS*, 78, 388 (1970).
46. Bower T. F., Granger D. A., Keverian J., в книге: Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 385.
47. Chalmers B., Principles of Solidification, J. Wiley, New York, 1964.
48. Glicksman M. E., Schaeffer R. J., The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 43.
49. Glicksman M. E., Schaeffer R. J., *J. Crystal Growth*, 67, 297 (1967).
50. Иванцов Г. П., *Докл. АН СССР*, 58, № 4, 567 (1947).
51. Horvay G., Cahn J. W., *Acta Met.*, 9, 695 (1961).
52. Темкин Д. Е., *Докл. АН СССР*, 132, № 6, 1307 (1960).
53. Bolling G. F., Tiller W. A., *J. Appl. Phys.*, 32, 2587 (1961).
54. Kotler G. R., Tarshis L. A., *J. Crystal Growth*, 5, 90 (1969).
55. Trivedi R., *Acta Met.*, 18, 287 (1970).
56. Morris L. R., Winegard W. C., *J. Crystal Growth*, 1, 245 (1967).
57. Colligan G. A., Bayles B. S., *Acta Met.*, 10, 895 (1962).
58. Kattamis T. Z., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 236, 1523 (1966).
59. Horvay G., Proc. 4th Natl. Congr. Appl. Mech. (ASME), 1315 (1962).
60. Kattamis T. Z., *Z. Metallk.*, 61, 856 (1970).
61. Polich R. F., Flemings M. C., *Trans. AFS*, 73, 28 (1965).
62. Jackson K., в книге: Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 121.
63. Miller W. A., Chadwick G. A., The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 49.

ЗАТВЕРЖДЕНИЕ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВОВ. ОТЛИВКИ И СЛИТКИ

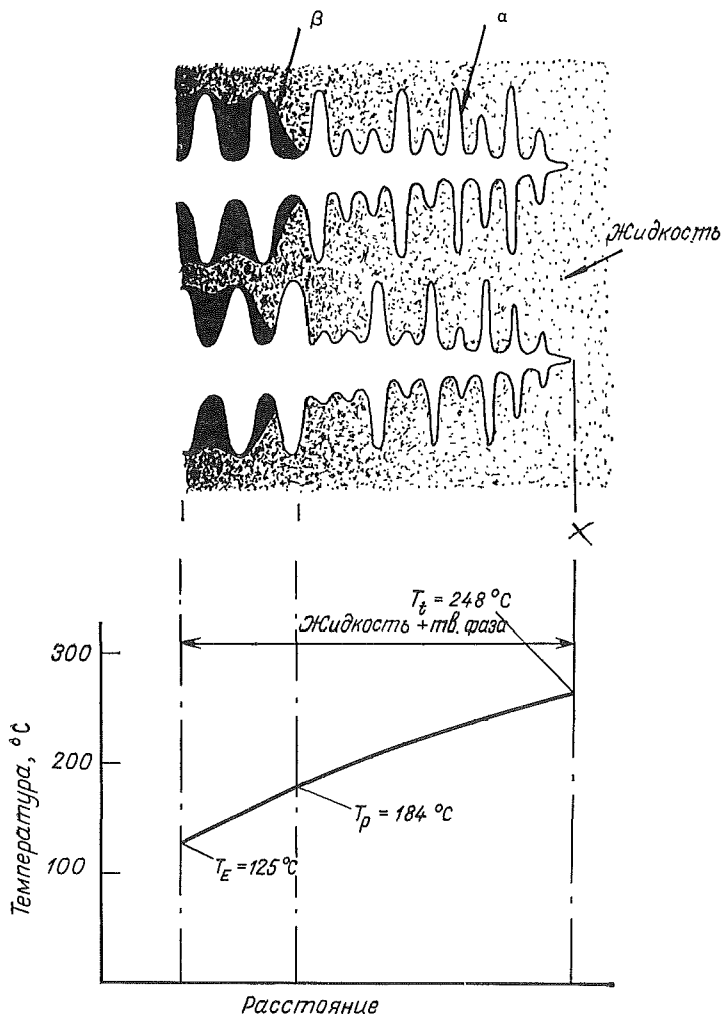
ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

При перитектическом превращении жидкость и одна твердая фаза взаимодействуют с образованием другой твердой фазы. Такое превращение в бинарных сплавах протекает в изотермических условиях и может быть записано следующим образом: $L + \alpha \rightarrow \beta$. На фиг. 6.1,а показана часть диаграммы состояния свинец — висмут как пример двойной системы с перитектическим превращением. При равновесной кристаллизации сплавы, содержащие 23—36% Вi, претерпевают перитектическое превращение при 184°C. В сплаве точно перитектического состава (33% Вi) превращение заканчивается при этой температуре образованием β -фазы. При более низких температурах данный сплав состоит только из β -фазы.

При дендритной кристаллизации большинства сплавов неполное протекание диффузионных процессов приводит к тому, что перитектическое превращение происходит в интервале температур. Когда образуется вторая фаза, она «окружает» первую и перитек-



Фиг. 6.1. Диаграмма состояния системы Pb — Вi (а) и расчетная кривая распределения висмута для сплава Pb — 20% Вi (б).

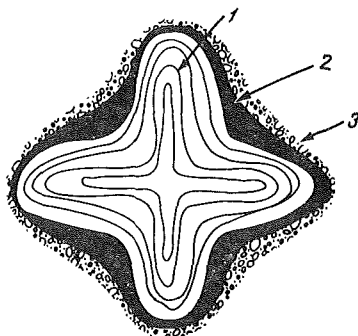


Фиг. 6.2. Схематическое изображение столбчатой кристаллизации сплава Pb—20% Bi.

тическое превращение происходит только за счет диффузии через слой второй фазы. В качестве примера рассмотрим кристаллизацию сплава свинца с 20% Bi, делая те же допущения, которые были использованы при выводе уравнения Шайля [уравнение (5.4)]. Эти допущения предполагают незначительную диффузию в обеих твердых фазах и на границе жидкость — твердая фаза. Дендриты α -фазы образуются первыми, причем концентрация висмута в них

Фиг. 6.3. Схематическое изображение микроструктуры литого сплава Pb — 20% Bi (разрез перпендикулярно первичной оси дендрита).

1 — неоднородный α -твердый раствор с дендритной микроликвидацией (коринг); 2 — то же для β -твердого раствора; 3 — эвтектика $\beta + \delta$.



постепенно возрастает от kC_0 до 23% Bi при достижении перитектической температуры. Затем начинает образовываться β -фаза, окружая α -фазу и предотвращая дальнейшее протекание перитектического превращения. Так как температура продолжает снижаться, β -фаза продолжает расти, пока при завершении затвердевания не образуется эвтектика. Получающаяся в результате микроструктура схематически показана на фиг. 6.2. Количественный расчет распределения второго компонента был выполнен с использованием дифференциальной формы уравнения (5.1) (поскольку k не является константой в процессе затвердевания) и интегрированием в соответствующих пределах. Результаты этого расчета на примере сплава Pb — 20% Bi представлены на фиг. 6.1, б. На фиг. 6.3 схематически показана микроструктура такого сплава после затвердевания. В литературе встречаются другие примеры подобных микроструктур в сплавах, имеющих перитектическое превращение [1, 2].

Если производить затвердевание сплава Pb — 20% Bi в установке для выращивания кристаллов при возрастающей величине отношения G/R , то температура кончика дендрита будет постепенно снижаться до температуры, лежащей ниже ликвидуса и микронееднородность будет постепенно уменьшаться. Эти изменения могут быть количественно описаны, как это сделано для простых сплавов в гл. 3. При достаточно высоком значении G/R и отсутствии конвективного перемешивания сплав будет затвердевать в условиях, когда плоский фронт кристаллизации имеет температуру равновесного солидуса. В результате твердая фаза получает постоянный состав C_0 . Возможно также осуществлять затвердевание сплавов Pb — Bi с содержанием висмута более 23% с плоским фронтом кристаллизации. Микроструктура сплавов, лежащих между пределом растворимости висмута в α -фазе и перитектическим сплавом (от 23 до 33% Bi), должна состоять из двух фаз $\alpha + \beta$. Сплавы с 33—42% Bi должны быть однофазными, а сплавы с содержанием

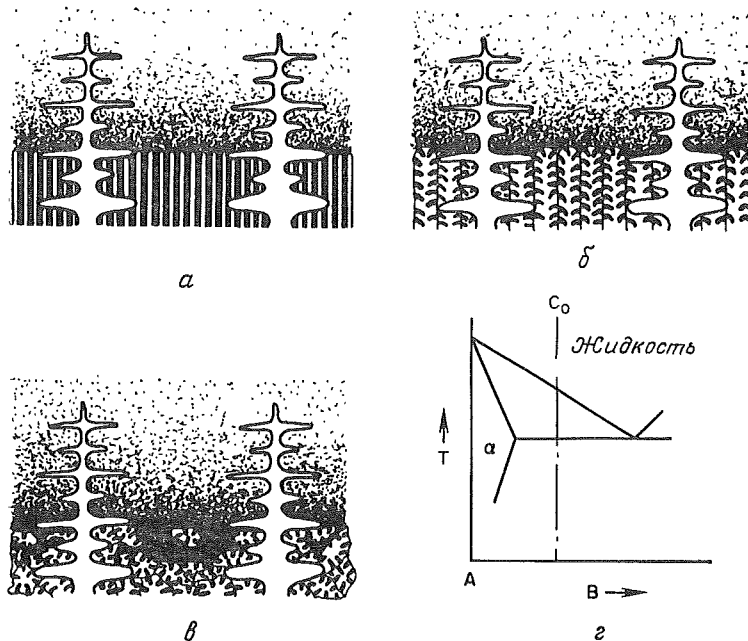
висмута более 42% должны представлять собой эвтектико-подобный двухфазный композит $\beta + \delta$.

Наиболее важным промышленным сплавом, который кристаллизуется с перитектическим превращением, является углеродистая сталь, содержащая менее 0,5% С. Термический анализ показывает, что в стали перитектическое превращение протекает в значительно более полной мере, чем в других сплавах [3]. Причиной этому служит высокая диффузионная подвижность углерода в твердой фазе. В углеродистой стали первой образуется δ -фаза (см. диаграмму состояния на фиг. 6.6). Эта фаза исчезает полностью во время перитектического превращения при охлаждении до области аустенита. Тот факт, что δ -фаза существовала в процессе затвердевания, не отражается на микроструктуре литых сталей, за исключением влияния на их зернистую структуру, обсуждавшегося в гл. 5. Существует предположение, что объемные изменения, сопровождающие превращение, являются одной из причин горячих трещин, однако мы не располагаем данными, подтверждающими эту теорию.

ЭВТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Многие важные промышленные сплавы затвердевают с образованием эвтектики. Она может составлять часть структуры или быть единственной структурной составляющей. На фиг. 6.4 показаны три различных пути, по которым может идти образование эвтектики во время столбчатой кристаллизации. В каждом случае имеется в виду доэвтектический сплав, затвердевающий при низком значении отношения G/R , так что температура у кончика растущего дендрита близка к температуре ликвидуса. В чистых двойных сплавах фронт кристаллизации эвтектики у основания дендрита должен быть плоским, как представлено на фиг. 6.4,а. Однако обычно в сплаве имеется некоторое количество примесей, и при достаточно низком значении величины G/R эвтектический фронт разбивается на колонии или ячейки, как это обсуждалось в гл. 4 и схематически показано на фиг. 6.4,б. В сплаве с еще большим количеством третьего элемента или при более низком значении величины G/R двухфазные ячейки приобретают вид дендритов или зарождаются новые эвтектические зерна (фиг. 6.4,в). Конечно, если величина G/R значительно возрастает, что встречается в слитках и отливках, микроструктура получается полностью эвтектической.

На фиг. 6.5 представлены некоторые характерные эвтектические структуры, которые образовались при низком значении G/R ; одна из них — *регулярная* (в данном случае *стержневидная*), вторая — *неполностью ограниченными частицами* (faceted — non-faceted eutectic). Другой обычно наблюдаемой структурой является *вырожденная* эвтектика. В такой структуре эвтектика занимает столь малый относительный объем, что пластинчатая или стержне-

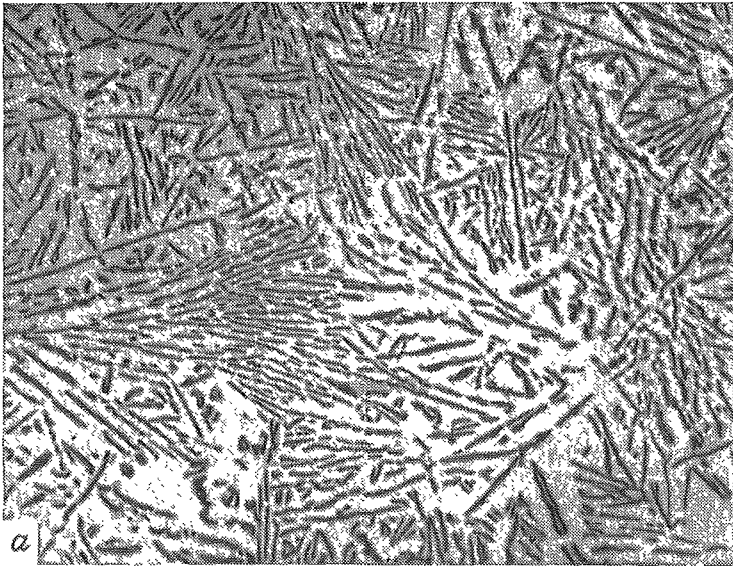


Фиг. 6.4. Кристаллизация эвтектики в направленно затвердевшем доэвтектическом сплаве.

a — плоский фронт кристаллизации; *б* — эвтектические ячейки; *в* — эвтектические зерна; *г* — часть диаграммы состояния с указанием состава рассматриваемого сплава.

видная структура не образуется вовсе. Вместо этого фаза, присутствующая в сплаве в меньшем количестве, выпадает из расплава и растет в виде островков, которые на полированной поверхности шлифа часто кажутся не связанными между собой; основная фаза продолжает расти в виде дендритов.

Особое промышленное значение имеет эвтектика системы алюминий — кремний. Алюминиевые сплавы, содержащие около 7% Si, представляют собой группу высокопрочных конструкционных литейных сплавов. Широко используются для кокильного литья сплавы эвтектического состава (12% Si). Как эвтектический, так и заэвтектические сплавы находят широкое применение благодаря высокому сопротивлению износу при повышенных температурах. При скоростях охлаждения отливок в песчаных формах эвтектика сплавов системы алюминий — кремний обычно бывает с одной ограниченной фазой. Увеличение скорости охлаждения или добавление некоторых элементов (в том числе натрия) модифицирует структуру, делая ее стержневидной (фиг. 6.5). Кремнистая фаза в обеих структурах двойникова по одной или более систе-



Фиг. 6.5. Эвтектика в сплаве системы Al — Si, $\times 200$ (из работы Дэй и Хеллауэлла [4]).
a — кремний присутствует в виде ограниченных пластинок; *б* — кремний присутствует в стержневидной форме; видны первичные дендриты алюминия.

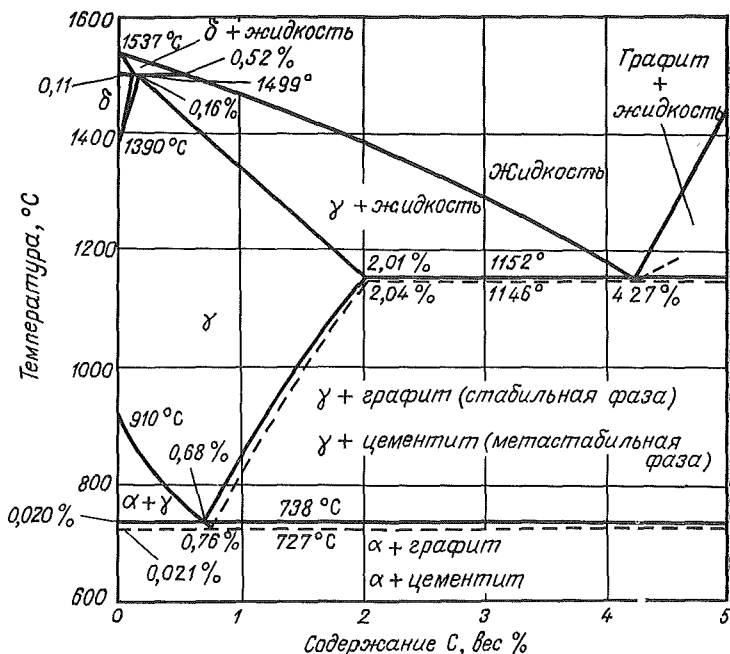
мам скольжения {111}. Двойникование вносит ориентационные изменения в процессе роста кристаллов и обеспечивает кристаллизацию кремнистой фазы вдоль двойниковой плоскости по механизму входящего угла (см. гл. 9). Возможна следующая качественная трактовка перехода от пластинчатой к стержневидной структуре, наблюдаемого в этих сплавах. При низких скоростях роста (и малом температурном градиенте) ограниченная кремнистая фаза является ведущей по отношению к обогащенной алюминием фазе и приобретает форму пластин. При более высоких скоростях роста и градиенте температур необходимое для образования кремнистой фазы переохлаждение возрастает настолько, что рост алюминиевой фазы опережает рост кремнистой фазы, оставляя ее в полостях и впадинах фронта кристаллизации. Структура, получающаяся в результате такого контролируемого диффузией механизма роста, относится к стержневидному типу. Присутствие следов таких элементов, как натрий, также приводит к переходу от пластинчатой формы эвтектики к стержневидной. Это может происходить благодаря адсорбции натрия на ступеньках роста, уменьшающей тем самым эффект двойникования и вызывающей отставание роста кремнистой фазы от роста алюминиевой фазы [4, 5].

ЧУГУНЫ

Наиболее важной в промышленном отношении металлической эвтектикой является эвтектика в системе железо — углерод, содержащая около 4% С. Серый, белый и высокопрочный (ductile cast iron) чугуны близки к этому составу. Типичный серый чугун содержит 2—4% С, не менее 1% Si и небольшое количество марганца. Затвердевание и структурообразование в чугуне могут быть количественно описаны с помощью обычной бинарной диаграммы состояния железо — углерод при допущении полного протекания диффузии углерода в аустените во время и после затвердевания.

Например, сплав Fe—3% С может затвердевать в соответствии с равновесной диаграммой состояния железо — графит по сплошным линиям фиг. 6.6 или в соответствии с метастабильной диаграммой состояния железо — цементит по штриховым линиям¹ [6]. Образование равновесной железо-графитной или метастабильной железо-цементитной эвтектики (ледебурита) зависит от температуры ее формирования. Если эвтектическое превращение протекает

¹ Это соответствует практике изображения диаграмм состояния в физической химии, когда стабильное равновесие считается главным. В металлургии и литейном производстве линии стабильного равновесия в системе железо—графит наоборот, штриховые, как показано дальше на фиг. 6.7.—*Прим. ред.*

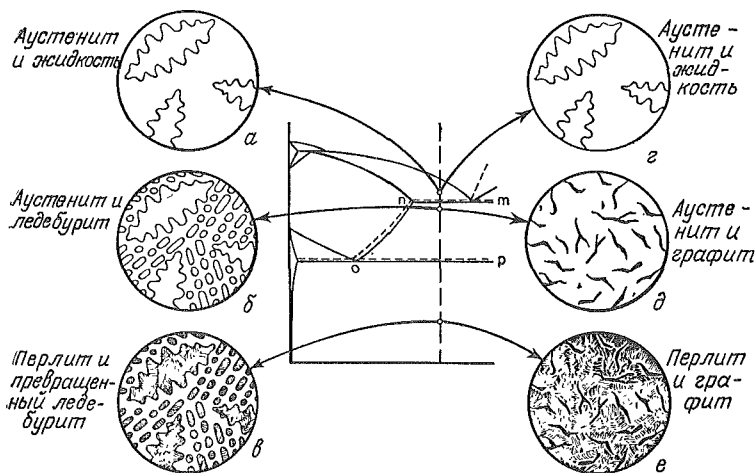


Фиг. 6.6. Диаграмма состояния Fe — C [17].

Пунктирные линии относятся к метастабильному состоянию с образованием цементита.

при значительном переохлаждении по отношению к равновесной температуре метастабильной эвтектики, то скорость роста ледебурита настолько больше скорости роста железо-графитной эвтектики, что именно ледебурит преобладает в структуре сплава. С другой стороны, если эвтектическое превращение происходит выше линии железо-цементитной эвтектики (и, конечно, ниже линии железо-графитной эвтектики), ледебурит не может образовываться и структура после затвердевания содержит железо-графитную эвтектику. На температуру, при которой происходит эвтектическая кристаллизация, влияет много факторов. Одним из них является *скорость охлаждения*. Малые скорости охлаждения способствуют кристаллизации в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы железо — графит.

На фиг. 6.7 схематически показан ход структурообразования в чугуне двух типов. Слева изображены структуры, получающиеся при достаточно быстром охлаждении, когда затвердевание (и последующее охлаждение) происходит в соответствии с диаграммой состояния железо — цементит. В доэвтектическом чугуне выше эвтектической температуры образуются дендриты аустенита. В ус-

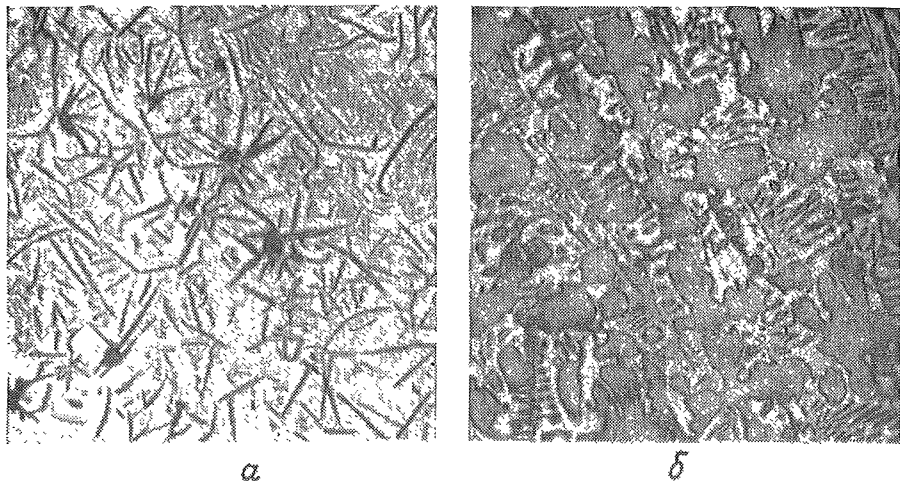


Фиг. 6.7. Кристаллизация доэвтектических сплавов (данные Тейлора, Флеминга и Вулфа [6]).

a, б, в — белый чугун; *г, д, е* — серый перлитный чугун.

ловиях метастабильного равновесия в таком чугуне образуется ледебурит. При последующем охлаждении вплоть до эвтектоидной температуры дополнительно выпадает некоторое количество карбида, в то время как состав аустенита изменяется по линии максимальной растворимости *no* в метастабильной системе железо — цементит. Ниже температуры метастабильного эвтектоидного превращения аустенит, теперь уже эвтектоидного состава, становится нестабильным и при охлаждении превращается в перлит. В результате образуется структура *белого чугуна*. Он хрупок, но обладает прекрасной износостойкостью и находит применение, например, для валков, используемых при производстве бумаги. Белый чугун служит также исходным материалом для получения *ковкого чугуна* (malleable iron) (см. гл. 10). В случае если хотят получить белый чугун как конечный продукт, в него добавляют сильные карбидообразующие элементы. При получении белого чугуна для переработки в ковкий карбидообразующие элементы можно добавить лишь в умеренных количествах, иначе недопустимо увеличивается время, необходимое для отжига.

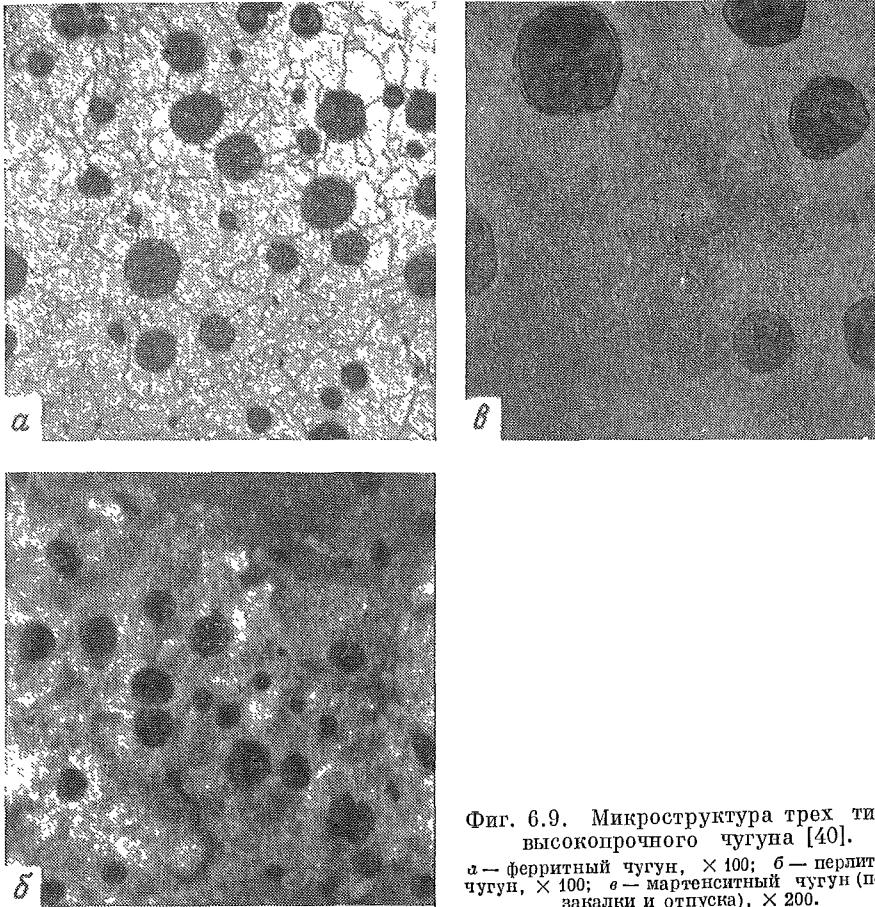
Тот же сплав Fe — 3% C при более медленном охлаждении затвердевает в соответствии с диаграммой стабильных равновесий, хотя превращение при эвтектоидной температуре может еще протекать в соответствии с диаграммой метастабильных равновесий. В результате образуется *серый перлитный чугун*, структура которого схематически представлена на фиг. 6.7, *е*. Этот относительно



Фиг. 6.8. Микроструктура двух типов чугунов [40].
 а — ферритный серый чугун, $\times 50$; б — Белый чугун, $\times 100$.

твердый и прочный чугун имеет много технических применений. Образующиеся в микроструктуре графитовые чешуйки (пластинки) растут совместно с аустенитной фазой при температуре чуть ниже температуры эвтектического превращения. Если этот чугун охлаждать еще медленнее, то как затвердевание, так и последующее охлаждение протекают полностью в соответствии с диаграммой состояния железо — графит. При эвтектоидном превращении углерод уже не образует Fe_3C , а диффундирует к ближайшим графитным пластинкам и выделяется в виде нового дополнительного слоя графита. Конечная структура состоит из графитных пластинок, залегающих в малоуглеродистом железе (феррите), — это *серый ферритный чугун*. Такой чугун мягок, хорошо обрабатывается механически. Ферритный чугун может использоваться в литом состоянии или после механической обработки он может быть подвергнут термической обработке для получения серого перлитного чугуна. На фиг. 6.8 показаны микроструктуры серого и белого чугунов.

Добавление малого количества магния в относительно чистый сплав $Fe-3\% C$ приводит к образованию такого чугуна, который может затвердевать в соответствии с диаграммой состояния железо—графит, т. е. как серый чугун. Однако имеется одно существенное отличие этого типа чугуна, который носит название *высокопрочного чугуна*: при затвердевании из расплава выделяется графит уже не в виде пластин, а в виде почти правильных сфероидов, причем плоскости базиса кристаллов графита ориентированы пер-

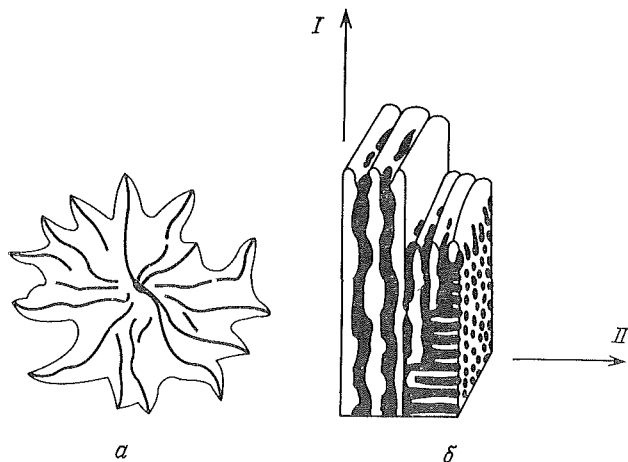


Фиг. 6.9. Микроструктура трех типов высокопрочного чугуна [40].
 а — ферритный чугун, $\times 100$; б — перлитный чугун, $\times 100$; в — мартенситный чугун (после закалки и отпуска), $\times 200$.

пендикулярно радиусу сферы (глобуля). На фиг. 6.9 показаны фотографии микроструктуры высокопрочного чугуна. Впервые об этом сплаве стало известно в 1948 г., а в настоящее время он стал важным конструкционным материалом, так как сочетает в себе ряд достоинств, присущих стали, с технологическими и экономическими достоинствами чугуна.

ЭВТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ЧУГУНАХ

Кремний и некоторые другие элементы, которые добавляют в чугун, способствуют образованию аустенито-графитной эвтектики, затвердевающей в интервале температур. Эвтектические зерна или колонии образуются в процессе кристаллизации так, как это



Фиг. 6.10. Схематическое изображение роста эвтектики в системе Fe — C [40]. *a* — зерно железо-графитной эвтектики; *б* — железо-цементитная эвтектика (*I* — рост вдоль ребер, ведущая фаза цементит; *II* — направление оси с решетки цементита и соответственно рост в боковом направлении).

показано на фиг. 6.4, *в* и 6.10, *а*. Внутри каждого зерна образуется и растет графит, давая множество ответвлений и меняя кристаллографическую ориентацию. В результате получается структура, состоящая из связанных друг с другом пластинчатых образований с плоскостью пластин, параллельной базовой плоскости гексагонального кристалла графита. Возможными механизмами образования указанных ответвлений являются двойникование и самозарождение.

Как и в случае других эвтектик, дисперсность эвтектической структуры в сером чугуна определяется локальной скоростью роста межфазовых границ. В эвтектиках многокомпонентных сплавов эта характеристика определяется не только выделением скрытой теплоты кристаллизации, но и является обратной функцией числа зерен, из которых начинается кристаллизация на данном участке. Технологические литые и легирующие элементы, которые способствуют образованию новых эвтектических колоний, также влияют на величину среднего расстояния между пластинками графита. Кремний, очевидно, является наиболее сильным графитообразующим элементом и часто добавляется в чугун, чтобы способствовать образованию преимущественно графитной структуры в чугунах, вместо отбеленной. Фактически он действует не только как элемент, способствующий образованию графитных зародышей (центров графитизации), но и как элемент, расширяющий интервал между температурами стабильного и метастабильного эвтектических превращений. Так, температурный интервал между стабильным и

метастабильным эвтектическими превращениями в системе железо—углерод составляет в равновесных условиях 7°C. Добавление 2% Si увеличивает его до 35°C. Увеличение этого температурного перепада обеспечивает более широкий температурный интервал, в котором рост стабильной эвтектики преобладает над ростом метастабильной эвтектики [7].

Как и некоторые другие элементы, магний изменяет характер кристаллизации графита, придавая ему форму сферолита. Однако, несмотря на изучение этого вопроса в течение десятилетий, до сих пор нет единого мнения о механизме указанного эффекта. Известно, что в периферийной части сферолита плоскость базиса графита ориентирована перпендикулярно радиусу глобуля, хотя, возможно, это не относится к центральной части графитового включения. Возможно, что магний изменяет кинетику роста графита, предотвращая кристаллизацию в зонах предпочтительного роста кристаллов. В любом случае получаются включения графита сферической формы, которые растут из центрального зародыша и имеют очень сложное внутреннее строение [8].

Известно, что в заэвтектическом чугуна сферолиты графита образуются непосредственно из жидкости. Вероятнее всего, что и в сплавах доэвтектического состава они также образуются в жидкости, но быстро обволакиваются аустенитом и затем растут благодаря диффузии углерода через аустенит. Однако не исключено, что и в доэвтектических сплавах некоторые сферолиты продолжают расти в контакте с расплавом за счет их «выталкивания» в расплав кристаллами аустенита при совместном росте обеих фаз.

Если затверждение происходит таким образом, что вместо железо—графитной эвтектики образуется железо—цементитная эвтектика, то структура выглядит так, как это показано на фиг. 6.10,б. Кристаллизация протекает преимущественно за счет роста края пластины цементита, причем в процессе роста происходят небольшие изменения ориентации пластин, благодаря чему пластины могут располагаться веерообразно. Пространство между этими пластинами заполнено стержневидной эвтектической структурой, так что конечная структура эвтектики состоит из двух фаз различной морфологии [9, 10].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ

Распределение компонентов в слитках и отливках тройных сплавов рассматривается таким же образом, как это описано в гл. 5 для двойных сплавов [11, 12]. Для многих сплавов имеется хорошее соответствие с моделью, предусматривающей незначительную диффузию компонентов в твердом состоянии. Это допущение, как и некоторые другие, использованные при выводе уравнения Шейля (5.1), позволили создать простую количественную модель.

Полученный результат аналогичен результату для двухкомпонентных сплавов и показывает, что в процессе кристаллизации междендритная жидкость чаще всего обогащается растворенными веществами до тех пор, пока фигуративная точка ее состава не достигнет минимума на поверхности ликвидуса. Например, в некотором сплаве простой тройной системы (фиг. 4.25) междендритная жидкость обогащается компонентами до тех пор, пока не достигнет состава тройной эвтектики. В общем случае вначале образуется одна фаза, и по мере ее роста состав жидкости и температура изменяются, определяя тем самым *путь (линию) кристаллизации*¹ (solidification path) на поверхности ликвидуса (т. е. линию изменения химического состава жидкости на диаграмме состояния). Когда эта линия достигнет линии двойной эвтектики, начнется образование второй фазы. Путь кристаллизации совпадает с линией двойных эвтектик вплоть до точки тройной эвтектики.

На начальной стадии затвердевания, когда образуется только одна фаза α , трехкомпонентный аналог уравнения Шейля выглядит просто:

$$\frac{df_L}{dC_{Lm}} = - \left(\frac{1}{1 - k_{am}} \right) \frac{f_L}{C_{Lm}}, \quad (6.1)$$

где C_{Lm} — концентрация легирующего элемента m в жидкости; k_{am} — равновесный коэффициент распределения элемента m между α -фазой и жидкостью. Подобное уравнение может быть записано и для другого легирующего элемента n ; оно свяжет f_L , C_{Ln} и k_{an} . Единственное практическое ограничение в использовании уравнения (6.1) состоит в необходимости знать положение конод в тройной системе, чтобы рассчитать k_{am} и k_{an} , которые неизвестны для многих систем. Совместно рассматривая уравнение (6.1) с эквивалентным ему уравнением для сплава C_{Ln} , получим

$$\frac{dC_{Lm}}{dC_{Ln}} = \frac{(1 - k_{am}) C_{Lm}}{(1 - k_{an}) C_{Ln}}. \quad (6.2)$$

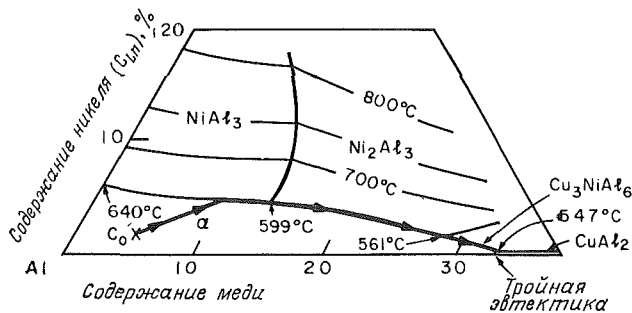
Это уравнение определяет путь кристаллизации на поверхности ликвидуса до линии двойной эвтектики.

Когда линия выделения двойной эвтектики достигнута, в уравнение (6.1) необходимо добавить новый член:

$$\frac{df_L}{dC_{Lm}} = - \frac{1}{1 - k_{am}} \frac{f_L}{C_{Lm}} - \frac{k_{\beta m} - k_{am}}{1 - k_{am}} \frac{df_{\beta}}{dC_{Lm}}, \quad (6.3)$$

где f_{β} — весовая доля второй фазы β и $k_{\beta m}$ — равновесный коэффициент распределения элемента m между β -фазой и жидкостью.

¹ Под «путем кристаллизации» автор подразумевает геометрическое место точек на поверхности ликвидуса тройных диаграмм состояния при неравновесной кристаллизации. — *Прим. ред.*



Фиг. 6.11. Поверхность ликвидуса части диаграммы состояния системы Al — Cu — Ni (по данным Флемингса и Мерабиана [11]).

Стрелками показан путь кристаллизации сплава Al — 4,5% Cu — 2,0% Ni. Содержание меди (C_{Lm}) выражено в процентах.

Подобное соотношение записывается и для элемента n . Оно получено тем же путем, что и уравнение (2.3), но для двух образующихся фаз α и β . Вывод этого уравнения предоставляется сделать читателю в одной из задач, приведенных в конце главы.

В качестве примера практического использования вышесказанного рассмотрим алюминиевый уголок тройной диаграммы системы Al — Cu — Ni, приведенный на фиг. 6.11. Сплав состава C_0 , как показано на рисунке, начинает затвердевать с образованием α -фазы. Состав междендритной жидкости перемещается по мере затвердевания приблизительно радиально по отношению к алюминиевому углу диаграммы, следуя по линии кристаллизации, определяемой уравнением (6.2). Состав твердой фазы, образующейся при данном составе жидкости, определяется как

$$C_{am} = k_{am} C_{Lm} \quad (6.4a)$$

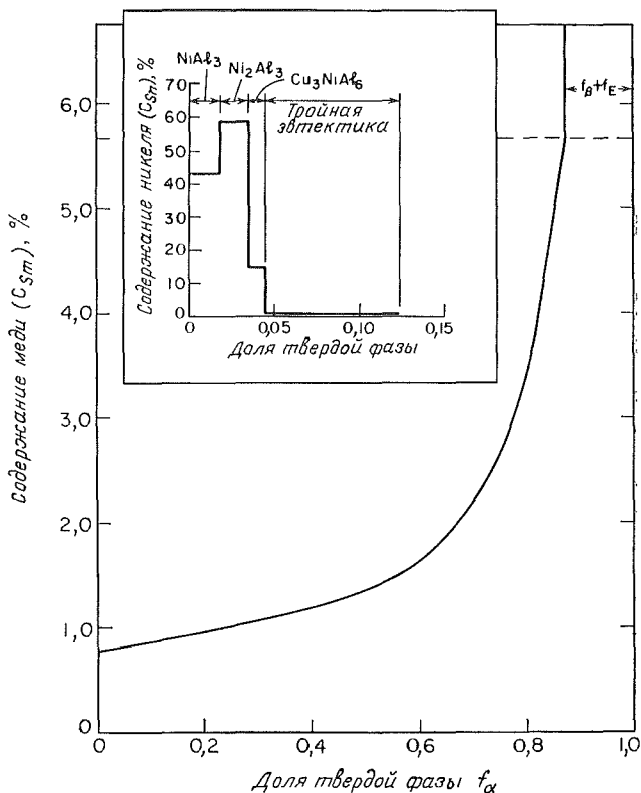
и

$$C_{an} = k_{an} C_{Ln} \quad (6.4б)$$

Так как диффузия в твердом состоянии отсутствует, соотношения (6.2) и (6.4) описывают происходящую сегрегацию — «коринг» (coring¹) в твердой фазе. На фиг. 6.12 показано расчетное содержание меди в α -фазе; содержание никеля в этой фазе пренебрежимо мало ($k_{an} \approx 0$).

Когда линия кристаллизации пересекает линию двойной эвтектики, образуется и начинает расти двойная эвтектика ($\alpha + \text{NiAl}_3$), а состав жидкости перемещается вдоль линии двухфазного равно-

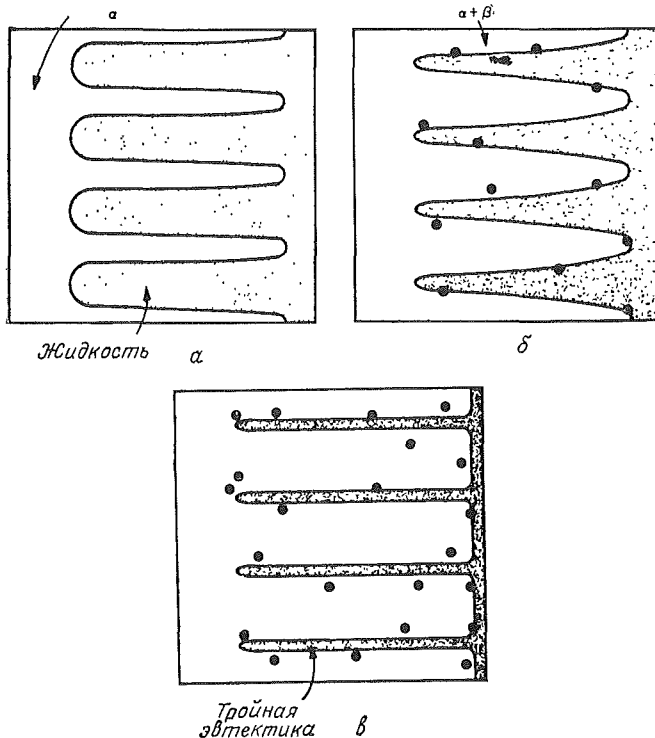
¹ Эквивалентного термина в русском языке не имеется. Явление «коринг» заключается в том, что в результате сильной микроликвации центральная часть осей дендритов и других видов кристаллов существенно отличается по составу и свойствам от периферии. В случае дендритного роста кристаллов это приводит к дендритной микроликвации. — *Прим. ред.*



Фиг. 6.12. Микролигация («коринг») в твердой фазе в сплаве Al — 4,5% Cu — 2,0% Ni (по данным Флемингса и Мерабиана [11]).

Здесь f_{α} — общее количество α -фазы (первичные кристаллы + количество α -фазы в двойной эвтектике); f_{β} — общее количество фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 и Cu_3NiAl_6 ; f_E — количество тройной эвтектики.

весия к первой перитектической температуре 599°C. При этой температуре прекращается образование одной из фаз (NiAl_3), подобно тому как это наблюдается в двойных сплавах, но вместо нее образуется новая фаза — Ni_2Al_3 . Таким образом, двойная эвтектика ($\alpha + \text{Ni}_2\text{Al}_3$) существует в интервале температур 599 — 561°C, а двойная эвтектика ($\alpha + \text{Cu}_3\text{NiAl}_6$) — в интервале между 561°C и температурой образования тройной эвтектики 547°C. При этой температуре оставшаяся жидкость затвердевает с превращением в тройную эвтектику. Количество образующихся фаз для выбранного в качестве примера сплава рассчитано по уравнению (6.3) и схематически показано на фиг. 6.12. Окончательная микроструктура сплава состоит из пяти фаз: α , NiAl_3 , Ni_2Al_3 , Cu_3NiAl_6 и CuAl_2 .



Фиг. 6.13. Схематическое изображение небольшого объема затвердевающего тройного сплава (по данным Мерабиана и Флемингса [12]).
 α — образование первичной α -фазы (эта фаза указана стрелкой); б — образование вырожденной псевдобинарной эвтектики или монотектики; в — затвердевание тройной эвтектики.

Фаза α составляет основную массу в микроструктуре (приблизительно 80%), причем большая часть этой фазы (около 60%) представляет собой первичные кристаллы. Остальная часть α -фазы (около 20%) затвердевает в составе эвтектик.

МОНОТЕКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Монотектики, как и эвтектики, могут затвердевать с образованием вытянутых стержневидных структур, если затвердевание осуществляется при достаточно высоком температурном градиенте и достаточно малой скорости роста (гл. 4). Подобная стержневидная монотектика может также образовываться в междендритных пространствах при дендритной кристаллизации отливок и слитков. Форвард и Эллиот [13] предположили, что стержневидные кристал-

лы силикатов, которые они изучали, образуются именно по этому механизму, а Фредериксон и Хиллерт [14] высказали такое же предположение при изучении сульфидов марганца. Типичным примером монотектической структуры являются зернистые включения свинца в свинцовистой бронзе и сульфидные включения в сплавах системы Fe — O — S. В этих сплавах первичная фаза образуется в виде дендритов, как это схематически показано на фиг. 6.13, пока не будет достигнута монотектическая горизонталь двухфазного равновесия.

С этого момента образуется монотектика в виде мелких капель жидкости L_2 в жидкости L_1 , в то время как дендриты продолжают расти. Во всяком случае, в системе Fe — O — S капельки не выталкиваются ранее образовавшейся твердой фазой, а захватываются ею по мере роста дендритов. Таким образом, каждая капелька оказывается изолированной от дальнейшего взаимодействия с основной массой жидкости L_1 или другими капельками L_2 . Ярвуд и соавторы [15] показали, что этот тип затвердевания может получить количественную трактовку с помощью уравнения (6.3). Жидкость L_2 рассматривается как фаза, внутри которой диффузия не протекает, поскольку между изолированными капельками не могут происходить диффузионные процессы (это обсуждается более полно ниже в данной главе).

ПЕРВИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

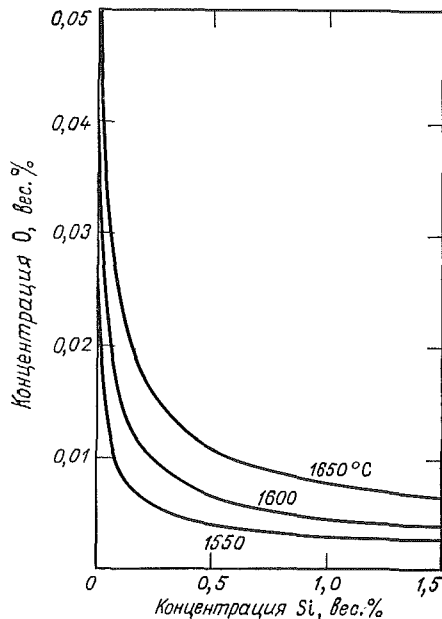
В литых сплавах первичная фаза часто не является фазой, количественно преобладающей в структуре. Когда в расплав вводят измельчающие зерно добавки, первичная фаза обычно включает в себя добавленные элементы. Когда вводятся раскислители, продукт раскисления часто представляет собой кристаллическую или стеклоподобную фазу, которая начинает затвердевать раньше первичной фазы. В сталях такими продуктами раскисления являются Al_2O_3 и SiO_2 . Обычны также продукты раскисления, представляющие собой комбинации различных элементов, присутствующих в стали, например $MnSiO_3$ и $Mn(O, S)$.

Термодинамика раскисления стали интенсивно изучается [17]. Простым примером служит раскисление кремнием жидкого железа, содержащего только кислород. В этом случае химическая реакция состоит в следующем:



где \underline{Si} и \underline{O} — кремний и кислород, растворенные в расплаве, а SiO_2 — продукт раскисления. Активность растворенных кремния и кислорода приблизительно равна их весовым концентрациям

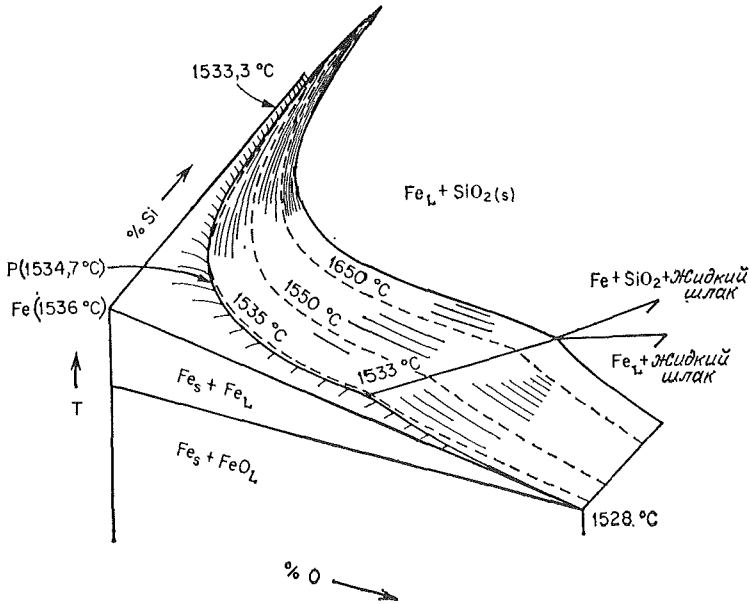
Фиг. 6.14. Концентрация кремния и кислорода в железе в равновесии с твердым SiO_2 (по данным Туркдогана [41]).



в том концентрационном интервале, который характерен для раскисления стали. Поэтому

$$K' = [\% \underline{\text{Si}}] [\% \underline{\text{O}}]^2. \quad (6.6)$$

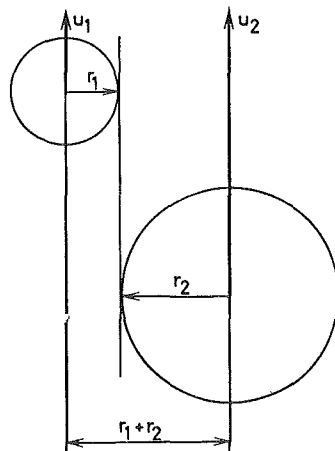
Эта константа является функцией температуры. Растворимость возрастает с повышением температуры, как это показано на фиг. 6.14. Приведенные здесь изотермы относятся к части поверхности ликвидуса со стороны угла, обогащенного железом, в тройной системе Fe — O — Si. Эта часть диаграммы состояния, в которой первичной фазой является SiO_2 , построена по термодинамическим данным Эллиота и соотр. [13, 16] и приведена на фиг. 6.15. Сплавы с более высоким содержанием кремния и кислорода по отношению к линии двухфазного равновесия затвердевают с образованием продукта раскисления в качестве первичной фазы. Таким продуктом является SiO_2 для всех сплавов, за исключением тех, которые содержат очень малое количество кремния. В соответствии с фиг. 6.15 двуокись кремния SiO_2 должна быть кристаллической в условиях равновесной кристаллизации, но обычно она образуется в виде жидкости и остается в виде стекловидных включений в окончательной литой структуре. Разница в величинах свободной энергии кристаллической и стекловидной форм SiO_2 мала, а кинетически, очевидно, предпочтительнее является образование стекловидной фазы.



Фиг. 6.15. Угол системы Fe — Si — O (по данным Эллиота и сотр. [13, 16]). Сплошными показаны линии двойного насыщения, пунктиром — изотермы. P — точка максимума на линии двойного насыщения,

Немногие имеющиеся данные свидетельствуют о том, что образование двуокиси кремния как первичной фазы происходит при относительно малом пересыщении путем гетерогенного механизма зарождения. В промышленной стали кремнеземистые включения образуются в чрезвычайно большом количестве — порядка 10^8 в 1 см^3 . В большинстве случаев их начальные размеры составляют несколько микрон, затем они быстро увеличиваются во времени, даже в изотермических условиях. В одном из исследований [18] было показано, что через минуту после начала раскисления самые крупные частицы были на порядок больше, чем по прошествии лишь 10 с. Причины этого роста весьма интересны и состоят совсем не в том, что можно было бы ожидать на первый взгляд. Так, здесь не играют заметной роли процессы, включающие диффузию в расплаве, тогда как укрупнение частиц за счет столкновения и спекания более мелких частиц приобретает первостепенное значение. Столкновения частиц могут быть вызваны двумя причинами. Во-первых, по закону Стокса более крупные частицы всплывают быстрее, чем мелкие, и могут догнать их и столкнуться с ними; во-вторых, конвективное перемешивание расплава также способствует столкновению частиц. Оба этих процесса подобны столкнове-

Фиг. 6.16. Предельный случай столкновения двух включений (из работы Линдборга и Торселла [18]).



нию и слиянию капель конденсата воды, которые происходят при образовании дождя. В металлических сплавах столкновения происходят с высокой частотой в связи с наличием большого числа частиц. В расплаве с количеством частиц порядка 10^8 см^{-3} расстояние между частицами составляет всего несколько десятых микрон, так что частицы не могут перемещаться на большие расстояния без столкновений между собой.

Всплыванию частиц по закону Стокса и их столкновению было дано количественное описание. Это сделали применительно к включениям Линдборг и Торселл [18] на основе анализа Ганна. На фиг. 6.16 показаны два включения, которые поднимаются в спокойном неподвижном расплаве. Включения имеют радиусы r_1 и r_2 и всплывают со скоростями u_1 и u_2 соответственно. Эти скорости входят в выражение закона Стокса в следующем виде:

$$u = \frac{2}{9} g_r r^2 \frac{\rho_L - \rho_i}{\eta} = k_{\text{Стокс}} r^2, \quad (6.7)$$

где g_r — ускорение силы тяжести; ρ_L и ρ_i — плотности жидкости и включения; η — вязкость жидкости. Только включения, которые находятся на расстоянии по горизонтали не более $r_1 + r_2$, могут в конце концов столкнуться. Время, необходимое для столкновения этих частиц, зависит от относительной скорости их движения и расстояния по вертикали. Для столкновений, которые происходят в единицу времени, центры двух включений должны оказаться внутри цилиндрического объема W , равного

$$W = k_{\text{Стокс}} |r_1 - r_2| (r_1 + r_2)^3, \quad (6.8)$$

где W — «удельный объем столкновений», имеющий размерность

объема на единицу времени, а $k_{\text{Столк}}$ — константа скорости всплывания по Стоксу [уравнение (6.7)].

Когда сталкиваются два включения, они быстро сливаются друг с другом, образуя округлое включение. Функция распределения включений по размерам имеет вид

$$\frac{df(r)}{dt} = - \int_0^{\infty} f(r_2) W(r_1, r_2) f(r) dr_2. \quad (6.9)$$

С помощью трех приведенных выше уравнений и зная распределение включений по размерам в какой-то момент, можно вычислить распределение по размерам в любой другой момент (в прошлом или будущем). Вследствие столкновения частиц распределение размеров частиц изменяется в сторону их укрупнения. Расчеты показывают, что простое столкновение по Стоксу может быть причиной очень быстрого увеличения размеров частиц включений в стали; этот процесс усиливается в результате перемешивания жидкости.

Для включений SiO_2 , использовавшихся в качестве примера в предыдущем обсуждении, эксперименты показывают, что две частицы, сталкивающиеся при температурах, характерных для выплавки стали (приблизительно 1600°C), обычно быстро спекаются друг с другом или *коалесцируют* с образованием одного болсо крупного сферического включения. Время коалесценции по Френкелю приблизительно равно

$$t \simeq \frac{r \eta_i}{\sigma}, \quad (6.10)$$

где η_i — вязкость включения и σ — поверхностная энергия на границе жидкость — включение. При температуре 1600°C имеем $\eta_i = 5 \cdot 10^8$ П для SiO_2 [21]. Приняв $\sigma = 1300$ эрг/см² [22] и радиус частицы равным 2 мкм, получим время спекания около 1 мин, что намного меньше обычного времени выдержки металла в ковше. При более низких температурах вязкость включения может быть существенно выше, поэтому частицы этих же размеров не успевают принимать полностью округлую форму за имеющееся время.

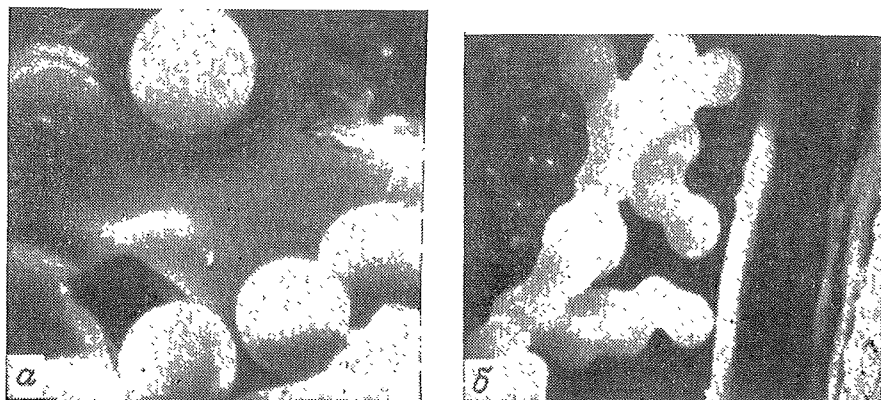
Другие первичные включения (помимо SiO_2) могут коалесцировать или не коалесцировать после их столкновения. Например, включения окиси алюминия сталкиваются и прилипают друг к другу так же, как и включения SiO_2 , но коалесценция оказывается очень незначительной [23]. В результате образуются большие скопления (*кластеры*), которые могут насчитывать сотни и более взаимосвязанных частиц. Аналогично этому первичные включения окислов в жидком алюминии или других легкоплавких металлах и сплавах обычно не коалесцируют, но их размеры увеличиваются,

вероятно, благодаря столкновениям и частичному спеканию в процессе плавки.

Максимальное удаление включений из расплава является одной из практических целей успешного проведения плавки. Мелкие первичные продукты раскисления стали и большинства других металлов имеют недостаточно крупные размеры, чтобы полностью всплыть на поверхность ванны. Весьма небольшая скорость всплывания этих частиц по механизму Стокса часто намного меньше скорости движения частиц в ванне вследствие конвекции; и даже если конвекции нет, время разделения фаз путем всплывания получается недопустимо большим. Как только частицы становятся крупнее, скорость всплывания быстро возрастает и скорость удаления включений может стать удовлетворительной. Всплывание кремнеземистых частиц в стали становится значительным, после того как размеры частиц достигли 20 мкм. Удовлетворительная очистка от включений получается в том случае, когда они всплывают и прочно соединяются друг с другом или растворяются в шлаке на поверхности металла. В практике выплавки алюминиевых и магниевых сплавов принято перемешивать металл под шлаком (или *флосом*), тем самым увеличивая возможность столкновения частиц окислов между собой в металле, а также со шлаком. Другим путем удаления этих включений является их фильтрация. При производстве качественного алюминиевого и магниевого литья в песчаных формах для удаления крупных включений в литниковой системе устанавливаются металлические сита. Фильтрация используется для получения качественных слитков при непрерывной разливке алюминия. Один из методов состоит в том, чтобы пропустить металл через слой размельченного огнеупора [24, 25], в другом случае пропускают металл через пористый огнеупорный фильтр.

Морфология первичных включений в литых металлах может быть весьма различной. Она зависит от кинетики массопереноса через границы раздела, удельных поверхностных энергий, наличия столкновений, а также от вязкости включений. Первичные кремнеземистые включения обычно имеют округлую форму, как это показано на фиг. 6.17,а. Исключение составляет случай, когда несколько включений, столкнувшись, полностью не коалесцируют, так как столкновение происходит либо при низких температурах, либо уже во время кристаллизации твердой фазы. В последнем случае включения частично сцепляются друг с другом, образуя *многозвенные* (или *расчлененные*) *скопления* (фиг. 6.17,б). Первичные включения окиси алюминия, как правило, отличаются более остроугольной формой, чем включения SiO_2 , и образуют аналогичные многозвенные скопления с малой степенью сцепления частиц.

Первичные включения часто имеют также *дендритное* или

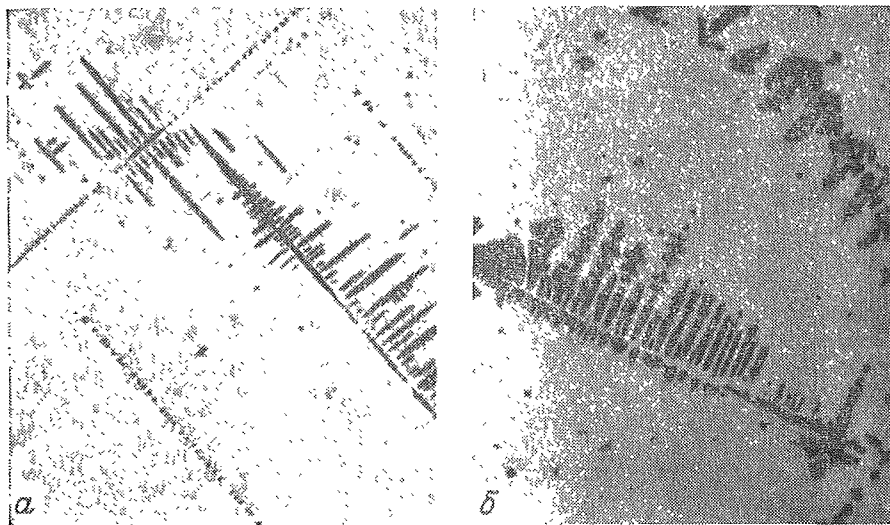


Фиг. 6.17. Единичные и многоветвистые включения SiO_2 в сплаве на основе железа после глубокого травления поверхности образца, $\times 500$ (из работы Майерса и Флемингса [26]).

Снимки получены на сканирующем (растровом) электронном микроскопе.

ячеистое строение, если их рост ограничен диффузией в расплаве. Такая структура наблюдается преимущественно при больших скоростях охлаждения. Стекловидные кремнеземистые включения образуют разветвленные скопления без определенной кристаллографической ориентации [41, 26]. В случае других распространенных включений в сталях, например сульфидов алюминия или марганца, образуются кристаллографически ориентированные дендриты [27, 28]. В зависимости от механизма присоединения атомов на границе раздела это могут быть либо ограниченные, либо неограниченные дендриты (фиг. 6.18). Переходя от железа (и стали) к другим металлам, необходимо отметить, что первичные включения в них отличаются подобным же разнообразием форм в зависимости от тех же факторов, которые были указаны для стали. Наиболее важными из них являются включения в алюминии: ограниченные игольчатые включения FeAl_3 и пленки Al_2O_3 , залегающие в виде тонких плоских включений. Последний тип, вероятно, образуется путем погружения в расплав поверхностного окисного слоя.

Ранее считалось, что включения, располагающиеся в промежутках между дендритами, образуются на поздней стадии кристаллизации, тогда как включения внутри дендритных ветвей образуются как первичные или же в самом начале кристаллизации основной фазы. В настоящее время стало известно, что может происходить вытеснение включений угольщающимися дендритами, и поэтому первичные включения могут располагаться преимущественно в междендритных пространствах. В гл. 4 было показано, что в случае плоского фронта кристаллизации мелкие частицы включений



Фиг. 6.18. Первичные дендритные включения сульфида марганца в железе (по данным Байглю [28]).

a — неограниченные включения в малоуглеродистой стали; *б* — ограниченные включения в высокоуглеродистой стали.

могут быть оттеснены с поверхности раздела между жидкой и твердой фазами при достаточно низкой скорости кристаллизации. Скорость утолщения дендритных ветвей обычно значительно ниже, чем пороговые скорости, наблюдаемые в указанных экспериментах, поэтому неудивительно, что включения иногда выталкиваются в междендритное пространство.

Известно, что частицы SiO_2 являются одним из типов включений, которые выталкиваются в процессе роста дендритов в стали. Изучая эти включения в сплавах системы железо — медь, Майер [26] показал, что включения не только выталкиваются, но и сталкиваются друг с другом и образуют многозвенные скопления, причем не только в расплаве, но и в процессе кристаллизации. Включения перемещаются по междендритным участкам по нескольким причинам, одной из которых является выталкивание их дендритами, а другой — всплывание. Еще одна причина заключается в движении расплава в междендритных пространствах (гл. 7). Многозвенное скопление включений, показанное на фиг. 6.17, служит примером скоплений, образовавшихся в основном благодаря столкновению включений после образования первичной металлической фазы, причем коалесценция произошла не полностью.

Новый процесс, состоящий во введении графитового порошка в

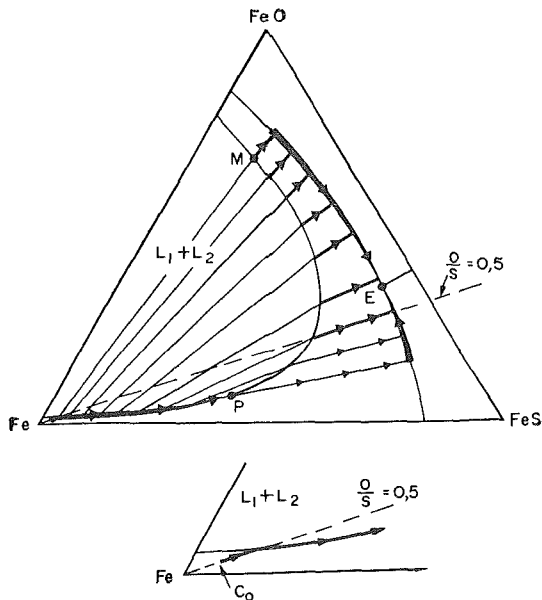
алюминиевые сплавы, позволяет наблюдать интересный пример выталкивания включений. Диспергирование порошка в металле достигалось покрытием частичек графита слоем никеля, а затем перемешиванием расплава для предотвращения всплывания частиц порошка после их введения в расплав. После этого литой сплав алюминия содержал равномерно распределенные в матрице частицы графита. Следует заметить, что, хотя сплав отличается весьма равномерным распределением частиц графита, можно наблюдать определенную тенденцию к их отталкиванию растущими дендритами алюминия [29].

ВТОРИЧНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Вторичными включениями называются включения, которые образуются во время или после затвердевания основной фазы. Это происходит благодаря тому, что легирующие элементы или примеси в процессе кристаллизации оттесняются в междендритное пространство. В качестве примера рассмотрим в системе $Fe - O - Si$ сплав, отношение Si/O для которого больше, чем для сплава, отвечающего выделению двухфазной эвтектики при $1534,7^\circ C$ (фиг. 6.15). После того как произошло образование некоторого количества твердой фазы, состав жидкой фазы достигает линии двухфазной эвтектики. Если рассматривать этот вопрос таким же образом, как для ранее обсужденных тройных сплавов, то становится ясно, что процесс затвердевания происходит с выделением как SiO_2 , так и железной фазы, а состав междендритной жидкости перемещается по линии двойной эвтектики в сторону угла Si . Обычно первичные включения, о которых упоминалось ранее, оттесняются фронтом кристаллизации растущего дендрита. Сплавы с отношением Si/O , меньшим, чем у сплава состава P , затвердевают подобным же образом, за исключением тех сплавов, в которых состав междендритной жидкости изменяется по линии двойного насыщения (т. е. обоими компонентами) в сторону кислородного угла, причем образующиеся включения представляют собой силикаты железа.

Данная трактовка процесса кристаллизации сплавов системы $Fe - O - Si$ предполагает отсутствие препятствий зарождению и (или) росту фазы SiO_2 в процессе роста дендритов. Большинство результатов, полученных при затвердевании сплавов системы $Fe - O - Si$, может быть понято на основе гипотезы о выталкивании включений первичными дендритами в междендритное пространство. Если не делать такого предположения, то полученные результаты могут быть объяснены только тем, что требуется большое пересыщение для выделения и роста SiO_2 [41].

Другие включения, которые образуются в виде капель жидкости и о которых упоминалось выше, представляют собой окисульфиды в сплавах системы $Fe - O - S$. Эти включения захватываются

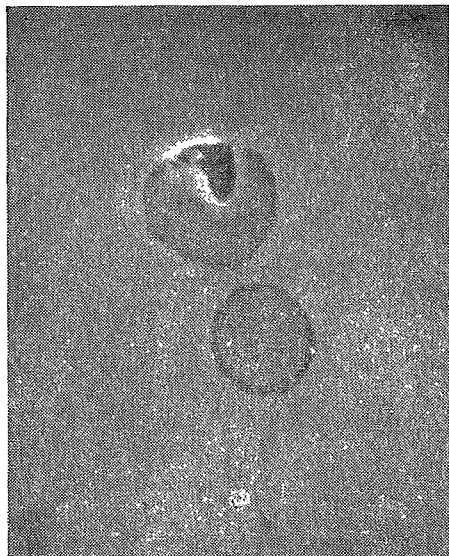


Фиг. 6.19. Схематическое изображение поверхности ликвидуса системы Fe—FeO — FeS (по данным [15]).

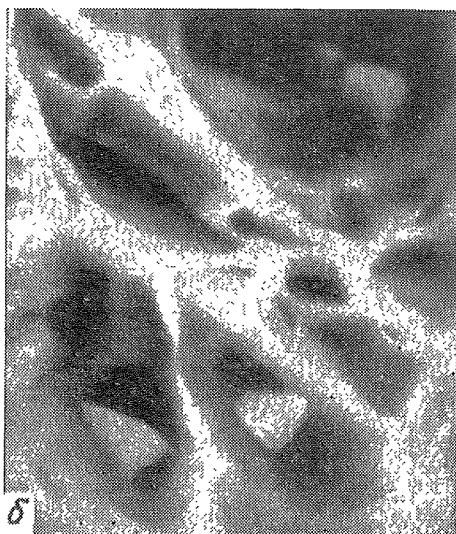
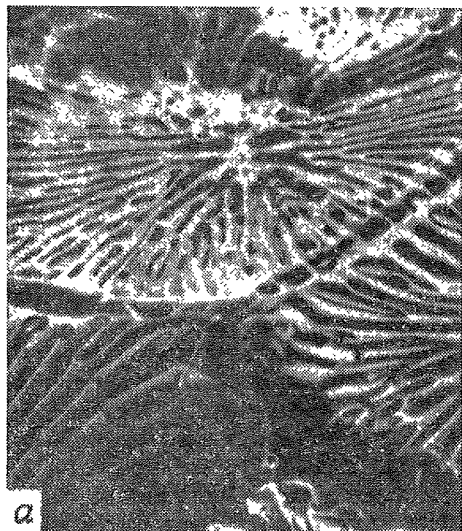
Показан путь кристаллизации обогащенного железом сплава состава C_0 . Точка P является минимумом на линии двойного насыщения. Внизу показано увеличенное изображение угла диаграммы состояния.

дендритами, как это показано на фиг. 6.13. Такая реакция требует небольшого пересыщения кислородом и серой. Процесс может быть представлен наглядно с помощью проекции поверхности ликвидуса (фиг. 6.19). Обогащенные железом сплавы с отношением O/S , равным 0,5, затвердевают до тех пор, пока не будет достигнута линия двойного насыщения, когда образуются включения в виде капель жидкости состава M , которые затем захватываются дендритами железа. После этого состав междендритной жидкости еще некоторое время изменяется по линии двойного насыщения до точки P ; при этом образуются (и захватываются дендритами) включения, которые содержат несколько большее количество серы, чем первичные включения. В конце концов появляется серия капель-включений, которые захватываются дендритами, и в которых отношение O/S изменяется от точки M до точки P .

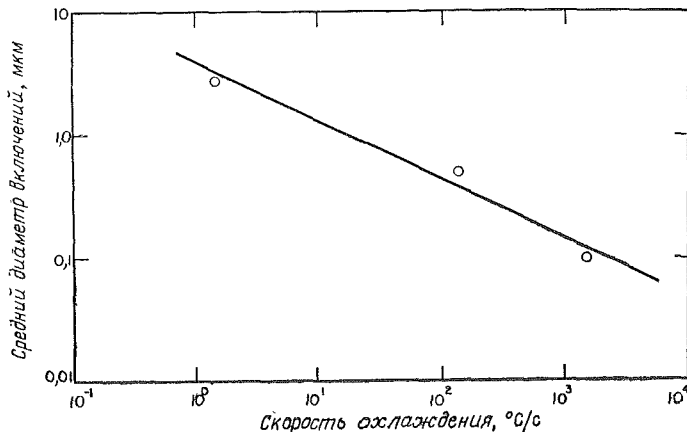
Каждое отдельное включение затвердевает как самостоятельная изолированная «отливка», как это показано на схеме стрелками. Так, например, состав жидкого включения M изменяется от двухфазной монотектической линии двойного насыщения к линии эвтектики (так как выделяется небольшое количество железа). Затем фигуративная точка расплава перемещается вниз вдоль линии двойного насыщения. При этом выпадает FeO и дополнительно неболь-



Фиг. 6.20. Усадочная раковина в обогащенном кислородом включении в железе, $\times 2600$ (из работы Брауэра [42]).
Снимок получен на растровом электронном микроскопе.



Фиг. 6.21. Два различных типа вторичных включений MnS (из работы Байглоу [28]).
a — эвтектика, тип II, $\times 700$; *б* — вырожденная эвтектика, тип III, $\times 500$.



Фиг. 6.22. Зависимость среднего измеренного диаметра включений SiO_2 от скорости охлаждения сплавов системы Fe — O — Si (по данным Брауэра [42]).

шое количество железа. Наконец, образуется тройная эвтектика, в которой преобладают фазы FeO и FeS [13]. Интересно, что, когда каждая такая маленькая круглая «отливка» затвердевает указанным образом, она сохраняет свою сферическую форму (так как в процессе реакции выделяется очень немного железа), причем благодаря большому уменьшению объема окислов при кристаллизации образуется усадочная раковина (фиг. 6.20).

Так же как и в случае первичных включений, форма и строение вторичных включений могут быть различными и зависят от кинетики межфазных процессов и других параметров кристаллизации. Многие сплавы затвердевают с образованием стержневидной или стержневидно-пластинчатой эвтектики. Обычно считают, что сульфиды неограниченного типа II образуются по эвтектической реакции, хотя недавно Фредериксон и Хиллерт [14] предположили, что они образуются по мопотектической реакции. На фиг. 6.21, а показана такая структура.

Вторичные включения обычно малы по сравнению с расстояниями между ветвями дендритов; размеры включений составляют 0,1—5 мкм для типичных отливок и слитков из железных сплавов. На фиг. 6.22 показаны типичные данные для кремнеземистых включений в стали. Как изложено в гл. 10, быстрое охлаждение существенно улучшает свойства многих сплавов. Существует мнение, что одной из причин этого служит очень сильное измельчение включений при высоких скоростях охлаждения металла.

«Ограниченные» типы эвтектик включают сульфиды *якорного типа* в чугунах и включения в виде *китайского письма* в алюминии-

вых сплавах. Сульфиды марганца в литых сталях также образуют ограненные включения вырожденной эвтектики, известные как включения типа III, когда состав сплава предопределяет ведущую роль кинетики межфазных процессов при росте сульфидов. Этот тип включений, показанный на фиг. 6.21, в, в значительно меньшей степени ухудшает механические свойства, чем тип II. В практике промышленной выплавки обычно стремятся избежать образования включений типа II [30]. Из опыта известно, что увеличение содержания таких элементов, как углерод, кремний и алюминий, способствует скорее кристаллизации ограненных включений вырожденной эвтектики, чем образованию неограненных стержневидных включений.

РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

Весьма вредными примесями в литых сплавах являются те, которые выделяются (одни или в сочетании с другими элементами) с образованием газовой фазы. Газовая пористость может быть результатом образования такого простого двухатомного газа, как H_2 , или более сложных, как CO , H_2O или SO_2 [31, 32]. Водород является наиболее распространенным элементом, образующим газовые включения. Он растворяется с выделением тепла в большинстве металлов (за исключением титана, циркония и ниобия). Растворимость его в металлах уменьшается с понижением температуры, причем наблюдается резкий скачок, который соответствует процессу затвердевания (фиг. 6.23).

На фиг. 6.23 по вертикальной оси отложены весовые проценты растворенного водорода и эквивалентный объем газа в 100 г металла при стандартных температуре и давлении. Выбор таких единиц измерения дает возможность оценить приблизительный объем пустот в металле, появляющихся в результате растворения, а затем выделения газа. Атомарный газ растворяется как в жидкости, так и в твердой фазе в соответствии с реакцией



где \bar{H} — водород, растворенный в жидком металле. Приняв активность водорода равной весовому проценту, получим количество растворенного при равновесных условиях водорода с парциальным давлением P_{H_2}

$$\% \bar{H}_L = K'_L \sqrt{P_{H_2}} \quad (6.12a)$$

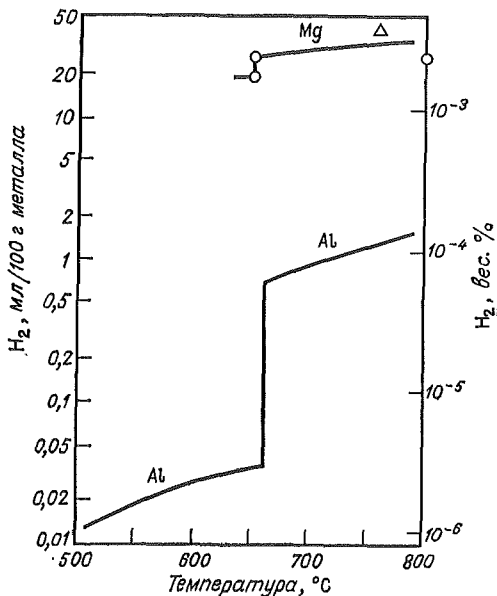
и

$$\% \bar{H}_S = K'_S \sqrt{P_{H_2}}, \quad (6.12b)$$

где K'_L и K'_S — константы, а $\% \bar{H}_L$ и $\% \bar{H}_S$ — содержания (в вес. %)

Фиг. 6.23. Растворимость водорода в алюминии и магнии при атмосферном давлении [43].

△ по Зауэрвальду; ○ по Винтерхагеру



водорода, растворенного при данной температуре в жидкости и твердой фазе соответственно. Количество растворенного водорода пропорционально корню квадратному из парциального давления водорода над расплавом.

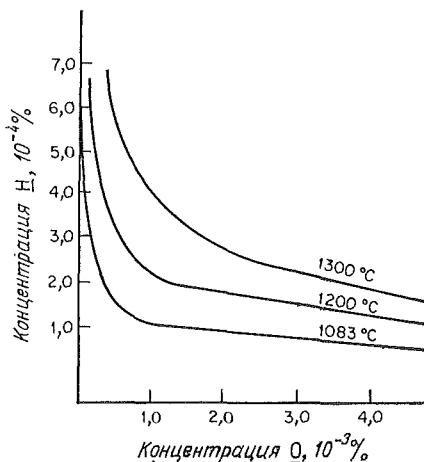
В некоторых металлах, особенно в алюминии и магнии, водород является единственным газом, который растворяется в существенных количествах. В других металлах могут образовываться сложные газы. В сплавах на основе железа или меди кроме водорода может присутствовать растворенный кислород. Эти газы могут реагировать с образованием паров воды по реакции



Соответствующая константа равновесия для жидкости может быть записана как

$$K'_L = \frac{[\% \underline{\text{O}}] [\% \underline{\text{H}}]^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.14)$$

Чем больше содержится растворенного кислорода, тем меньше содержание растворенного водорода, и наоборот. На фиг. 6.24 это показано для чистой меди.



Фиг. 6.24. Равновесные растворимости водорода и кислорода в меди при давлении водяного пара 1 кгс/см².

Другим сложным газом, имеющим промышленное значение, является СО в стали:

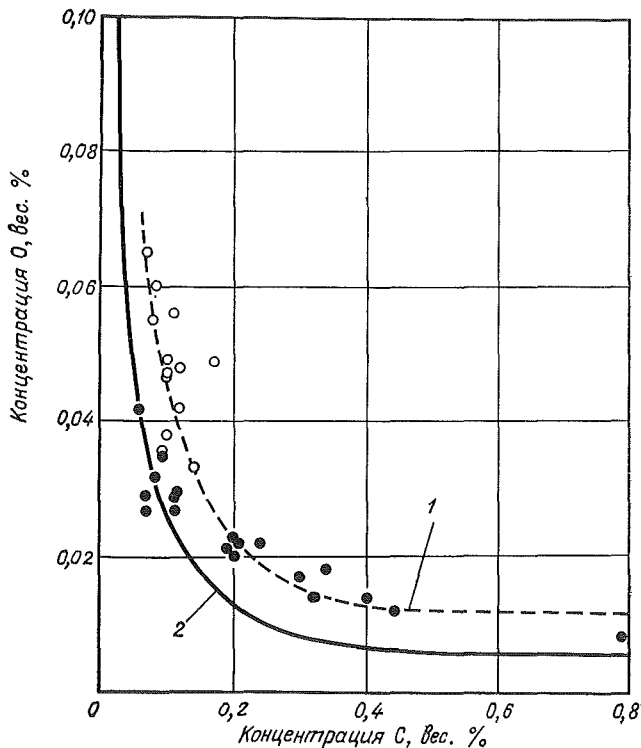


где $\underline{\text{C}}$ и $\underline{\text{O}}$ — углерод и кислород, растворенные в стали. Константа равновесия из закона действия масс выглядит как

$$K_L = \frac{[\% \underline{\text{C}}] [\% \underline{\text{O}}]}{P_{\text{CO}}}. \quad (6.16)$$

При температурах сталеплавильных процессов небольшое количество CO_2 образуется по аналогичной реакции и суммарная функция растворимостей углерода и кислорода показана на фиг. 6.25.

В промышленности применяются различные способы удаления газа из расплавленных металлов. Многие из них основаны на том, что растворимость газа уменьшается с понижением его парциального давления. Сюда относятся такие методы удаления газа из металла, как вакуумная плавка, вакуумирование и использование инертных газов (более полно они обсуждаются в следующей главе). Другой метод дегазации основан на связывании элемента, образующего газ, другим элементом с выделением из раствора продукта взаимодействия. Таким путем кремний и алюминий используются для раскисления стали (как было описано ранее), а фосфор и алюминий — для раскисления сплавов на основе меди. Бронзы часто плавятся в окислительных условиях для поддержания минимального содержания водорода в соответствии с уравнением (6.13), а затем раскисляются для удаления кислорода.



Фиг. 6.25. Растворимости кислорода и углерода в стали [17].
 1 — мартеновская плавка; 2 — в равновесных условиях ($P_{CO} + P_{CO_2} = 1,0 \text{ кгс/см}^2$ при 1600°).

УДАЛЕНИЕ ГАЗА ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ПУЗЫРЕЙ

Вакуумная плавка и вакуумирование являются быстрыми и эффективными способами удаления газа из металла. Вакуумирование (вакуумная дегазация) отличается только тем, что металл плавится на воздухе и затем выдерживается в вакууме. Для большей эффективности процесса желательно, чтобы пузыри образовывались внутри металла, а не удалялись с открытой поверхности металла. Как мы увидим далее, для образования пузырей очень важно уменьшить металлостатический напор. Этого можно достичь путем разлива металла под вакуумом, путем многократных выпусков металла небольшими порциями из ванны с выдержкой в вакууме или путем энергичного перемешивания (для выхода на поверхность металла содержащих газ слоев расплава).

В условиях, когда расплавленный металл, содержащий растворенный газ, выдерживается в вакууме, газовый пузырь будет ус-

тойчивым, если в нем создается достаточно высокое давление, уравновешивающее действие внешних сил. Этими внешними силами являются: поверхностная энергия на границе раздела жидкость — пар, металлостатический напор и внешнее давление. Таким образом, для устойчивого газового пузыря

$$P_g = P_0 + \rho_L g_r h + \frac{2\sigma_{gL}}{r}, \quad (6.17)$$

где P_g — суммарное давление газа в пузыре; P_0 — внешнее давление; $\rho_L g_r h$ — металлостатический напор; последний член включает в себя давление, возникающее вследствие поверхностного натяжения σ_{gL} на границе газ — жидкость. Считая, что пузыри заполнены только одним газом, при равновесии с растворенным газом в металле суммарное давление внутри пузыря P_g может быть рассчитано в соответствии с термодинамическим равновесием по уравнениям вида (6.12а) и (6.14). Для пузырей размерами свыше нескольких микрон член, учитывающий поверхностную энергию, становится малым. Металлостатический напор остается важным фактором, препятствующим образованию пузырей, особенно в таких тяжелых металлических сплавах, как сталь.

Для мелких пузырей требуется чрезвычайно большое давление. Таким образом, существует проблема зарождения пузырей, которая формально сходна с проблемой зарождения твердых частиц в жидкости [33, 34] (см. гл. 10). Эксперименты с чистой водой и другими жидкостями показывают, что отсутствие гетерогенных зародышей создает значительные препятствия для зарождения газовых пузырей [35]. Имеются вполне убедительные доказательства того, что в расплавленных металлах также иногда может быть получено пересыщение газом. В алюминиевых сплавах, которые были подвергнуты фильтрации для удаления окислов и других включений, в процессе кристаллизации происходит значительное пересыщение водородом; пересыщение оказывается существенно меньшим в случае присутствия этих включений [36]. В сталях может быть получено большое пересыщение по СО, если поверхность тигля покрыта вязким жидким огнеупором. Таким способом содержание углерода может быть увеличено в 15 раз по сравнению с его количеством, находящимся в равновесии с растворенным кислородом. Однако, если расплав находится в контакте с нешлакованным огнеупором, он бурно реагирует и претерпевает энергичный углеродный кип. В обычных рафинирующих печах грубая поверхность огнеупора подины обеспечивает необходимые центры гетерогенного зарождения; при этом поддерживается малое пересыщение СО (но даже в этом случае оно весьма существенно). На фиг. 6.25 показано пересыщение, возникающее при мартеновских плавках. Полученные данные в этом случае при внешнем давлении 1 кгс/см²

такие же, как если бы металлы находились в равновесии с СО при давлении 2—3 кгс/см².

Один из способов разрешить проблему зарождения пузырей в процессе дегазации металла состоит в пропускании инертного газа через расплав. Этот метод широко используется при плавке цветных сплавов в контакте с атмосферой и в меньшей степени при плавке железных и медных сплавов. Кипение СО в процессе плавки стали действует подобным же образом, увлекая за собой другие газы, в том числе водород. Давление внутри газового пузыря при продувке инертным газом соответствует уравнению (6.17). Парциальное давление газа, который подлежит удалению, составляет долю общего давления. Величина парциального давления может быть получена из таких термодинамических зависимостей, как уравнения (6.12а) и (6.14), если предположить, что газовый пузырь и расплав находятся в равновесии.

Конечно, между газовым пузырем и расплавом не всегда может быть достигнуто равновесие, хотя предпринимаются попытки приблизиться к равновесному состоянию посредством максимального размельчения пузырьков. Результаты, полученные для ряда металлов, показывают, что скорость дегазации иногда ограничивается скоростью массопереноса газа внутри расплава или по поверхности раздела металл — пузырь [38, 39]. Следы водяных паров в инертном газе заметно замедляют дегазацию алюминия, вероятно, за счет образования поверхностной пленки окислов на стенках пузыря. Добавление хлора в инертный газ увеличивает скорость дегазации; возможно, что хлор разбивает или офлюсовывает окисные пленки.

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ПОРИСТОСТИ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

Чтобы проиллюстрировать факторы, влияющие на образование пористости, рассмотрим алюминиевый сплав при температуре плавления и давлении 1 кгс/см². Некоторое количество газа (% H_2) предварительно растворено в расплаве: меньше, чем максимальная растворимость газа в расплаве, и больше, чем растворимость в твердом состоянии. Допуская, что растворимость водорода в алюминиевом сплаве такая же, как в чистом алюминии, получим, что начальное содержание растворенного водорода находится в пределах вертикальной ступени на кривой для алюминия, показанной на фиг. 6.23. В процессе кристаллизации водород вытесняется растущими дендритами. Водород присутствует в столь малом количестве, что он заметно не изменяет массу жидкой фазы сплава при заданной температуре. Полагая, что диффузия водорода в расплаве и твердом алюминии протекает полностью на расстояниях, соизмеримых с шагом дендритных ветвей, можно напи-

сать, согласно правилу рычага, для равновесной системы соотношение

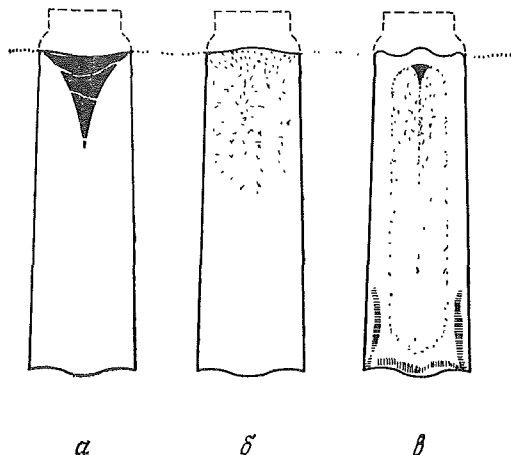
$$(\% \underline{H}_S) f_S + (\% \underline{H}_L) f_L = \% \underline{H}_i, \quad (6.18)$$

где f_S и f_L — массы твердой и жидкой фаз соответственно. С увеличением массы твердой фазы концентрации водорода в жидкой и твердой фазах также возрастают и парциальное давление водорода P_{H_2} , который должен находиться в равновесии с растворенным газом, соответственно увеличивается. Когда давление P_{H_2} становится достаточно большим, образуются поры. Условием этого является $P_{H_2} > P_g$, согласно уравнению (6.17); или, пренебрегая влиянием поверхностного натяжения и металлостатического напора, просто необходимо, чтобы P_{H_2} было больше, чем внешнее давление P_0 .

Водород создает трудности при производстве алюминиевого литья отчасти оттого, что он легко растворяется в металле в результате взаимодействия алюминия с водой или ее парами. Кроме того, отношение растворимостей водорода в твердой и жидкой фазах настолько мало, что лишь незначительное количество водорода, присутствующего в жидкости, может остаться в растворе в твердой фазе. Когда поры образуются при небольшом количестве твердой фазы, они имеют большие размеры и округлую форму; при большей массе твердой фазы они более остроугольны (в масштабе размеров ветвей дендритов) и принимают форму промежутков между дендритами. В том случае, когда пористость образуется при большой массе твердой фазы, трудно или даже невозможно отличить *газовые поры* от *усадочных* (это будет обсуждено в гл. 7).

Когда в металле присутствует больше одного газообразующего элемента, газы выделяются таким же образом, как это было описано выше для простого случая. В качестве примера рассмотрим медь с растворенными в ней водородом и кислородом. Водород будет выделяться во время кристаллизации, когда его парциальное давление, как это дано уравнением (6.12а), достигнет достаточно большой величины, а пары воды будут выделяться, когда парциальное давление [в соответствии с уравнением (6.14)] станет достаточно большим.

Разливка большинства металлов проводится при минимально возможных содержаниях в них газов с целью производства плотных отливок или слитков. Исключение составляют полуспокойные и кипящие стали. Выделение СО в процессе их кристаллизации используют для компенсации усадки и таким образом избегают образования *усадочной* раковины в верхней части слитка. Образующиеся в слитках газовые раковины завариваются в процессе прокатки слитка. На фиг. 6.26 приведена макроструктура слитков, полученных на трех различных стадиях выделения СО. Строение слитка *a* соответствует полностью «спокойной» стали, раскис-



Фиг. 6.26. Строение слитков из стали трех типов [17].
1 — спокойная сталь; 2 — Полуспокойная; 3 — кипящая сталь.

ленной такими сильными раскислителями, как алюминий, причем СО в процессе кристаллизации не выделяется. Слиток б является типичным для полуспокойных сталей, в которых выделено ровно такое количество СО, которое достаточно для компенсации усадки при затвердевании. Слиток в характерен для кипящей стали. В нем выделение газа происходило энергично уже на самых ранних стадиях кристаллизации. Сильное перемешивание в процессе кипения стали настолько энергично в верхней части слитка на ранней стадии затвердевания, что образовавшиеся большие раковины были отеснены в верхнюю часть слитка. В нижней части слитка, где процесс кипения менее активен, растут столбчатые кристаллы и между ними образуются *удлиненные топовидные пустоты*, заполненные СО. Кипящие стали выплавляются с содержанием углерода в пределах 0,1—0,15% и пригодны для производства стального листа. Полуспокойные стали содержат 0,15—0,3% углерода и находят применение как конструкционные материалы. Спокойные стали могут выплавляться с любым желаемым содержанием углерода при наличии в них легирующих элементов, могущих препятствовать процессу кипения. Они более однородны и плотны и используются в тех случаях, когда эти качества особо необходимы.

ЗАДАЧИ

6.1. Покажите путем расчета, что количество эвтектики на фиг. 6.1 является таким, которое следует ожидать при затвердевании сплава с 20% Вi при условии отсутствия диффузии в твердом состоянии.

6.2. При односторонне направленной кристаллизации сплава Pb — 20% Bi изобразите схематически (без расчета) для промежуток времени, когда сосуществуют твердая, твердая + жидкая и жидкая области, зависимости от расстояния до охлаждаемой поверхности: а) температуры, б) состава жидкой фазы, в) количества твердой фазы, г) состава твердой фазы C^*_S и д) минимальной концентрации твердого раствора в центре дендрита $C_{мин}$.

6.3. Сплавы системы Pb — Bi, содержащие 0—56% Bi, были получены в условиях плоского фронта кристаллизации при установившемся процессе.

а) Изобразите зависимость температуры затвердевания от содержания висмута.

б) Укажите на графике фазы, которые образовались в процессе кристаллизации, и их составы.

6.4. Подсчитайте значение G_L/R , соответствующее затвердеванию сплава Pb — 24% Bi в условиях плоского фронта кристаллизации, предполагая простой критерий концентрационного переохлаждения для оценки межфазного равновесия.

6.5. Объясните, почему детали из ковкого чугуна не изготавливаются толщиной намного более 25 мм, хотя из белого чугуна делаются значительно более тяжелые отливки (для износостойких деталей):

6.6. Каким образом можно изготовить крупные чугунные прокатные валки с отбеленной поверхностью и сердцевидной, имеющей структуру серого чугуна?

6.7. Объясните, почему в ледебурите есть участки с пластинчатым строением эвтектики наряду с участками со стержневидной эвтектикой.

6.8. Предложите эксперимент или эксперименты для выяснения, отталкиваются ли сферолиты графита в процессе роста дендритов или захватываются последними.

6.9. С какой проблемой Вы ожидаете столкнуться при разработке технологии кокильного литья чугуна?

6.10. Объясните качественно, почему в литых сплавах тройной системы, показанной на фиг. 6.12, могут существовать после затвердевания одновременно пять фаз. Является ли это нарушением правил фаз в термодинамике?

6.11. Найдите проекцию поверхности солидуса для реальной диаграммы состояния тройной системы из справочника. Выберите три начальных состава и покажите линию дендритной кристаллизации, происходящей в обычных слитках и отливках. Какие фазы

вы ожидаете получить в конечной структуре? Выпишите допущения, которые вы собираетесь сделать, чтобы ответить на этот вопрос.

6.12. Выведите уравнение (6.3) а) путем расчета количества оттесненного в расплав растворенного вещества в случае затвердевания различных количеств α - и β -фаз; б) путем расчета увеличения количества растворенного вещества в жидкости для того же соотношения фаз; в) приравнявая оба эти количества (т. е. количество оттесненного растворенного вещества и увеличение его концентрации в жидкости), покажите, что уравнение (6.3) эквивалентно уравнению (2.3), если $df_{\beta} = 0$.

6.13. Приведите уравнение для описания монотектической кристаллизации в системе Fe — O — S, подобное уравнению (6.3) (фиг. 6.13).

6.14. Обсудите возможные способы удаления первичных включений Al_2O_3 из жидкой стали.

6.15. Сплав алюминия содержит водород в количестве $0,5 \text{ см}^3$ (в стандартных условиях) на 100 г сплава. Полагая, что образование газовых пузырей происходит в равновесных условиях и при незначительном влиянии напора столба металла и поверхностного натяжения, решите следующие задачи (используя данные фиг. 6.23):

а) Подсчитайте объем пустот в 100 г литого сплава, затвердевание которого протекало при атмосферном давлении.

б) Широко используемый количественный анализ газов в алюминиевых сплавах основан на методе кристаллизации при пониженном давлении. Небольшие порции расплава алюминия помещают в камеру, и там они затвердевают при пониженном давлении. В результате уменьшения давления объем пустот возрастает настолько, что их можно увидеть невооруженным глазом. Подсчитайте объем пустот в образце весом 100 г, затвердевшем таким образом. Прибор работает при давлении 85 мм рт. ст.

в) Если окружающее давление сильно повысится в процессе кристаллизации, газовые поры могут оказаться уменьшенными. Какое давление необходимо для этого?

6.16. Сплав из задачи 6.15 был подвергнут дегазации при температуре плавления путем пропускания через него смеси азота и хлора. Какое количество азота нужно пропустить через 100 г расплава, чтобы уменьшить содержание водорода в 100 г металла до $0,04 \text{ см}^3$ (в стандартных условиях)?

Предполагается, что между газовыми пузырями и расплавом существует равновесие, а величины металлостатического напора и поверхностного натяжения пренебрежимо малы. Расплавленный металл хорошо перемешивается, а водород выводится из расплава

только посредством образующихся пузырей. (В помощь читателю: подсчитайте количество водорода, которое выводится каждым маленьким газовым пузырем различного объема.)

6.17. Обычная углеродистая сталь выплавляется из чушкового чугуна и стального лома. Чтобы обеспечить кипение с выгоранием углерода и уменьшение содержания углерода до 0,02%, добавляется железная руда.

а) Каково будет содержание кислорода в стали, когда содержание углерода достигнет 0,02%?

б) Если сталь разливают немедленно, какое количество металла затвердевает до начала выделения газа?

в) Если начальное содержание кислорода ниже некоторого уровня, газовая пористость образовываться не будет. Каков этот уровень?

г) Какое количество кремния необходимо добавить, чтобы этого достигнуть?

Допущение: наличие полной диффузии растворенных $\underline{\text{O}}$ и $\underline{\text{C}}$ на расстояниях, соизмеримых с шагом вторичных дендритных ветвей; растворимостью $\underline{\text{O}}$ в твердой фазе можно пренебречь. Плавление и кристаллизация происходят при 1550°C , и при этой температуре константа равновесия реакции $\text{CO} = \underline{\text{C}} + \underline{\text{O}}$ имеет значение

$$\frac{(\% \underline{\text{C}}) (\% \underline{\text{O}})}{P_{\text{CO}}} = 1,97 \cdot 10^{-3},$$

где $\% \underline{\text{C}}$ и $\% \underline{\text{O}}$ — весовые проценты, а P_{CO} измеряется в атмосферах. Константа равновесия реакции $\text{Si} + 2\underline{\text{O}} = \text{SiO}_2$ при 1550°C равна $K = (\% \underline{\text{Si}}) (\% \underline{\text{O}})^2 = 1,14 \cdot 10^{-5}$. Металлостатическим напором и поверхностным натяжением можно пренебречь.

6.18. Почти чистая медь содержит $1 \cdot 10^{-4}$ вес. $\% \underline{\text{H}}$ и $8 \cdot 10^{-4} \% \underline{\text{O}}$. Металл затвердевает в виде дендритов с оттеснением $\underline{\text{H}}$ и $\underline{\text{O}}$ в междендритные участки.

а) В какой части затвердевшего металла отливки начнут образовываться газовые поры?

б) Какую долю объема полностью затвердевшей отливки будут занимать газовые полости?

в) Каким газом или газами будут заполнены эти полости?

Допущение: наличие полной диффузии $\underline{\text{O}}$ и $\underline{\text{H}}$ в жидкой и твердой фазах на расстояниях, соизмеримых с шагом вторичных дендритных ветвей, и незначительная растворимость $\underline{\text{O}}$ в твердой фазе. Отношение растворимостей $\underline{\text{H}}$ в твердой и жидкой фазах равно 1 : 3. Влиянием напора столба металла и поверхностного натяжения можно пренебречь. Кристаллизация в отливке происходит при

атмосферном давлении. Температура плавления меди 1083° С. Данные по растворимости водорода и кислорода следующие:

| Реакция | $\lg K'_L$ |
|--|----------------------------|
| $H_2 = 2 \underline{H}$ | $-\frac{4,620}{T} - 3,22$ |
| $\frac{1}{2} O_2 = \underline{O}$ | $\frac{7,030}{T} - 2,84$ |
| $H_2O = 2 \underline{H} + \underline{O}$ | $-\frac{10,640}{T} - 3,09$ |

6.19. Повторить задачу 6.1 для $4 \cdot 10^{-4} \% \underline{H}$ и $1 \% \underline{O}$.

6.20. Какое давление газа необходимо для образования устойчивых пузырей диаметром 1 мкм вблизи поверхности расплава алюминия? Внешнее давление равно 1 атм. Принять $\sigma_{gL} = 840$ дин/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. Sartell J. A., Mack D. J., *J. Inst. Metals*, **93**, 19 (1964—1965).
2. Spittle J. A., *J. Inst. Metals* **98**, 124 (1970).
3. West D. R. F., *J. Iron Steel Inst.*, **164**, 182 (1950).
4. Day M. G., Hellawell A., *Proc. Roy Soc. (London)*, Ser. A., **305**, 431 (1968).
5. Steen H. A. H., Hellawell A., *Acta Met.*, **20**, 363 (1972).
6. Taylor H. F., Flemings M. C., Wulff J., *Foundry Engineering*, J. Wiley, New York, 1959.
7. Hughes I. C. H., *The Solidification of Metals*, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 184.
8. Morrogh H., *The Solidification of Metals*, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 238.
9. Hillert M., Steinhauser H., *Jernkon. Ann.*, **144**, 520 (1960).
10. Hillert M., Subba Rao V., *The Solidification of Metals*, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 204.
11. Flemings M. C., Mehrabian R., в книге: *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, 1971.
12. Mehrabian R., Flemings M. C., *Met. Trans.*, **1**, 485 (1970).
13. Forward G., Elliott J. F., *Met. Trans.*, **1**, 2889 (1970).
14. Frederiksson H., Hillert M., *J. Iron Steel Inst.*, **209**, 109 (1971).
15. Yarwood J., Flemings M. C., Elliott J. F. (в печати).
16. Elliott J. F., *Trans. Iron Steel Inst. Japan (Suppl.)*, **11**, 416 (1971).
17. *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, 8th ed., US Steel, Pittsburgh, Pa., 1964.
18. Lindborg U., Torsell K., *Trans. AIME*, **242**, 94 (1968).
19. Gunn R., *Science*, **150**, 695 (1965).
20. Френкель Я. И., *J. Phys. USSR*, **9**, 385 (1945).
21. Fontana E. H., Plummer W. A., *Phys. Chem. Glasses*, **7** (4), 139 (August 1966).
22. Turpin M. L., Elliott J. F., *J. Iron Steel Inst.*, **204**, 217 (1966).
23. Knuppel H., Brotzmann K., Forster N. W., *Stahl Eisen*, **85**, 675 (1965).
24. Brondyke K. J., Hess P. D., *Trans. AIME*, **230**, 1553 (1964).
25. Brant M. V., Bone D. C., Emley E. F., *J. Metals*, **23**, 48 (1971).

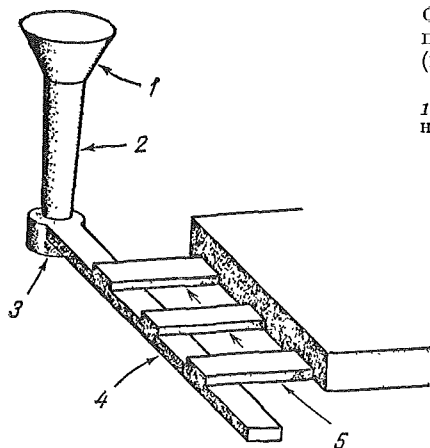
26. Myers M., Flemings M.C., *Met. Trans.*, **3**, 2225 (1972).
27. Rege R. A., Szekeres E. S., Forgeng W. D., Jr., *Met. Trans.*, **1**, 2652 (1970).
28. Bigelow L. K., диссертация, Dept. of Metallurgy, MIT, Cambridge, Mass., 1970.
29. Badia F. A., Rohatgi P. K., *Trans. AFS*, **76**, 402—406 (1969).
30. Sims C. E., Briggs C. W., *Proc. Elec. Furnace Steel, AIME*, **17**, 104 (1959).
31. Bever M. B., Floe C. F., *Trans. AIME*, **166**, 123 (1946).
32. Smithells C. J., *Gases in Metals*, Chapman and Hall, London, 1937.
33. Fisher J. C., *J. Appl. Phys.*, **19**, 1062—1067 (1948).
34. Hirth J. P., Pound G. M., *Progr. Mater. Sci.*, **11** (1963).
35. Briggs L. J., *J. Appl. Phys.*, **21**, 721 (1953); **24**, 488 (1953).
36. Brondyke K. J., Hess P. D., *Trans. AIME*, **230**, 1542 (1964).
37. Korber F., Oelsen W., *Mitt. K-Wilh. Inst. Eisenforsch.*, **17**, 39 (1935).
38. Pehlke R. D., Bement A. L., Jr., *Trans. AIME*, **224**, 1237 (1962).
39. Darken L. S., *Physical Chemistry of Steelmaking*, J. Wiley, New York, 1958, p. 101.
40. *Typical Microstructures of Cast Metals*, 2d ed., Inst. of British Foundrymen, London, 1966.
41. Turkdogan E. T., *J. Iron Steel Inst.*, **210**, 21 (1972).
42. Brower W. E., Jr., диссертация, Dept. of Metallurgy, MIT, Cambridge, Mass., 1969.
43. Eastwood L. W., *Gases in Non-Ferrous Metals and Alloys*, ASM, Cleveland, Ohio, 1953.

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

ВВЕДЕНИЕ

Важным фактором, влияющим на затвердевание расплава, которым подчас пренебрегают, является течение жидкого металла. Обычно металл заливают в форму из ковша свободной струей. Эту операцию следует осуществлять весьма тщательно, чтобы избежать попадания газов в расплав и образования окислов, а также обеспечить заполнение всей формы. При попадании металла в форму в нем продолжает происходить перемешивание, обусловленное его кинетической энергией и неодинаковой плотностью расплава. При последующем затвердевании конвекция в жидкой фазе влияет на структуру, а иногда и состав образующейся твердой фазы.

При выращивании кристаллов в ряде случаев умышленно вводят принудительное перемешивание с целью облегчить перемещение растворенных элементов от поверхности раздела жидкость—твердый металл. В процессе затвердевания большинство металлов претерпевает усадку, поэтому для питания отливок или слитков применяют дополнительные емкости, содержащие избыточный металл, так называемые прибыли. Конструкция прибылей, как и большая часть других вопросов, рассматриваемых в этой главе, определяется параметрами теплового потока и течения жидкого металла. После заполнения полости формы течение металла может продолжаться. Обычно расплав способен перемещаться (и перемещается) в междендритных участках. Если этого перемещения недостаточно для адекватной компенсации усадки металла при его затвердевании, то в отливке возникают микропористость и открытые горячие трещины. Большинство имеющих практическое значение видов макроликвации также обусловлено междендритным течением жидкости — факт, осознанный лишь в последние годы. Между тем макроликвация была важной металлургической проблемой уже в 1540 г., когда Бирингуччо описывал процесс производства бронзовых орудийных стволков [1].



Фиг. 7.1. Литниковая система для подачи металла в песчаную форму (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).

1 — литниковая воронка; 2 — стояк; 3 — основание стояка (зумпф); 4 — литниковый ход; 5 — питатели.

ЛИТНИКОВАЯ СИСТЕМА

При изготовлении отливок металл обычно подается в форму через литниковую систему, например такую, которая изображена на фиг. 7.1. Назначение системы — плавная подача металла, по возможности предотвращающая его взаимодействие с атмосферой, материалом формы и выделяющимися из нее газами. Кроме того, правильно сконструированные литниковые системы должны задерживать захваченные металлом окислы и шлак и подавать металл к определенным участкам сложных отливок [2—4].

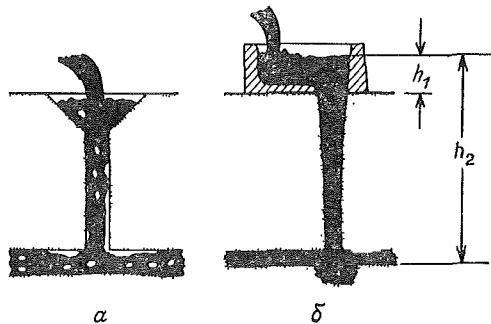
Вертикальный канал — стояк, через который металл попадает в форму, является той частью литниковой системы, в которой наиболее вероятен подсос газов, выделяемых материалом формы (фиг. 7.2). Подсос существенно уменьшается в случае такой конусности стояка, при которой металл не отходит от стенок формы в процессе ускоренного движения вниз. Скорость свободно падающего металла v увеличивается пропорционально корню квадратному из высоты падения:

$$v = \sqrt{2gh}, \quad (7.1)$$

где g — ускорение силы тяжести, а h — высота падения. По уравнению (7.1) можно в принципе сконструировать стояк с профилем, сужающимся по параболе; тогда металл всегда будет заполнять все поперечное сечение стояка. Однако почти такой же эффект дает использование значительно более простого конического стояка, обеспечивающего заполнение нижнего (выходного) сечения. Из уравнения (7.1) следует, что

$$\frac{A_1}{A_2} \geq \sqrt{\frac{h_2}{h_1}}, \quad (7.2)$$

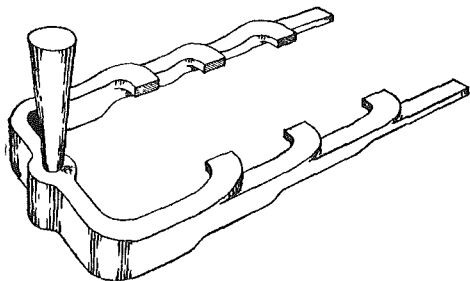
Фиг. 7.2. Стойки цилиндрической (а) и конической (б) формы (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).



где A_1 и A_2 — площади верхнего и нижнего сечений стояка соответственно, а h_1 и h_2 — размеры, указанные на фиг. 7.2. При выводе уравнения (7.2) мы пренебрегаем трением в стояке, эффектами на входе и выходе и противодавлением в стояке в момент заполнения формы. Уравнение позволяет произвести приблизительный расчет требуемой конусности.

Подсос возникает также при резких изменениях направления и площади поперечного сечения литниковых каналов; один из способов уменьшения этого явления — плавное сопряжение литникового хода и питателей системы, как показано на фиг. 7.3. Другим удовлетворительным и широко используемым способом является увеличение площади поперечного сечения горизонтальных участков литниковой системы, так что скорость течения на этих участках существенно снижается. Пример такого подхода схематически изображен на фиг. 7.1; наименьшая площадь поперечного сечения системы — у основания стояка¹. Последующее протекание металла через каналы с большим поперечным сечением замедляется. Характерное соотношение площадей сечений литниковых каналов для алюминиевых отливок составляет 1 : 3 : 3; это означает, что отношение площади поперечного сечения литникового хода к площади поперечного сечения основания стояка равно 3, а сумма площадей поперечных сечений всех питателей равна площади поперечного сечения литникового хода. На практике для таких типов литниковых систем отношения площадей сечений литниковых каналов находятся в диапазоне от 1:1,5:1,5 до 1:5:5. При этом более высокие отношения используются для заливки легкоокисляющихся сплавов либо сплавов, из которых трудно удалить включения шлаков или окислов, например для высоко-

¹ Возможны и другие способы устранения подсоса в стояке и расположенных за ним каналах, например путем увеличения сопротивления литниковой системы, при помощи дросселя или соответствующего уменьшения площади сечения питателей по отношению к верхнему сечению стояка. — *Прим. ред.*

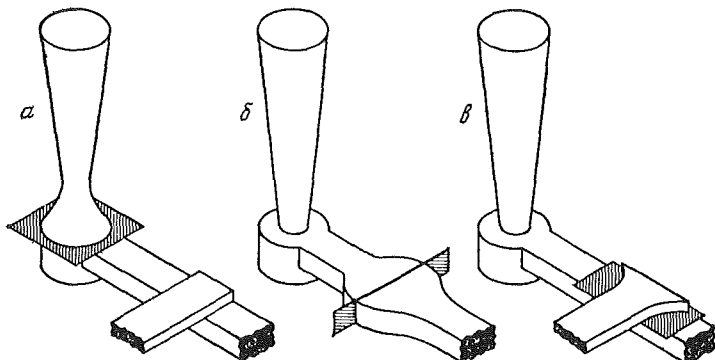


Фиг. 7.3. Литниковая система с плавными сопряжениями литникового хода и питателей (по Грубе и Иствуду [72]).

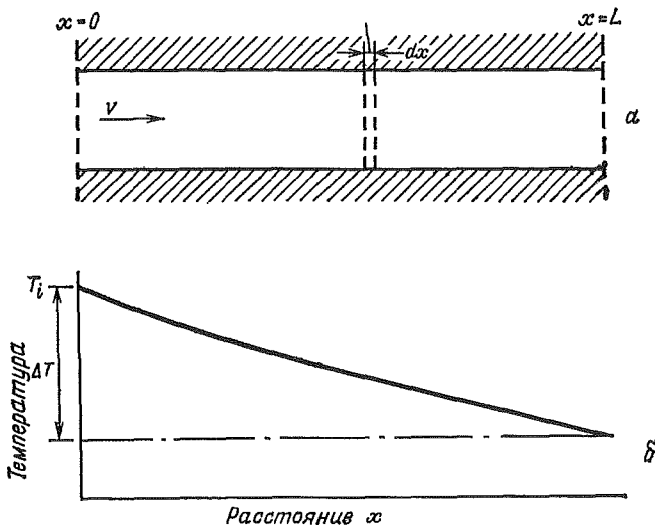
прочного чугуна. На фиг. 7.4 показана измененная литниковая система, в которую по сравнению с рассмотренной выше добавлена фильтровальная сетка, предназначенная для задержания включений окислов и шлака. Фильтры широко используются при литье цветных сплавов. Они обычно изготавливаются из стекловолокна, слюды или листового металла.

Литниковые системы используются при изготовлении всех типов фасонных отливок; во многих современных процессах производства слитков также применяют некоторые разновидности литниковых систем. Так, на современных установках непрерывного литья алюминиевых сплавов жидкий металл фильтруют и затем подают его в машину непрерывного литья по каналам, которые сводят к минимуму соприкосновение расплава с атмосферой. На многих установках для непрерывного литья сталей используется аналогичная технология с той разницей, что здесь пока не применяется фильтрование. Большинство же обычных изложниц при производстве стальных слитков все еще заполняют непосредственно из разливочного ковша без промежуточной литниковой системы.

В некоторых случаях в литниковой системе теряется значительное количество тепла. Для песчаных и других форм из материалов с малой теплопроводностью [5, 6] скорость падения температуры может быть рассчитана довольно просто; еще более прост расчет для металлических форм, где тепловой поток лимитируется тепловым сопротивлением поверхности раздела форма—металл. Рассмотрим протекание металла через длинный цилиндрический литниковый канал радиусом a (фиг. 7.5). Среднюю скорость течения металла, равную отношению объемного расхода потока к площади поперечного сечения, обозначим через v . Поскольку тепловой поток лимитируется сопротивлением поверхности раздела металл—форма, радиальными градиентами температуры в металле и форме можно пренебречь. После того как элементарный объем жидкого металла поступает в литниковый канал и перемещается со скоростью v , он теряет тепло в радиальном направлении; при этом картина мгновенного продольного распределения температуры в жидком металле соответствует показанной на фиг. 7.5. Если пренебречь



Фиг. 7.4. Некоторые способы размещения фильтровальных сеток в литниковых системах (по Тейлору, Флемингсу и Вульффу [2]).



Фиг. 7.5. Падение температуры металла в литниковом канале. *а* — продольное сечение литникового канала; *б* — падение температуры металла.

передачей незначительного количества тепла в направлении движения за счет теплопроводности, то уравнение теплового баланса для движущегося элемента примет следующий вид:

Тепло, отдаваемое элементом = Тепло, воспринимаемое формой

$$\rho_L c' \frac{dT}{dt} (\pi a^2 dx) = -h (T - T_0) (2\pi a dx), \quad (7.3)$$

где ρ_L и c' — плотность и удельная теплоемкость жидкого металла соответственно, T — температура металла, T_0 — температура формы, h — коэффициент теплоотдачи на поверхности раздела металл — форма. Таким образом, скорость изменения температуры протекающего расплава равна

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2h(T - T_0)}{a\rho_L c'} . \quad (7.4)$$

Время t_r , за которое элемент расплава проходит от $x = 0$ до $x = L$, равно

$$t_r = \frac{L}{v} , \quad (7.5)$$

а падение температуры ΔT , испытываемое элементом, определяется путем интегрирования уравнения (7.4) от $t = 0$ до $t = t_r$. Если величина ΔT мала по сравнению с $(T - T_0)$, то результат составит просто

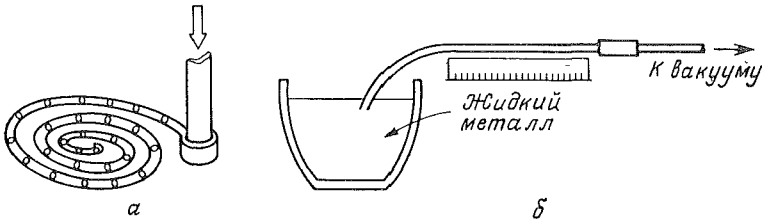
$$\Delta T = \frac{2h(T_i - T_0)L}{a\rho_L c'v} , \quad (7.6)$$

где T_i — температура металла на входе в канал.

ЖИДКОТЕКУЧЕСТЬ

При изготовлении фасонных отливок металл попадает в форму через один или несколько питателей. В случае если он не успевает заполнить форму до затвердевания, говорят, что расплав не обладал достаточной жидкотекучестью. Таким образом, литейный термин *жидкотекучесть* существенно отличается от понятия *текучесть*, принятого в физике. Для физика текучесть обратно пропорциональна вязкости; для литейщика — это эмпирическая мера технологического свойства. Для измерения этого свойства у литейщиков есть несколько типов испытаний; суть их состоит в том, что расплав протекает по длинному каналу небольшого поперечного сечения (канал имеет комнатную температуру). Длина потока, остановленного затвердеванием расплава, есть мера жидкотекучести. На фиг. 7.6 представлены схемы двух наиболее распространенных способов измерения жидкотекучести путем заливки металла в спиральный канал или вакуумного всасывания металла в прямой канал.

Рассмотрим процесс течения и затвердевания чистого металла, залитого без перегрева в канал устройства для определения жидкотекучести. В момент подачи жидкого металла в канал немедленно начинается его кристаллизация у входа. Дальнейшее течение сопровождается затвердеванием вдоль стенок. Однако течение прекращается именно у входа в канал, где образование корки на-



Фиг. 7.6. Измерение жидкотекучести металла путем а) заливки металла в спиральный канал, выполненный в разовой или постоянной форме; б) вакуумно-чсасывания металла в прямой канал, образованный стеклянной или металлической трубкой.

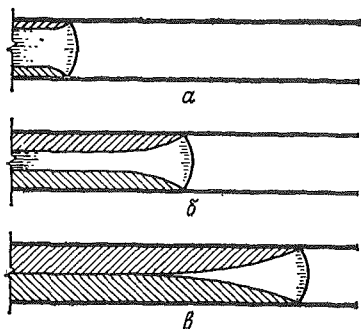
чалось раньше. Общая длина пути, пройденного металлом до момента остановки, является мерой его жидкотекучести. Фиг. 7.7 иллюстрирует описанный процесс. На определяемую таким способом жидкотекучесть влияют: 1) переменные параметры металла, такие, как температура, вязкость и теплота кристаллизации; 2) переменные параметры формы и поверхности раздела металл — форма (тепловое сопротивление поверхности раздела, теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость материала формы); 3) переменные параметры эксперимента, например величина гидростатического напора и диаметр канала.

Для иллюстрации наиболее важных параметров, определяющих жидкотекучесть, проведем упрощенный анализ, пренебрегая явлениями трения и ускорения и принимая допущение, что поток сохраняет сплошность. Рассмотрим случай, изображенный на фиг. 7.7, когда чистый металл поступает в канал без перегрева. Допустим, что тепловой поток лимитируется величиной h (тепловым сопротивлением на границе раздела форма—металл). Скорость затвердевания в каждой точке поперечного сечения потока на входе в канал не зависит от течения жидкого металла. Таким образом, затвердевание каждого элемента потока протяженностью dx заканчивается полностью за промежуток времени, определяемый уравнением (1.19); при этом для канала круглого поперечного сечения радиусом a отношение V/A равно $a/2$. Элемент потока, находящийся непосредственно у входа в канал, затвердевает за время

$$t_f = \frac{\rho_S H a}{2h (T_M - T_0)}, \quad (7.7)$$

где t_f — промежуток времени от начала поступления расплава в канал.

Мы несколько упростили проблему течения жидкого металла, пренебрегая влиянием трения и эффектами ускорения и предпола-



Фиг. 7.7. Течение и кристаллизация чистого металла, залитого без перегрева в канал устройства для определения жидкотекучести.

a — начало течения; *б* — в процессе течения; *в* — остановка потока.

гая сохранение сплошности потока. В этом случае при постоянном гидростатическом напоре скорость v головной части потока остается неизменной. Общая длина потока, остановленного вследствие зарастания входа в канал, т.е. мера жидкотекучести (или для краткости — жидкотекучесть), составит при этом

$$L_f = \frac{\rho_S H av}{2h (T_M - T_0)}. \quad (7.8)$$

Когда тепловой поток лимитируется величиной h , перегрев увеличивает жидкотекучесть по очень простой зависимости. Добавочная длина потока, обусловленная перегревом, равна расстоянию, которое должен пройти поток, чтобы отдать избыточное тепло, в соответствии с уравнением (7.6). Сочетание уравнений (7.6) и (7.8) при условии, что $\rho_S \simeq \rho_L$, позволяет вычислить жидкотекучесть перегретого металла:

$$L_f \simeq \frac{\rho_S av}{2h (T_M - T_0)} (H + c' \Delta T), \quad (7.9)$$

где ΔT — величина перегрева. Уравнение (7.9) наглядно иллюстрирует основные переменные, определяющие жидкотекучесть, как ее понимают литейщики. Длина потока существенно зависит от размера канала и коэффициента теплоотдачи на поверхности раздела металл — форма. Она увеличивается примерно пропорционально величине перегрева и зависит от скорости потока, т.е. согласно уравнению (7.1), от корня квадратного из величины гидростатического напора.

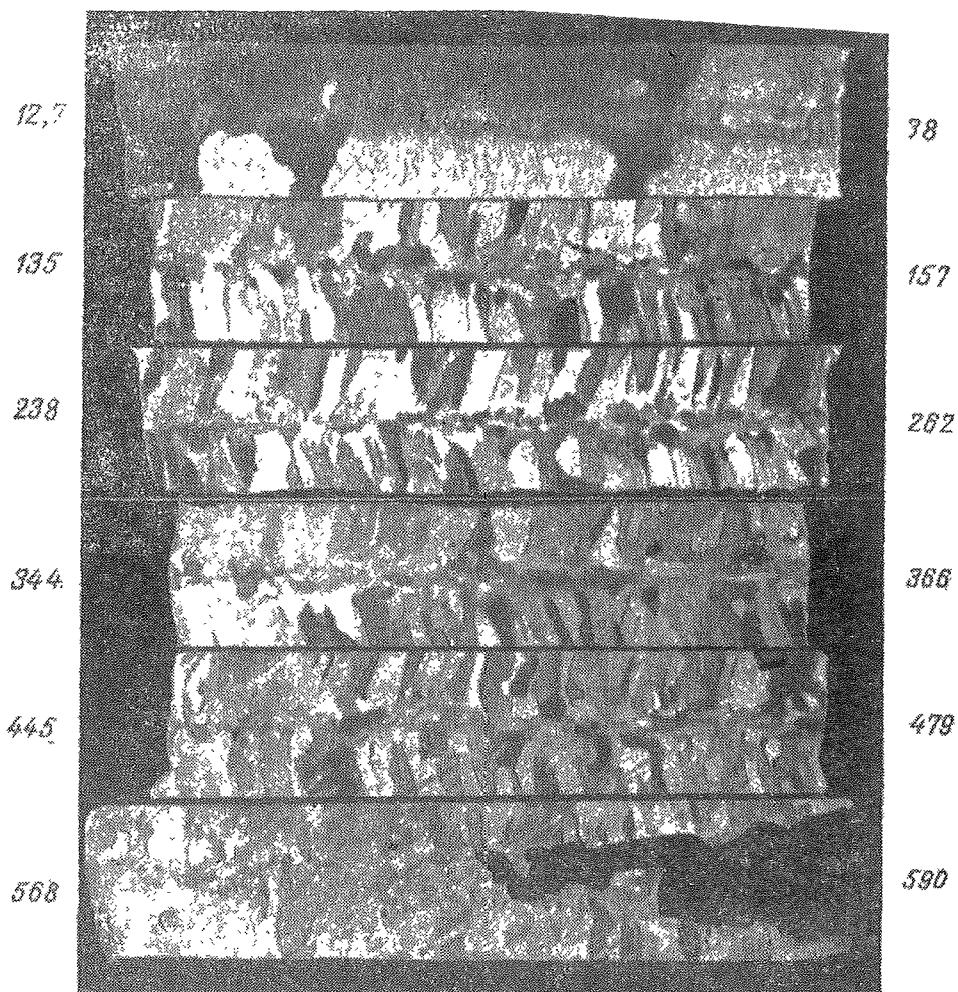
Структура литых образцов, являющихся пробами на жидкотекучесть, подтверждает приводившиеся выше соображения о механизме кристаллизации расплава. На фиг. 7.8 показано продольное сечение образца из почти чистого алюминия (99,99%). Наличие усадочной раковины в головной части образца объясняется тем, что в момент остановки потока этот участок еще оставался жидким

(см. фиг. 7.7). В этих пробах столбчатые кристаллы, как правило, слегка наклонены против течения; это обстоятельство указывает на то, что их рост происходил в процессе течения расплава (этот вопрос будет обсуждаться несколько позже). Вблизи входа в канал расположены крупные, ненаклоненные кристаллы — металл в этой области в момент остановки потока оставался еще жидким и, следовательно, отдавал теплоту перегрева и затвердевал медленнее и в условиях отсутствия движения¹.

Проведенный анализ представляет собой упрощенный вариант подхода, впервые разработанного Рагоном и др. [7] и развитого позднее другими исследователями [8, 9]. В этих работах проблемы течения жидкого металла анализируются гораздо строже и, кроме того, рассматриваются случаи, когда характер теплового потока определяется не только сопротивлением теплоотдаче на поверхности раздела металл — форма. В уравнение (7.9) не включены два важных практических фактора, влияющих на жидкотекучесть: поверхностное натяжение (или наличие поверхностных пленок) и противодавление газов, выделяющихся из формы. Следует отметить, что поверхностное натяжение существенным образом влияет на жидкотекучесть металла лишь в очень узких каналах (менее 2,5 мм в диаметре). Однако оно может помешать получению четкой конфигурации отливки, если давление на металл не увеличено настолько, чтобы преодолеть влияние поверхностного натяжения. Методы повышения эффективного давления включают вибрацию, центрифугирование и создание вакуума у стенок формы (с целью снижения противодавления газов формы). Все эти способы, особенно последние два, используются при изготовлении тонкостенных отливок по вылавляемым моделям (например, ювелирных изделий), где требуется четкое выполнение деталей конфигурации. В литье под давлением тот же эффект достигается использованием механических плунжеров либо давления газа на жидкий металл.

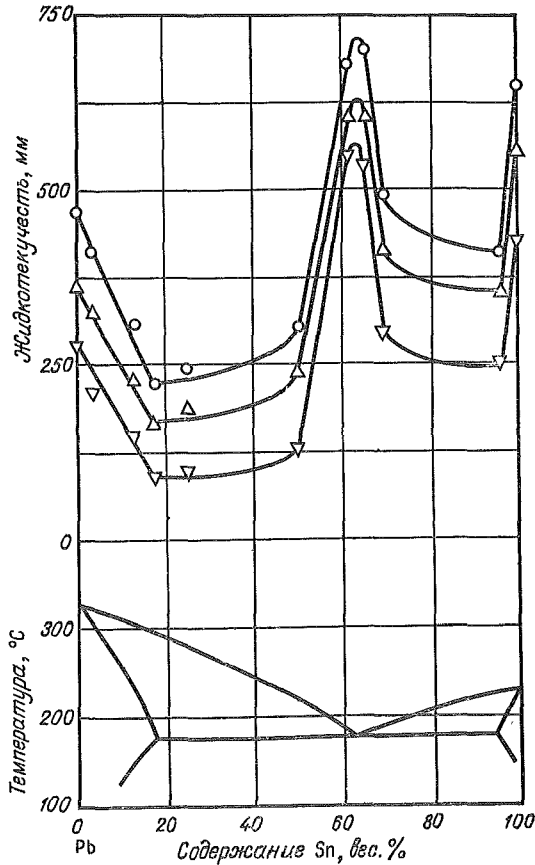
Добавка легирующих элементов (при одном и том же перегреве) всегда снижает жидкотекучесть чистых металлов. На фиг. 7.9 представлены результаты работы Рагона [7] по определению жидкотекучести ряда сплавов свинец — олово. Причиной снижения жидкотекучести является нарушение плоского фронта кристаллизации. На ранней стадии затвердевания образуются дендриты, оказывающие большее сопротивление перемещению потока. Это явление схематически показано на фиг. 7.10 применительно к столбчатым кристаллам, которые обычно обнаруживаются в про-

¹ Для лучшего понимания приведенного объяснения читателю рекомендуется обратиться к работам [8, 9], в которых наряду с фиг. 7.7 имеются схемы, иллюстрирующие течение и кристаллизацию металла, залитого с перегревом. — *Прим. ред.*



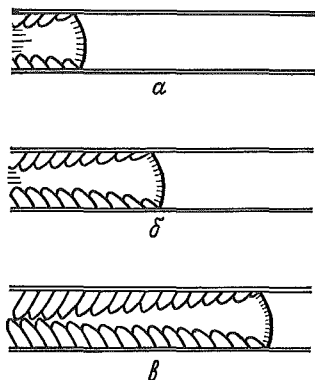
Фиг. 7.8. Макроструктура образца (в продольном направлении) почти чистого алюминия (99,99%), залитого с перегревом в канал устройства для определения жидкотекучести (по Флемингсу [9]). $\times 4$.

Течение металла — слева направо и сверху вниз. Цифры сбоку означают расстояние участка от входа в канал (в миллимет, ах).

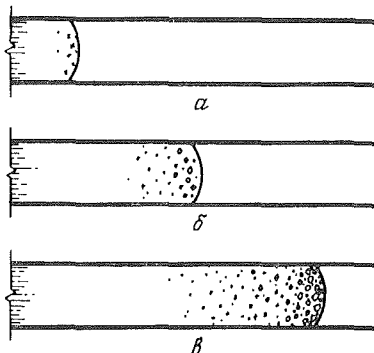


Фиг. 7.9. Жидкотекучесть системы свинец — олово (по Рагону и др. [7]).
 ∇ заливаемый в устройство металл имеет температуру, равную температуре ликвидуса для данного состава; Δ перегрев 25°С, ○ перегрев 50°С.

бах на жидкотекучесть, полученных из разбавленных сплавов, не подвергнутых обработке с целью измельчения зерна. При заливке модифицированных сплавов часть мелких кристаллов уносится потоком расплава к головной части. Когда их там собирается достаточное количество, они останавливают поток, как это показано на фиг. 7.11 [9]. Если сплав по составу приближается к эвтектическому, то его жидкотекучесть обычно увеличивается. Ранее считалось, что это происходит в результате уменьшения вязкости расплавов; теперь стало известно, что повышение жидкотекучести объясняется просто характером кристаллизации. Эвтектические



Фиг. 7.10. Течение и кристаллизация разбавленного сплава, залитого без перегрева в канал устройства для определения жидкотекучести. *а* — начало течения; *б* — в процессе течения; *в* — остановка потока.



Фиг. 7.11. Течение сплава в канале устройства для определения жидкотекучести с образованием мелких равноосных кристаллов в головной части потока. *а* — начало течения; *б* — в процессе течения; *в* — остановка потока.

сплавы кристаллизуются в большой мере аналогично чистым металлам (фиг. 7.7).

Жидкотекучесть сплавов, механические и другие свойства которых заданы, лимитирует минимальную толщину стенок отливок. При литье в песчаные формы этот предел толщины стенки для чугуна и цветных сплавов составляет примерно 3 мм, а для стали — 6 мм. Значительно более тонкостенные отливки изготавливаются в керамических нагреваемых формах или за счет приложения давления к расплаву, как описывалось выше. Интересно отметить, что, хотя при одном и том же перегреве жидкотекучесть стали близка к жидкотекучести чугуна [3, 10], тонкостенные отливки из стали изготовить гораздо труднее. Причина этого состоит в том, что современные печи и огнеупоры, обычно используемые для выплавки стали, не позволяют обеспечить степень перегрева, применяемую при изготовлении тонкостенных чугунных отливок.

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ В ОБЪЕМЕ РАСПЛАВА

При изготовлении отливок поток металла, проходящий через литниковую систему, крайне турбулентен; даже в хорошо сконструированных системах величина критерия Рейнольдса обычно близка к 20 000. Естественно, что поток остается турбулентным и на входе в полость формы. Разбрызгивание и турбулентность металла, входящего в полость формы, наблюдались визуально методом кино-радиографии [11, 12] и моделирования процесса с использованием

прозрачных жидкостей [4]. При изготовлении слитков наиболее распространена заливка сверху. Струя металла, прежде чем достичь поверхности расплава в полости формы, падает иногда с высоты нескольких метров. Одним из следствий возникающей турбулентности является ухудшение качества металла в результате захвата газов, окисления металла и эрозии стенок формы. Кроме того, такой характер движения определяет и тип структуры, образующейся на ранних стадиях процесса кристаллизации. Однако перемешивание, вызванное кинетической энергией заливаемого металла, обычно прекращается прежде, чем начинается интенсивная кристаллизация. Рассеяние местных завихрений размером l происходит в течение времени [13]

$$t_e \simeq \frac{l^2}{\nu}, \quad (7.10)$$

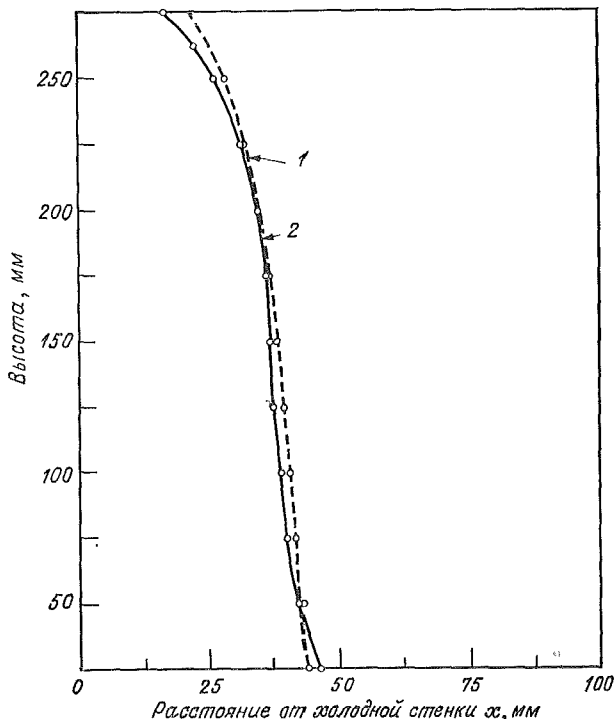
где ν — кинематическая вязкость. В процессе непрерывного литья перемешивание, вызванное кинетической энергией заливаемого металла, постоянно влияет на характер кристаллизации, поскольку процессы заливки и затвердевания происходят одновременно. Если не обеспечить равномерного распределения вновь поступающего перегретого жидкого металла с помощью специальных средств, то он глубоко проникает в массу металла, находящегося в форме. Это перемещение изменяет форму изотерм вблизи температуры ликвидуса и в гораздо меньшей степени — вблизи температуры солидуса [14]. В настоящее время инженерно-технические работники, занимающиеся процессом непрерывного литья, уделяют большое внимание методам надлежащего распределения заливаемого металла.

В производственных условиях кристаллизация почти всегда сопровождается естественной тепловой конвекцией жидкого расплава во всем его объеме. Хотя перепад температур в расплаве зачастую незначителен, он вызывает интенсивную конвекцию — это характерно для жидких металлов, полупроводников и большинства окислов. Важные параметры, определяющие степень интенсивности тепловой конвекции, содержатся в критериях Грасгофа N_{Gr} и Прандтля N_{Pr} :

$$N_{Gr} = \frac{gL^3\beta_t\Delta T}{\nu^2}, \quad (7.11a)$$

$$N_{Pr} = \frac{c'\mu}{K_L}, \quad (7.11b)$$

где g — ускорение силы тяжести, L — характеристическая длина системы, β_t — объемный коэффициент температурного расширения жидкости, ΔT — градиент температур, ν — кинематическая вязкость, c' — удельная теплоемкость, μ — динамическая вязкость



Фиг. 7.12. Экспериментальный и расчетный профили фронта кристаллизации при установившемся режиме в отливке из чистого свинца. Односторонне направленный горизонтальный тепловой поток (по Зекели и Хабра [20]).

1 — теоретическая кривая по соотношению Эккерта; 2 — экспериментальная кривая.

и K_L — коэффициент теплопроводности жидкости. Произведение этих чисел называется критерием Релея N_{Ra} и характеризует отношение подъемной силы к силам вязкости в жидкости. Для неограниченных систем (таких, как система, представляющая собой небольшую охлаждаемую вертикальную плиту в бесконечной жидкой среде) ламинарный поток существует при значениях $N_{Ra} \ll 10^8$; выше этого значения поток турбулентен.

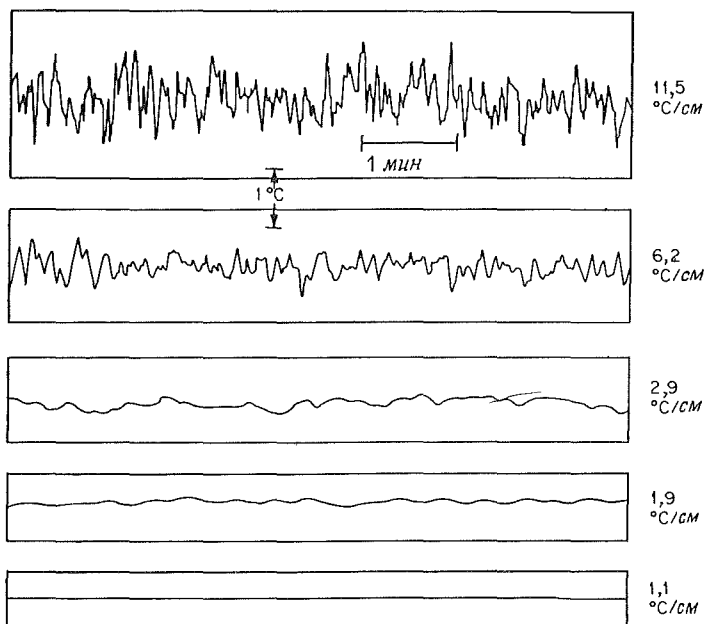
Количественный расчет естественной тепловой конвекции в жидкостях можно найти в учебниках и справочниках по термодинамике. Постоянно появляются новые публикации, освещающие попытки приложения такого подхода к анализу характера потоков тепла и жидкого металла в процессе затвердевания [15—18]. К сожалению, гидродинамические расчеты для ограниченных систем, таких, как лодочка — кристалл или изложница — слиток, крайне сложны. Поэтому большинство рас-

четов проводится для идеализированных систем. На основе теории течения жидкого металла можно сделать одно бесспорное заключение: интенсивную конвекцию вызывают весьма незначительные градиенты температуры в горизонтальном направлении; конвекция, вызванная отводом теплоты перегрева, носит крайне турбулентный характер — по крайней мере в крупных отливках и слитках (это иллюстрирует задача 7.12 в конце главы).

Говоря о влиянии тепловой конвекции на процесс роста кристаллов, необходимо отметить интенсификацию массопереноса у поверхности раздела расплав—твердая фаза и, следовательно, уменьшение приграничного слоя, обогащенного растворенными элементами (который в гл. 2 определялся очень простым путем и обозначался через δ). Другой результат — наведение вертикального температурного градиента при росте кристаллов в горизонтальном направлении; это вызывает отклонение поверхности фронта кристаллизации от вертикали [19, 20]. Пример такого влияния показан на фиг. 7.12. Другим важным следствием конвекции являются температурные флуктуации, впервые зафиксированные в процессе роста кристаллов Коулом и Вайнгардом [21] и позднее изученные другими исследователями [22—27]. Флуктуации имеют место, когда горизонтальный градиент температуры превышает критическую величину. На фиг. 7.13 представлен пример записи температуры жидкого металла при выращивании кристаллов в стандартной горизонтальной лодочке. Как только температурный градиент превышает $1^\circ\text{C}/\text{см}$, появляются флуктуации температуры — беспорядочные (как это видно из рисунка) или более упорядоченные, как показал Хёрл [26]. При больших значениях $N_{Gr}N_{Pr}$ колебания температур всегда беспорядочны и отражают, по-видимому, турбулентность потока.

Когда температурные флуктуации, аналогичные показанным на фиг. 7.13, достигают фронта кристаллизации, это приводит к созданию неустановившегося режима его перемещения. По мере увеличения амплитуды флуктуаций и уменьшения средней скорости роста кристаллов фронт кристаллизации может периодически оплавляться, прежде чем опять продолжить свое поступательное перемещение вперед. Одним из следствий неустановившегося режима поступательного перемещения является увеличение среднего эффективного коэффициента распределения по длине кристалла [27]. Более важным для технологии результатом является резкий разброс значений эффективного коэффициента распределения по длине кристалла при изменении скорости перемещения фронта кристаллизации. В результате этого значительно изменяется состав твердой фазы, что проявляется в виде *полосчатости* на протравленных образцах (см. фиг. 2.16).

В случае наведения магнитного поля при выращивании кристаллов образование полос, показанных на фиг. 2.16, прекращает-



Фиг. 7.13. Типичные температурные флуктуации, вызванные естественной конвекцией при выращивании кристаллов олова в горизонтальной лодочке (по Утечу и Флемингсу [25]).

ся вследствие существенного уменьшения конвекции. Движение проводящей жидкости через силовые линии магнитного поля затухает из-за индуктивного торможения, и нетрудно показать, что это торможение можно рассматривать как магнитную вязкость. Магнитная вязкость превалирует в случае, если критерий Гартмана — число M — значительно больше единицы [28]:

$$M = BL \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (7.12)$$

где B — напряженность магнитного поля, L — характеристическая длина системы, σ — электропроводность и μ — динамическая вязкость. Наличие магнитного поля весьма умеренной напряженности (менее 1000 Гс) приводит к тому, что величина критерия Гартмана для расплавов металлов или полупроводников, находящихся в обычных кристаллизаторах, превышает 100.

Конвекция в объеме жидкого расплава при изготовлении отливок и слитков приводит к быстрому отводу теплоты перегрева; обычно существенная ее часть отводится уже до начала затвердевания. Конвекция вызывает также температурные флуктуации,

аналогичные флуктуациям, наблюдавшимся при выращивании монокристаллов. При значительном перегреве отмечаются флуктуации с амплитудой до 20°C [29]. Наличие конвекции подтвердили как исследования, проведенные на прозрачных кристаллизующихся жидкостях [30], так и результаты изучения затвердевания реальных слитков с помощью радиоактивных изотопов [31, 32]. Возможно, наиболее убедительным свидетельством существования конвекции является сугубо различное «тепловое поведение» слитков при односторонне направленной кристаллизации в зависимости от направления теплоотода: слиток, затвердевающий в горизонтальном направлении, теряет теплоту перегрева быстро в отличие от слитка, затвердевающего в вертикальном направлении (снизу вверх).

При всей своей важности тепловая конвекция зачастую не является единственной причиной перемешивания, возникающего в процессе изготовления отливок или выращивания кристаллов. Как говорилось выше, перемешивание может быть вызвано кинетической энергией заливаемого металла. При выращивании кристаллов возможно и электромагнитное перемешивание, если индукционный нагрев металла осуществляется без экранирования. Перемешивание может происходить также в связи с различием в плотности отдельных участков расплава в результате отгеснения в расплав растворенных компонентов в процессе кристаллизации. Минимальное перемешивание наблюдается в том случае, когда рост кристалла происходит в вертикальном направлении при положительном вертикальном градиенте температуры (снизу вверх) и при отсутствии радиального градиента температуры и электромагнитного перемешивания. Однако даже в этом случае может возникнуть перемешивание, если жидкая фаза, насыщенная растворенными компонентами, отесняемыми от фронта кристаллизации, будет легче расплава исходного состава. Необходимым условием отсутствия перемешивания жидкости является отрицательный градиент плотности $\partial\rho_L/\partial x$ вверх по вертикали:

$$\frac{\partial\rho_L}{\partial x} = \rho_L \left(\beta_t G + \beta_c \frac{\partial c_L}{\partial x} \right), \quad (7.13)$$

где β_t и β_c — коэффициенты, характеризующие зависимость теплового расширения от температуры и содержания растворенных компонентов соответственно. Даже при выполнении условия, отраженного в уравнении (7.13), условие неподвижности жидкости может быть нарушено, если градиент температуры стабилизирует ее, а градиент концентрации растворенных компонентов дестабилизирует. Если в этом случае небольшой элемент жидкости быстро перемещается вверх, сохраняя концентрацию растворенных компонентов, но увеличивая свою температуру, то он может все больше и больше увеличивать свою подъемную силу.

На перемешивание в объеме расплава при изготовлении отливок или слитков оттеснение растворенных компонентов в процессе кристаллизации оказывает незначительное влияние, поскольку процесс диффузии этих компонентов не выходит практически за пределы вершин дендритов. Иначе обстоит дело с перемешиванием в зонах жидкость — твердая фаза, находящихся между дендритными ветвями. Течение междендритной жидкости сильнейшим образом зависит от перепадов плотностей, возникающих под влиянием сегрегации (это явление будет обсуждаться в данной главе). Интересная разновидность усиленного перемешивания возникает вблизи наружной границы фронта кристаллизации в случае образования равноосных кристаллов. Кристаллы в этой зоне свободно перемещаются и имеют большую плотность, чем жидкость. В результате происходит опускание жидкой и твердой фаз на внешней границе фронта кристаллизации [30—33].

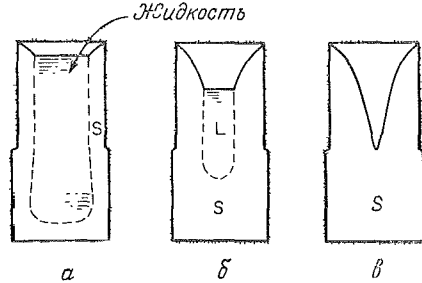
Различные аспекты влияния перемешивания в объеме расплава на структуру отливок и слитков обсуждаются в ряде других мест настоящей книги. Например, в гл. 5 рассматривался такой важный результат перемешивания, как измельчение (дробление) зерна. Тепловые импульсы, достигающие вершин дендритов (как результат турбулентного течения жидкого металла), ускоряют расплавление дендритных ветвей и их вынос в зону жидкого расплава. Многочисленные исследования показали, что обусловленное конвекцией перемешивание измельчает образовавшиеся кристаллы, вызывает переход столбчатых кристаллов в равноосные и ведет к образованию внешней мелкозернистой зоны при затвердевании слитков. Уменьшение или устранение конвекции приводит к образованию удлиненных и крупных столбчатых кристаллов. В настоящее время для получения мелкозернистой структуры в производственных условиях в ряде случаев применяется принудительное перемешивание, вызываемое электромагнитным возбуждением или другим способом. Течение жидкого расплава также приводит к росту дендритных ветвей и столбчатых кристаллов преимущественно в направлении против течения [34, 35], поскольку поток смывает оттесненные растворенные компоненты в основном со стороны кристалла, обращенной к потоку. Кроме того, как описано в гл. 6, течение расплава ускоряет столкновение включений и образование их скоплений.

ПРИБЫЛИ ДЛЯ ОТЛИВОК ИЗ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Большая часть металлов и сплавов испытывает усадку при затвердевании; в результате такой усадки происходят изменения объема, которые составляют примерно 3—6% для металлов и много больше для тугоплавких окислов. Для того чтобы, несмотря на усадку, получить годные отливки и слитки, используются допол-

Фиг. 7.14. Характер затвердевания кубической отливки из чистого металла при верхнем расположении прибыли.

a — в начале затвердевания; *b* — в процессе затвердевания; *в* — в конце затвердевания.
L — жидкий металл; *S* — твердый металл.



нительные устройства, называемые прибылями (обычными или обогреваемыми). Действие обычной прибыли схематически показано на фиг. 7.14, где кубическая отливка и цилиндрическая прибыль расположены полностью внутри песчаной формы. Затвердевание происходит одновременно и в отливке и в прибыли, и расплав перетекает из прибыли в отливку. При оптимальном размере прибыли усадочная раковина распространяется только до отливки, не проникая внутрь ее.

Чтобы рассчитать размер прибыли, необходимой для такой отливки, предположим, что чистый металл заливается в песчаную форму точно при температуре плавления и что затвердевание происходит так, как описывалось в гл. 1, при незначительных градиентах температуры в затвердевающем металле. Теперь представим себе отливку и прибыль как две отдельные емкости, отделенные друг от друга адиабатической поверхностью по стыку отливка — прибыль. Жидкость может пересекать эту поверхность, но тепло не может передаваться ни за счет теплопроводности, ни за счет конвекции, поскольку жидкий и твердый металл по обе стороны (выше и ниже) этой поверхности находятся при температуре плавления металла.

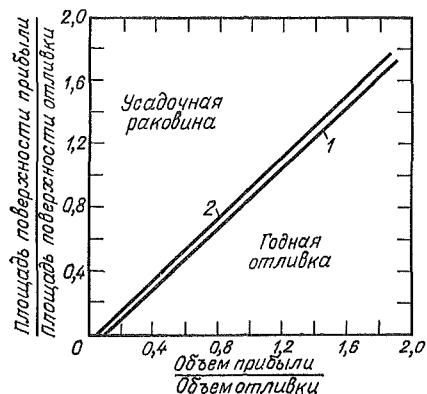
Время затвердевания кубической отливки t_f в соответствии с правилом Хворина равно

$$t_f = C \left(\frac{V_c}{A_c} \right)^2, \quad (7.14)$$

где константа C — та же, что и в уравнении (1.14), V_c — объем кубической отливки, A_c — площадь поверхности этой отливки минус площадь стыка отливка — прибыль. Аналогичное уравнение может быть записано для прибыли

$$t_f = C \left(\frac{V_{rf}}{A_r} \right)^2, \quad (7.15)$$

где A_r — площадь поверхности прибыли за вычетом площади стыка отливка — прибыль, т. е. площадь поверхности полости формы,



Фиг. 7.15. Относительные размеры прибыли для стальных отливок (по Адамсу и Тейлору [36]).

Кривая Кайна 1 построена по экспериментальным данным; кривая Адамса 2 — по уравнению (7.18).

окружающей прибыли. Верхняя поверхность прибыли включается в расчет, так как тепло от нее передается к форме за счет конвекции газов, находящихся в форме, и за счет излучения. Величина V_{rf} представляет собой объем металла в окончательно затвердевшей прибыли; он меньше объема полости прибыли в форме на величину суммарной усадки металла отливки и прибыли при затвердевании:

$$V_{rf} = V_r - \beta (V_r + V_c), \quad (7.16)$$

где V_r — объем полости прибыли в форме; β — коэффициент усадки при затвердевании,

$$\beta = \frac{v_L - v_S}{v_L} = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S}; \quad (7.17)$$

здесь v_L и v_S — удельные объемы жидкой и твердой фаз соответственно; ρ_L и ρ_S — их плотности. Тогда прибыль оптимального размера будет затвердевать, как показано на фиг. 7.14; при этом продолжительность затвердевания отливки и прибыли будет абсолютно одинакова. Комбинируя уравнения (7.14)—(7.17), получим

$$(1 - \beta) \left(\frac{V_r}{V_c} \right) = \frac{A_r}{A_c} + \beta. \quad (7.18)$$

Это уравнение, первоначально выведенное Адамсом и Тейлором [36], представлено графически для стали (фиг. 7.15) и сопоставлено с экспериментально полученной кривой. Конечно, сталь не является чистым металлом, но она кристаллизуется в сравнительно узком температурном интервале. Две эти кривые очень хорошо согласуются между собой, что может вызвать удивление, если вспомнить допущения, принятые при выводе правила Хворина, использованного при выводе уравнения (7.18).

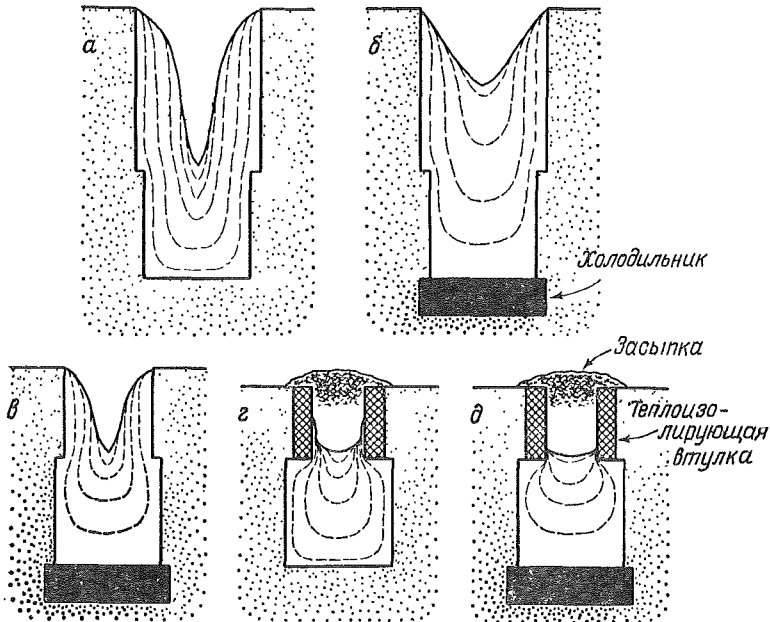
Уравнение содержит некоторые полезные качественные критерии оценки работы прибыли. Для длинных и широких тонкостенных отливок требуются относительно небольшие прибыли, — в пределе они должны составлять лишь несколько процентов объема отливки. В то же время для литья цилиндров, кубов и других массивных тел требуются более крупные прибыли. При определенной конфигурации отливки может потребоваться прибыль почти такого же размера, как и сама отливка. Оптимальная геометрия прибыли должна обеспечивать наименьшую площадь ее поверхности для данного размера. В случае цилиндрической формы верхней прибыли, как на фиг. 7.14, высота прибыли должна быть равна половине ее диаметра.

Эффективность прибылей можно существенно повысить путем их теплоизоляции. Предположим, что прибыль, показанная на фиг. 7.14, полностью окружена толстым слоем теплоизолирующего материала (например, гипса), в то время как отливка по-прежнему остается в песчаной форме. Приведенный выше анализ пригоден и для этого случая с той лишь разницей, что теперь константы в уравнениях (7.14) и (7.15) не равны между собой ввиду неодинаковой способности гипса и песчаной смеси отводить тепло. Окончательное уравнение для прибыли тогда приобретает следующий вид:

$$(1 - \beta) \frac{V_r}{V_c} = \left(\frac{C_c}{C_r} \right)^{1/2} \frac{A_r}{A_c} + \beta, \quad (7.19)$$

где C_c и C_r — константы Хворина для отливки и прибыли соответственно. В этом случае материал с лучшими теплоизоляционными свойствами позволяет использовать намного меньшую по объему прибыль. Фиг. 7.16 схематически иллюстрирует повышение эффективности прибыли, окруженной теплоизолирующим материалом, а также при установке холодильников у отливки.

При изготовлении отливок и слитков широко используются «экзотермические» материалы, позволяющие уменьшить объем прибылей в еще большей степени, чем это возможно при использовании теплоизолирующих материалов. Прибыль окружает слоем экзотермического материала так же, как если бы это была теплоизоляция. Экзотермический материал при горении нагревается до температуры, равной или близкой к температуре плавления металла; следовательно, он не передает добавочного тепла металлу, а действует как адиабатическая поверхность, т. е. идеальный изолятор, препятствующий отводу тепла от прибыли. Это действие продолжается до тех пор, пока температура экзотермического материала не начинает падать за счет отвода тепла в форму или окружающую среду. При очень больших размерах прибылей иногда применяется другой прием: верхнюю часть прибыли оставляют открытой или покрывают теплоизоляционным материалом лишь до момента почти полного затвердевания металла. Затем ее покрыв-



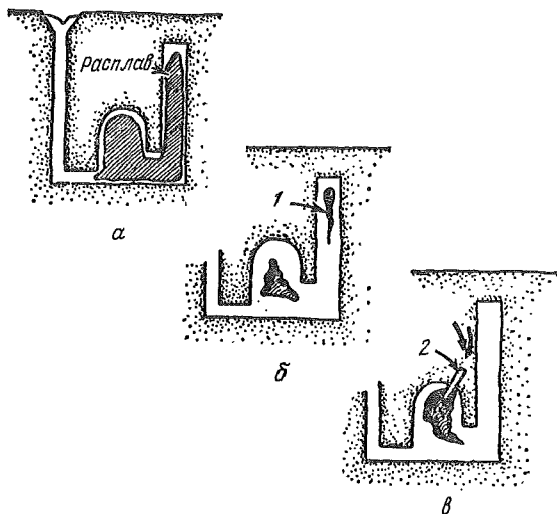
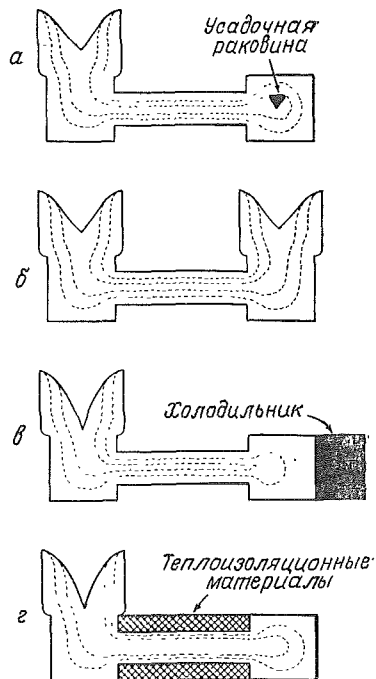
Фиг. 7.16. Питание кубической отливки из чистого металла (по Тейлору, Флемингу и Вулфу [2]).

a — открытая прибыль; *б* — открытая прибыль плюс холодильник; *в* — небольшая открытая прибыль плюс холодильник; *г* — прибыль, окруженная изолирующим или экзотермическим материалом; *д* — то же, что и *г*, но с холодильником. Засыпка препятствует тепловому излучению.

вают гранулированным экзотермическим материалом, при горении которого создается температура, значительно превышающая температуру плавления залитого металла. Цель этой операции — повторно расплавить большую часть затвердевшего металла в прибыли, чтобы продлить срок ее действия.

Другим важным аспектом проектирования прибылей является их размещение на сложных отливках. Эта проблема схематически иллюстрируется фиг. 7.17, где показана отливка, имеющая форму гантели. Здесь нужно либо установить две прибыли, либо в случае использования одной прибыли применить холодильник или теплоизоляцию, с тем чтобы обеспечить затвердевание, направленное к прибыли. При конструировании прибыли литейщика должны также учитывать атмосферное давление. Если на поверхности прибыли образуется затвердевшая корка, то внутри отливки возникает давление ниже атмосферного, в то время как атмосфера продолжает давить на корку снаружи. В конце концов атмосферное давление пробивает корку в наиболее слабых точках, приводя к дефектам

Фиг. 7.17. Питание отливки с изолированной массивной частью (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).



Фиг. 7.18. Закрытая прибыль (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).

а — образование корки затвердевшего металла; *б* — усадочные раковины в прибыли и отливке (*1*); *в* — металл в затвердевшую отливку подается снизу вверх и усадочная раковина образуется только в прибыли, если атмосферное давление действует на жидкий металл в прибыли через газопроницаемый песчаный стержень (*2*).

отливок на тех участках, где они зачастую и не предвиделись. Атмосферное давление очень эффективно используется в закрытых прибылях, из которых металл подается в отливку снизу вверх, как показано схематически на фиг. 7.18. Имеется много работ, посвященных конструированию и размещению прибылей, особенно для стальных отливок [3, 37, 38].

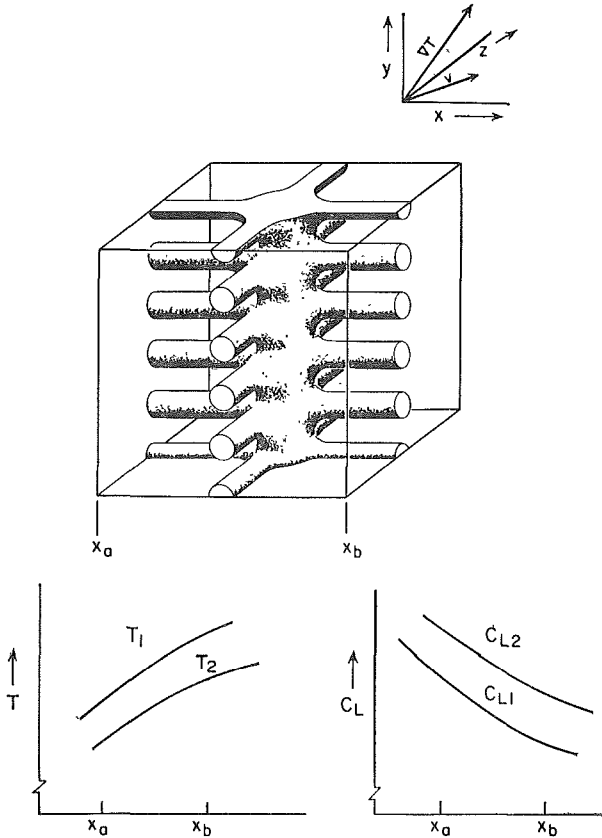
Принципы конструирования и расчета прибылей, обсуждавшиеся выше, одинаково применимы как при литье слитков в изложницы, так и при литье в песчаные формы, хотя количественные расчеты более сложны для не теплоизолированных форм. Конструкция угленных прибыльных надставок для слитков, включая выбор экзотермических и теплоизолирующих материалов, является важным аспектом технологии затвердевания слитков. Значительная экономия может быть достигнута за счет уменьшения размеров прибыльных надставок. Как описано далее в настоящей главе, неудачная конструкция надставки приводит к усадочным дефектам и макроликвации.

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ В МЕЖДЕНДРИТНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

Прежде чем перейти к вопросу конструирования прибылей для литья сплавов, затвердевающих в широком температурном интервале, целесообразно рассмотреть течение жидкости между дендритами в двухфазной жидко-твердой области затвердевающей отливки или слитка. Течение здесь обусловливается усадкой при кристаллизации, усадкой жидкой и твердой фаз при остывании и действием силы тяжести. Для количественного описания потока вернемся к модели дендритного затвердевания, предложенной в гл. 5 для описания явления микроликвации. На фиг. 7.19 представлен элемент объема, точно соответствующий показанному ранее, но изображенный в аксонометрии. Расстояние между дендритными ветвями, изображенными на рисунке, обычно составляет 10—100 мкм; таким образом, каналы, по которым может протекать жидкость в рассматриваемый объемный элемент и через него, крайне узки. Течение через эти мелкие отверстия подчиняется примерно тем же законам, что и течение через другие среды с мелкими порами [39]. Поэтому средняя скорость междендритного течения v линейно зависит от градиента давления в соответствии с законом Дарси:

$$v = - \frac{K}{\mu g_L} (\nabla P + \rho_L g), \quad (7.20)$$

где K — коэффициент проницаемости среды; P — давление; g — ускорение силы тяжести; μ — динамическая вязкость; g_L — объемная доля жидкой фазы. Коэффициент проницаемости K зависит от размера и геометрии пор. В особом случае, когда про-



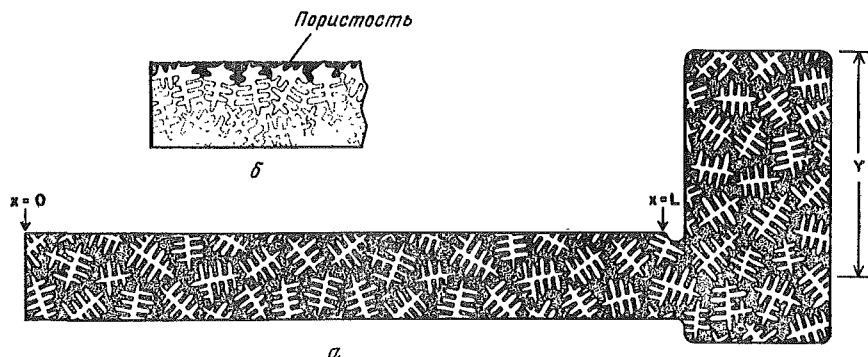
Фиг. 7.19. Схематическое изображение трехмерного элемента объема бинарного сплава в процессе затвердевания (по Мерабяну и др. [40]).

Изотермы перемещаются в направлении вектора ∇T (верхний правый угол). Распределение температур и составов жидкой фазы по оси x в два последовательных момента приведены в нижней части фигуры, соответственно слева и справа.

ницаемость не зависит от ориентации, K — величина скалярная (это единственный случай, который мы будем рассматривать). Поскольку проницаемость зависит от размера пор, она должна зависеть от содержания жидкой фазы. По аналогии с проблемами течения в других пористых средах исследователи предположили [39, 40], что эта зависимость носит примерно такой характер:

$$K = \gamma g_L^2, \quad (7.21)$$

где γ — константа, которая зависит от структуры дендритов и расстояния между их ветвями. Когда в элементе объема происходит затвердевание и одновременно через него протекает жидкая фаза,



Фиг. 7.20. Образование пор в плоской отливке из сплава с широким интервалом затвердевания при размещении прибыли в торце отливки.

a — плита в процессе затвердевания, *b* — поверхностная пористость у конца плиты по окончании затвердевания.

его средняя плотность $\bar{\rho}$ изменяется во времени в соответствии с условием сохранения массы:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = -\nabla \rho_L g_L v, \quad (7.22)$$

где $\bar{\rho}$ — средняя плотность элемента объема, а t — время.

$$\bar{\rho} = \rho_S g_S + \rho_L g_L, \quad (7.23)$$

где ρ_S и g_S — плотность и объемная доля твердой фазы в элементе объема расплава соответственно.

Предыдущие уравнения отражают основные соотношения, описывающие междендритное течение при затвердевании. В качестве примера их применения рассмотрим теперь процесс течения жидкой фазы и образования пор в отливке простой конфигурации из сплава с широким интервалом затвердевания. На фиг. 7.20 представлена литая плита из такого сплава, затвердевающая в металлической форме; теплоотдача лимитируется тепловым сопротивлением на поверхности раздела металл — форма. Поскольку градиенты температуры внутри плиты незначительны, доля твердой фазы в любой отдельно взятый промежуток времени одинакова по всей плите, как показано на рисунке. Для того чтобы компенсировать усадку при затвердевании, должно происходить общее перемещение жидкой фазы справа налево через междендритные каналы. Если сопротивление этому перемещению становится слишком большим, образуются микропоры. Расчет процесса образования пор представляет собой одну из простейших задач.

Если температурный интервал затвердевания не слишком велик, скорость затвердевания хорошо определяется уравнением теплового баланса [см. вывод уравнения (1.18)]. В результате получаем уравнение

$$\frac{\partial g_L}{\partial t} = -\frac{A}{V} \frac{h \Delta T}{\rho_S H} = -a, \quad (7.24)$$

где ΔT — разность между средней температурой кристаллизации и температурой формы, a — константа. В случае если тепловой поток лимитируется величиной h , в затвердевающем металле отсутствуют значительные температурные градиенты и отношение $\partial g_L / \partial t$ будет одинаковым во всех точках отливки. Если x — расстояние вдоль плиты (начиная от конца, наиболее удаленного от прибыли), то уравнения (7.22) — (7.24) приводятся к следующему виду:

$$\frac{\partial}{\partial x} (g_L v_x) = -\frac{\beta}{1-\beta} a, \quad (7.25)$$

$$v_x = -\frac{\beta}{1-\beta} \frac{ax}{g_L}, \quad (7.26)$$

где v_x — скорость течения жидкости в направлении x . Подставляем уравнение (7.26) в (7.20), интегрируем и получаем величину давления в точке x :

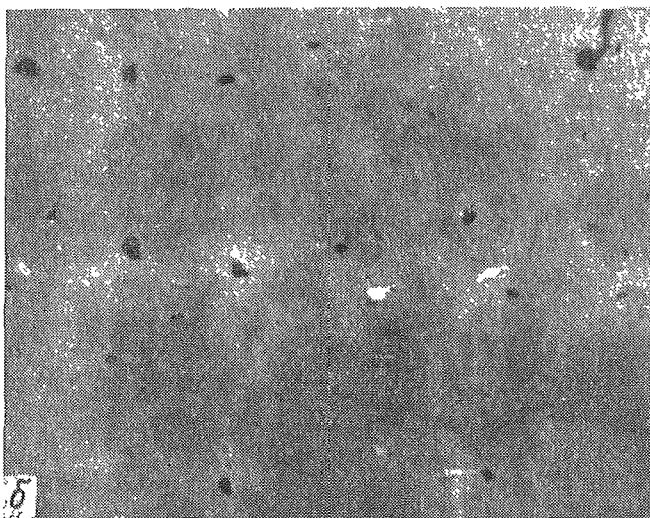
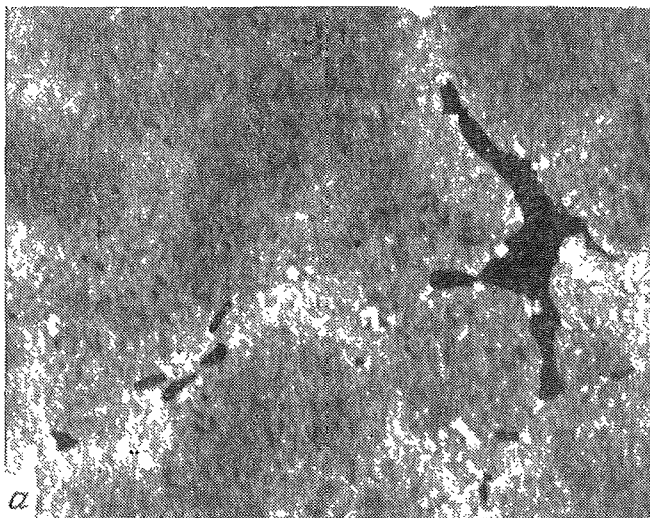
$$P = P_0 - \frac{\beta}{1-\beta} \frac{a\mu}{2\gamma g_L^2} (L^2 - x^2) + \rho_L g Y, \quad (7.27)$$

где P_0 — атмосферное давление, g — ускорение силы тяжести и Y — гидростатический напор (высота прибыли).

Второй член правой части уравнения (7.27) характеризует падение давления вследствие течения расплава; он достигает весьма больших значений при малой доле жидкой фазы. Третий член правой части уравнения — положительная величина, характеризующая гидростатический напор расплава, находящегося в прибыли. Поверхностная усадка будет иметь место в отливке, если давление на некотором расстоянии x будет ниже P_0 на величину, необходимую для преодоления поверхностного натяжения жидкости на поверхности отливки. Следовательно, поры образуются, когда

$$P \leq P_0 - \frac{2\sigma_{L\sigma}}{r}. \quad (7.28)$$

Поверхностная пористость, процесс возникновения которой описан выше, — частое явление при литье в песчаные формы, в кокиль и литье под давлением. При осмотре невооруженным глазом она за-



Фиг. 7.21. Рентгенограммы, демонстрирующие микропористость в низколегированной стали (по Цаварасу и Флемингу [73]).
а — литье в песчаную форму (кристаллы равноосные); **б** — направленное затвердевание (кристаллы столбчатые). Темные области — микропористость.

частую выглядит просто как шероховатая поверхность, но при относительно небольших увеличениях ясно видно, что на поверхности отливки имеются небольшие пустоты, которые расположены по контуру дендритных ветвей.

В отливках, более сложных, чем простая плита, рассмотренная в качестве примера, микропористость имеет тенденцию локализоваться в более массивных узлах верхней части отливок, питание которых наиболее затруднено. Иногда эта локализованная губчатая пористость бывает похожа на внутреннюю пористость; однако почти всегда обнаруживается, что она связана с поверхностью отливки по крайней мере через небольшие ситовидные поры. Условия для образования пор внутри затвердевающей отливки гораздо менее благоприятны, чем для образования пор на поверхности, так как падение давления должно быть достаточным, чтобы уравновесить атмосферное давление, действующее на прибыль. Таким образом абсолютное давление, приводящее к образованию внутренних пустот только за счет усадки, должно быть меньше (на величину P_0) того давления, которое вызывает усадку в поверхностных слоях. Кроме того, может быть затруднено и образование «зародышей» внутренних пустот; однако данные по этому вопросу для систем затвердевающих расплавов отсутствуют. Когда образуется достаточно прочная корка, которую атмосферное давление не может прорвать, последнее иногда деформирует поверхностные слои отливки, прогибая их внутрь и образуя дефекты, известные литейщикам как утяжины.

В литых металлах могут образовываться изолированные внутренние поры, примеры которых показаны на фиг. 7.24. Они образуются даже при односторонне направленной кристаллизации; их появление обусловлено, по крайней мере частично, падением давления вследствие протекания жидкости через двухфазную жидко-твердую зону. При таком механизме образования внутренних пустот воздействие растворенного газа и эффект падения давления, вызванного течением жидкости, суммируются; в этих случаях обычно трудно или невозможно установить, является ли пористость преимущественно газовой или усадочной. Если допустить, что образование зародышей пор не затруднено, то тогда поры радиуса r образуются при условии

$$P < P_g - \frac{2\sigma}{r}, \quad (7.29)$$

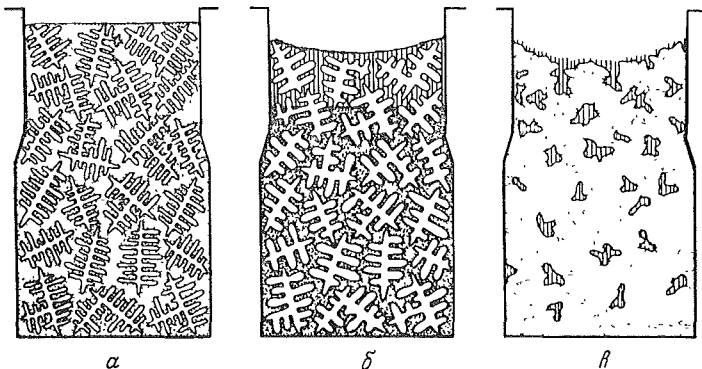
где P_g — равновесное парциальное давление растворенного газа в определенный момент времени в процессе кристаллизации, как описано в гл. 6. Таким образом, растворенные газы принимают участие в образовании внутренней пористости, и чем больше содержание растворенного газа, тем более вероятно образование именно внутренних пор, а не поверхностных пор или утяжин.

ПРИБЫЛИ ДЛЯ ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВОВ

Устройство прибылей для сплавов с широким интервалом затвердевания подчиняется принципам, изложенным ранее для чистых металлов, но имеет и существенные отличия. Для сплавов имеется лишь ограниченный радиус действия прибыли, в пределах которого прибыль может питать отливку без образования микропористости, вызываемой сопротивлением междендритному течению жидкости. Это расстояние может быть значительно увеличено путем использования холодильников, способствующих направленному затвердеванию металла в сторону прибыли. Второе важное отличие можно продемонстрировать, проследив за затвердеванием кубической отливки с верхней прибылью (фиг. 7.22). В начале затвердевания твердые кристаллы могут свободно перемещаться и происходит частичное осаждение кристаллитов. Усадка при затвердевании компенсируется перемещением как жидкой, так и твердой фаз. Эта стадия иногда называется стадией «сплошного питания» [37, 41]. Когда кристаллиты уже не могут свободно перемещаться, питание отливки происходит за счет междендритного течения жидкости из прибыли вниз. Сравните различный характер затвердевания такой отливки и отливки из чистого металла (фиг. 7.14). Окончательная макроструктура этих двух типов отливок показана на фиг. 7.23.

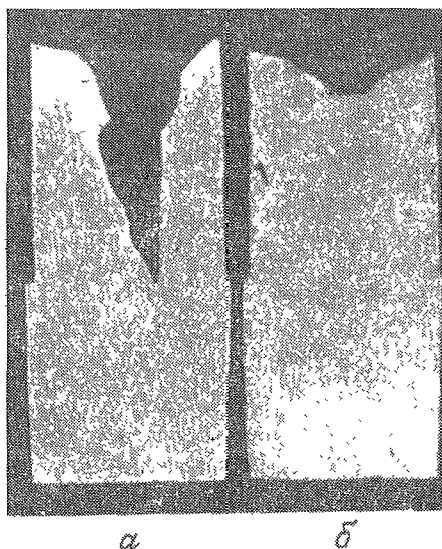
В рассмотренном примере (кубическая отливка с верхней прибылью) между отливкой и прибылью может поддерживаться лишь крайне незначительная разность температур, и даже очень небольшой куб будет долго затвердевать, если используется большая прибыль. Небольшая разность температур облегчает образование поверхностной и внутренней пористости, поэтому трудно изготовить высококачественную отливку с прибылью, аналогичной показанной на фиг. 7.22. Лучшая технология конструирования прибыли схематически иллюстрируется фиг. 7.24, где прибыль отделена от отливки сравнительно узкой шейкой, вследствие чего уменьшается теплообмен между отливкой и прибылью и можно поддерживать большую разность температур; кроме того, шейка позволяет также отделять прибыль от отливки с меньшими затратами. Важным аспектом литейной технологии является правильный выбор геометрии шеек, с тем чтобы они выполнили свое назначение и не затвердели до окончания работы прибыли. При изготовлении отливок из сплавов с широким интервалом кристаллизации (так же как и из чистых металлов — см. выше) часто и эффективно используются теплоизоляционные и экзотермические материалы [42, 43].

Как показано схематически на фиг. 5.29, в, многие важные промышленные сплавы затвердевают в относительно узком интервале температур (т. е. с образованием узкой двухфазной жидко-твердой зоны). К таким сплавам относятся заливаемые в песчаные формы низколегированные и малоуглеродистые стали и некоторые алюми-

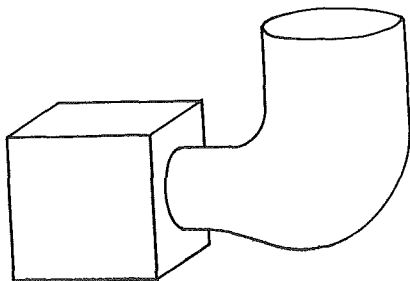


Фиг. 7.22. Схематическое изображение процесса затвердевания кубической отливки из сплава с широким интервалом кристаллизации при верхнем расположении прибыли.

а — стадия «сплошного питания» (питание всего объема отливки); б — стадия междендритного питания; в — микропористость в затвердевшей отливке.



Фиг. 7.23. Сечение кубической алюминиевой отливки с верхней прибылью.
а — чистый алюминий; б — сплав Al — 4,5% Cu.

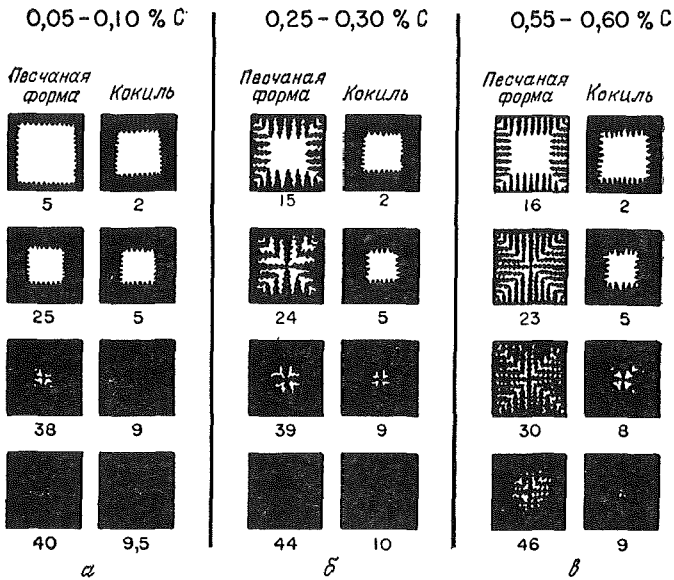


Фиг. 7.24. Отбиваемая боковая прибыль на кубической отливке.

ниевые сплавы (при литье в металлические формы). Характер затвердевания малоуглеродистой стали показан схематически на фиг. 7.25. В этих сплавах может образовываться поверхностная и внутренняя усадочная микропористость, однако наиболее опасна пористость, развивающаяся по оси отливки. Эта пористость расположена между ветвями дендритов и часто имеет V-образную форму, причем острый конец направлен в сторону от прибыли, как показано на фиг. 7.26. Механизм образования этих пор качественно аналогичен образованию внутренней пористости в сплавах с более широким интервалом затвердевания. При отсутствии растворенного газа поры образуются при местных абсолютных давлениях, приближающихся к нулю [уравнение (7.29)], поэтому падение давления по длине отливки должно составлять около 1 кгс/см^2 . Считается, что такое большое падение давления приводит к своего рода сплошному перемещению массы металла на поздней стадии затвердевания, в результате чего дендриты выгибаются в сторону от прибыли и образуются небольшие трещины характерной V-образной конфигурации.

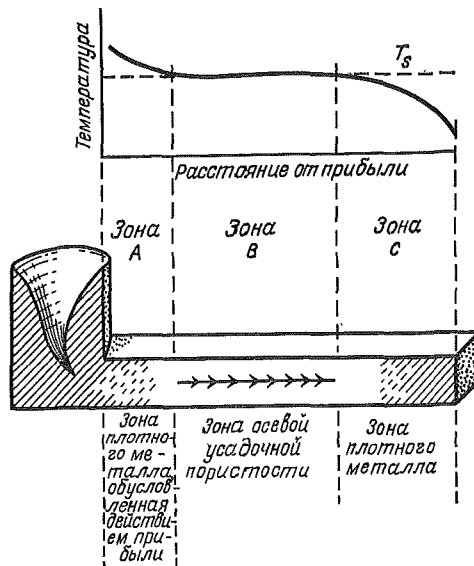
Вопрос о расстоянии, на котором прибыль может питать отливку, и в первую очередь стальную, рассматривается в ряде опубликованных работ. Общий вывод из проведенных экспериментов заключается в том, что осевая усадочная пористость образуется при отсутствии вдоль оси отливки положительного градиента температуры, поддающегося измерению (около $1,5^\circ \text{ С/см}$) [44]. Имеется также много данных об оптимальном размещении прибылей и холодильников на стальных отливках, позволяющем получать отливки, свободные от осевой пористости [38].

Интересную и необычную проблему представляет для литейщиков конструирование прибылей для серого и высокопрочного чугуна. На фиг. 7.27 схематически представлено затвердевание доэвтектического серого чугуна по данным термического анализа Бишоп и Пеллини [45]. В исследованной отливке, в виде бруска с поперечным сечением $175 \times 175 \text{ мм}$, в течение первых 40 мин затвердевает только аустенит. В этот период происходит значи-



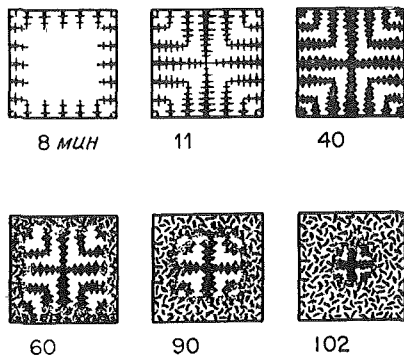
Фиг. 7.25. Затвердевание стальных отливок в виде брусков с поперечным сечением 175×175 мм (по данным Бишона и Пеллини [45], воспроизведенным из книги Тейлора, Флемингса и Вулфа [2]).

Цифры под рисунками означают число минут, протекших после разливки.

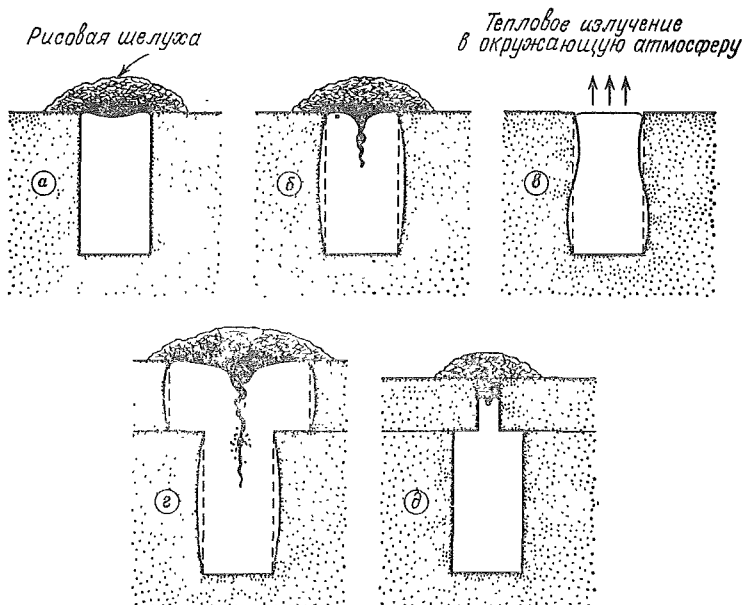


Фиг. 7.26. Образование осевой усадочной пористости в стальной отливке (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).

Зона С (плотного металла) обусловлена концевым эффектом.



Фиг. 7.27. Затвердевание чугунной отливки в виде бруска с поперечным сечением 175×175 мм в песчаной форме (по данным Бишоп и Пеллици [45], воспроизведенным из книги Тейлора, Флемингса и Вулфа [2]).

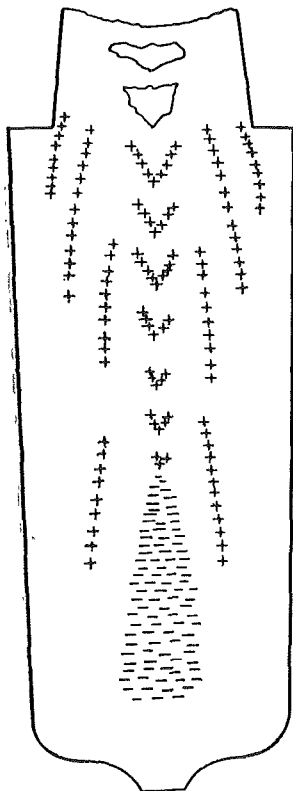


Фиг. 7.28. Схематическая иллюстрация влияния деформации стенок формы на усадку серого чугуна (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [2]).
 а, в — сухая песчаная форма, б — г — сырая форма. В случае в изолирующая засыпка отсутствует.

тельная усадка металла, но она легко компенсируется небольшими прибылями. Затем при эвтектической температуре в отливке образуется аустенито-графитная эвтектика. В этот период совсем не требуется или требуется лишь незначительное питание отливки расплавом; при определенном составе металла расплав из отливки может даже выдавливаться обратно в прибыль, так как эвтектическая жидкость претерпевает расширение при затвердевании [46]. Указанное расширение, если оно контролируется, позволяет получать годные отливки из серого чугуна с помощью лишь очень небольших прибылей, что обуславливает паряду с другими факторами высокую экономичность литья серого чугуна. Однако если используемая форма не обладает достаточной прочностью, то расширение металла, вызванное графитизацией, зачастую деформирует стенки формы, отжимая их наружу, и потребность в питании отливок расплавом не уменьшается, а увеличивается. Поэтому проверка прочности формы является важным элементом технологии литья чугуна. На фиг. 7.28 схематически представлено взаимное влияние прочности формы, тепловых условий и атмосферного давления на характер усадки чугунной отливки.

МАКРОЛИКВАЦИЯ

При затвердевании сплавов однородного состава в литейной форме или изложнице возникает ликвация, которая происходит либо в пространстве между дендритными ветвями (микроликвация), либо в более крупном масштабе (макроликвация). Оба типа ликвации — неотъемлемые спутники обычных литейных процессов. На фиг. 7.29 представлена хорошо известная схема некоторых типов макроликвации, возникающей в крупных слитках из раскисленной (спокойной) стали. Содержание растворенных элементов по осевой линии слитка обычно превышает среднее их содержание в металле. При травлении макрошлифов в центральной части слитка часто видны полосчатые, или каналные ликваты, расположенные в форме буквы V; их возникновение связано с наличием пористости. В верхних и наружных частях слитка также часто обнаруживаются обогащенные растворенными элементами полосы, расположенные почти вертикально. Они называются *A-ликватами*. В основании слитка, которое обычно характеризуется пониженным содержанием легирующих элементов и повышенным содержанием некоторых видов инородных включений, находится конус осаждения. Эти и другие типы макроликвации в стали детально описаны в литературе [47—50]; было сделано много эмпирических попыток уменьшить интенсивность ликвации. В крупных слитках нередко обнаруживаются местные колебания содержания углерода и легирующих



Фиг. 7.29. Макроликвация в слитке из раскисленной стали (по [47]).

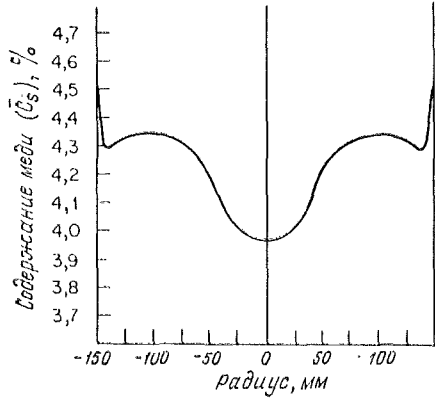
+ области положительной ликвации; — области отрицательной ликвации.

элементов, достигающие 30 и более процентов от среднего содержания (внутри отдельных каналных ликваторов эти отклонения могут быть значительно больше). Используя правильную конструкцию слитка, можно существенно снизить эти отклонения.

На фиг. 7.30 показана ликвация в слитках другого типа, изготовленных способом непрерывного литья из сплава Al — Si при ухудшенных условиях заливки. В центральной части такого слитка содержание легирующего элемента оказывается пониженным, зато в наружной зоне слитка оно высоко. Путем изменения условий заливки можно значительно уменьшить ликвацию и вызвать обогащение легирующим элементом центральной части слитка или его наружной зоны. В последнем случае область, характеризующаяся низким содержанием легирующего элемента, располагается на расстоянии половины радиуса слитка.

В настоящее время известно, что причиной макроликвации в отливках и слитках является перемещение жидкой и твердой фаз в двухфазной жидко-твердой зоне. В процессе кристаллизации в

Фиг. 7.30. Ликвация в цилиндрической слитке, полученном способом непрерывного литья из сплава Al — Si при ухудшенных условиях заливки (с разрешения У. С. Петерсона, Ohio Metals Research Labs.).



этой зоне присутствуют резко различающиеся по составу фазы. Механическое перемещение этих фаз приводит к макроликвации. Один из вариантов подобного перемещения — всплытие или осаждение выделившихся фаз в начале затвердевания. В этот момент образуются равноосные кристаллы и, если они не присоединяются к другим кристаллам, то могут всплывать или осаждаться. Инородные включения также могут всплывать или осаждаться. Наиболее характерным примером этого типа ликвации является образование графитовой селы в чугунах (хлопья графита всплывают на поверхность отливок из серого заэвтектического чугуна). Другой механизм перемещения фаз состоит в движении жидкости через жидко-твердую зону вследствие теплового сжатия, усадки при затвердевании и разности плотностей междендритной жидкости. Такое движение жидкости представляется сейчас наиболее важной и универсальной причиной ликвации [54—67]. Количественные характеристики этого явления будут обсуждаться в следующем разделе.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ МАКРОЛИКВАЦИИ

Вернемся вновь к движению жидкой фазы в междендритном пространстве элемента объема, изображенного на фиг. 7.19; предположим пока, что перемещения твердой фазы при этом не происходит. Условием сохранения массы растворимых примесей в элементе объема в процессе затвердевания является

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{C}) = -\nabla \rho_L g_L C_L v. \quad (7.30)$$

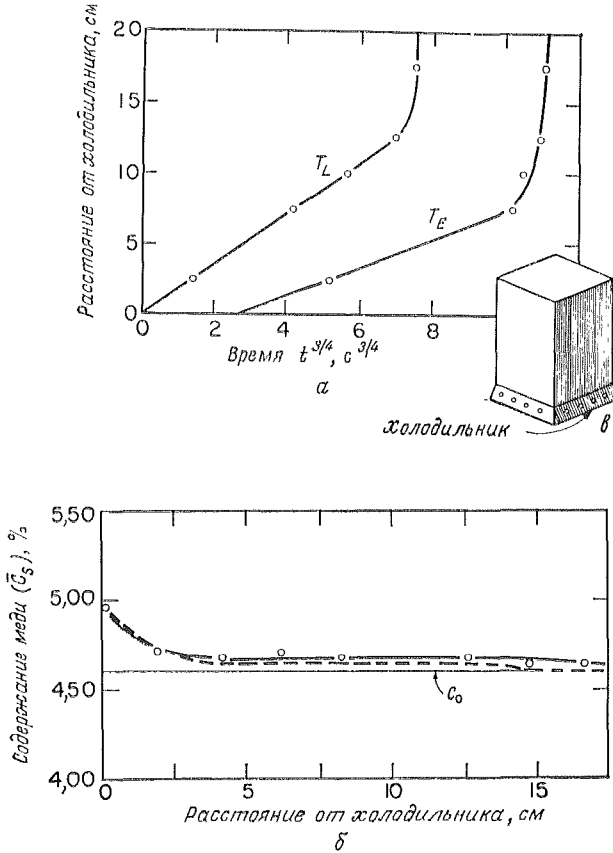
где $\bar{\rho}$ и \bar{C} — средняя плотность и состав элемента объема соответственно. После некоторых преобразований [54] уравнение (7.30) приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial g_L}{\partial C_L} = -\frac{1-\beta}{1-k} \left(1 + \frac{\mathbf{v} \cdot \nabla T}{\varepsilon} \right) \frac{g_L}{C_L}, \quad (7.31)$$

где $\partial g_L / \partial C_L$ — отношение приращения доли жидкой фазы к приращению ее состава (и, следовательно, приращению температуры) в пределах объемного элемента, координатами которого являются x , y и z ; ε — местная скорость изменения температуры. Уравнение (7.31) является основным уравнением *местного перераспределения растворенных компонентов* и используется для расчета макросегрегации. Оно записано для общего случая трехмерного теплового потока и потока жидкости при следующих условиях: сохранение постоянной плотности твердой фазы в процессе затвердевания (при этом плотность жидкой фазы не обязательно остается постоянной), незначительное изменение общего содержания растворимых примесей вследствие диффузии, отсутствие порообразования. Уравнение описывает влияние поведения этого потока на состав жидкой (и, следовательно, твердой) фазы при заданном содержании твердой фазы. Поэтому оно характеризует также общий окончательный средний химический состав в данной части слитка и тем самым *макросегрегацию*. Совместно с уравнением (7.20), описывающим междиффузное течение, уравнение (7.31) является основным для количественного описания макросегрегации.

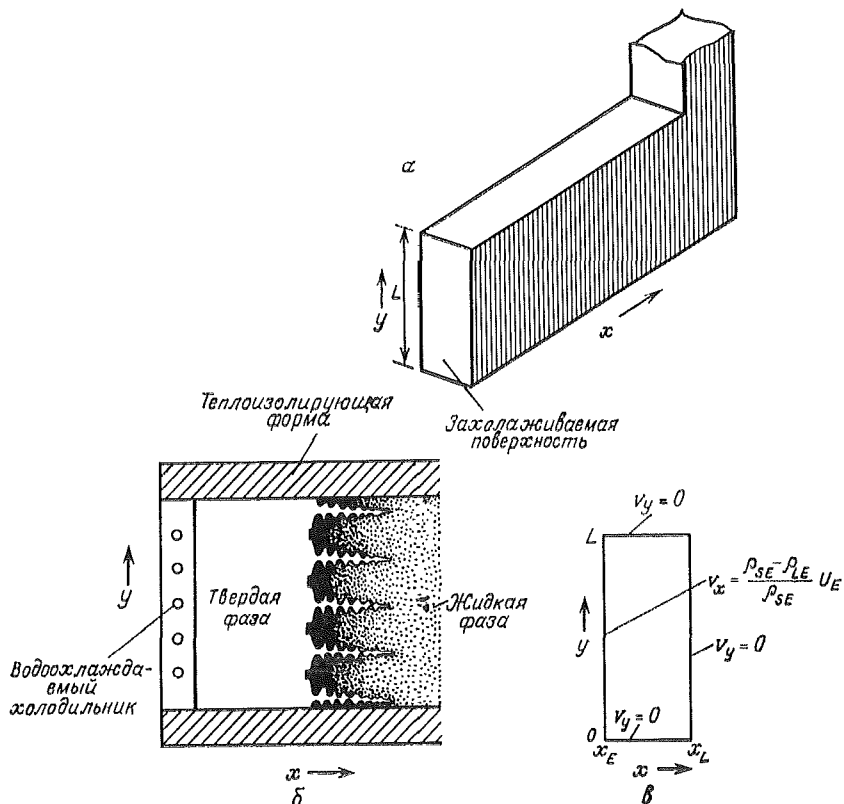
В случае отсутствия усадки при затвердевании и движения расплава уравнение (7.31) упрощается и приводится к дифференциальной форме уравнения Шейля [уравнение (2.3)]; никакой макросегрегации в этом случае не происходит. Движение расплава приводит к изменению доли жидкой фазы при данном ее составе и, следовательно, при данной температуре. На фиг. 7.19 показано распределение температуры и состава жидкой фазы объемного элемента по оси x в два разных момента затвердевания. Движение расплава не изменяет этих переменных параметров, но оно изменяет относительные содержания жидкой и твердой фаз. Движение от горячих областей к холодным увеличивает долю твердой фазы и поэтому изменяет средний состав \bar{C} (в сторону уменьшения для $k < 1$). Движение в противоположном направлении увеличивает долю жидкой фазы и поэтому увеличивает \bar{C} . Рассмотрим теперь количественные аспекты макросегрегации на примере простых лабораторных экспериментов, а затем вернемся к примерам из производственной практики, приведенным на фиг. 7.29 и 7.30. При этом принято допущение, что $k < 1$. Для сплавов с $k > 1$ ликвация будет иметь противоположный знак¹.

¹ Автор различает положительную ликвацию, когда рассматриваемая зона обогащена компонентом, и отрицательную, когда зона обеднена этим компонентом. Прямой ликвацией называется такая ликвация, когда ликватами обогащена центральная часть отливки, и обратной, когда ими обогащена периферийная зона. — *Прим. ред.*



Фиг. 7.31. Макроликвация сплава Al — 4,5% Si при односторонне направленном затвердевании (по Флемингу и Нероо [56]).
 а — перемещение изотерм (T_L — температура ликвидуса, T_E — температура эвтектического превращения); б — макроликвация (--- расчетные данные, — экспериментальные данные); в — слиток.

Когда при изготовлении слитка из сплава с широким интервалом затвердевания заливка производится на холодильник (с конечным сопротивлением теплопередаче h), то вблизи холодильника возникает область с высоким содержанием растворенных элементов. Это явление называется *обратной ликвацией*. Пример такой ликвации представлен на фиг. 7.31. Давно известно, что это явление есть результат движения жидкости в междендритных промежутках. Максимально возможную сегрегацию легко рассчитать с помощью уравнения (7.31) На поверхности холодильника движение потока в направлении, перпендикулярном холодильнику,



Фиг. 7.32. Горизонтально направленное затвердевание (по Мерабьяну и др. [40]).

a — слиток; b — двухфазная зона; c — граничные условия для междендритного течения. ρ_{LE} , ρ_{SE} — плотности эвтектики до и после затвердевания; U_E — скорость продвижения эвтектической изотермы.

должно быть равно нулю, и, значит, $\mathbf{v} \cdot \nabla T/\varepsilon = 0$. Если допустить, что β и k — константы, то уравнение (7.31) при интегрировании преобразуется в простое уравнение, которое похоже на уравнение Шейля, но не полностью аналогично ему [см. уравнение (2.46)]:

$$C_L = C_0 g_L^{-[(1-k)/(1-\beta)]}. \quad (7.32)$$

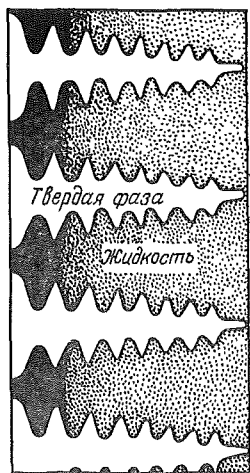
При $C_S = kC_L$ и $g_S = 1 - g_L$ область под кривой, построенной по уравнению (7.32), характеризует средний состав \bar{C}_S . Легко заметить, что для $k < 1$ этот средний состав превышает C_0 ; таким образом, область обогащена растворенными компонентами. На участках, удаленных от холодильника, расчеты макроликвации

более затруднены, но тем не менее в ряде работ они были выполнены [52—56]. Пример такого расчета приведен на фиг. 7.31. Любое резкое изменение скорости перемещения изотермы вызывает местные изменения $v \cdot \nabla T/\varepsilon$ и приводит к *полосчатой ликвации* растворенных элементов, часто наблюдаемой в отливках и слитках. Этот тип сегрегации также количественно описывается уравнением (7.31). Следовательно, механизм ее образования совершенно отличен от механизма образования полос неоднородного распределения растворенных примесей при выращивании монокристаллов, описанного в гл. 2.

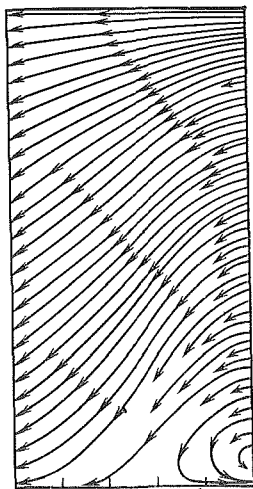
Интересная особенность в характере движения жидкой фазы наблюдается, когда слиток затвердевает направленно, но горизонтально, как показано на фиг. 7.32. В этом случае состав и температура и, следовательно, плотность жидкой фазы изменяются по горизонтали. Таким образом, сила тяжести дополнительно усиливает перемешивание. Если, как это имеет место в системе Al—Cu, более холодный обогащенный растворенным элементом сплав имеет бóльшую плотность, то поток в основном направляется вниз и влево. Схема течения, изображенная на фиг. 7.33, б, рассчитывается по уравнению (7.20); граничные условия приведены на фиг. 7.32. После того как v определена таким путем, макросегрегация легко рассчитывается по уравнению (7.31); этот случай проиллюстрирован на фиг. 7.33. Строго говоря, уравнения (7.20) и (7.31) должны решаться совместно, но при умеренном уровне макросегрегации раздельное использование уравнения, описывающего течение жидкой фазы, и уравнения, характеризующего относительное содержание жидкой фазы при заданном ее составе, приводит лишь к незначительным погрешностям.

Интересное явление происходит, если скорость компонента потока жидкости, движущегося в направлении роста кристаллов, превышает скорость перемещения изотермы [60—64]. В этом случае каждый небольшой элемент жидкого металла по мере своего перемещения оказывается во все более горячих областях. По мере того как эти небольшие элементы жидкой фазы меняют свою температуру и состав (в соответствии с условиями в более горячих областях), происходит местное плавление. На отдельных участках, где случайно происходит несколько более интенсивное плавление, чем на других участках, сопротивление потоку уменьшается. Движение здесь поэтому усиливается, что в свою очередь приводит к более интенсивному повторному расплавлению. Таким образом, имеет место нестабильность потока, в результате чего образуются скопления ликватов в форме каналов. Математическое выражение условий повторного расплавления и, следовательно, образования канальных ликватов выглядит следующим образом:

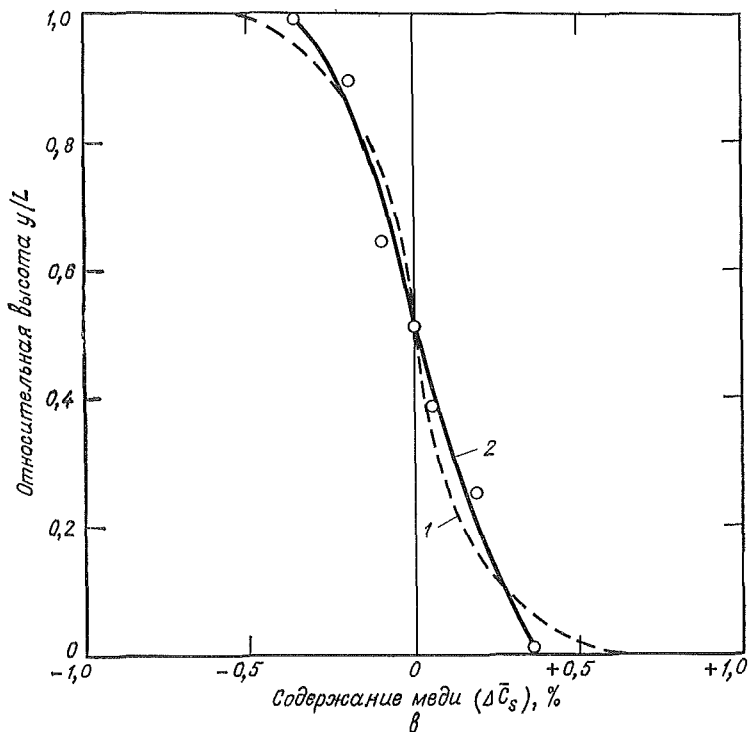
$$\frac{v \cdot \nabla T}{\varepsilon} < -1. \quad (7.33)$$



а

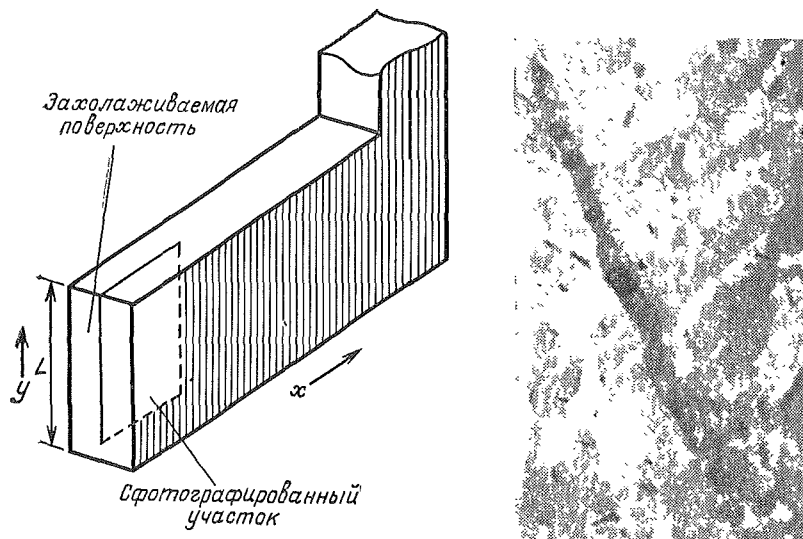


б



Фиг. 7.33. Макроликвация в слитке (горизонтальная односторонне направленная кристаллизация) (по Флемингсу и Мерабьяну [74]).

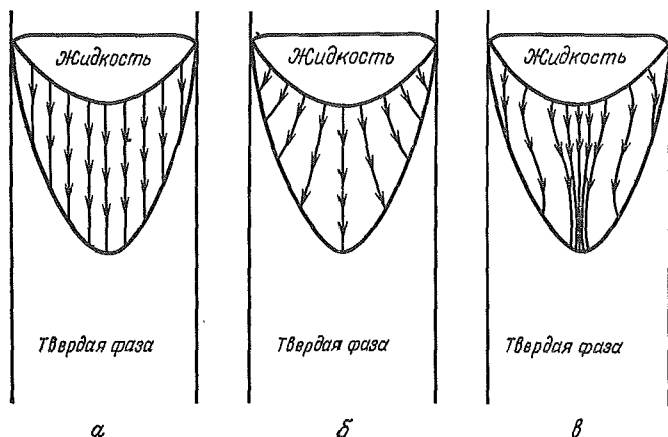
а — схема двухфазной зоны; б — расчетные линии тока в двухфазной зоне; в — графики, иллюстрирующие макроликвацию: 1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая. $x = 10$ см, $L = 10$ см (см. фиг. 7.32). Содержание меги C_0 составляет 4,35%; $\gamma G/\varepsilon = 3 \cdot 10^{-6}$ см·с.



Фиг. 7.34. Ликват канального типа («черные поры») в горизонтально затвердевшем слитке из сплава Al — 20% Cu (по Мерабьяну и др. [60]).

Описанный выше анализ может быть использован для предсказания случаев, когда будут образовываться каналы ликваты. Они затрудняют количественное описание движения жидкости; попыток выполнить это описание до сих пор не предпринималось. На фиг. 7.34 показан канальный ликват в слитке из сплава Al — Cu; слиток рассчитан таким образом, чтобы величина $v \cdot \nabla T/\epsilon$ при затвердевании была отрицательной и большой по модулю. Движение жидкости направлено вниз и направо, и в этом же направлении располагаются и каналы ликваты. Макдональд и Хант [61] продемонстрировали аналогичный пример на прозрачном материале; поток был направлен вверх, так как более ликвирующая (хотя и более холодная) жидкость имеет меньшую плотность, чем жидкая фаза, расположенная ближе к вершинам дендритов.

Теперь мы имеем возможность применить полученные представления о междендритном течении для описания реальных проблем макроликвации. Например, А-ликваты на фиг. 7.29 представляют собой каналы ликваты, образовавшиеся почти наверняка так же, как и каналы ликваты в слитке на фиг. 7.34. Подобные ликваты, называемые иногда *черными порами*, наблюдаются в отливках из высоколегированных материалов, полученных другими способами литья, и имеют ту же природу [63]. Ликваты V-типа, расположенные по осевой линии, по-видимому, частично возникают вследствие



Фиг. 7.35. Междендритное течение жидкости при затвердевании слитка, полученного методом плавящегося электрода или при непрерывном литье (по Мербабьяну и др. [40]).

а — предельный случай, когда поток всюду вертикальный и ликвации не происходит; *б* — поток, приводящий к отрицательной ликвации в центре слитка; *в* — поток, приводящий к положительной ликвации в центре слитка.

перемещения твердой фазы под влиянием атмосферного давления и силы тяжести. Однако когда такие трещины образуются, они оказываются идеальными каналами, по которым преимущественно движется металл от более холодных к более горячим участкам. Получившиеся в результате ликваты в разрезе часто напоминают карандаш и имеют заметные следы местного оплавления. Таким образом, появление этих ликватов обусловлено, очевидно, как перемещением твердой фазы, так и течением жидкой в соответствии с уравнением (7.33). Появление *конуса сегрегации* в основании слитков часто объясняют осаждением кристаллитов, что вполне правдоподобно. Однако конечная сегрегация может также быть объяснена и механизмом междендритного течения жидкости; таким образом, вопрос остается открытым [58, 65—67].

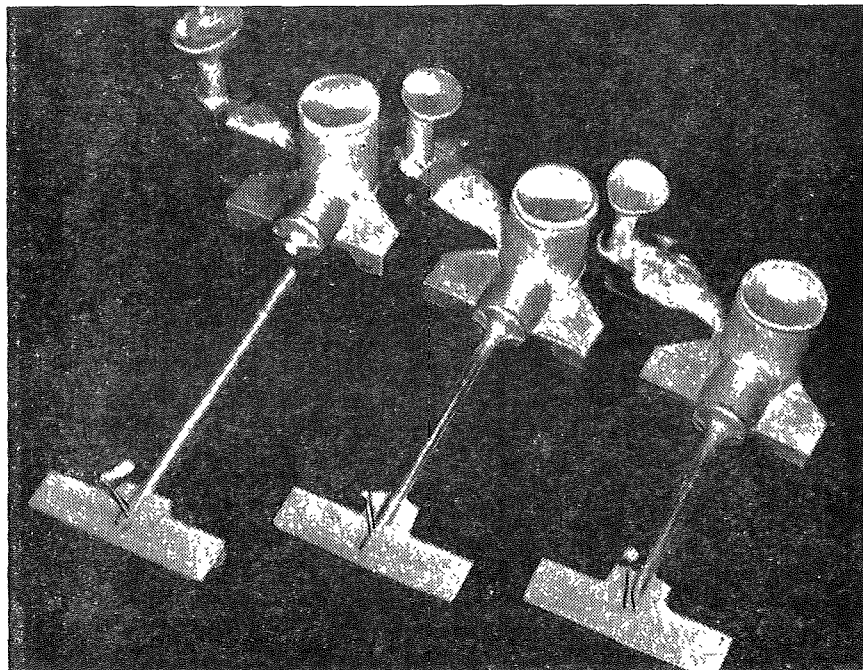
Чтобы объяснить появление ликвации такого типа, как это показано на фиг. 7.30 для случая непрерывного или полунепрерывного литья, рассмотрим движение потока в междендритном пространстве, представив это движение в виде стационарного процесса. Только в том случае, если весь поток будет направлен вертикально вниз (фиг. 7.35, *а*), конечный состав по поперечному сечению слитка будет однородным. Гидродинамические соображения не допускают использования столь простой модели потока. Сопротивление потоку меньше вблизи центра слитка, и поэтому если плотность жидкой фазы примерно везде одинакова, линии тока стремятся отклониться к поверхности (фиг. 7.35, *б*). В результате возникает отрицатель-

ная ликвация вблизи центра слитка, как уже было показано для случая реального слитка на фиг. 7.30. Если линии тока отклоняются к центру слитка, что происходит либо в результате образования трещин, либо вследствие увеличения плотности жидкой фазы в процессе затвердевания, тогда вблизи осевой линии слитка имеет место положительная ликвация (фиг. 7.35,б). Еще одна существенная разновидность ликвации возникает в том случае, если горизонтальная составляющая потока не останавливается у поверхности отливки, как на фиг. 7.35,в. Когда полужатвердевшая внешняя поверхность слитка начинает отходить от стенок изложницы, образуется пространство, в которое может затекать междендритная жидкость. В результате образуется тонкий слой высоко segregированного материала, который называют выпотом, а само явление выпотеванием. Даже если поток останавливается у поверхности отливки, образуется область положительной ликвации [см. уравнение (7.32)]. Этот вид обратной ликвации отличается от выпотевания и обычно создает менее серьезные проблемы.

СОВМЕСТНОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

В данной главе уже рассматривалось несколько примеров проблем затвердевания, связанных с одновременным перемещением жидкой и твердой фаз. Одна из этих проблем — сплошное перемещение металла при питании отливок из сплавов с широким интервалом затвердевания, происходящее на ранних стадиях затвердевания, когда усадка компенсируется за счет перемещения одновременно жидкой и твердой фаз. Во время такого сплошного перемещения металла верхняя поверхность расплава в прибыли остается плоской, а затем прогибается вниз по мере затвердевания; это показано схематически на фиг. 7.22.

В процессе затвердевания наступает момент, когда твердая фаза больше не в состоянии свободно перемещаться, и тогда образовавшийся твердый скелет начинает приобретать достаточную прочность. С этого времени усадка при затвердевании должна компенсироваться за счет междендритного течения расплава. Увеличивающаяся прочность твердого скелета может теперь вызвать местные деформации, что приведет к образованию высоко segregированных областей или открытых *горячих трещин*. Рассмотрим в качестве примера брусок из сплава с широким интервалом затвердевания, отлитый в песчаной форме. Брусок закреплен с двух концов, как показано на фиг. 7.36. Как только наиболее тонкая часть бруска охлаждается до температурного интервала возрастания прочности скелета твердой фазы, начинается усадка. В результате возникают напряжения в самой слабой точке отливки; такой точкой является тепловой узел, т. е. место соединения тонкой и толстой частей. Когда сплошное перемещение металла в сторону теплового

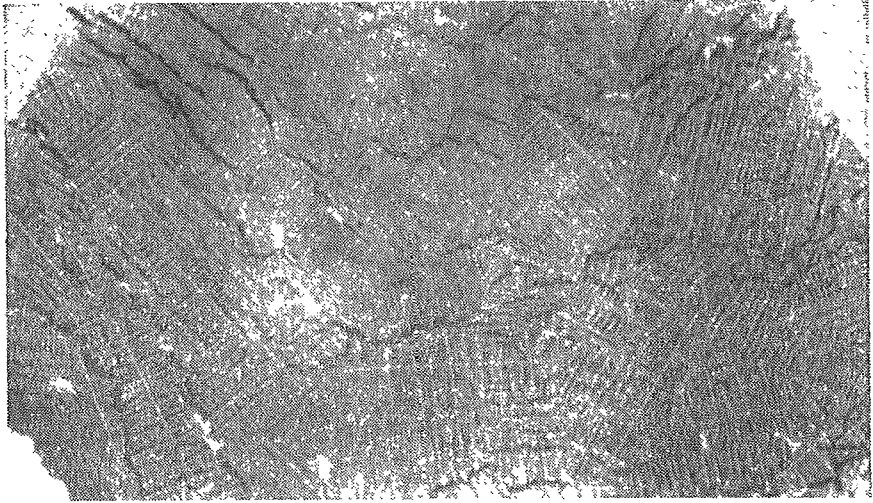


Фиг. 7.36. Опытные литые бруски с закрепленными концами (по Розенбергу и др. [68]).

В более коротких брусках трещины не образуются.

узла становится невозможным, усадочные напряжения приводят к разрыву твердых дендритов в этой области. Если питание отливки достаточно, то на этой стадии жидкость еще может затекать в пространство между отошедшими друг от друга дендритами, залечивая зародившиеся трещины. В результате возникают области скопления ликватов. Умеренная ликвация появляется в виде насыщенных растворенными элементами областей на границах зерен, как показано на фиг. 7.37. Более сильная ликвация ясно различима на поверхностях, подвергнутых травлению для макроанализа.

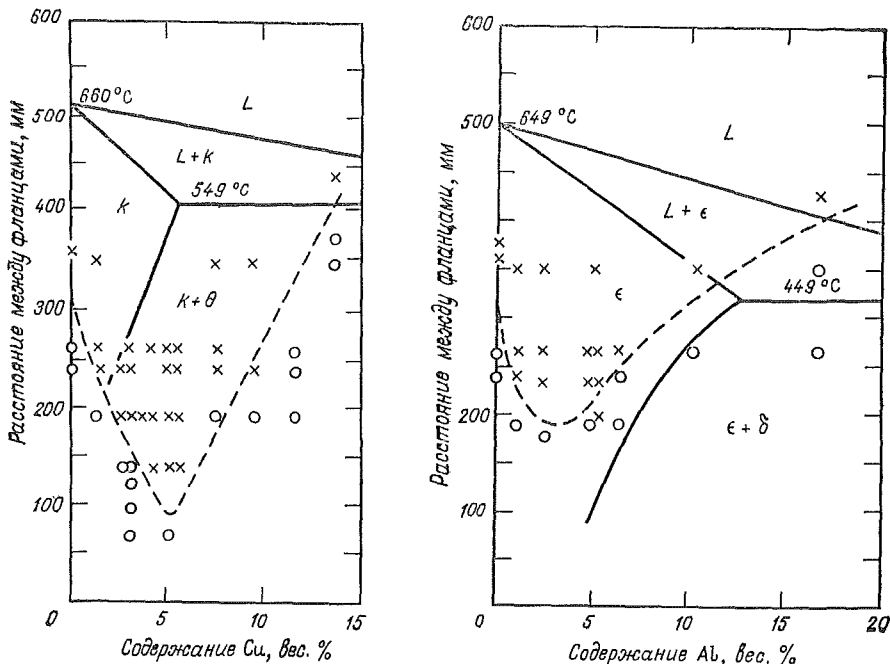
При дальнейшем более полном затвердевании наступает момент, когда и жидкая фаза уже не может перемещаться и компенсировать нарушения сплошности, вызванные усадочными напряжениями. Если напряжения сохраняются на этой стадии, то возникают открытые разрывы — *горячие трещины*; однако возможно, что к этому моменту отливка приобретает достаточную прочность, чтобы противостоять образованию трещин. Одним из способов эмпирической оценки сопротивления сплавов образованию горячих тре-



Фиг. 7.37. Микроавтордиограмма шлифа, вырезанного из тонкого бруска в месте стыка с тепловым узлом отливки (из сплава Al — 10% Cu), изображенной на фиг. 7.36 (по Розенбергу и др. [68]).

щин является использование литых брусков с закрепленными концами, поданных описанным выше. Чем длиннее брусок, который может быть отлит без трещин, тем выше сопротивление металла образованию горячих трещин.

На фиг. 7.38 представлены результаты работы Розенберга и других авторов [68] с бинарными сплавами Al — Cu и Mg—Al. Минимальное сопротивление образованию горячих трещин в этих (и многих других) сплавах наблюдалось при составах, промежуточных между чистым металлом и эвтектикой. Затвердевание сплавов в этом диапазоне составов обычно носит такой характер, что умеренное количество жидкой фазы кристаллизуется в большом температурном интервале на конечной стадии затвердевания. Таким образом, имеется обширный интервал температур, в котором усадка может приводить к образованию горячих трещин. Сплавы с меньшим содержанием растворенных элементов в основном затвердевают при температуре, близкой к точке ликвидуса, и таким образом приобретают достаточную прочность, чтобы оказывать сопротивление образованию горячих трещин вблизи точки ликвидуса. Сплавы с большим содержанием растворенных элементов не приобретают высокой прочности вплоть до температуры образования эвтектики или близкой к ней, так что образование горячих трещин может происходить только в относительно узкой температурной области вблизи точки эвтектики. Влияние состава сплава на ха-

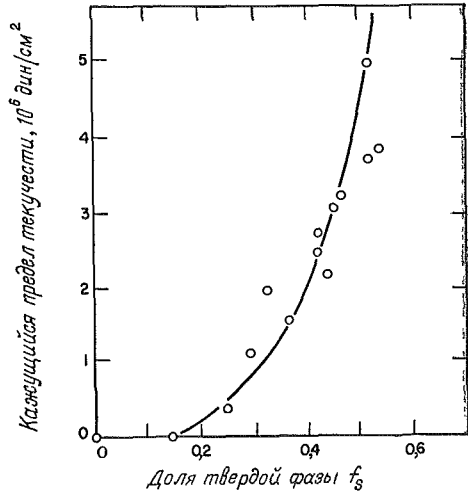


Фиг. 7.38. Характеристики образования горячих трещин в сплавах алюминий—медь (а) и магний — алюминий (б) (по Розенбергу и др. [68]).
 X отливка с поверхностными трещинами; O видимых трещин нет.

ракетер зависимости содержания жидкой фазы от температуры обсуждалось в гл. 5 (фиг. 5.27, а).

Полагают, что не только количество остаточной жидкой фазы, но и ее форма, обуславливаемая относительной энергией поверхностной границы раздела жидкость — твердая фаза, должна также влиять на сопротивление данного сплава образованию горячих трещин. Остаточная жидкость, распределяющаяся в виде пленки между дендритными ветвями и на границах кристаллов, препятствует возрастанию прочности в пограничной зоне почти до самого конца затвердевания. Способность металла противостоять образованию горячих трещин зависит и от размера кристаллов: чем мельче зерно, тем лучше эта способность. Согласно современным представлениям, это объясняется большей подвижностью полужатвердевшего мелкозернистого металла по сравнению с крупнозернистым. Мелкозернистый материал приобретает некоторую прочность на последней стадии затвердевания и вплоть до этого времени способен свободно компенсировать нарушения сплош-

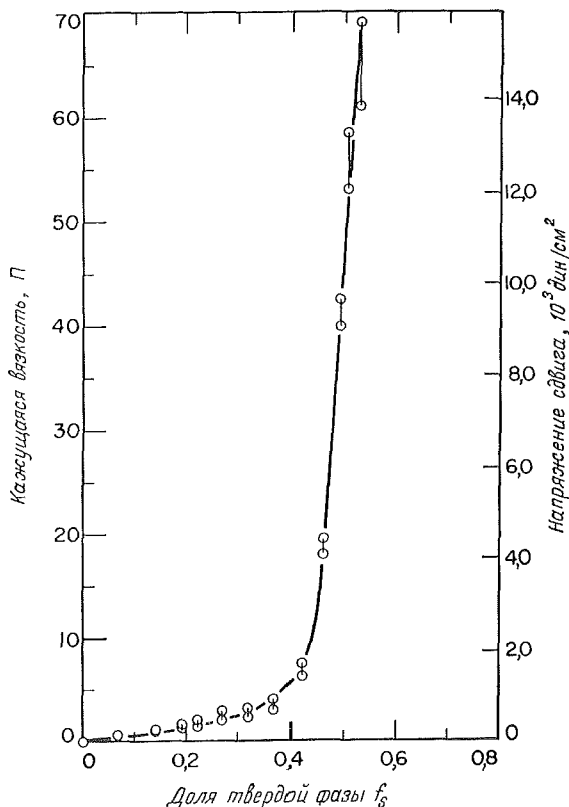
Фиг. 7.39. Зависимость кажущегося предела текучести литого сплава системы Pb — 15%Sn от содержания твердой фазы (по Спенсеру и др. [71]).



ности за счет перемещения как твердой, так и жидкой фаз [69]. На практике наличие или отсутствие горячих трещин зависит также от конструкции стливки, температурных градиентов, создаваемых прибылями и холодильниками, и прочности материала формы.

В литературе приводится много данных по измерению прочности частично затвердевших сплавов [68—71]. Все эти испытания свидетельствуют об очень низкой прочности вплоть до образования определенного количества твердой фазы, колеблющегося обычно в пределах от 0,2 до 0,4. На фиг. 7.39 приведен пример из работы Спенсера и др. [71]. Здесь по оси ординат отложено максимальное напряжение, возникающее после сравнительно больших деформаций (его называют кажущимся пределом текучести). При еще больших деформациях напряжение сдвига снижается до низких значений. Деформация возникает в первую очередь за счет смещения по границам зерен, хотя в ее возникновении, по-видимому, участвуют также изгиб и разрушение некоторых дендритных ветвей. Уменьшение напряжения сдвига при больших деформациях происходит в тот момент, когда первоначальная структура литого металла существенно нарушается и возникают местные траектории облегченного деформирования.

Недавно Спенсер и др. авторы [71] показали, что при затвердевании некоторых сплавов, включая сплав Pb — 15% Sn, интенсивное принудительное перемешивание позволяет предотвратить значительное возрастание прочности до тех пор, пока доля твердой фазы не превысит немного величину 0,4. Энергичное перемешивание приводит также к образованию мелких, почти сферических



Фиг. 7.40. Кажущаяся вязкость интенсивно перемешиваемого сплава Рь — 15% Sn, находящегося в жидко-твердом состоянии (по Спенсеру и др. [71]).

кристаллов. При доле твердой фазы ниже 0,4 смесь жидкой и твердой фаз ведет себя подобно многим типам суспензий с таким же объемным содержанием твердого вещества. Пока перемешивание продолжается, эффективная вязкость металла при таком содержании твердой фазы оказывается ниже вязкости среднесортных смазочных масел.

На фиг. 7.40 вязкость перемешиваемого сплава представлена как функция содержания твердой фазы. На графике показаны также величины эквивалентного напряжения сдвига, обеспечивающего устойчивый поток. Величина этого напряжения на несколько порядков меньше той, которая требуется, если расплав не перемешивается (фиг. 7.39 и 7.40). Возможно, что это интересное свойство перемешиваемых частично затвердевших сплавов найдет промышленное применение. Одной из потенциальных областей применения

является литье под давлением медных или черных сплавов; в этом случае заливка жидко-твердой суспензии вместо перегретого жидкого расплава может привести к увеличению срока службы пресс-формы¹).

ЗАДАЧИ

7.1. Цилиндр диаметром 10 см и высотой 20 см отливается из алюминия. Металл заливается сверху через конусообразный стояк, показанный на фиг. 7.2. Площадь поперечного сечения стояка у его основания составляет 3 см², высота литниковой чаши h_1 равна 8 см, общая высота стояка и литниковой чаши h_2 составляет 30 см.

Какой должна быть площадь верхней части стояка, чтобы не происходило подсоса (при условии, что потерями на трение мы пренебрегаем)? Сколько времени необходимо затратить для заполнения полости формы?

7.2. Сколько времени требуется для заполнения полости формы при изготовлении той же отливки с использованием таких же заливочной чаши и стояка, но при подводе металла снизу?

7.3. При изготовлении алюминиевой отливки весом 50 кгс в постоянной форме заливка производится при температуре 760° С с постоянной скоростью 2 кгс/с через систему литниковых каналов диаметром 2,5 см и длиной 125 см.

Какова температура металла на входе в форму после заливки первой порции металла весом 4,5 кгс? К концу заливки? Тепловой поток лимитируется величиной h , равной 0,04 кал/см²·°С·с.

7.4. Определить расстояние, которое пройдет струя чистого алюминия по каналу диаметром 0,2 см в постоянной (металлической) форме. Перегрев при заливке равен 20° С. Эффективный гидростатический напор поддерживается на уровне 16 см, так что скорость потока равна 120 см/с. Тепловой поток лимитируется величиной h , равной 0,04 кал/см²·°С·с.

7.5. Решить задачу, аналогичную задаче 7.4, для такой же отливки, но изготавливаемой в песчаной форме без перегрева.

7.6. Куб со стороной 10 см из чистого алюминия отливается в песчаной форме с верхней прибылью диаметром 10 см. Прибыль и отливка расположены полностью внутри формы.

Какова высота прибыли, необходимая для получения годной отливки?

¹ Более подробно влияние перемешивания на свойства сплавов в жидко-твердом состоянии и использование достигаемых эффектов при литье под давлением рассмотрены в докладе М. Флеминга и Р. Мерабьяна «Изготовление отливок из сплавов в жидко-твердом состоянии» (Casting semi-solid metals) на 40-м Международном литейном конгрессе (Москва, 1973 г.). — *Прим. ред.*

7.7. Каково наиболее эффективное отношение высоты к диаметру для прибыли, рассматриваемой в задаче 7.6?

7.8. Какова должна быть высота прибыли для изготовления куба, описанного в задаче 7.6, если а) верхняя поверхность прибыли идеально изолирована; б) прибыль полностью окружена гипсовой изоляцией?

7.9. Два куба со стороной 10 см соединены цилиндром диаметром 1 см, как показано на фиг. 7.17. Материал отливки — чистый алюминий. Достаточно ли прибыли, размещенной, как показано на фиг. 7.17, для питания всей отливки, если цилиндр окружен теплоизолирующей гипсовой втулкой? Подтвердите свой ответ расчетом.

7.10. Какова должна быть высота прибыли для отливки, рассмотренной в задаче 7.5, если поверхность расплава в прибыли соприкасается с атмосферой? Считать, что общий коэффициент излучения и конвекции в атмосферу h_e равен $0,004 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{с}$.

7.11. Для изготовления цилиндрической отливки высотой 30 см и диаметром 10 см расплав чистого железа заливается в сырую песчаную форму. Цилиндр полностью окружен формовочной смесью, за исключением верхней поверхности, которая тщательно изолирована экзотермическим материалом. На какую глубину проникает в отливку усадочная раковина?

7.12. Изложница высотой 2 м имеет большие плоские боковые стенки. Сталь заливается в изложницу с перегревом 100°C . Тепловое сопротивление на границе раздела металл — форма низкое, поэтому затвердевание начинается сразу. Поведение потока жидкости вблизи стенок формы первоначально аналогично поведению жидкости у вертикальной плиты высотой 2 м в бесконечной металлической ванне. Используя уравнение (7.11), покажите, что движение на этой ранней стадии затвердевания будет турбулентным. Будем считать, что $\beta_L = 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\mu = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ П}$, $\rho_L = 7,1 \text{ г/см}^3$, $c' = 0,17 \text{ кал/г} \cdot \text{C}$, $K'_L = 5 \cdot 10^{-2} \text{ кал/см} \cdot \text{C} \cdot \text{с}$.

7.13. Плита из сплава Al — 4,5% Si отливается в постоянной форме; толщина плиты 0,5 см, длина 10 см; плита отливается горизонтально, прибыль высотой 5 см размещена на одном конце плиты, как показано на фиг. 7.20. На границе раздела форма—металл h равно $0,04 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{с}$.

а) Рассчитать примерную скорость затвердевания по уравнению (7.24), т. е. допуская, что она эквивалентна скорости затвердевания при некоторой постоянной температуре в двухфазной жидко-твердой зоне.

б) Рассчитать скорость междендритного течения в конце плиты вблизи прибыли при температуре, очень мало превышающей температуру образования эвтектики. Допускаем, что $\beta = 0,055$.

в) Считаете ли вы, что поверхностная усадка будет происходить в этой плите при любой температуре, превышающей эвтектическую?

Допустим, что $\gamma = 6 \cdot 10^{-7}$ см²; $\mu' = 3 \cdot 10^{-2}$ П; действием поверхностного натяжения пренебрегаем.

7.14. Какое начальное содержание растворенного водорода вызовет образование пор внутри отливки на конце, удаленном от прибыли, при содержании твердой фазы 50%?

Пренебрегаем влиянием поверхностного натяжения и используем данные по растворимости водорода в жидкой и твердой фазах сплава, приведенные на фиг. 6.23.

7.15. Сплав Al — 2% Ni затвердевает в направлении плоской стенки-холодильника. Рассчитать ожидаемую обратную ликвацию непосредственно у холодильника. Никель нерастворим в твердом алюминии и образует эвтектику при 5,7% Ni, температура образования эвтектики 640° С. Будем считать, что $\beta = 0,05$.

7.16. Отливка из сплава Al — 2% Ni, изготовленная литьем под давлением, затвердевает с ничтожно малым градиентом температуры. Если обеспечить достаточное ее питание (чтобы не образовывалось пор), то окончательный состав будет однородным по всему объему отливки.

Каков будет этот состав?

7.17. Если на направленно затвердевающей отливке, полученной в соответствии с условием задачи 7.15, образуется выпотеваяющий слой, каков предельно возможный состав этого слоя?

7.18. Изобразите схематически ликвацию в отливке, показанной на фиг. 7.31, при условии, что сплав, из которого она изготовлена, расширяется при затвердевании.

7.19. Изобразите схематически ликвацию в отливке, показанной на фиг. 7.33, при условии, что в сплаве, из которого она изготовлена, междендритная жидкость по мере затвердевания становится все менее плотной.

7.20. Объясните, при каких условиях междендритное течение может вызвать повторное расплавление дендритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vannocio Biringuccio, *Pirotechnia*, p. 254 (1540) (англ. перевод: AIME, New York, 1942).
2. Taylor H. F., Flemings M. C., Wulff J., *Foundry Engineering*, J. Wiley, New York, 1959.

3. Flinn R. A., Fundamentals of Metal Casting, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1963.
4. Ruddle R. W., *The Running and Gating of Castings*, Inst. Metals Monogr. Rept. Ser. № 19, 1956.
5. Hlinka J. W., Paschkis V., Pulir F. S., *Trans. AFS*, 69, 527 (1961).
6. Flemings M. C., Mollard F. R., Niiyama E. F., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 70, 1029 (1962).
7. Ragone D. V., Adams C. M., Jr., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 64, 640, 653 (1956).
8. Niesse J. E., Flemings M. C., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 67, 685 (1959).
9. Flemings M. C., *Brit. Foundryman*, 57, 312 (1964).
10. Krynitsky A. L., *Trans. AFS*, 61, 399 (1953).
11. Holmshaw R., Lavender J. D., *Nondestructive Testing*, 99 (May 1969).
12. Кокушкин Д. П., Компаниец Г. М., Лебедев А. А. и др., Моделирование некоторых особенностей движения стали в сквозной изложнице, *Сталь*, № 3, стр. 223—225 (1966).
13. Bird R. B., Stewart W. G., Lightfoot E. N., *Transport Phenomena*, J. Wiley, New York, 1960.
14. Szekely J., Stanek V., *Met. Trans.*, 1, 119 (1970).
15. Szekely J., Themelis N. L., *Rate Phenomena in Process Metallurgy*, J. Wiley, New York, 1971.
16. Cole G. S., в книге: *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 201.
17. Szekely J., Stanek V., *Met. Trans.*, 1, 2243 (1970).
18. Wilcox W. R., в книге: M. Zeif, W. R. Wilcox (eds.), *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 157.
19. Cole G. S., *Trans. AIME*, 239, 1287 (1967).
20. Szekely J., Chabra P. S., *Met. Trans.*, 1, 1195 (1970).
21. Cole G. S., Winegard W. C., *Can. Met. Quart.*, 1, 29 (1962); *J. Inst. Metals*, 93, 153 (1965).
22. Mueller A., Wilhelm M., *Z. Naturforsch.*, 19a, 254 (1964).
23. Wilcox W. R., Fullmer C. D., *J. Appl. Phys.*, 36, 2201 (1965).
24. Utech H. P., Flemings M. C., *J. Appl. Phys.*, 37, 2021 (1966).
25. Utech H. P., Flemings M. C., в книге: H. S. Pieser (ed.), *Crystal Growth*, Pergamon Press, New York, 1967, p. 651.
26. Hurlle D. T. J., в книге: H. S. Pieser (ed.), *Crystal Growth*, Pergamon Press, New York, 1967, p. 659.
27. Hurlle D. T. J., Jakeman E., Pike E. R., *J. Crystal Growth*, 3, 4, 633 (1968).
28. Streeter V. L. (ed.), *Handbook of Fluid Dynamics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1961.
29. Bower T. F., частное сообщение.
30. Reynolds J. A., Preece A., *Proc. Inst. Brit. Foundrymen*, 48, 101 (1955).
31. Kohn A., *The Solidification of Metals*, Iron and Steel Inst. Publ. № 110, 1968, p. 357.
32. Miyagawa T., et. al., *Tetsu To Hagane*, 55, 338 (1969).
33. Gray B., *J. Iron Steel Inst.*, 182, 366 (1956).
34. Roth W., Schippen M., *Z. Metallk.*, 47, 78 (1956).
35. Flemings M. C., Hucke E. E., Adams C. M., Taylor H. F. *Trans. AFS*, 64, 636 (1956).
36. Adams C. M., Jr., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 61, 686 (1953).
37. Ruddle R. W., *Solidification of Castings*, 2d ed., Inst. Metals Monogr. Rept. Ser. № 7, London, 1957; имеется перевод 1-го изд.: Радди Р. У., *Затверждение отливки*, Машин, 1960.
38. Wallace D. F. (ed.), *Fundamentals of Riserling Steel Castings*, Steel Founders' Society, Cleveland, Ohio, 1960.
39. Piwonka T. S., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 236, 1157 (1966).
40. Mehrabian R., Keane M., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 1, 1209 (1970).

41. Murphy A. J., *Non-Ferrous Foundry Metallurgy*, Pergamon Press, London, 1954.
42. Cibula A., *Foundry Trade J.*, 337 (March 1967).
43. Flemings M. C., Taylor H. F., *Foundry*, 88, 216 (1960).
44. Pellini W. S., *Trans. AFS*, 61, 61 (1953).
45. Bishop H. F., Pellini W. S., *Foundry*, 80, 86 (1952).
46. Adams C. M., Jr., Flemings M. C., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 66, 369 (1958).
47. Derge G. (ed.), *Basic Open Hearth Steel Making*, 3d ed., AIME, New York, 1964.
48. West D. R. F., *J. Iron Steel Inst.*, 164, 182 (1950).
49. Саратовкин Д. Д., Дендритная кристаллизация, Металлургиздат, М., 1957.
50. Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, 7th Rept., Iron and Steel Inst., London, 1937.
51. Adams D. E., *J. Inst. Metals*, 75, 809 (1948).
52. Scheil E., *Metallforsch.*, 2, 69 (1947).
53. Kirkaldy J. S., Youdelis W. V., *Trans. AIME*, 212, 833 (1958).
54. Flemings M. C., Nereo G. E., *Trans. AIME*, 239, 1449 (1967).
55. Flemings M. C., Mehrabian R., Nereo G. E., *Trans. AIME*, 242, 41 (1968).
56. Flemings M. C., Nereo G. E., *Trans. AIME*, 242, 50 (1968).
57. Nagiwaru I., Takahashi T., *Tetsu To Hagane*, 53, 27 (1967).
58. Mehrabian R., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 245, 2347 (1969).
59. Mehrabian R., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 1, 455 (1970).
60. Mehrabian R., Keane M., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 1, 3238 (1970).
61. McDonald R. J., Hunt J. D., *Trans. AIME*, 245, 1993 (1969).
62. McDonald R. J., Hunt J. D., *Met. Trans.*, 1, 1787 (1970).
63. Giamei A. F., Kear B. H., *Met. Trans.*, 1, 1787 (1970).
64. Copley S. M., Giamei A. F., Johnson S. M., Hornbecker M. F., *Met. Trans.*, 1, 2193 (1970).
65. Standish N., *Iron and Steel*, 42, 354 (1969).
66. Momose A., *Tetsu To Hagane*, 53, 1477 (1967).
67. Marburg E., *J. Metals*, 5, 152 (1953).
68. Rosenberg R. A., Flemings M. C., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 68, 518 (1960).
69. Metz S. A., Flemings M. C., *Trans. AFS*, 78, 453 (1970).
70. Singer A. R. E., Cottrell S. A., *J. Inst. Metals*, 74, 73 (1946).
71. Spencer D., Mehrabian R., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 3, 1925 (1972).
72. Grube K., Eastwood L. W., *Trans. AFS*, 58, 76 (1950).
73. Tzavaras A., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 233, 355 (1965).
74. Flemings M. C., Mehrabian R., в книге: *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, 1974.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

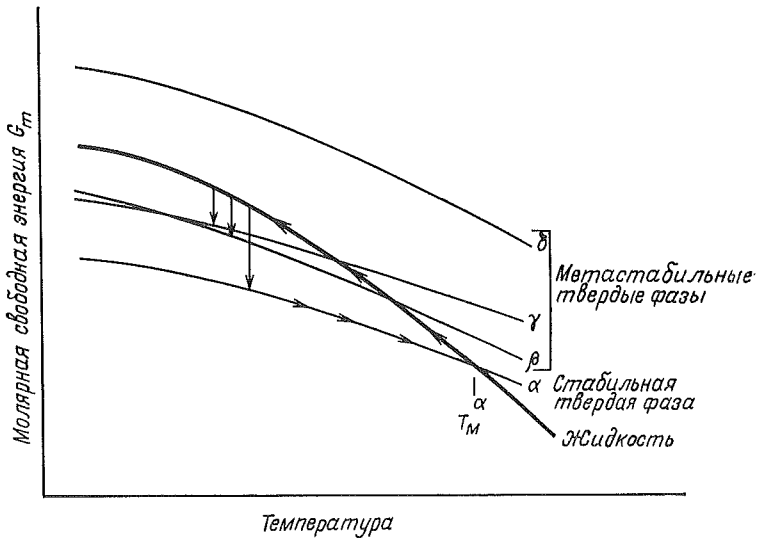
ВВЕДЕНИЕ

В этой главе затрагиваются те аспекты термодинамики, которые имеют непосредственное отношение к процессу кристаллизации. Термодинамика «работает» лучше всего, когда ничего не происходит, т. е. когда рассматриваемая система находится в состоянии равновесия. В таком случае использование термодинамики позволяет многое узнать о природе равновесных диаграмм состояния и о характере равновесной границы раздела жидкой и твердой фаз.

Но термодинамику необходимо усовершенствовать, если мы хотим с ее помощью понять сложный неравновесный процесс кристаллизации. Таким усовершенствованием является использование предположения об *ограниченном равновесии* (constrained equilibrium), когда термодинамика применяется локально для описания отдельных процессов, в то время как всеми другими процессами пренебрегают или считают, что они протекают с пренебрежимо малыми скоростями. Примером может служить использование термодинамики для описания процесса образования метастабильной фазы. Конечно же, применяя термодинамику подобным образом, особое внимание следует обратить на экспериментальную проверку справедливости сделанных предположений. Не так давно Бейкер и Кан [1] обобщили ряд аспектов термодинамики кристаллизации, и некоторые разделы данной главы повторяют изложение этих авторов.

ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Применительно к случаю затвердевания однокомпонентного расплава при постоянном давлении правило фаз гласит, что в условиях равновесия при любой температуре может существовать лишь одна фаза. Две фазы могут находиться в равновесии только при одной-единственной температуре. На фиг. 8.1 изображены кривые зависимости свободной энергии от температуры для жидкости и стабильной твердой фазы α ; эти кривые пересекаются при равновесной температуре плавления T_M^c . На этой же фигуре изо-



Фиг. 8.1. Зависимость свободной энергии от температуры в случае чистых материалов (данные Бейкера и Кана [1]).

бражены кривые температурной зависимости свободной энергии для трех метастабильных фаз β , γ и δ . Фазы β и γ находятся в равновесии с жидкостью при температурах, соответствующих точкам пересечения их кривых с кривой свободной энергии жидкой фазы. Фаза δ не имеет точки плавления и не может возникнуть из жидкости. Такую фазу можно получить с помощью других процессов, например путем осаждения из газовой фазы или путем электроосаждения.

Если чистую жидкость охладить до равновесной температуры плавления T_M , то может образоваться фаза α , однако если зародышеобразование этой фазы подавить, то жидкость можно охладить дальше (переохладить). При температуре плавления фазы β или при несколько более низкой температуре может начаться кристаллизация фазы β . Этот процесс, как и в случае стабильной фазы, будет термодинамически полностью обратимым. Образовавшаяся метастабильная фаза β может затем трансформироваться в стабильную фазу α , если это позволяют условия зародышеобразования и кинетика роста последней. Если не образуется и фаза β , то охлаждение жидкости может продолжаться до возникновения фазы γ . Впрочем, образование кристаллической фазы вообще не является необходимым, и жидкость (или стекло, если вязкость жидкости в достаточной степени возросла) будет неопределенно долго оставаться в виде метастабильной фазы.

Изменение свободной энергии при образовании твердого тела из жидкости при температуре равновесного фазового перехода T_M равно

$$\Delta G = \Delta H - T_M \Delta S = 0, \quad (8.1)$$

где ΔG , ΔH и ΔS — изменения соответственно свободной энергии, энтальпии и энтропии одного моля вещества. При температуре T , отличающейся от T_M ,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0. \quad (8.2)$$

Пренебрегая слабой температурной зависимостью ΔH и ΔS , из двух последних соотношений получаем, что

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_M}, \quad (8.3)$$

где ΔT — переохлаждение ($T_M - T$). Следуя принятому в термодинамике правилу, будем считать ΔH положительным, если система поглощает теплоту (как, например, при плавлении). При затвердевании ΔH будет отрицательным. В гл. 1, наоборот, ΔH считается положительным при затвердевании, как это принято в теории теплопереноса. Теплота плавления обозначалась в гл. 1 через H (размерность ее выражалась в калориях на 1 г). Поэтому если ΔH выражать в калориях на моль, то $\Delta H = -MH$, где M — молекулярный вес.

Из теории зародышеобразования следует, что для материалов с низкой вязкостью величина $\Delta T/T_M$ не может превосходить $\sim 0,3$, и поэтому максимальная движущая сила процесса затвердевания составляет $\sim 0,03$ эВ. Значительно больших переохлаждений удастся достичь при осаждении из газовой фазы, и теплота фазового перехода в этом случае значительно выше. В результате движущая сила ΔG и разнообразие структур, которые можно получить путем осаждения из газовой фазы, также гораздо больше. Однако при этом достижимые скорости процесса значительно ниже, чем при затвердевании. В качестве примеров однокомпонентных жидкостей, при кристаллизации которых удалось получить метастабильные фазы, можно привести серу, олово и кремнезем.

Кривые свободной энергии, изображенные на фиг. 8.1, и положения точек их пересечения зависят от давления. При малых изменениях давления P изменения свободной энергии жидкости и твердой фазы составляют соответственно

$$dG_L = V_L dP - S_L dT, \quad (8.4a)$$

$$dG_S = V_S dP - S_S dT, \quad (8.4б)$$

где G_L , V_L и S_L — соответственно свободная энергия, объем и

энтропия одного моля жидкости, а G_S , V_S и S_S — аналогичные величины для твердой фазы. В условиях равновесия $dG_L = dG_S$ и $T = T_M$. Приравнявая выражения для изменений свободной энергии жидкости и твердой фазы, получим

$$\frac{dT_P}{dP} = \frac{V_S - V_L}{S_S - S_L} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (8.5)$$

где dT_P — изменение равновесной температуры плавления при изменении давления P . Если считать конечное изменение ΔT_P положительным при понижении равновесной температуры плавления, то можно приближенно записать

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta P} = - \frac{T_M \Delta V}{\Delta H}. \quad (8.6)$$

Это уравнение, часто называемое уравнением Клапейрона, выражает зависимость равновесной температуры плавления от давления. Для жидких металлов зависимость очень слабая, порядка 10^{-2} °C/атм, и, следовательно, встречающиеся обычно изменения давления почти не влияют на температуру плавления. Исключением, возможно, является случай, когда в жидких металлах возникает кавитация. При этом образуются полости, которые затем захлопываются, что сопровождается возникновением областей высокого давления. Давления, по-видимому, вполне достаточны для того, чтобы повысить температуру кристаллизации металла на десятки градусов. Существует предположение, что именно таким образом можно объяснить ускорение зародышеобразования в переохлажденных металлах под действием вибрации [2, 3]. Считается, что возникающая при этом кавитация повышает температуру начала зародышеобразования до фактической температуры системы или даже выше нее.

Другим важным фактором, влияющим на температуру плавления, является кривизна поверхности раздела фаз. Удобно считать, что кривизна поверхности как бы вносит дополнительное давление в твердую фазу (и только в нее). Это можно выразить, записав два уравнения, аналогичных уравнениям (8.4) и описывающих изменение свободной энергии жидкости и твердой фазы под влиянием кривизны поверхности. Так как соответствующие изменения температуры очень малы, то выражения для ΔG_L и ΔG_S можно записать, считая S_L , S_S и V_S постоянными, в виде

$$\Delta G_L = S_L \Delta T_r, \quad (8.7a)$$

$$\Delta G_S = S_S \Delta T_r + 2V_S \sigma_k. \quad (8.7b)$$

Здесь ΔT_r — величина изменения (понижения) температуры крис-

таллизации, вызванного кривизной поверхности, а κ — среднее значение кривизны, определяемое по формуле

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (8.8)$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности раздела фаз. В уравнении (8.7б) предполагается, что поверхностная энергия σ изотропна и не зависит от площади поверхности. В состоянии равновесия $\Delta G_L = \Delta G_S$, поэтому, приравнявая уравнения (8.7а) и (8.7б), получим

$$\Delta T_r = - \frac{2\sigma V_S \kappa}{\Delta S}, \quad (8.9)$$

или

$$\Delta T_r = - \frac{2\sigma T_M V_S \kappa}{\Delta H}. \quad (8.10)$$

Если кривизна положительна, как, например, у кончика дендрита, то равновесная температура кристаллизации понижается и ΔT_r будет положительным. Такое соглашение о знаках соответствует принятому при рассмотрении проблем, связанных с затвердеванием. ΔT_r — это переохлаждение, вызванное кривизной поверхности раздела фаз. Такой же выбор знаков принят для всех ΔT , встречающихся в этой главе: величина считается положительной, если температура понизилась.

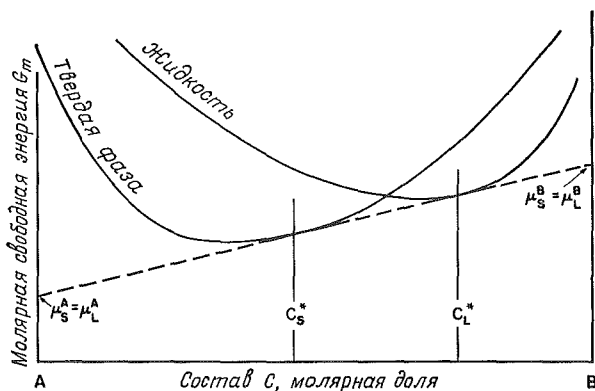
ДВОЙНЫЕ СПЛАВЫ; РАВНОВЕСИЕ СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

В двойных сплавах при постоянном давлении равновесие двух фаз возможно в большом диапазоне температур, а три фазы могут находиться в равновесии только при одной температуре. При фиксированной температуре свободные энергии фаз, присутствующих в сплаве двух компонентов A и B , являются функциями состава сплава, как это изображено на фиг. 8.2. Важным условием равновесия является постоянство химического потенциала во всей системе. В случае двойного сплава химические потенциалы компонентов A и B можно записать следующим образом:

$$\mu^A = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B}, \quad (8.11a)$$

$$\mu^B = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A}. \quad (8.11б)$$

Отсюда следует, что химический потенциал представляет собой удельное (рассчитанное на 1 моль) изменение свободной энергии G' всей системы при обратимом добавлении бесконечно малого количества одного из компонентов. Эту величину называют также



Фиг. 8.2. Зависимость молярной свободной энергии от состава двойного сплава (С) при постоянной температуре.

парциальной молярной свободной энергией. Молярная свободная энергия $G = G'/(n_A + n_B)$ связана с химическим потенциалом уравнением Гиббса—Дюгема, что позволяет записать следующие соотношения:

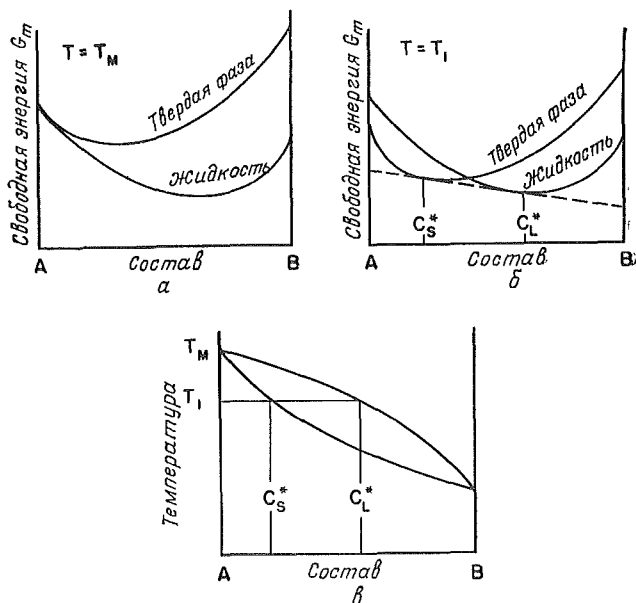
$$\mu^A = G - C \frac{\partial G}{\partial C}, \quad (8.12a)$$

$$\mu^B = G + (1 - C) \frac{\partial G}{\partial C}, \quad (8.12б)$$

где C — состав сплава (молярная концентрация компонента B). Последние уравнения являются основой одного из способов определения составов фаз — метода касательных. Из уравнений (8.12) следует, что касательная к кривой свободной энергии, построенная в точке, соответствующей сплаву данного состава, пересекает вертикальную ось $C = 0$ в точке с химическим потенциалом μ^A , ось $C = 1$ в точке с потенциалом μ^B . Поэтому общая касательная к двум кривым свободной энергии (кривые для жидкости и твердой фазы на фиг. 8.2) будет изображать случай равенства химических потенциалов жидкой и твердой фаз для каждого компонента ($\mu_S^A = \mu_L^A$, $\mu_S^B = \mu_L^B$), а составы, соответствующие точкам касания будут составами двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом. На фиг. 8.2 эти составы обозначены через C_S^* и C_L^* .

Связь молярной свободной энергии жидкости и твердой фазы с химическим потенциалом компонентов можно также выразить соотношением

$$G = (1 - C) \mu^A + C \mu^B, \quad (8.13)$$



Фиг. 8.3. Зависимость свободной энергии от состава идеального твердого раствора при двух различных температурах и результирующая диаграмма состояния.

где μ^A и μ^B — функции состава сплава. Для идеального раствора

$$\mu^A = \mu_0^A + S^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C), \quad (8.14a)$$

$$\mu^B = \mu_0^B + S^B \Delta T^B + RT \ln C, \quad (8.14b)$$

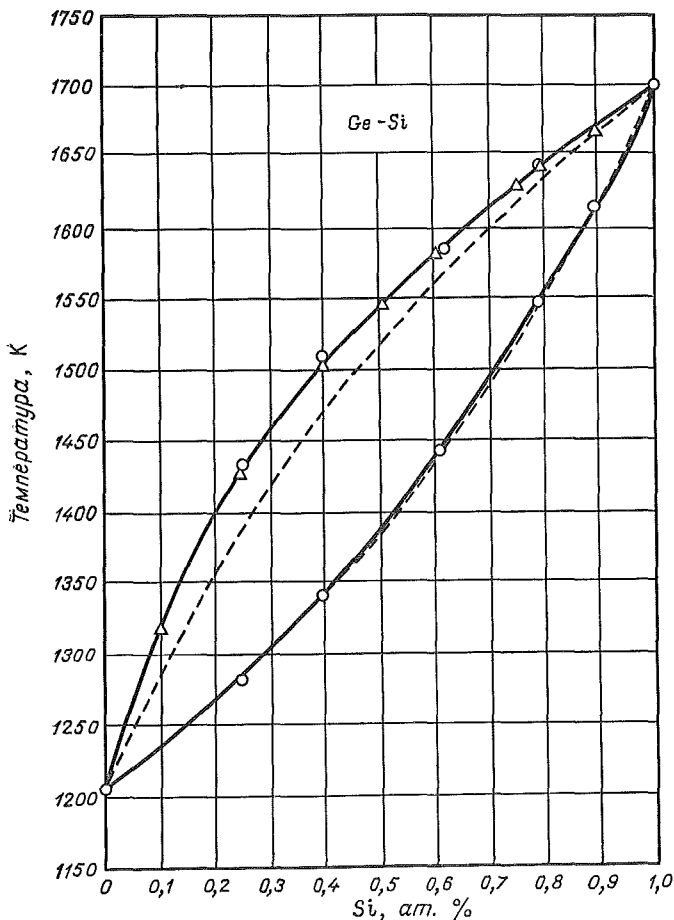
где μ_0^A и μ_0^B — постоянные (химические потенциалы чистых компонентов), а ΔT^A и ΔT^B — разности между температурой стандартного состояния, соответствующей μ_0^A и μ_0^B , и действительной температурой системы T . Уравнения (8.14a) и (8.14b) можно записать как для жидкой, так и для твердой фаз. В принятых обозначениях такая система уравнений выглядит следующим образом:

$$\mu_L^A = \mu_0^A + S_L^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C_L), \quad (8.15a)$$

$$\mu_S^A = \mu_0^A + S_S^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C_S), \quad (8.15b)$$

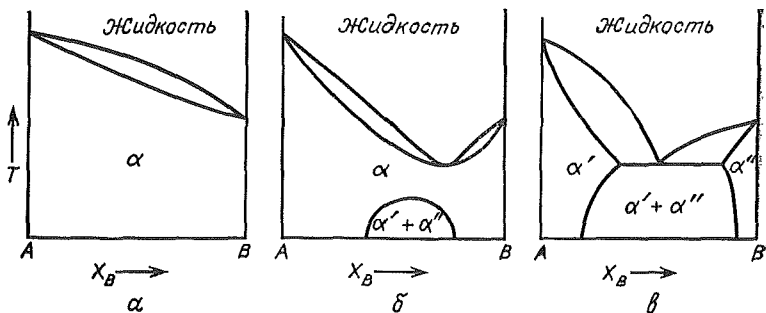
$$\mu_L^B = \mu_0^B + S_L^B \Delta T^B + RT \ln C_L, \quad (8.15в)$$

$$\mu_S^B = \mu_0^B + S_S^B \Delta T^B + RT \ln C_S. \quad (8.15г)$$



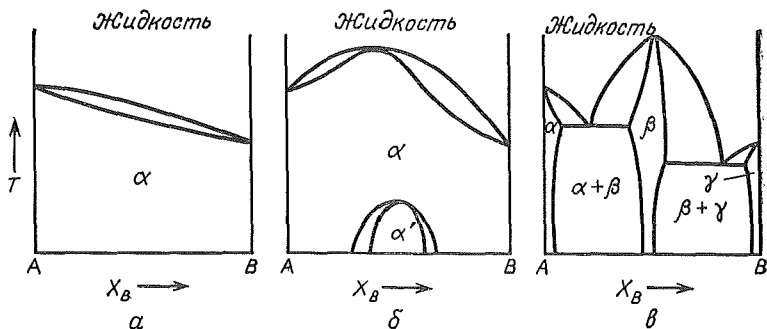
Фиг. 8.4. Диаграмма состояния почти идеальной системы Ge — Si. Сплошные линии — экспериментальные данные, пунктирные линии — теоретическая кривая (данные Термонда [17]).

Совместное решение уравнений (8.15), (8.13) и (8.3) позволяет вывести зависимость свободной энергии жидкой и твердой фаз от состава сплава. Кривые, представляющие такую зависимость, схематично изображены на фиг. 8.2. Равновесные составы C_S^* и C_L^* на поверхности раздела фаз соответствуют точкам ликвидуса и солидуса диаграммы состояния при температуре T . Определив положения таких точек на кривых свободной энергии при различных температурах, можно построить кривые ликвидуса и солидуса равновесной диаграммы состояния. На фиг. 8.3 изображены кри-



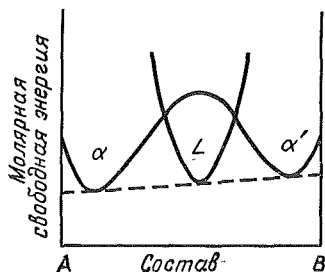
Фиг. 8.5. Примеры диаграмм состояния (данные Суолина [18]).

а — диаграмма состояния сплавов, образующих идеальные растворы; б — диаграмма состояния для случая, когда теплота смешения в твердой фазе больше, чем в жидкой, и обе величины положительны; в — то же, что и на б, но теплота смешения в обеих фазах еще более положительна.

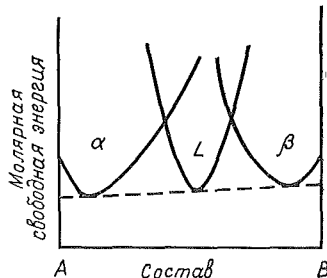


Фиг. 8.6. Примеры диаграмм состояния.

а — диаграмма состояния сплавов, образующих идеальные растворы; б — диаграмма состояния для случая, когда теплота смешения в твердой фазе меньше, чем в жидкой, и обе величины отрицательны; в — то же, что и в б, но теплота смешения в обеих фазах еще более отрицательна.



Фиг. 8.7. Зависимость свободной энергии от состава при эвтектической температуре в случае компонентов с одинаковой кристаллической структурой.



Фиг. 8.8. Зависимость свободной энергии от состава при эвтектической температуре в случае компонентов с различной кристаллической структурой.

вые свободной энергии для того же сплава, что и на фиг. 8.2, но при больших температурах. Там же приведена и результирующая равновесная диаграмма состояния. Примером реальной системы, приближающейся по своим свойствам к идеальной и для которой были проведены вычисления, описанные выше, является система Ge — Si. Расчетные и экспериментальные кривые для такой системы представлены на фиг. 8.4.

При переходе от идеальных растворов к неидеальным возникает большое число хорошо нам известных вариантов диаграмм состояния. На фиг. 8.5 и 8.6 показаны примеры таких диаграмм, получающихся при отказе от требования нулевой теплоты смешения компонентов, характеризующего идеальный раствор. Отрицательная теплота смешения приводит к появлению максимума на кривой ликвидуса и образованию промежуточных фаз. При положительной теплоте смешения на кривой ликвидуса появляется минимум и возникает эвтектика. Существование при некоторой температуре трех фаз говорит о том, что на графике свободной энергии есть три точки, имеющие общую касательную. Фиг. 8.7 иллюстрирует этот случай на примере эвтектической системы, представленной на фиг. 8.5, в, при температуре эвтектики. Здесь две фазы α и α' описываются одной общей кривой свободной энергии. Если же эти фазы имеют различную кристаллическую структуру, то нужно строить две отдельные кривые свободной энергии, как это сделано на фиг. 8.8.

КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

При равновесии двух фаз $\mu_L^A = \mu_S^A$; соответствующие равновесные составы жидкости и твердой фазы в этом случае обозначим через C_L^* и C_S^* . Теперь мы можем приравнять уравнения (8.15а) и (8.15б) и получить выражение для равновесного коэффициента распределения $k = C_S^*/C_L^*$. Взяв в качестве точки отсчета равновесную температуру плавления чистого компонента A , считая раствор разбавленным и подставляя уравнение (8.1), получим

$$k = 1 - \frac{m_L \Delta H^A}{RT_M^{A2}}, \quad (8.16)$$

где m_L — наклон кривой ликвидуса, ΔH^A — теплота плавления чистого компонента A (растворителя) и T_M^A — равновесная температура плавления чистого компонента A . Соотношение (8.16) является справедливым как для разбавленного идеального, так и для разбавленного реального растворов, и при величинах k , не очень близких к нулю, оно оказывается весьма удобным для расчета коэффициента распределения, так как при вычислении

используются величины, которые сравнительно легко получить экспериментальным путем.

В литературе иногда можно встретить упоминание о том, что коэффициент распределения зависит от ориентации кристаллической фазы. Действительно, в экспериментах, аналогичных тем, о которых говорится в гл.2, измеренные коэффициенты распределения иногда зависят от ориентации кристаллической фазы. Однако такие эффекты должны возникать в тех случаях, когда состояние равновесия еще не достигнуто. Равновесный коэффициент распределения k зависит только от термодинамических параметров, которые не являются функциями ориентации.

В соотношение (8.16) вместе с коэффициентом распределения входит величина наклона кривой ликвидуса. Для идеальных растворов коэффициент распределения можно вычислить и независимым способом. Для этого нужно приравнять правые части двух других уравнений — (8.15в) и (8.15г), — приняв на этот раз в качестве отчетной температуры температуру плавления чистого компонента B . В случае разбавленного раствора (малая концентрация компонента B) получим

$$k = \exp \left[\frac{\Delta H^B (T_M^A - T_M^B)}{RT_M^A T_M^B} \right], \quad (8.17)$$

где ΔH^B — теплота плавления, а T_M^B — температура плавления чистого компонента B .

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Для того чтобы учесть влияние кривизны поверхности раздела на условия равновесия жидкой и твердой фаз в двойных сплавах, сначала запишем четыре уравнения для химических потенциалов этих фаз, аналогичных уравнениям (8.15). Два уравнения, описывающие жидкую фазу, останутся без изменения, а два других, относящиеся к твердой фазе изменятся — в них появятся члены, учитывающие избыточное давление, вызванное кривизной поверхности раздела фаз. Эти два уравнения теперь будут выглядеть так:

$$\mu_S^A = \mu_0^A + S_S^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C_S) + 2 \bar{V}_S^A \sigma_k, \quad (8.18a)$$

$$\mu_S^B = \mu_0^B + S_S^B \Delta T^B + RT \ln C_S + 2 \bar{V}_S^B \sigma_k, \quad (8.18б)$$

где \bar{V}_S^A и \bar{V}_S^B — парциальные молярные объемы компонентов A и B в твердой фазе. Приравнявая в условиях равновесия уравнения (8.18б) и (8.15в), получим

$$\frac{\Delta H^B (T_M^A - T_M^B)}{T_M^B} = RT_M^A \ln k' + 2\bar{V}_S^B \sigma \kappa, \quad (8.19)$$

где k' — коэффициент распределения C_S^*/C_L^* в твердой фазе с кривизной поверхности κ . При нулевой кривизне $k' = k$ и уравнение (8.19) переходит в (8.17). Если подставить (8.17) в (8.19) и приближенно считать $k' \simeq k$, то получим

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{2\bar{V}_S^B \sigma \kappa}{RT_M^A} \quad (8.20)$$

и можно показать, что это выражение справедливо как для разбавленного идеального, так и для разбавленного реального растворов. Подстановка в выражение (8.20) типичных численных значений показывает, что k' сильно отличается от k только при радиусах кривизны, меньших 10^{-6} см. Таким образом, при описании обычных процессов кристаллизации (где чаще всего встречаются радиусы кривизны порядка 10^{-4} см и больше) можно считать, что коэффициент распределения не зависит от кривизны поверхности раздела фаз.

Приравняв теперь уравнения (8.18а) и (8.15а), получим для разбавленных растворов в равновесии выражение

$$\Delta S^A \Delta T^A + RT (C_L^* - C_S^*) + 2\bar{V}_S^A \sigma \kappa = 0. \quad (8.21)$$

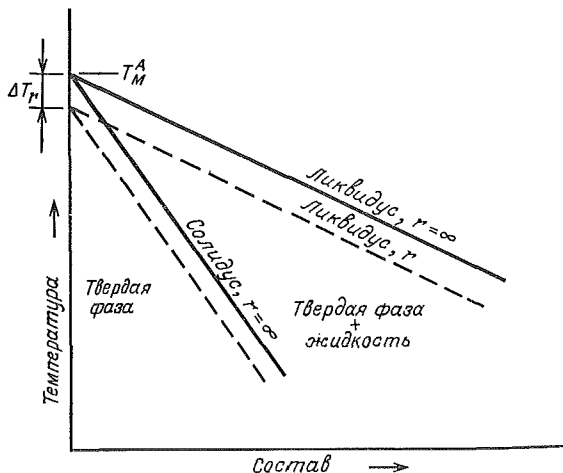
Если $C_L^* \rightarrow 0$, то $\Delta T^A = \Delta T_r$, где ΔT_r — переохлаждение в чистом компоненте A , вызванное кривизной поверхности, и из уравнения (8.21) можно получить формулу, полностью совпадающую с выведенными ранее формулами (8.9) и (8.10). Введем величину $\Delta T'$, определяемую следующим образом:

$$\Delta T'^A = \Delta T^A - \Delta T_r^A, \quad (8.22)$$

где величина ΔT^A взята из уравнения (8.14). Величина $\Delta T'$ представляет собой уменьшение температуры ликвидуса в сплаве с составом жидкой фазы C_L и кривизной поверхности раздела κ по сравнению с аналогичной температурой чистого компонента A при нулевой кривизне. Подставляя выражение (8.22) в уравнение (8.21) получим

$$m'_L = -\frac{\Delta T'}{C_L} = \frac{RT_M^{A^2} (1 - k')}{\Delta H^A}, \quad (8.23)$$

где $m'_L = -\Delta T'/C_L$ есть наклон кривой ликвидуса двойного сплава, если кривизна поверхности равна κ . В соответствии с уравнением (8.20) $k' \simeq k$, и поэтому $m'_L \simeq m_L$, в чем можно убедиться, сравнив уравнения (8.23) и (8.16). Таким образом, влияние кри-



Фиг. 8.9. Сдвиг равновесных кривых ликвидуса и солидуса, когда поверхность твердой фазы имеет радиус кривизны r .

визны сводится к тому, что кривые ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме равномерно сдвигаются вниз, как показано на фиг. 8.9. Изложенные представления неоднократно используются и в других главах данной книги — в тех местах, где заходит речь о влиянии кривизны поверхности раздела фаз на поведение сплавов при затвердевании.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

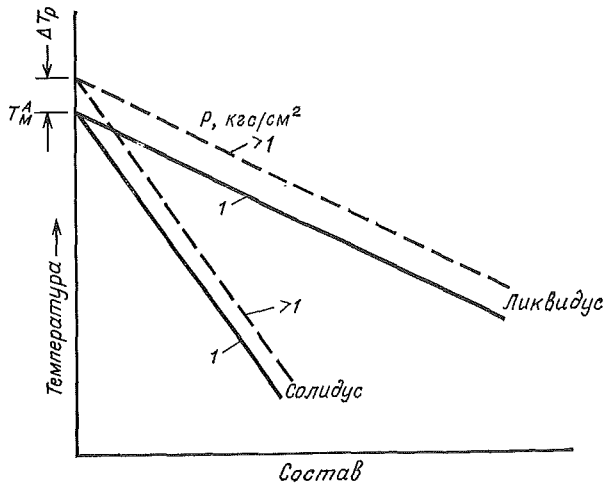
Влияние давления на равновесие жидкой и твердой фаз в двойных сплавах можно описать с помощью четырех уравнений для химических потенциалов, аналогичных уравнениям (8.15а)—(8.15г), но содержащих дополнительный член $\bar{V}\Delta P$. Уравнения для химических потенциалов компонента A имеют вид

$$\mu_L^A = \mu_0^A + S_L^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C_L) + \bar{V}_L^A \Delta P, \quad (8.24a)$$

$$\mu_S^A = \mu_0^A + S_S^A \Delta T^A + RT \ln(1 - C_S) + \bar{V}_S^A \Delta P. \quad (8.24б)$$

Повторяя процедуру, использованную при рассмотрении влияния кривизны поверхности раздела, можно найти отношение изменившегося (k') и первоначального (k) значений коэффициента распределения

$$\frac{k''}{k} = 1 - \frac{\Delta \bar{V}^B \Delta P}{RT_M^A}, \quad (8.25)$$

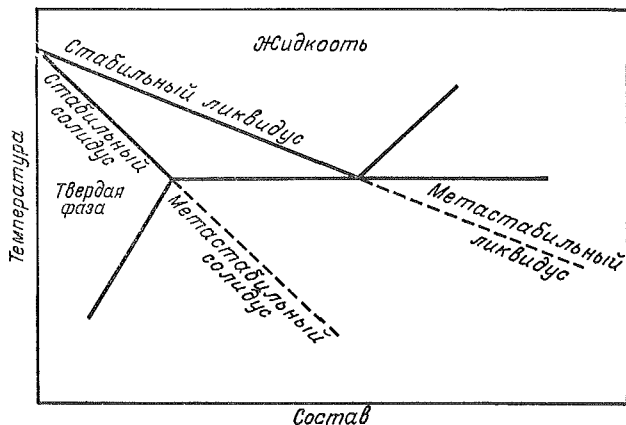


Фиг. 8.10. Сдвиг равновесных кривых ликвидуса и солидуса при повышении давления (для сплавов, сжимающихся при затвердевании).

где $\Delta \bar{V}^B$ — изменение парциального молярного объема в разбавленном растворе при затвердевании компонента B . Последнее уравнение, как и уравнение (8.20), применимо как в случае разбавленного идеального, так и в случае реального разбавленного раствора. Подстановка типичных численных значений величин, входящих в уравнение (8.25), показывает, что k'' существенно отличается от k только при давлениях свыше 10^2 кгс/см². Наклон ликвидуса m_L'' определяется по формуле

$$m_L'' = - \frac{\Delta T''}{C_L} = \frac{RT_M^A (1 - k'')}{\Delta H^A}, \quad (8.26)$$

которая при достаточно низких давлениях (когда $k'' \simeq k$) дает величину наклона равновесной кривой ликвидуса. Таким образом, при умеренных давлениях и для веществ, уменьшающихся в объеме при затвердевании, увеличение давления приводит, как изображено на фиг. 8.10, к простому сдвигу солидуса и ликвидуса вверх. Величина сдвига такая же, как и в случае чистых веществ, и определяется из уравнения (8.6).

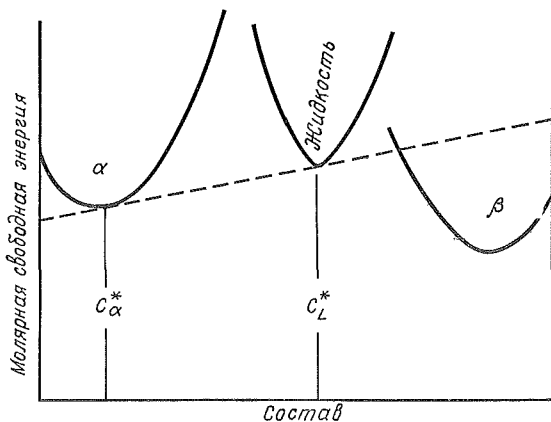


Фиг. 8.11. Часть диаграммы состояния при эвтектической температуре с участками, соответствующими метастабильным жидкой и твердой фазам.

ДВОЙНЫЕ СПЛАВЫ; МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Метастабильное фазовое равновесие подчиняется тем же термодинамическим правилам, которые действуют в случае стабильного равновесия. В частности, температуры и химические потенциалы всех фаз системы при равновесии должны быть равны. Метастабильные диаграммы состояния не содержат каких-либо необычных деталей, за исключением областей вблизи границ метастабильности, называемых спинодалями, где перестает существовать барьер зародышеобразования. Если некоторая фаза стабильна на одном участке диаграммы состояния и становится метастабильной на другом участке, то между двумя такими участками нет никакого разрыва. Пример непрерывного метастабильного продолжения кривых ликвидуса и солидуса ниже температуры эвтектики показан на фиг. 8.11. Кривые зависимости свободной энергии от состава сплава при температуре ниже эвтектики в этом случае имеют вид, аналогичный кривым на фиг. 8.12. Стабильная фаза β отсутствует, а равновесные составы имеющихся фаз (α и L) не очень сильно отличаются от равновесных составов при температуре несколько выше эвтектической.

Существует много примеров, когда в процессе кристаллизации на поверхности раздела жидкой и твердой фаз устанавливалось равновесие, хотя одна или даже несколько фаз на этой границе были метастабильными. В гл. 4 мы использовали экстраполяцию ликвидуса и солидуса (т. е. допускали существование равновесия на границе раздела фаз) при описании эвтектической кристаллизации. В двойных сплавах Al—Si при умеренной скорости затвер-

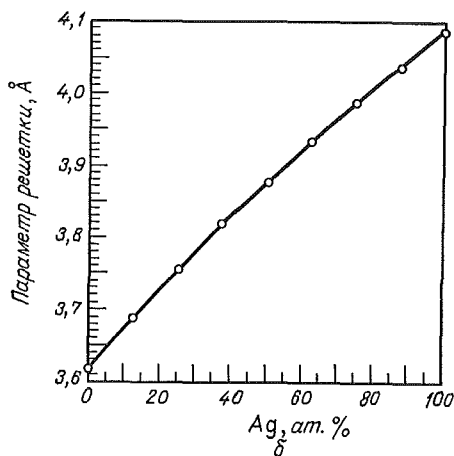
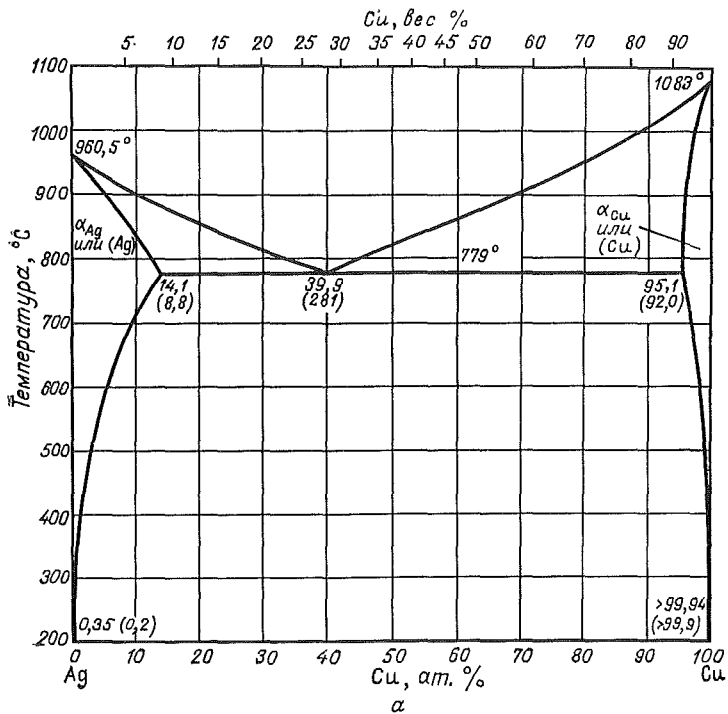


Фиг. 8.12. Метастабильное равновесие между твердой фазой α и жидкостью при температуре ниже эвтектической.

девания (например, при разливке в кокиль) или при введении в небольших количествах добавок (например, натрия) рост кремниевой фазы происходит с запаздыванием, и в результате эвтектическая температура сильно понижается. Равновесие между алюминием и жидкой фазой, по-видимому, сохраняется, и, как можно убедиться, эвтектическая точка смещается вниз и вправо. В целом ряде сплавов при умеренных скоростях затвердевания возникновение второй равновесной фазы полностью подавляется. Это происходит, например, в сплавах железо — углерод и кадмий — сурьма. В первом случае вместо стабильного графита возникает метастабильная фаза Fe_3C , во втором вместо стабильной фазы CdSb возникает метастабильная фаза Cd_3Sb_2 [4]. Можно ожидать, что при охлаждении этих сплавов от стабильной эвтектической температуры до метастабильного равновесия на поверхности раздела жидкость — твердая фаза сохраняется почти при любых скоростях затвердевания, исключая лишь самые высокие.

При сверхбыстрой кристаллизации из жидкого состояния, осуществляемой методом расплющивания капли¹, были получены значительные увеличения растворимостей в твердых фазах, составляющих эвтектические системы [5]. Наиболее известным примером является система $\text{Ag} - \text{Cu}$ (фиг. 8.13) — простая эвтектическая система, которую можно подвергать сверхбыстрому охлаждению путем закалки из жидкого состояния и получать таким образом непрерывную систему твердых растворов от чистого сереб-

¹ Краткие сведения об этом методе (splat cooling) см. в гл. 1, стр. 26. В данной главе мы будем для краткости называть этот способ сверхбыстрого охлаждения закалкой из жидкого состояния. — *Прим. ред.*



Фиг. 8.13. Диаграмма состояния системы Ag — Cu и результаты Дувеза, демонстрирующие полную растворимость в твердом состоянии при закалке из жидкого состояния [19].

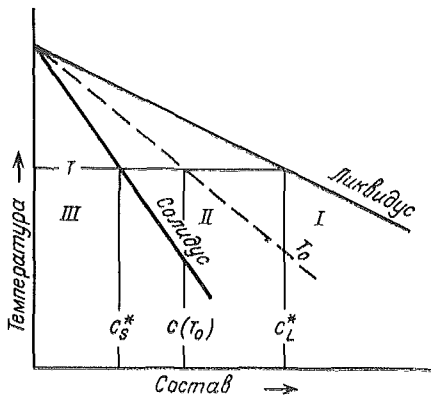
ра до чистой меди. Очень заманчиво попытаться объяснить увеличение растворимости в твердом состоянии, получаемое при таком способе охлаждения, используя уже приведенные выше рассуждения, а именно считать, что локальное равновесие на поверхности раздела жидкой и твердой фаз сохраняется, но рост второй фазы подавлен. В этом случае может быть получен твердый раствор, правда, при условии, что кристаллизация происходит при температуре, соответствующей метастабильному продолжению солидуса. Однако предположение о существовании равновесия на поверхности раздела жидкость — твердая фаза не имеет экспериментального подтверждения при больших скоростях затвердевания, наблюдающихся в случае закалки из жидкого состояния. Позже в этой главе мы еще вернемся к данному вопросу.

Если стабильная фаза в сплаве не образуется, а замещается метастабильной, то возникающее при этом метастабильное равновесие с точки зрения термодинамики не отличается от стабильного равновесия. Поэтому можно строить метастабильные диаграммы состояния, наиболее известным примером которых служит диаграмма $Fe - Fe_3C$. Часть этой диаграммы изображена в гл. 6 в сравнении со стабильной диаграммой $Fe - C$. Линии первой (метастабильной) диаграммы лежат ниже линий второй. Общее правило, касающееся построения метастабильных диаграмм состояния, заключается в том, что если некоторая фаза присутствует как на стабильной, так и на метастабильной диаграммах, то во втором случае область, занимаемая этой фазой, будет больше.

К примерам метастабильных фаз, обнаруженных при скоростях охлаждения, типичных для процессов получения слитков и отливок, относятся Fe_3C и Cd_3Sb_2 , уже упомянутые выше. При больших скоростях затвердевания, достигаемых в случае закалки из жидкого состояния, обнаружены и идентифицированы уже десятки таких фаз. Например, две различные фазы с гранецентрированными кубическими решетками и одна фаза с решеткой типа гамма-латуни были найдены в сплавах $Au - Si$ [6, 7]. Редко встречающаяся структура с простой кубической решеткой была получена в сплавах $Au - Te$ [8], и, наконец, новая метастабильная фаза с гексагональной плотной упаковкой атомов была обнаружена в сплавах железо — углерод [9].

СОСТАВ СПЛАВА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

Предположение о равновесии на поверхности раздела фаз является полезным и вместе с тем во многих случаях реальным при описании процесса кристаллизации. Это предположение, неоднократно использованное и в предшествующей части книги, широко применимо, по-видимому, к металлам и ко многим неметаллам при

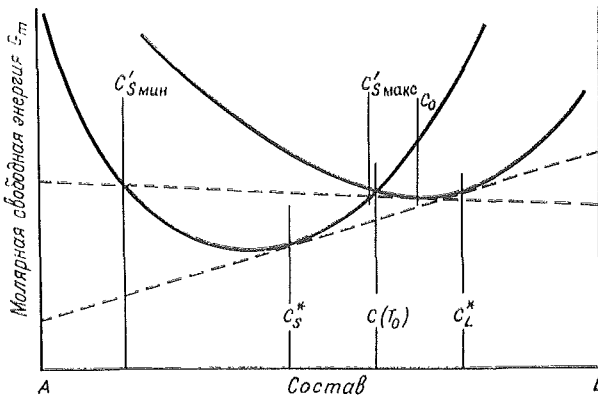


Фиг. 8.14. Условная диаграмма состояния, показывающая три области (I, II, III), в которых может происходить затвердевание.

скоростях затвердевания, с которыми приходится встречаться при обычных процессах получения отливок и слитков. Вместе с тем в других материалах, например в некоторых полупроводниках, на поверхности раздела равновесие не достигается даже при небольших скоростях роста, о чем говорят зависимость коэффициента распределения от ориентации и образование графой. При достаточно больших скоростях кристаллизации (например, при закалке из жидкого состояния) значительные отклонения от условий равновесия на поверхности раздела могут возникать даже в металлах. Термодинамика не позволяет предсказать, какими будут эти отклонения, но дает возможность определить область изменения составов на поверхности раздела фаз. Мы рассмотрим этот вопрос, исследуя, как это сделали Бейкер и Кап [1], условия стационарного (установившегося) режима затвердевания двойных сплавов при данной температуре T (фиг. 8.14).

Кривые зависимости свободной энергии сплава от его состава при той же температуре представлены на фиг. 8.15.

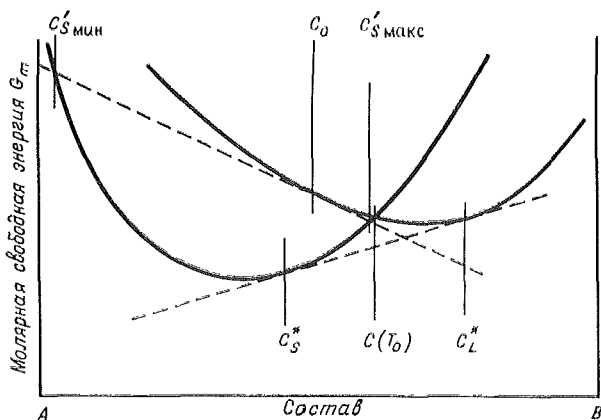
Эти кривые пересекаются в точке, соответствующей составу $C(T_0)$, а равновесные составы жидкой и твердой фаз равны соответственно C_L^* и C_S^* . Рассмотрим сплав C_0 , состав которого находится между C_L^* и $C(T_0)$, т. е. в области I на фиг. 8.14. Для определения возможных составов твердой фазы, которые могут образоваться в этом случае, нужно провести касательную к кривой свободной энергии в точке, соответствующей составу C_0 . В этом случае область искомых составов будет находиться под той частью кривой свободной энергии твердой фазы, которая лежит ниже касательной. В рассматриваемом примере для выбранного сплава возможный состав твердой фазы лежит между C'_S_{\max} и C'_S_{\min} (фиг. 8.15). Штрихи здесь и дальше используются для обозначения составов сплава на границе раздела, которые не обязательно явля-



Фиг. 8.15. Кристаллизация в области I (данные Бейкера и Кана [4]). Сплав состава C_0 (при температуре T) может понизить свою свободную энергию путем образования твердой фазы любого состава в интервале $C'_{S \text{ мин}} - C'_{S \text{ макс}}$. Стационарный режим затвердевания в этом случае невозможен.

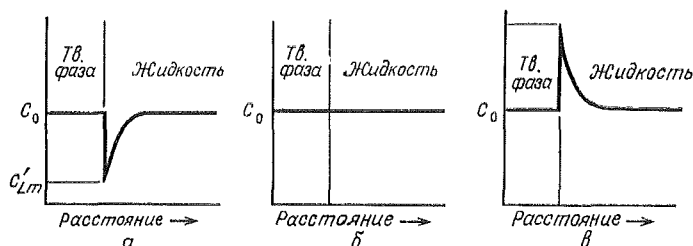
ются равновесными. Величины $C'_{S \text{ мин}}$ и $C'_{S \text{ макс}}$ меньше C_0 , и поэтому процесс кристаллизации в этом случае не может быть установившимся (ввиду несохранения растворенного компонента). В экспериментах по направленной кристаллизации могут получиться любые значения состава между $C'_{S \text{ мин}}$ и $C'_{S \text{ макс}}$, но только в нестационарном процессе. Жидкая фаза при этом обогащается растворенным компонентом и температура затвердевания понижается.

Если исходный состав сплава C_0 лежит между $C(T_0)$ и C_S^* , то при затвердевании из жидкости может выделиться твердая фаза с любым составом в пределах от $C'_{S \text{ мин}}$ до $C'_{S \text{ макс}}$ (фиг. 8.16). Между этими пределами заключена и величина C_0 , и в таком случае процесс кристаллизации может быть стационарным. Затвердевание в данном случае протекает в области II на фиг. 8.14. В стационарном режиме состав образующейся твердой фазы должен быть точно равен C_0 . Термодинамика допускает, но не требует, чтобы переход происходил бездиффузионно. Если диффузия имеет место, то перед поверхностью раздела может образоваться зона с повышенным или пониженным содержанием растворенного компонента, как изображено на фиг. 8.17. Возможные с точки зрения термодинамики предельные составы жидкой фазы на границе раздела $C'_{L \text{ мин}}$ и $C'_{L \text{ макс}}$ обозначены на фиг. 8.18 как C'_{Lm} и $C'_{LМ}$. Эти предельные значения определяются требованиями, согласно которым процесс кристаллизации должен быть стационарным и протекать с уменьшением свободной энергии.

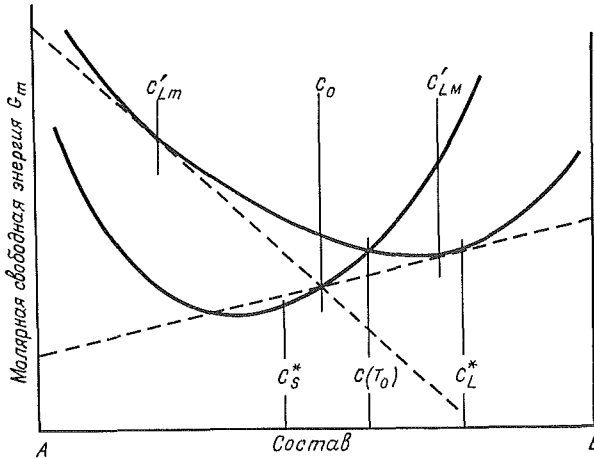


Фиг. 8.16. Кристаллизация в области II (данные Бейкера и Кана [1]). Свободная энергия сплава состава C_0 может понизиться при образовании твердой фазы любого состава из области $C'_{S \text{ мин}} - C'_{S \text{ макс}}$. Значение C_0 находится между этими пределами, и поэтому в данном случае возможен стационарный режим затвердевания.

Для всех сплавов состава C_0 из области II стационарный режим затвердевания сопровождается уменьшением химического потенциала растворителя A и увеличением химического потенциала растворенного компонента B . В этом легко убедиться, если провести соответствующие касательные к кривым, изображенным на фиг. 8.18. Тот факт, что один из компонентов затвердевает с увеличением химического потенциала, означает, что этот процесс не может происходить полностью независимо от второго компонента. Один из компонентов (B) либо «пассивно» захватывается движущейся границей раздела, либо является необходимым участником в независимой реакции затвердевания, в которой участвует несколько компонентов и которая ведет к уменьшению свободной энергии всей системы в целом. В любом из этих двух случаев говорят, вслед за Бейкером и Каном, о «захвате» компонента на границе раздела



Фиг. 8.17. Возможные типы пограничных слоев при стационарном режиме затвердевания в области II.

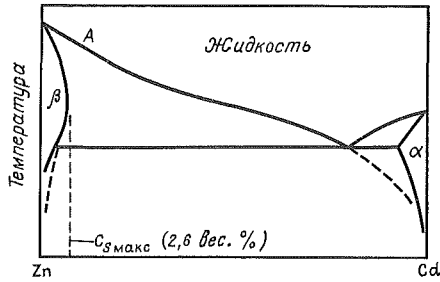


Фиг. 8.18. Стационарный режим затвердевания в области II (данные Бейкера и Кана [1]).

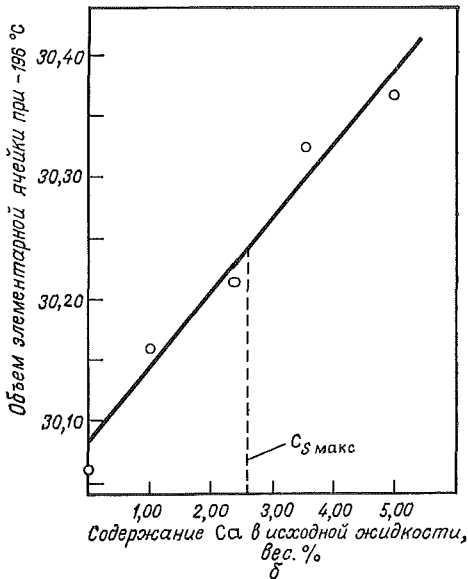
В сплаве, имеющем при температуре T состав C_0 , может возникать твердая фаза того же состава, если состав жидкой фазы на границе раздела находится между C'_{LM} и C'_{LM} (т. е. между C'_L мин и C'_L макс согласно принятым здесь обозначениям).

фаз, если химический потенциал этого компонента на границе раздела повышается [1].

Даже если скорости затвердевания достаточно велики и происходит захват растворенного компонента на границе раздела фаз, нужно учитывать два фактора, которые могут воспрепятствовать получению однородной твердой фазы при кристаллизации в области II. Первый фактор — возможная неустойчивость диффузии, которая может затруднить возвращение состава C сплава к значению C_0 при уменьшении величины C в результате флуктуации. Второй фактор заключается в том, что, как легко видеть из фиг. 8.18, твердая фаза, образующаяся при температуре T , неустойчива и стремится расплавиться. Тем не менее оказывается, что в этой температурной зоне, по крайней мере в одной системе, затвердевание идет до конца. В изящном эксперименте, проведенном Бейкером и Каном [10], сплав цинк — кадмий был подвергнут закалке из жидкого состояния, и при этом была получена полностью однородная твердая фаза состава C_0 , где величина C_0 достигала значений вплоть до 5 вес. %Cd. Такой состав намного превосходит предельное значение, соответствующее точке A на фиг. 8.19, a — самой правой точке, в которой кривая солидуса меняет свой наклон (ретроградный участок солидуса), и поэтому затвердевание не могло протекать при температуре ниже солидуса. Затвердевание, следовательно, происходило в области II выше линии солидуса и ниже температуры T_0 .



а



Фиг. 8.19.

а — диаграмма состояния системы Zn—Cd с ретроградным участком солидуса; б — экспериментальные данные Бейкера и Кана, демонстрирующие повышение растворимости (надмня) в твердом состоянии за пределами, определяемыми кривой солидуса [10].

Рассуждения, аналогичные предыдущим, можно использовать при описании стационарного процесса кристаллизации при $C_0 < C_S^*$, т. е. в области III на фиг. 8.14. В отличие от затвердевания в области II образующаяся твердая фаза является устойчивой и диффузионные процессы также, очевидно, протекают устойчиво. Около поверхности раздела может возникнуть область с повышенным или пониженным содержанием растворенного компонента.

Захват этого компонента происходит при меньших значениях C'_L , а захват растворителя — при больших значениях. При этом существует промежуточная область значений C'_L , при которых оба компонента затвердевают с уменьшением химического потенциала [1].

В настоящее время единственными экспериментальными работами, имеющими отношение к рассматриваемому вопросу, являются упомянутые эксперименты по сверхбыстрому охлаждению из жидкой фазы, говорящие о большом увеличении растворимости в твердом состоянии и, таким образом, указывающие, что затвердевание происходит либо в области II, либо в области III. Для одной из систем с ретроградным участком солидуса экспериментальные результаты позволили установить, что затвердевание должно происходить в области II. Конечно, сюда же можно отнести и уже знакомый случай кристаллизации сплава состава C_0 точно при температуре солидуса, когда $C'_L \rightarrow C_L^*$. Это и есть случай равновесия на поверхности раздела фаз при стационарном режиме затвердевания; существование такого равновесия принималось в качестве предположения в предыдущих главах.

РАВНОВЕСНЫЕ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

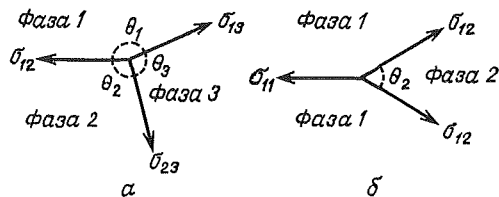
Смит [11] первым показал, что если три фазы соприкасаются вдоль общей границы (линии), то поверхности раздела достигают равновесия при известных углах, определяемых из условия равенства нулю суммы векторов поверхностных энергий. Если предположить, что поверхностные энергии изотропны, то это условие можно записать следующим образом (в обозначениях фиг. 8.20,а):

$$\frac{\sigma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\sigma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\sigma_{13}}{\sin \theta_2}. \quad (8.27)$$

В частном случае, когда две фазы одинаковы (фиг. 8.20,б), получаем

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sigma_{11}}{2\sigma_{12}}. \quad (8.28)$$

Решения, имеющие физический смысл, возможны только при условии $\sigma_{12} > 0,5\sigma_{11}$. В этом случае при увеличении отношения поверхностных энергий угол θ увеличивается от 0 до 180°. Указанный двугранный угол, образованный поверхностями раздела фаз, играет очень важную роль в определении равновесной микроструктуры. На фиг. 8.21 схематично показано, как должна зависеть равновесная форма включения от величины указанного угла. При больших значениях двугранного угла поверхность включения имеет почти сферическую форму, а при малых углах включение образует пленку вдоль границ зерен. Отжиг металлических образцов при темпе-

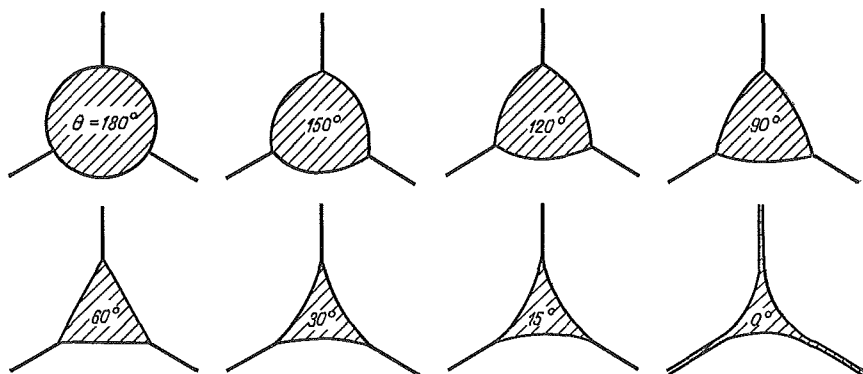


Фиг. 8.20. Равновесие границ раздела при стыке трех фаз.

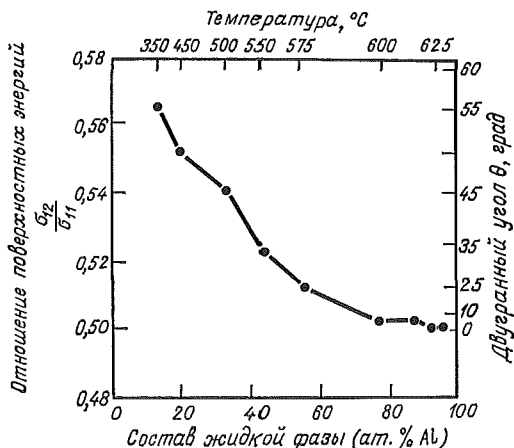
ратурах, при которых включение становится жидким, представляет собой простой способ получения структур, аналогичных изображенным на фиг. 8.21.

В некоторых случаях подобные условия равновесия оказывают решающим фактором, контролирующим структуры, возникающие при кристаллизации. Примером могут служить капельки свинца, образованные путем монотектической реакции в сплавах меди, содержащих свинец. В затвердевших отливках эти капельки имеют формы, сходные с указанными в левой верхней части фиг. 8.21, так как двугранный угол, образованный поверхностями раздела двух фаз, из которых одна обогащена медью, а другая свинцом, достаточно велик. Другим примером являются оксисульфиды в железе. Однако гораздо чаще структуры, возникающие при затвердевании, определяются взаимодействием таких факторов, как поверхностная энергия, диффузия и кинетика массопереноса на границе раздела фаз.

Формула (8.28) дает простой способ экспериментального определения относительной поверхностной энергии границы раздела жидкой и твердой фаз. Сначала на полированной поверхности об-



Фиг. 8.21. Формы межзеренных включений при различных двугранных углах (данные Смита [11]).



Фиг. 8.22. Зависимость отношения поверхностных энергий границы раздела от температуры и состава жидкой фазы в сплавах Al — Sn (данные Смита [20]).

разца с равновесной структурой измеряют видимые двугранные углы, а затем с помощью соответствующих количественных металлографических методов получают статистические средние значения истинных двугранных углов. После этого уравнение (8.28) позволяет непосредственно рассчитать относительную поверхностную энергию. Пример такого расчета для сплавов алюминий — олово приведен на фиг. 8.22. Небольшие добавки компонента с меньшей поверхностной энергией (алюминий) заметно уменьшают поверхностную энергию смеси, а добавки второго компонента оказывают очень слабое влияние.

Измерить поверхностную энергию границы раздела жидкость — твердая фаза непосредственно, по крайней мере в случае чистых веществ, можно с помощью канавок, образующихся при выходе границ зерен на поверхность раздела жидкой и твердой фаз. Предположив, что граница раздела фаз находится в равновесии, а поверхностная энергия изотропна, угол профиля канавки можно рассчитать по формуле (8.28). Кривизна поверхности вблизи канавки определяется из условия

$$T^* = T_M - G\Delta X = T_M - \Delta T_r, \quad (8.29)$$

где T^* — температура поверхности раздела жидкой и твердой фаз, G — градиент температуры, а ΔX — смещение относительно изотермы T_M , где T_M — равновесная температура плавления чистого компонента. Подставляя уравнение (8.10) при $x = 1/2 r$ для поверхности с одним радиусом кривизны, получим

$$r = - \frac{\sigma T_M V_S}{G \Delta H \Delta X}. \quad (8.30)$$

Отсюда следует, что кривизна зависит как от равновесных характеристик, так и от градиента температуры.

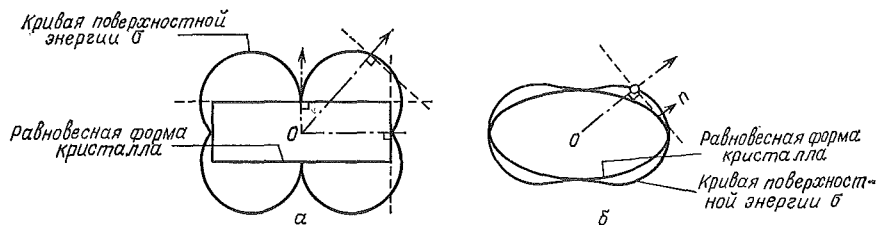
Один из способов вычисления поверхностной энергии границы раздела жидкой и твердой фаз с помощью канавок на границах зерен заключается в том, чтобы измерить угол канавки и рассчитать его же по формуле (8.29), зная поверхностную энергию σ_{11} границ зерен. Глицсман и Волд [12] смогли успешно провести такие измерения для висмута с помощью электронного микроскопа. Использовались малоугловые границы зерен, что позволило вычислить σ_{11} из теории дислокаций. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными из экспериментов по зародышеобразованию (61 эрг/см^2 у названных авторов по сравнению с 54 эрг/см^2 в более ранних работах по этому вопросу). Другой способ определения поверхностной энергии состоит в измерении кривизны поверхности раздела фаз около канавки и использовании для вычислений формулы (8.30). В этом случае в расчеты не входит величина поверхностной энергии границ зерен. Джонс и Чедвик [13] определили поверхностные энергии некоторых веществ, пользуясь этим способом. И, наконец, еще один метод определения поверхностной энергии границы раздела жидкой и твердой фаз — косвенный, в котором искомая величина вычисляется из экспериментальных данных по зародышеобразованию. Этот метод обсуждается в гл. 9.

АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

Форма любой конденсированной фазы, находящейся в равновесии с другой конденсированной фазой, определяется из условия минимума полной поверхностной энергии. Если поверхностная энергия изотропна, то равновесной формой будет сферическая. Если же σ является функцией ориентации, то равновесная форма отклоняется от сферической и на поверхности появляются преимущественно грани с минимальными энергиями. Из теоремы Вульфа, описывающей равновесную форму частиц с анизотропной поверхностной энергией, следует, что [14, 15]

$$\frac{\sigma_1}{\lambda_1} = \frac{\sigma_2}{\lambda_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{\lambda_i} = M = \text{const}, \quad (8.34)$$

где λ_i — расстояния i -й грани равновесной структуры от центра Вульфа, а σ_i — поверхностная энергия этой грани. Все эти отношения равны некоторой постоянной M , представляющей собой изменение объемной свободной энергии при об-



Фиг. 8.23. Построение поверхности раздела по методу Вульфа в случае двух простых равновесных форм (данные Миллера и Чедвика [16]).

a — ограниченная равновесная форма кристаллов; *b* — неограниченная равновесная форма кристаллов.

разовании кристалла твердой фазы. Для неполярных кристаллов центр Вульфа совпадает с геометрическим центром.

Если зависимость поверхностной энергии от ориентации известна, то равновесную форму кристалла можно определить с помощью простого построения. Сначала в полярных координатах строят кривую зависимости σ от ориентации, как это показано на фиг. 8.23. Затем строят плоскости, перпендикулярные радиусам-векторам в точках их пересечения с полученной кривой σ . Равновесная форма поверхности получается в виде огибающей, ограничивающей область, состоящую из точек, которых можно достичь из центра, не пересекая при этом ни одной из построенных плоскостей. Острые сингулярные минимумы на кривой, представляющей угловую зависимость поверхностной энергии σ , соответствуют, как это видно на фиг. 8.23, *a*, ограниченным кристаллам, тогда как более гладкие кривые соответствуют неограниченным кристаллам (фиг. 8.23, *b*). Равновесная поверхность может также быть образована плоскими гранями с закругленными краями.

В эксперименте трудно обеспечить поддержание равновесия между малыми частицами твердой фазы и жидкостью для определения равновесной формы поверхности раздела. Обратный эксперимент в случае сплавов провести легче — маленькую каплю жидкости удается поддерживать в равновесии внутри твердой фазы. Окончательная форма жидкой капли должна быть такой, чтобы выполнялись требования (8.31). Миллер и Чедвик [16] исследовали таким способом формы капель в ряде металлических сплавов. В цинковых и кадмиевых сплавах капли были вытянутыми параллельно плоскости базиса. В зависимости от состава сплавы либо имели грани (0001) с резкими или закругленными ребрами, либо вовсе не имели огранки. Капли, поддерживавшиеся в равновесии при более высокой температуре, были в меньшей степени склонны к образованию граней и имели большую степень равноосности. Экстраполяция результатов позволяет предположить, что поверхностная энергия чистых цинка и кадмия почти изотропна. Максимальная

анизотропия $\gamma_{SL_{\max}}/\gamma_{SL(0001)}$ при пониженных температурах составляла примерно 2. В исследованных сплавах магния форма частиц была сферической, что указывает на изотропность поверхностной энергии.

ЗАДАЧИ

8.1. Чему равна движущая сила затвердевания чистого никеля при максимальном переохлаждении (равном примерно 0,18 от величины равновесной температуры плавления)? Сравните с движущей силой осаждения никеля из газовой фазы на холодную подложку. Величина $\Delta H = -4320$ кал/моль.

8.2. При атмосферном давлении гомогенное зародышеобразование протекает в чистом никеле при переохлаждении, равном примерно 0,18 от температуры плавления (1726 К). Какое давление потребуется для гомогенного зародышеобразования в никеле при температуре 1726 К? Считать $\Delta H = -4320$ кал/моль, $\Delta V = -0,26$ см³/моль.

8.3. Равновесная температура плавления чистого никеля при нулевой кривизне поверхности равна 1726 К. Насколько понизится температура плавления, если образец никеля представляет собой сферу радиусом 1 см? 1 мкм? 0,01 мкм? $\Delta H = -4320$ кал/моль, $V = 6,6$ см³/моль, $\sigma = 255$ эрг/см² (1 кал = $4,184 \cdot 10^7$ эрг).

8.4. Дендритный сплав Ge—1,0 ат. %Si выдерживается изотермически при 1450°C (см. фиг. 8.5). При этом цилиндрические ветви дендритов имеют диаметры от 2 до 20 мкм. Концы ветвей имеют сферическую форму. Чему равны максимальная и минимальная концентрация растворенного компонента в жидкой фазе на границах раздела (сферической и цилиндрической), если предположить, что границы находятся в равновесии? Молярный объем Ge равен 13,64 см³/моль, $\sigma = 181$ кал/см². Считать, что молярный объем и σ не зависят от состава.

8.5. Оценить теплоту плавления чистой меди по нескольким диаграммам состояния сплавов меди.

8.6. Сплав Ag — 25 ат. %Cu был подвергнут сверхбыстрому охлаждению из жидкого состояния, в результате чего образовался однородный пересыщенный твердый раствор (см. фиг. 8.14).

а) Каков приблизительно диапазон температур, в котором происходила кристаллизация?

б) Предположим, что образовавшаяся пересыщенная фаза метастабильна при температуре затвердевания (по отношению к жидкой фазе и к такой же фазе с меньшим содержанием растворенного

компонента). Каким в этом случае будет диапазон температур, в котором происходит затвердевание?

8.7. Малоугловые границы зерен кристалла висмута расположены перпендикулярно поверхности раздела кристалл — жидкость. Угол профиля канавки при выходе границы зерен на поверхность равен 140° , а градиент температуры составляет $0,10^\circ \text{C}/\text{см}$. Чему равна поверхностная энергия границы раздела зерен? На какую глубину проникает канавка? Напишите уравнение для формы стенок канавки и проиллюстрируйте его рисунком. При расчетах полагайте поверхностную энергию границы раздела жидкость — твердая фаза равной $54 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $T_M = 271^\circ \text{C}$, $V_S = 21,3 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta H = 2620 \text{ кал}/\text{моль}$.

8.8. Алюминий, содержащий небольшое количество (несколько процентов или даже меньше) олова, нагревается до различных температур жидко-твердой двухфазной области, выдерживается при достигнутой температуре, а затем быстро охлаждается в воде. Изобразите схематично, какие формы будут принимать междендритные включения жидкой фазы в точках, где сходятся три ветви дендритов, если в эксперименте достигалось равновесие: а) при температуре несколько выше эвтектической; б) при температуре намного выше эвтектической.

8.9. Насколько нужно повысить давление, чтобы изменить коэффициент распределения в разбавленном сплаве никель — медь на 1%? Увеличится или уменьшится коэффициент распределения при таком повышении давления? Равновесная температура плавления чистого никеля равна 1726 К , а парциальный молярный объем меди в никеле составляет $7 \text{ см}^3/\text{моль}$.

8.10. Каким должен быть радиус сферического кончика ветви дендрита разбавленного сплава никель — медь, чтобы коэффициент распределения в этом месте изменился на 1%? Увеличится или уменьшится коэффициент распределения в месте такого закругления? Парциальный молярный объем меди в никеле равен $7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Температура плавления чистого никеля составляет 1726 К , а поверхностная энергия границы раздела жидкой и твердой фаз равна $255 \text{ эрг}/\text{см}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baker J. C., Cahn J. W., Thermodynamics of Solidification, Solidification, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 23.
2. Horvay G., Proc. 4th Natl. Congr. Appl. Mech. (ASME), 1315 (1962).
3. Hunt J. D., Jackson K. A., *J. Appl. Phys.*, 37, 254 (1966).

4. Hansen M., Anderko K., Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New York, 1958; русский перевод: Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, т. 1—2, Металлургиядат, М., 1962.
5. Duwez P., *Trans. ASM*, **60**, 607 (1967).
6. Anantharaman T. R., Luo H. L., Klemant W., Jr., *Nature*, **210**, 1040 (1966).
7. Predecki P., Giessen B. C., Grant N. J., *Trans. AIME*, **233**, 1438 (1965).
8. Luo H. L., Klement W., Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1870 (1962).
9. Ruhl R. C., Cohen M., *Acta Met.*, **15**, 1959 (1967).
10. Baker J. C., Cahn J. W., *Acta Met.*, **17**, 575 (1969).
11. Smith C. S., *Trans. AIME*, **175**, 15 (1948).
12. Glicksman M. E., Vold C. L., *Acta Met.*, **17**, 1 (1969).
13. Jones D. R. H., Chadwick G. A., *Phil. Mag.*, **22**, 291 (1970).
14. Вульф Г., *Z. Krist.*, **34**, 449 (1901).
15. Herring C., *Phys. Rev.*, **82**, 87 (1951).
16. Miller W. A., Chadwick G. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **312**, 257 (1969).
17. Thurmond C. D., *J. Phys. Chem.*, **57**, 827 (1953).
18. Swalin R. A., *Thermodynamics of Solids*, J. Wiley, New York, 1962.
19. Duwez P., *Trans. ASM*, **60**, 607 (1957).
20. Smith C. S., *J. Inst. Metals*, **76**, 728 (1949—1950).

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Если твердое вещество начинает возникать из расплава без помощи инородных центров, то принято говорить о *гомогенном зародышеобразовании*. Для образования зародышей в таких условиях нужна довольно большая движущая сила, поскольку вклад поверхностной энергии в полную свободную энергию у очень маленьких частиц относительно велик. Из уравнений (8.8) и (8.10) следует, что минимальный радиус r^* сферической частицы, стабильной при переохлаждении ΔT , равен

$$r^* = - \frac{2\sigma T_M V_S}{\Delta H \Delta T} \quad (9.1)$$

Частица с радиусом r^* называется критическим зародышем. Частицы с большими радиусами являются устойчивыми и растут, а с меньшими — спонтанно возникают в жидком металле при температурах как выше, так и ниже точки плавления. Такое поведение объясняется стремлением любой системы к увеличению энтропии. Это легко показать, если, следуя Тернбаллу [1], рассматривать жидкость как идеальный раствор кластеров различных размеров, состоящих из i атомов или молекул (в дальнейшем те и другие объединяются общим термином «атом»). Пусть n — число простых, или одиночных, атомов ($i = 1$) в единице объема, а n_i' — число кластеров, состоящих из i таких «простых» атомов. Изменение свободной энергии жидкости единичного объема при образовании кластеров равно

$$\Delta G_c = n_i' \Delta G_i - T \Delta S, \quad (9.2)$$

где ΔG_i — свободная энергия образования одного кластера из i атомов, а ΔS — энтропия смешения n_i' кластеров, которая для идеального раствора равна

$$\Delta S = -k \left(n_i' \ln \frac{n_i'}{n_i' + n} + n \ln \frac{n}{n_i' + n} \right). \quad (9.3)$$

При метастабильном равновесии выполняется условие $\partial G_c / \partial n_i' = 0$. Соответствующее значение n_i' обозначим через n_i , и пусть $n \gg n_i$. Тогда из уравнения (9.3) следует, что

$$n_i = n e^{-\Delta G_i / kT}. \quad (9.4)$$

Таким образом, при температуре как выше, так и ниже точки плавления в жидкости существует некоторое распределение кристаллоподобных *кластеров* [уравнение (9.4) описывает равновесный случай]. Свободная энергия образования каждого кластера равна

$$\Delta G_i = \sigma A + V \frac{\Delta G}{V_S}, \quad (9.5)$$

где A — площадь поверхности, V — объем кластера, ΔG — термодинамическая движущая сила затвердевания, определяемая из уравнения (8.3), а V_S — молярный объем. Кривая зависимости свободной энергии ΔG_i от радиуса кластера представлена на фиг. 9.1. ΔG_i сначала возрастает, достигает максимума ΔG_i^* при $r = r^*$ (критический радиус), а затем быстро уменьшается. В случае сферического кластера подстановка (8.3) и (9.1) в уравнение (9.5) дает

$$\Delta G_i^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_M^2 V_S^2}{\Delta H^2 \Delta T^2}, \quad (9.6)$$

и, полагая, что уравнение (9.4) справедливо при $n_i = n_i^*$, получаем

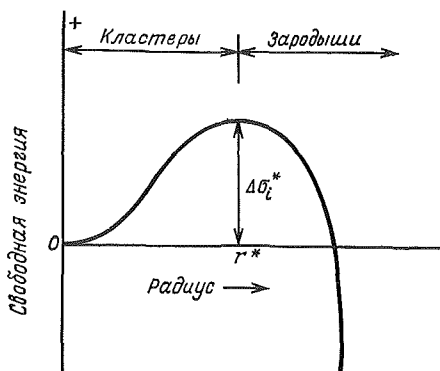
$$n_i^* = n e^{-\Delta G_i^* / kT}. \quad (9.7)$$

Термодинамический барьер ΔG_i^* , препятствующий образованию критических зародышей, быстро уменьшается при увеличении переохлаждения ΔT . Поэтому n_i^* , число таких зародышей, также сильно зависит от ΔT . Чем больше критических зародышей, тем больше вероятность того, что через некоторое время один из них начнет расти и положит начало процессу кристаллизации.

Сделав два простых допущения, можно вывести формулу для скорости гомогенного зародышеобразования. Согласно первому допущению концентрация n_i^* критических зародышей после начала их образования может быть рассчитана по формуле, полученной для равновесного случая, второе допущение заключается в том, что добавление одного атома к критическому зародышу делает его надкритическим и способным к быстрому росту. При таких предположениях скорость образования зародышей в единице объема будет равна

$$I = n_i^* \omega^* \nu_{LS}, \quad (9.8)$$

Фиг. 9.4. Изменение свободной энергии ΔG_i при образовании зародышей.



где ω^* — число атомов, окружающих критический зародыш, а ν_{LS} — частота, с которой атомы могут перескакивать через поверхность раздела жидкость — твердое тело. Для сферического зародыша ω^* определяется по приближенной формуле

$$\omega^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^2}, \quad (9.9)$$

где a — межатомное расстояние.

Частота скачков атомов или молекул в жидкости равна (см. книгу Шьюмона [2])

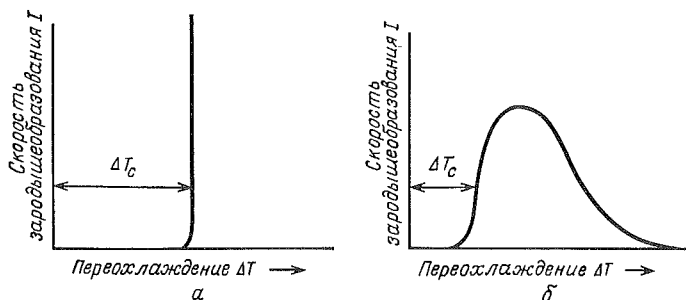
$$\nu_L = \frac{6D_L}{\lambda^2}, \quad (9.10)$$

где λ — величина скачка, а D_L — коэффициент диффузии в жидкости. Частоту, с которой атомы пересекают поверхность раздела жидкость — твердое тело, обычно берут равной $1/6$ частоты скачков в жидкости, так как к такому пересечению приводит скачок только в одном из шести возможных направлений. Приняв теперь $\lambda \simeq a$, получим выражение для ν_{LS} :

$$\nu_{LS} = \frac{D_L}{a^2} \quad (9.11)$$

Из уравнений (9.6)—(9.9) и (9.11) мы можем наконец получить классическое уравнение, описывающее гомогенное зародышеобразование в объеме жидкости (это уравнение в основном эквивалентно выведенному Терибаллом и Фишером [3] на основании ранних работ, в которых исследовалось возникновение капелек жидкости из паров):

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2 kT} \right]. \quad (9.12)$$



Фиг. 9.2. Характерные формы кривых зависимости скорости образования зародышей от переохлаждения.

ΔT_c — критическое переохлаждение, соответствующее заметной скорости зародышеобразования.

a — невязкие жидкости, такие, как металлы; *b* — вязкие неметаллы, например окислы и органические полимеры.

Здесь B_1 — предэкспоненциальный множитель, который зависит от поверхностной энергии и размеров критических зародышей, а D_{LM} — коэффициент диффузии в жидкости при равновесной температуре плавления T_M . Для металлов $D_L/D_{LM} \simeq 1$, а B_1 можно считать постоянным и равным приблизительно 10^{33} (Холломон и Тернбалл [4]).

Скорость образования зародышей очень сильно зависит от выражения, стоящего в показателе степени, так что изменение коэффициента B_1 даже на несколько порядков лишь незначительно изменяет вычисленную величину переохлаждения, необходимого для начала заметного зародышеобразования. Для материалов, у которых коэффициент диффузии в жидкости заметно падает с уменьшением температуры (например, стекла и полимеры), главную роль при пониженных температурах начинает играть второй предэкспоненциальный множитель D_L/D_{LM} . Если охлаждать расплав, начиная от температуры равновесного превращения, то скорость образования зародышей сначала будет возрастать от нуля до максимума при определенной величине переохлаждения, а затем, по мере уменьшения коэффициента диффузии D_L , опять упадет до нуля. На фиг. 9.2 для сравнения изображены кривые зависимости скорости образования зародышей от переохлаждения для металла и для вязкого вещества типа оксидных стекол или полимеров.

Существуют многочисленные уточнения и видоизменения классической теории зародышеобразования, изложенной выше, однако последняя вполне удовлетворительно объясняет большинство полученных до сих пор экспериментальных результатов. Наиболее плодотворный экспериментальный подход, использованный для проверки теории, заключается в исследовании процесса затвердевания малых капель.

Известны два метода: наблюдение капель под микроскопом и термический анализ системы капель, разделенных тонкими перего-

родками. Результаты исследований качественно согласуются со следствиями уравнения (9.12). Капли переохлаждаются, не затвердевая до тех пор, пока не достигается определенное критическое переохлаждение $\Delta T_{кр}$, после чего зародыши возникают очень быстро. Если переохлаждение меньше критического, то переохлажденную каплю можно поддерживать в жидком состоянии очень долго.

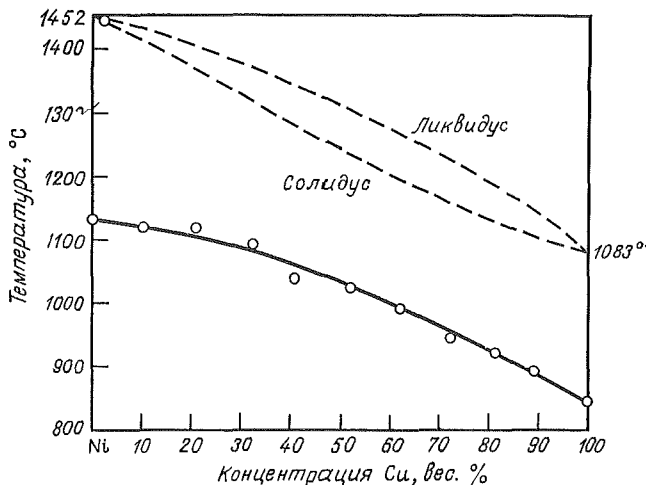
Из количественных результатов Тернбалла и других [1, 3—4], а также из результатов большей части последующих исследований вытекает, что для металлов максимальное достигнутое переохлаждение составляет примерно 0,18 от абсолютной точки плавления (табл. 9.1). Считая эту величину характерной для процесса гомогенного зародышеобразования, Тернбалл [используясь уравнением (9.12)] вычислил значения поверхностной энергии σ границы раздела жидкость — твердое тело. Эти значения дают правильный порядок величины и согласуются друг с другом, так как линейно изменяются в зависимости от теплоты плавления металла. Существование такой зависимости следует из простой теории [5, 6]. До

Таблица 9.1

Экспериментальные данные по переохлаждению жидких металлов¹

| Металл | Максимальное переохлаждение, °C | Поверхностная энергия, эрг/см ² |
|----------|---------------------------------|--|
| Алюминий | 195 | 121 |
| Марганец | 308 | 206 |
| Железо | 295 | 204 |
| Кобальт | 330 | 234 |
| Никель | 319 | 255 |
| Медь | 236 | 177 |
| Палладий | 332 | 209 |
| Серебро | 227 | 126 |
| Платина | 370 | 240 |
| Золото | 230 | 132 |
| Свинец | 80 | 33 |
| Галлий | 76 | 56 |
| Германий | 227 | 181 |
| Олово | 118 | 59 |
| Сурьма | 135 | 101 |
| Ртуть | 77 | 28 |
| Висмут | 90 | 54 |

¹ Данные Холломона и Тернбалла [4].



Фиг. 9.3. Зависимость температуры затвердевания капелек сплава медь — никель от его состава (данные Цеха и Терибалла [7]).
 --- кривые равновесия; — кривая начала затвердевания.

последнего времени не было независимых измерений поверхностной энергии, результаты которых можно было бы сравнить со значениями, полученными из экспериментов по образованию зародышей. Однако теперь известно несколько таких способов измерения (они обсуждаются в гл. 8), и их результаты довольно хорошо согласуются с величинами, приведенными в табл. 9.1, причем согласие, возможно, даже слишком хорошее, поскольку сравниваются значения поверхностной энергии крошечных зародышей и больших образцов того же вещества.

Эксперименты со сплавами металлов показывают, что гомогенное зародышеобразование происходит в сплавах примерно при тех же переохлаждениях (вычисленных по кривым ликвидуса), что и в чистых металлах (фиг. 9.3) [7]. В обычных условиях, встречающихся на практике, расплав содержит большое число гетерогенных центров, и поэтому большие переохлаждения, необходимые для начала гомогенного образования зародышей, никогда не достигаются. Однако многими исследователями были разработаны методы, позволяющие достигать значительных переохлаждений в довольно больших объемах металлов и сплавов [8—10]. Один из самых простых и эффективных способов состоит в том, что расплавленный металл помещается в «кодеяло» из вязкого стекла. Стекло предотвращает возникновение зародышей на стенках тигля и, возможно, растворяет примеси, которые также являются центра-

ми зародышеобразования. Этим способом удалось достичь переохлаждений, близких по величине к необходимым для гомогенного образования зародышей, в целом ряде металлов, причем количества последних измерялись килограммами. Данная технология могла бы представлять и большой практический интерес, если бы можно было добиться такого переохлаждения, чтобы при рекалценции металлы не достигал температуры плавления. Если бы подобных переохлаждений удалось достичь в сплавах, то большие количества расплава можно было бы перевести в твердое состояние адиабатически и в очень короткое время и, следовательно, получить материал с весьма мелкозернистой структурой. Величина такого переохлаждения должна быть больше чем теплота плавления, деленная на удельную теплоемкость твердого вещества. Однако, к сожалению, температура гомогенного зародышеобразования такова, что в настоящее время необходимые переохлаждения не могут быть достигнуты в сплавах, имеющих практическое значение.

Другой способ получения переохлажденных сплавов заключается в плавлении маленьких (порядка нескольких граммов) частиц металла во взвешенном состоянии. Этот способ был использован для измерения плотностей переохлажденных жидкостей [10] и построения кривых ликвидуса для метастабильной области [11].

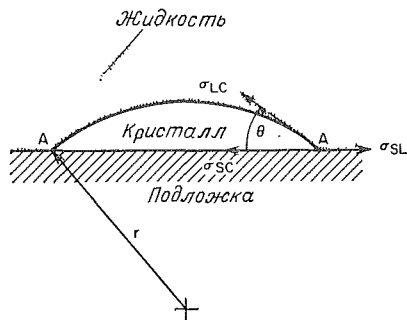
ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Хорошо известно, что расплавленные металлы и многие другие жидкости (за исключением тех, которые склонны к стеклообразованию) редко переохлаждаются больше, чем на несколько градусов. Как правило, кристаллизация начинается на инородных частицах-зародышеобразователях в объеме расплава или на стенках литейной формы; таким образом, отпадает необходимость преодоления очень большого термодинамического барьера, препятствующего гомогенному образованию зародышей.

Рассмотрим кластер, образовавшийся на плоской подложке и находящийся в равновесном состоянии (фиг. 9.4). Для равновесия необходимо выполнение условия

$$\sigma_{sL} - \sigma_{sc} = \sigma_{Lc} \cos \theta, \quad (9.13)$$

где σ_{sL} , σ_{sc} , σ_{Lc} — поверхностные энергии границ раздела подложка — жидкость, подложка — кластер и жидкость — кластер соответственно. Если поверхностная энергия изотропна, то равновесный кластер будет ограничен сферической поверхностью радиуса r . Кластер критического размера имеет радиус $r = r^*$, определяемый из уравнения (9.1). Можно показать, что изменение свободной энергии ΔG_{ct}^* при образовании куполообразного клас-



Фиг. 9.4. Образование кластера на подложке (по Чалмерсу [5]).

тера критического размера на подложке меньше, чем в случае образования гомогенного зародыша, и может быть записано в виде

$$\Delta G_{ci}^* = \Delta G_i^* f(\theta), \quad (9.14)$$

где функция $f(\theta) \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$. Таким образом, при улучшении смачивания подложки кластером термодинамический барьер для зародышеобразования уменьшается и в предельном случае (при $\theta = 0$) исчезает совсем. Функция $f(\theta)$ определяется выражением [3]

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2. \quad (9.15)$$

Повторяя рассуждения, приведенные в случае гомогенного процесса, обозначим через n_{ci}^* число кластеров с критическим радиусом, содержащихся в единице объема жидкости, и пусть n_s' — число поверхностных атомов подложки, приходящихся на этот объем. Тогда

$$n_{ci}^* = n_s' e^{-\left(\Delta G_{ci}^*/kT\right)}. \quad (9.16)$$

Выражение для скорости гетерогенного образования зародышей можно написать по аналогии с уравнением (9.8):

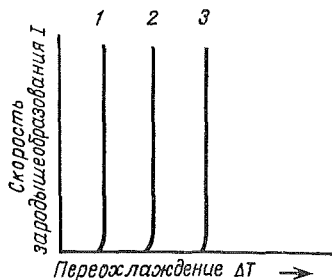
$$I_c = n_{ci}^* \omega_{ci}^* \nu_{Ls}. \quad (9.17)$$

Здесь I_c — скорость образования зародышей в единице объема жидкости, n_{ci}^* — число критических кластеров на единицу объема жидкости, ω_{ci}^* — число поверхностных атомов, граничащих с критическим кластером, и ν_{Ls} — частота скачков через границу раздела жидкость—кластер. Подставляя в уравнение (9.17) выражения для всех входящих в него величин, как это было сделано при выводе скорости гомогенного процесса, получим аналогичную формулу для скорости гетерогенного зародышеобразования:

$$I_c = B_1' \frac{D_L}{D_{LM}} \exp \left[- \frac{16 \pi \sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3 \Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right]. \quad (9.18)$$

Фиг. 9.5. Зависимость скорости зародышеобразования от переохлаждения для невязких жидкостей (например, для металлов).

1, 2 — гетерогенное образование зародышей, 3 — гомогенное образование зародышей.



Коэффициент B'_1 зависит от поверхностной энергии, размеров критических зародышей и числа n'_s поверхностных атомов подложки, приходящихся на единицу объема жидкости. Коэффициент B'_1 отличается от коэффициента B_1 лишь множителем n'_s/n , где n — число атомов в единичном объеме жидкости. Учитывая, что для металлов множитель B_1 равен примерно 10^{33} , а $D_L/D_{LM} = 1$, уравнение (9.18) в этом случае можно записать следующим образом [3]:

$$I_c = 10^{33} \frac{n'_s}{n} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 T_M^2 V_S^2}{3 \Delta H^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right], \quad (9.19)$$

где функция $f(\theta)$ определяется выражением (9.15).

Выражения для скоростей образования зародышей в гомогенном и гетерогенном случаях внешне сходны. Важное различие заключается в том, что барьер, связанный с изменением свободной энергии, во втором случае меньше, причем это уменьшение зависит от величины контактного угла θ . Барьер исчезает совсем, когда θ стремится к нулю, т. е. когда растущая твердая фаза «смачивает» подложку. Следует также отметить, что скорость образования зародышей должна зависеть от суммарной площади поверхности имеющихся гетерогенных центров, так как n_s прямо пропорционально этой величине. На фиг. 9.5 изображены ожидаемые кривые зависимости скорости зародышеобразования от переохлаждения для металлов, содержащих модификаторы, отличающиеся по своей эффективности.

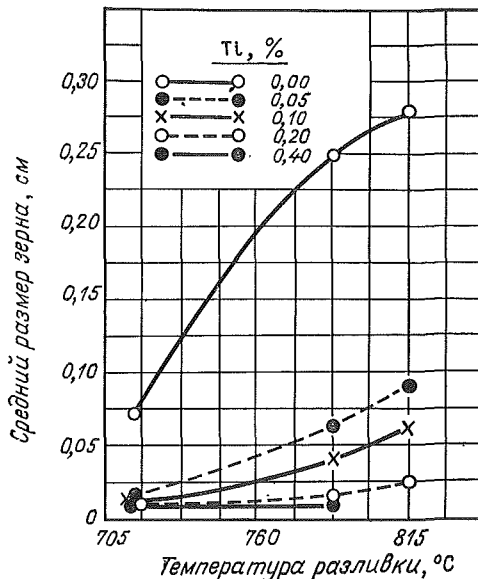
Так же как и в случае гомогенного процесса, существуют многочисленные уточнения изложенной теории гетерогенного образования зародышей. Один из вопросов, рассматривавшийся многими авторами и имеющий, по-видимому, важное значение, связан с геометрией поверхности. Шероховатость поверхности, а также отдельные углубления и царапины могут существенно влиять на ход процесса зародышеобразования. Например, весьма возможно, что в порах твердая фаза может существовать даже при температурах выше точки равновесного плавления [4]. Если частица твердого вещества сохранилась таким способом в цилиндрической по-

лости, имеющей радиус a , то при переохлаждении ΔT , которому соответствует критический радиус $r^* = a$, такой центр будет вести себя как критический зародыш. Другой пример: скорость зародышеобразования в полости, сечение которой представляет собой простой входящий угол, дается выражением, аналогичным уравнению (9.19). Количественное отличие состоит в том, что значительные скорости достигаются уже при гораздо меньших переохлаждениях, чем это следует из уравнения (9.19). В предельном случае в полостях, имеющих определенные размеры и достаточно острый угол, образование зародышей начинается уже при нулевом переохлаждении.

На практике для получения мелкозернистых материалов в жидкий сплав часто вводят специальные добавки (так называемые модификаторы). К таким модификаторам относятся: титан и бор для алюминиевых сплавов, ферросилиций для чугуна (для кристаллизации графита), углерод и цирконий для различных сплавов магния [12—15]. Кобальт, цинк и некоторые другие вещества, нанесенные на стенки формы, оказываются эффективными центрами кристаллизации для сплавов железа [16]. К сожалению, эффект, получаемый при такой поверхностной обработке, нельзя сохранить, если добавку вводить до заливки. Во всех случаях, упомянутых выше, предполагается, что добавки образуют с одним из компонентов расплава соединение, действующее как гетерогенный катализатор. Поведение добавок, вводимых для получения мелкозернистой структуры, вполне согласуется с теорией — такие центры уменьшают переохлаждение, необходимое для начала зародышеобразования. Действие добавок, измельчающих зерно, ослабляется при повышении температуры и увеличении времени, в течение которого металл содержится в виде расплава, даже если химические свойства системы при этом заметно не изменяются (фиг. 9.6). Такой «эффект ослабления» можно объяснить, предположив, что со временем изменяются химические или поверхностные свойства самих гетерогенных зародышей, или допустить, что в расплаве может происходить коалесценция зародышей.

Для примера рассмотрим более подробно действие циркония на магний и его сплавы. Измельчение зерен в этом случае достигается за счет образования мелких зародышей металлического циркония по перитектической реакции, на которых происходит затем зародышеобразование и рост кристаллов магния. Параметры решеток циркония и магния близки, что обеспечивает малый контактный угол между ними, — условие, позволяющее использовать цирконий в качестве добавки для получения мелкозернистой структуры. Рассмотренный случай в отличие от большинства других достаточно прост и понятен. Кроме того, цирконий в магнии является наиболее эффективной добавкой такого рода, используемой на практике. Эти добавки настолько эффективны, что не допускают возник-

Фиг. 9.6. Влияние температуры разливки и содержания титана на размер зерна отливки сплава алюминий — медь (данные Сиха и Бёма [13]).



повенения даже небольших областей переохлаждения, в которых могли бы образовываться дендриты. Поэтому, как показано в гл. 5, зерна имеют сфероидальную, а не дендритную форму и их окончательные размеры определяются не скоростью зародышеобразования, а степенью укрупнения зерен в процессе затвердевания, как и в рассмотренном ранее случае роста дендритов.

Исходя из классической теории гетерогенного зародышеобразования, можно установить требования, которым должны удовлетворять добавки для получения мелкозернистой структуры. Во-первых, они должны обеспечивать малый контактный угол между зародышем и растущей твердой фазой. В соответствии с уравнением (9.13) это означает, что поверхностная энергия σ_{LP} границы раздела зародыш — расплав должна быть велика, а поверхностная энергия σ_{SP} границы зародыш — твердая фаза — мала. Величина σ_{SP} должна уменьшаться при уменьшении несоответствия решеток зародыша и твердой фазы и при увеличении химического сродства вещества зародыша и твердой фазы. Во-вторых, эффективная добавка должна быть как можно более стабильной в расплаве металла, а также образовывать центры с возможно большей площадью и выгодной структурой поверхности (шероховатой или с ямками).

Обычно мы располагаем лишь очень ограниченными сведениями о площади и структуре поверхности зародышей и о поверхностной энергии границы раздела зародыш — расплав. Поэтому при

попытках объяснить действие известных гетерогенных центров зародышеобразования внимание обращали в первую очередь на предполагаемую величину поверхностной энергии границы раздела зародыш — твердая фаза σ_{SP} , в частности на несоответствие решеток, которое должно влиять на эту величину. В ряде исследований было обнаружено, что переохлаждение, необходимое для начала гетерогенного зародышеобразования, увеличивается при возрастании несоответствия решеток вещества добавки и образующейся твердой фазы [17—20]. В очень интересной работе Гликсмана и Чайлдза [18] показано, что иттрий является эффективной добавкой для олова и что эта эффективность, определенная по величине необходимого переохлаждения, зависит от ориентации кристаллов иттрия. Эффективность выше, если к расплаву обращена плоскость призмы, а не плоскость базиса кристалла. Межатомные расстояния в первой плоскости почти в точности равны межатомным расстояниям вдоль оси a решетке олова, а для второй плоскости такое соответствие не существует.

Приведенные простые рассуждения о несоответствии решеток не всегда достаточно хорошо количественно согласуются с экспериментальными данными. Например, те же Гликсман и Чайлдз [18] показали, что платина является более эффективной добавкой для олова, чем серебро, хотя периоды решетки серебра и олова различаются меньше, чем платины и олова. По-видимому, в последнем случае химические и физические характеристики поверхности в большей степени определяют эффективность зародышеобразования, чем различие периодов решеток. С практической точки зрения эффективность модификатора должна определяться не по уменьшению величины необходимого переохлаждения, а по тому, насколько его введение позволяет добиться уменьшения величины зерен. Такой подход позволяет вполне рационально обосновать эффективность различных добавок, используемых на практике, исходя из рассмотрения несоответствия решеток. В работах [21—23] изложены результаты подобного изучения добавок, не получивших широкого практического применения.

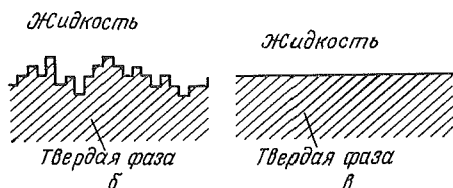
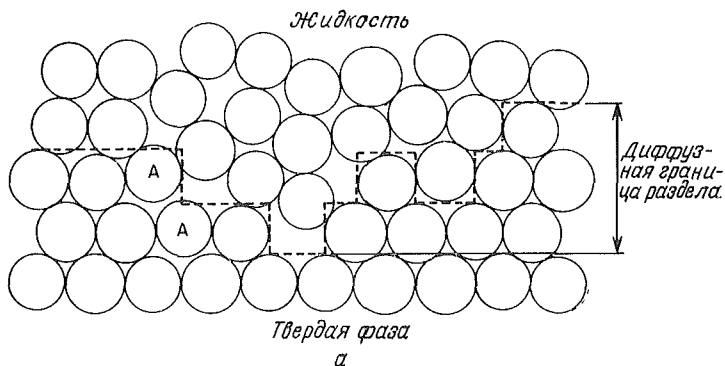
Предсказательная ценность второго подхода очень невелика, впрочем, так же как и первого, рассматривающего влияние добавок на величину переохлаждения, необходимого для начала образования зародышей. Возможно, что на практике решающую роль играют такие факторы, как площадь или характер поверхности гетерогенного центра. Не исключено также, что на результат рассматриваемого процесса (величину зерен отливки) решающее влияние оказывают другие факторы, не рассматриваемые в классической теории зародышеобразования. Если, например, процесс роста кристалла протекает значительно быстрее, чем процесс образования зародышей, то из одного центра, независимо от площади его поверхности, возникает только одно зерно. В этом простом при-

мере число центров зародышеобразования становится более важным независимым параметром, чем суммарная площадь поверхности этих центров, граничащей с расплавом. Другим фактором, не рассматривавшимся в классической теории, является уменьшение величины зерен благодаря протеканию процесса их дробления (*grain multiplication*), рассмотренного в гл. 5. Вполне вероятно, что действие некоторых добавок, используемых на практике, частично связано именно с усилением этого эффекта.

В последние годы повышенный интерес вызывает другой способ стимуляции зародышеобразования в переохлажденных жидкостях, заключающийся в использовании вибрации. Например, Уокер [8], а также Хант и Джексон [24] показали, что достаточно сильный толчок приводит к началу образования зародышей в переохлажденном жидком никеле и в переохлажденной воде. Необходимым условием эффективности такого способа является, по-видимому, возникновение кавитации. Наиболее распространенное объяснение состоит в том, что давление, возникающее при захлопывании кавитационных пузырьков, очень велико — возможно, порядка десятков тысяч атмосфер. Это давление сильно изменяет температуру плавления вещества, и поэтому волна давления (или последующего разрежения) может активизировать зародыши, которые при температуре эксперимента были неактивными. Было сделано много попыток, в целом довольно успешных, применить эти идеи для получения мелкозернистой структуры слитков и отливок в промышленных условиях — использовались механические, звуковые и ультразвуковые колебания. Однако теперь ясно, что если колебания прикладываются в процессе затвердевания, то сопутствующие этим колебаниям перемещения могут вызвать уменьшение размера зерен по механизму дробления. Многие ранние эксперименты по получению мелкозернистой структуры при помощи вибраций обязаны своим успехом именно дроблению зерен, а не активизации процесса гетерогенного зародышеобразования.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Легкость, с которой атомы могут присоединяться к поверхности растущей твердой фазы, зависит от структуры этой поверхности. Мы можем представить себе два различных типа межфазной границы — они изображены на фиг. 9.7. Первый тип характеризуется тем, что переход от жидкости к твердой фазе происходит на протяжении нескольких атомных слоев, образующих *диффузную границу раздела фаз*, изображенную на фиг. 9.7,а. В пределах этой границы степень упорядоченности атомов возрастает по мере приближения к полностью кристаллической области, пока все атомы не окажутся на своих местах в узлах кристаллической решетки и не выделится вся теплота плавления. Пунктирная линия на фиг. 9.7,а



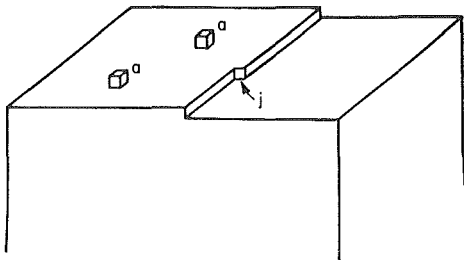
Фиг. 9.7. Два типа границ раздела фаз.

а — расположение атомов на диффузной границе; б — условное представление диффузной границы; в — атомарно-гладкая граница раздела.

изображает условную поверхность раздела между атомами, принадлежащими твердой фазе, и атомами жидкости. Именно такой подход к определению границы раздела фаз использован на фиг. 9.7, б и в дальнейшем изложении, но всегда следует помнить, что подобные представления являются чрезмерно упрощенными. В действительности атомы диффузного слоя нельзя четко разделить на относящиеся к твердой или жидкой фазе [25]. Некоторые атомы, расположенные выше пунктирной линии на фиг. 9.7, а, упакованы почти так же, как в твердом теле, и наоборот, некоторые атомы, расположенные ниже этой линии (они обозначены буквой А), слегка смещены относительно узлов решетки, в которых они должны находиться. Важной характеристикой диффузной границы раздела является то, что с увеличением расстояния вглубь границы термодинамические свойства атомных слоев, составляющих ее, плавно изменяются от присущих жидкости до присущих твердому телу.

Второй тип межфазной границы изображен на фиг. 9.7, в и представляет собой атомарно-гладкую поверхность с плотной упаковкой атомов. В этом случае переход от жидкой фазы к твердой должен произойти в области толщиной в один атомный слой. Представление о гладкой границе раздела фаз, образующейся при затверде-

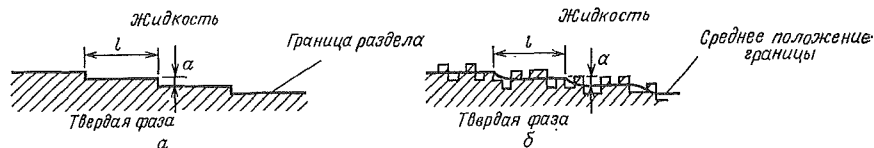
Фиг. 9.8. Атомарно-гладкая поверхность раздела со ступенькой, имеющей излом (точка j).
 a — адсорбированные атомы.



вании, основывается главным образом на ранних исследованиях процесса осаждения из газовой фазы. Для последнего случая можно показать, что такие поверхности раздела действительно существуют. При затвердевании расплавов это, вероятно, не совсем так, и межфазные границы должны быть толщиной по крайней мере в несколько атомных слоев. Однако, как показал Кан, классическая теория, развитая для атомарно-гладких поверхностей раздела, легко может быть распространена и на слабо диффузные границы, которые, как можно предположить, часто возникают при фазовых переходах жидкость — твердое тело.

На диффузных границах раздела рост происходит гораздо легче, чем на атомарно-гладких. Сначала, по аналогии со случаем осаждения из газовой фазы, попытаемся выяснить причину этого на простой квазихимической модели. Рассмотрим идеальную гладкую плотноупакованную поверхность, изображенную на фиг. 9.8. Единственное нарушение идеальности — ступенька, имеющая излом. Если атом сядет в точке a , то у него будет три ближайших соседа-атома нижележащей плоскости и он отдаст $\frac{3}{6}$ или половину теплоты плавления. Если же атом сядет в изломе ступеньки (точка j), то у него будет три ближайших соседа в нижней атомной плоскости и еще три — в той плоскости, к которой он присоединился. Теперь атом отдаст $\frac{6}{6}$, т. е. всю свою теплоту плавления. Таким образом, движущая сила присоединения атома к твердой фазе в точке j вдвое больше, чем в точке a , и любой атом, попавший сначала в точку a , может еще понизить свою энергию, переместившись в точку j . В точках, аналогичных j , существуют наиболее выгодные условия для роста твердой фазы, а *идеально диффузные* поверхности раздела характеризуются очень высокой концентрацией таких изломов.

Можно, следовательно, ожидать, что на диффузных поверхностях рост происходит гораздо легче, чем на гладких, и вместе с тем можно ожидать, что рост в этих двух случаях отличается качественно. На идеально диффузной границе очень много мест, выгодных для присоединения атомов, и по мере присоединения последних такая поверхность раздела перемещается вперед более или менее равномерно. В этом случае рост называется *непрерывным*. Если же



Фиг. 9.9. Ступеньки на атомарно-гладкой (а) и на диффузной (б) границах раздела.

Рост происходит путем бокового перемещения этих ступенек.

граница атомарно-гладкая, то поступательное перемещение поверхности раздела осуществляется за счет присоединения атомов к ступенькам, которые сами перемещаются при этом *вдоль* поверхности раздела, как показано на фиг. 9.9,а. Такой процесс роста твердой фазы называют ступенчатым. Промежуточным случаем между идеально-диффузной и атомарно-гладкой границами раздела можно считать границу, изображенную на фиг. 9.9, б. Здесь переход от жидкости к твердой фазе происходит на протяжении нескольких слоев, однако рост идет путем бокового перемещения ступеней, каждая из которых является достаточно диффузной.

Был предпринят целый ряд попыток предсказать степень диффузности границ раздела жидкой и твердой фаз [25—27]. Мы можем качественно разобрать эту проблему с квазихимической точки зрения, рассмотрев предложенную выше модель поверхности раздела, имеющей ступеньку с изломом и небольшое число атомов, адсорбированных в положениях, изображенных на фиг. 9.8. Если мы рассматриваем границу, имеющую равновесную конфигурацию, то число атомов в положениях a при температуре плавления T_M дается приближенным соотношением [28]

$$\frac{n_a}{n_s} = e^{\Delta H_{aj}/kT_M}, \quad (9.20)$$

где n_a — число атомов, адсорбированных в положениях a на единице площади поверхности, n_s — число поверхностных атомов на той же площади, а ΔH_{aj} — разность энергий атома в положениях j и a . Так как последняя равна половине теплоты плавления, то

$$\frac{n_a}{n_s} = e^{\Delta H_m/2kT_M}, \quad (9.21)$$

где отрицательная величина ΔH_m — молекулярная (или атомная) теплота плавления, а k — постоянная Больцмана. Уравнение (9.21) показывает, что число адсорбированных атомов сильно зависит от величины $\Delta H_m/T_M$ — энтропии плавления.

Если число адсорбированных атомов становится достаточно большим, то эти атомы начинают взаимодействовать друг с другом,

а в этом случае уравнение (9.21) несправедливо. Простейшее рассмотрение, учитывающее такое взаимодействие, предложено Джексоном [27], который установил, что 50% граничного монослоя с плотной упаковкой атомов будет заполнено при $\Delta H_m/T_M = -4k$, т. е. при $\Delta H/T_M = -4R$. Эту величину Джексон принял в качестве характеристики идеально диффузной границы раздела, которая может перемещаться непрерывно. Плотнупакованная поверхность, для которой энтропия плавления больше $4R$, считается гладкой, и рост на ней происходит по ступенчатому механизму. Границы раздела с неплотной упаковкой атомов будут диффузными при больших значениях энтропии плавления, чем в случае плотной упаковки.

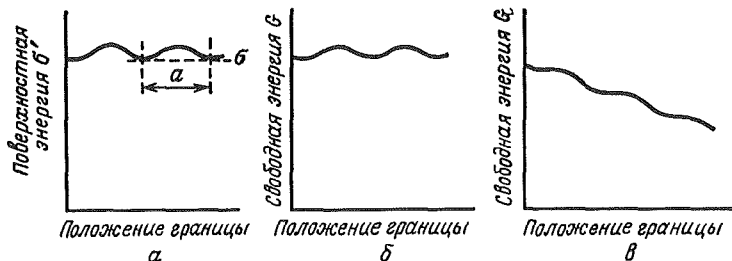
Квазихимическая модель, используемая выше, предполагает, что можно провести пограничную линию (как это сделано на фиг. 9.7,а), четко разделяющую атомы, относящиеся к жидкой и твердой фазам. Однако недавние исследования Кана показали, что такая линия в лучшем случае является лишь идеализацией и диффузную границу раздела скорее следует представлять как некоторую область, в которой происходит постепенное увеличение степени порядка. По мере углубления в эту область атомы располагаются все ближе и ближе к своим равновесным положениям. В общем случае переход от жидкости к твердой фазе должен происходить на протяжении по крайней мере нескольких атомных слоев, как изображено на фиг. 9.7,а. Таким образом, граница всегда должна быть *диффузной*. Для продвижения диффузной границы при температуре ниже точки плавления на расстояние, равное межслоистостному (т. е. для осуществления процесса затвердевания), может потребоваться возникновение промежуточной конфигурации с более высокой поверхностной энергией. В этом случае происходит ступенчатый рост твердой фазы. Если же промежуточная конфигурация не нужна, то происходит непрерывный рост.

Рассмотрим равновесную конфигурацию диффузной границы раздела. Ее поверхностная энергия σ' имеет минимальное значение, обозначенное на фиг. 9.10,а через σ . По мере присоединения новых атомов поверхностная энергия сначала увеличивается до некоторого максимального значения, а затем при застройке нового атомного слоя вновь падает до величины σ и граница снова приходит в равновесное состояние.

При наличии движущей силы изменение полной свободной энергии единицы поверхности при равномерном перемещении границы раздела на величину δx равна

$$\delta G = \left(\frac{\Delta G}{V_S} + \frac{d\sigma'}{dx} \right) \delta x, \quad (9.22)$$

где ΔG — термодинамическая движущая сила затвердевания, определяемая уравнением (8.3) и V_S — молярный объем. Если для



Фиг. 9.10. Изменение поверхностной и свободной энергии границы раздела фаз в процессе роста кристалла (по Кану [25]).

a — поверхностная энергия; b , v — свободная энергия соответственно в случаях малой и большой движущей силы затвердевания.

роста твердой фазы нужно преодолеть термодинамический барьер (т. е. если $\partial G/\partial x > 0$, как на фиг. 9.10, b), то имеет место ступенчатый рост, а если $\partial G/\partial x < 0$, как на фиг. 9.10, v , то происходит непрерывный рост. Из уравнения (9.22) следует, что критическая величина движущей силы, необходимой для непрерывного роста, равна

$$\Delta G = -V_S \frac{dg'}{dx}. \quad (9.23)$$

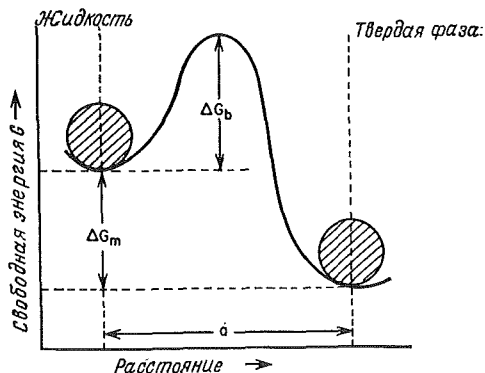
Кан [25] показал, что

$$\Delta G = -\frac{\pi \sigma g V_S}{a}, \quad (9.24)$$

где a — межплоскостное расстояние, а g — параметр диффузности, зависящий от числа атомов, участвующих в переходе от жидкой к твердой фазе при температуре плавления. Для резких границ раздела величина g порядка единицы и быстро уменьшается при увеличении диффузности границы. К сожалению, g очень сильно зависит от числа слоев, в которых происходит переход, и поэтому произвести надежный теоретический расчет этого параметра пока не удалось. Однако оценить величину g для конкретных веществ можно из косвенных экспериментов — об этом будет сказано ниже.

Важный результат расчетов Кана, содержащийся в уравнении (9.24), состоит в том, что ответ на вопрос, будет или нет данное вещество расти по ступенчатому механизму, зависит согласно этому уравнению как от диффузности границы раздела, так и от величины термодинамической движущей силы. Если движущая сила (переохлаждение) меньше определенной величины, то независимо от степени диффузности границы рост будет ступенчатым. Конечно же, для очень диффузных границ раздела g может быть настолько мало, что наблюдать ступенчатый рост экспериментально будет очень трудно.

Фиг. 9.11. Изменение свободной энергии на границе раздела жидкой и твердой фаз.



НЕПРЕРЫВНЫЙ РОСТ

Используя классическую теорию скоростей реакций, Тернбалл [29] описал кинетику непрерывного роста. Предполагается, что для перехода атомов (или молекул) из жидкости в твердую фазу нужна энергия активации ΔG_b (фиг. 9.11). Частота, с которой атомы преодолевают этот барьер, приближенно равна колебательной частоте ν_0 , умноженной на число атомов, свободной энергии которых в данный момент на величину ΔG_b больше свободной энергии атомов жидкости. Если считать распределение атомов равновесным, то концентрация таких атомов будет равна $e^{-(\Delta G_b/kT)}$. Поэтому частота, с которой атомы переходят из жидкости в твердую фазу равна

$$\nu_{LS} = \nu_0 e^{-(\Delta G_b/kT)}. \quad (9.25)$$

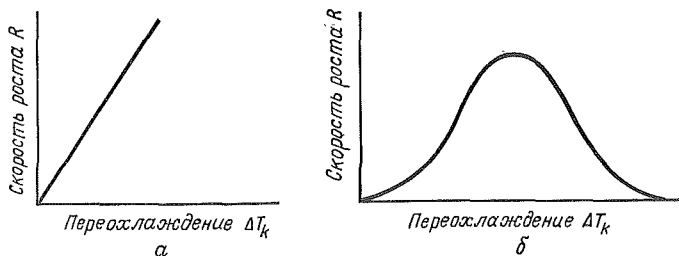
Атомы будут перескакивать и в обратном направлении — из твердой фазы в жидкую. Если температура границы раздела ниже точки плавления, то барьер в обратном направлении будет на величину ΔG_m больше, чем в прямом. Здесь ΔG_m — изменение свободной энергии одной молекулы (или атома). Таким образом, для обратного перехода получаем

$$\nu_{SL} = \nu_0 e^{-[(\Delta G_b + \Delta G_m)/kT]}, \quad (9.26)$$

и результирующая частота переходов через границу раздела равна

$$\nu_{\text{net}} = \nu_{LS} - \nu_{SL} = \nu_{LS} \left(1 - e^{-(\Delta G_m/kT)} \right). \quad (9.27)$$

Теперь подставим уравнение (9.3) (для одной молекулы) в уравнение (9.27) и предположим, что показатель степени мал. Кроме того, обозначим переохлаждение через ΔT_h , чтобы подчеркнуть, что это кинетическое переохлаждение, определяющее поведение



Фиг. 9.12. Характерные формы кривых зависимости скорости роста от переохлаждения.

a — для невязких жидкостей, таких, как металлы; *b* — для окислов и органических полимеров.

границы раздела, и будем считать его положительным при $T < T_M$. Тогда для $T \simeq T_M$

$$v_{\text{net}} = -v_{LS} \frac{\Delta H_m \Delta T_h}{kT_M^2}. \quad (9.28)$$

Если считать, что все точки границы раздела одинаково выгодны для присоединения молекулы, то скорость непрерывного роста R равна av_{net} , где a — перемещение границы при присоединении одной молекулы. Следовательно,

$$R = -av_{LS} \frac{\Delta H_m \Delta T_h}{kT_M^2}, \quad (9.29)$$

и, подставляя в это выражение уравнение (9.11), получим широко используемый кинетический закон непрерывного роста

$$R = -\frac{D_L \Delta H_m \Delta T_h}{akT_M^2}. \quad (9.30)$$

Иногда его записывают в другой форме:

$$R = B_2 \frac{D_L}{D_{LM}} \Delta T_h, \quad (9.31)$$

где B_2 — постоянная, определяемая из уравнения (9.30). Скорость роста линейно зависит от переохлаждения, если только коэффициент диффузии не очень сильно изменяется по сравнению со значением D_{LM} при равновесной температуре плавления. Такая зависимость схематично изображена на фиг. 9.12, *a*. Если же D_L сильно зависит от температуры, как, например, в случае оксидных стекол или полимеров, то скорость роста сначала увеличивается до максимума при некотором переохлаждении ΔT_h , а при больших переохлаждениях снова уменьшается (фиг. 9.12, *b*).

Кан, Хиллиг и Сирс в своей работе [30] предположили, что оценка $\lambda \simeq a$, использованная при выводе уравнения (9.14), является очень неточной и величина λ может быть на порядок меньше a . Кроме того, в то время как для симметричных молекул частота скачков ν_{LS} должна равняться примерно $1/6\nu_L$, для несимметричных молекул эта величина должна быть меньше, так как последним приходится поворачиваться, чтобы занять свое место в решетке твердой фазы. Авторы предложили ввести в уравнение (9.30) поправочный множитель β и писать

$$R = - \frac{\beta D_L \Delta H_m \Delta T_k}{akT_M^2}, \quad (9.32a)$$

где

$$\beta = \left(\frac{a}{\lambda} \right)^2 \frac{6\nu_{LS}}{\nu_L}. \quad (9.32b)$$

Проверить линейную зависимость скорости роста от переохлаждения в случае материалов с большим коэффициентом диффузии в расплаве, например в случае жидких металлов, очень трудно. Для типичного металла кинетический коэффициент, связывающий R и ΔT_k в уравнении (9.31), равен приблизительно $100 \text{ см}^2/\text{C} \cdot \text{с}$. Это означает, что при удобной в условиях лабораторного эксперимента скорости роста кристалла $0,01 \text{ см/с}$ переохлаждение границы раздела равно 10^{-4}C , а измерение такой малой величины представляет необычайно трудную задачу. Было предпринято немало попыток установить в лабораторных условиях соотношение между R и ΔT_k для металлов, например для олова [31, 32]. Однако огромные экспериментальные трудности, которые приходилось преодолевать в этих опытах, заставляют с сомнением относиться к численным результатам, полученным до сих пор. Единственный несомненный результат этих и других подобных исследований состоит в том, что при небольших скоростях роста кинетическое переохлаждение в исследованных материалах действительно очень мало.

СТУПЕНЧАТЫЙ РОСТ

Рассмотрим теперь резкую границу раздела со ступенькой, аналогичной изображенной на фиг. 9.8, но имеющей много изломов, вследствие чего каждый атом, попавший на ступеньку, оседает на ней и продвигает этот участок ступеньки на одно межатомное расстояние. Поступательное движение всей межфазной границы происходит за счет таких ступеней, перемещающихся параллельно границе. Скорость движения прямой ступени можно было бы рассчитать по формуле (9.32a), если бы на изломах ступени оседали только те атомы, которые попали на них из жидкой фазы. Однако нужно учесть и возможность поверхностной диффузии, в резуль-

тате которой в изломы ступеньки могут переместиться дополнительные атомы. Предположим, как это сделали Хиллиг и Тернбалл [33], что атомы, попавшие на границу раздела по обе стороны ступеньки в соседние с ней узлы решетки, перемещаются в изломы ступеньки. Тогда скорость бокового роста ступеньки бесконечного радиуса кривизны будет равна утроенной скорости, рассчитанной по формуле (9.32а), т. е.

$$R_{\infty} = -\frac{3\beta D_L \Delta H_m \Delta T_h}{akT_M^2}. \quad (9.33)$$

Можно ожидать, что ступеньки диффузной границы раздела растут гораздо быстрее, чем следует из уравнения (9.33). Так как сами ступеньки являются диффузными (см. фиг. 9.9, б), то в единицу времени на них попадает гораздо больше атомов, чем в случае резкой границы раздела. В работе Кана и др. [30] ширина ступени считается пропорциональной $g^{-1/2}$, и поэтому для диффузной границы раздела фаз уравнение (9.33) можно записать следующим образом:

$$R_{\infty} = -\frac{\beta D_L \Delta H_m \Delta T_h}{akT_M^2} (2 + g^{-1/2}), \quad (9.34)$$

где g изменяется от единицы для резкой границы раздела до очень малой величины для сильно диффузной границы.

Если ступенька не прямая, а имеет радиус кривизны r , то переохлаждение, управляющее ростом ступени, равно уже не общему переохлаждению границы раздела ΔT_h , а меньше его на величину понижения точки плавления ΔT_{rs} , соответствующего радиусу кривизны ступени r . Тогда

$$R_{\perp} = R_{\infty} \left(1 - \frac{\Delta T_{rs}}{\Delta T_h}\right), \quad (9.35)$$

где R_{\perp} — скорость перемещения ступени, имеющей радиус кривизны r . Из уравнения (8.10) следует, что ΔT_{rs} пропорционально $1/r$. Радиус кривизны ступеньки, который был бы равновесным при переохлаждении ΔT_h , — это критический радиус r^* , определяемый уравнением (9.1). Поэтому ΔT_h пропорционально $1/r^*$, и уравнение (9.35) можно переписать так:

$$R_{\perp} = R_{\infty} \left(1 - \frac{r^*}{r}\right). \quad (9.36)$$

Теперь рассмотрим случай, когда на поверхности кристалла имеется несколько ступеней, находящихся на расстоянии l друг от друга и проходящих данную точку поверхности со скоростью R_{\perp} (фиг. 9.9). Тогда в единицу времени эту точку пересечет R_{\perp}/l ступеней. При прохождении каждой ступени данная точка границы

раздела фаз перемещается на высоту ступени a , и поэтому скорость движения границы равна

$$R = \frac{R_{\perp} a}{l}, \quad (9.37)$$

где R_{\perp}/l — частота прохождения ступеней в данной точке. Формула (9.37) — общее уравнение, связывающее скорость затвердевания со скоростью бокового движения ступени R_{\perp} . Теперь нужно рассмотреть возможные причины образования ступеней, что позволит определить их число и, следовательно, величину l .

РОСТ ПРИ ДВУМЕРНОМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ

Одним из источников образования ступеней на плоскостях с низкими индексами является возникновение двумерных зародышей. В создании классической теории роста для этого случая принимали участие многие исследователи, например Фольмер [34], Бекер и Дёринг [35]. В физическом и математическом отношениях проблема двумерного зародышеобразования полностью аналогична трехмерной задаче, рассмотренной выше. Барьер свободной энергии ΔG_{gi}^* , который нужно преодолеть для возникновения двумерного цилиндрического критического зародыша, образующего ступеньку высотой a , дается выражением, аналогичным уравнению (9.5), где A будет обозначать площадь цилиндрической поверхности:

$$\Delta G_{gi}^* = 2\pi r^* a \sigma + \pi r^{*2} a \frac{\Delta G}{V_S}. \quad (9.38)$$

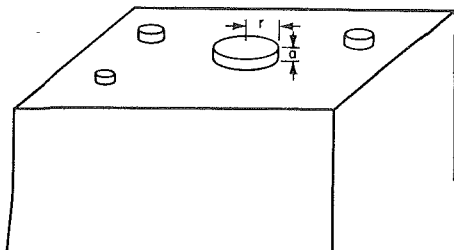
Из уравнения (8.40) следует, что переохлаждение ΔT , при котором критический зародыш радиуса r^* не будет ни расти, ни уменьшаться, равно

$$\Delta T = - \frac{\sigma T_M V_m}{\Delta H_m r^*}, \quad (9.39)$$

где V_m — объем молекулы (или атома). При переохлаждении ΔT на поверхности, как и в рассмотренном ранее трехмерном случае, возникнет некоторое распределение кластеров различных размеров (фиг. 9.13). Произведя вычисления, аналогичные сделанным при выводе уравнения (9.7), можно получить выражение для числа n_{gi}^* критических двумерных зародышей на единице поверхности:

$$n_{gi}^* = n_s e^{-\left(\Delta G_{gi}^*/kT\right)}. \quad (9.40)$$

Теперь предположим, что во время роста концентрация критических зародышей n_{gi}^* будет по-прежнему определяться выражением (9.40) и что добавление хотя бы одного атома делает критический



Фиг. 9.13. Двумерные кластеры на гладкой плотно упакованной поверхности кристалла.

зародыш нестабильным и способным к быстрому росту. Тогда скорость возникновения новых зародышей равна

$$I_{2d} = n_{gi}^* \omega^* \nu_{LS}, \quad (9.41)$$

где I_{2d} — скорость зародышеобразования (на единице площади), n_{gi}^* — число критических зародышей на единице площади, ω^* — число атомов, достаточно близких к поверхности зародыша, которые могут оказаться на зародыше, перескочив из жидкой фазы в твердую, ν_{LS} — частота таких скачков. Еще одно предположение заключается в том, что скорость роста зародыша очень велика и он успевает разрастись в целую атомную плоскость, прежде чем образуется новый зародыш. Частота прохождения ступеней $R \perp l$ в таком случае равна произведению скорости образования зародышей на площадь растущей грани A , и уравнение (9.37) можно записать так:

$$R = A I_{2d} a, \quad (9.42)$$

где A — площадь грани.

Для согласования с уравнением (9.34) будем считать что ω^* равно величине $2 + g^{-1/2}$, умноженной на число атомов, которые окружали бы резко ограниченный зародыш критического радиуса. В случае цилиндрического зародыша

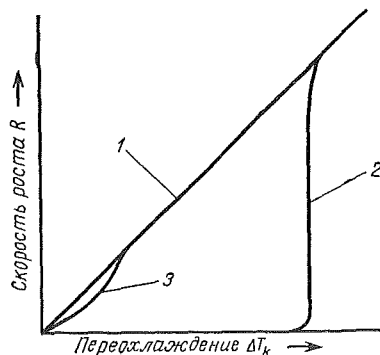
$$\omega^* = \frac{2\pi r^*}{a} (2 + g^{-1/2}). \quad (9.43)$$

Подставляя выражения для всех сомножителей в формулу (9.42), получаем выражение скорости роста путем двумерного зародышеобразования:

$$R = B_3 \frac{D_L}{D_{LM}} e^{(\pi \sigma^2 a \nu_S / k \Delta H \Delta T_k)}, \quad (9.44)$$

где коэффициент B_3 зависит от ΔT_k , g и A . D_{LM} — коэффициент диффузии в жидкости в равновесной точке плавления, и поэтому отношение D_L / D_{LM} является поправкой, учитывающей изменение

Фиг. 9.14. Зависимость скорости роста от переохлаждения границы раздела для трех классических законов роста. 1 — непрерывный рост; 2 — двумерное зародышеобразование; 3 — винтовые дислокации.



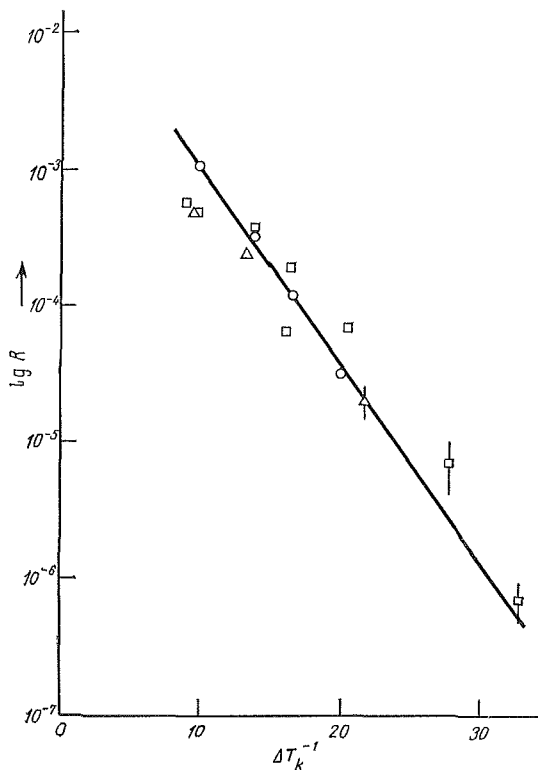
скорости роста при изменении коэффициента диффузии. В более общем виде уравнение можно переписать так:

$$R = B_3 \frac{D_L}{D_{LM}} e^{-\left(B_3' / \Delta T_k\right)}, \quad (9.45)$$

где B_3 и B_3' — постоянные. Как и в случае гомогенного зародышеобразования, даже очень большие изменения B_3 очень слабо отражаются на скорости роста.

Уравнение (9.45) по форме идентично уравнениям, полученным многими другими авторами, хотя постоянные B_3 и B_3' отличаются по величине в зависимости от деталей анализа. Предсказываемая зависимость скорости роста от температуры изображена на фиг. 9.14. В случае резких границ раздела ($g \simeq 1$) расчеты приводят к очень большим значениям переохлаждения ΔT_k , необходимого для достижения заметной скорости роста. Предсказываемые теорией значения переохлаждения настолько превосходят когда-либо наблюдавшиеся в эксперименте, что такой механизм роста в последнее время уже не привлекает хоть сколько-нибудь серьезного внимания исследователей. Однако введение параметра диффузности, предложенное Каном и др. [25, 30], позволило получить аналогичное по форме выражение для скорости роста, согласно которому заметный рост в зависимости от величины g может начинаться уже при очень небольших переохлаждениях.

При больших переохлаждениях скорость двумерного зародышеобразования становится настолько большой, что в каждой новой растущей плоскости успевают возникнуть несколько зародышей. Когда расстояние между ступенями становится порядка межатомного расстояния, скорость роста кристалла отклоняется от уравнения (9.45) и приближается к скорости непрерывного роста (фиг. 9.14). Если рост путем образования двумерных зародышей происходит на диффузной границе, то в области средних значений переохлаждения наблюдается отклонение от уравнения (9.45) в другую

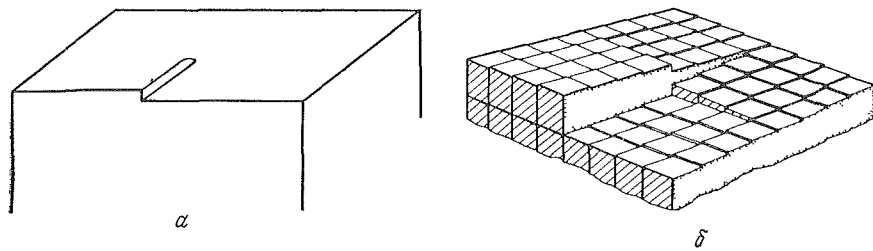


Фиг. 9.15. Кинетика роста совершенного кристалла льда в направлении оси c (данные Хиллига [36]).

Приведенная кривая представляет собой зависимость логарифма скорости роста R от обратной величины переохлаждения границы раздела ΔT_R .

сторону. Это вызвано тем, что критический радиус становится меньше ширины ступени [30].

Попытки сравнить теорию с экспериментом делались в основном в области небольших переохлаждений, где уравнение (9.45) должно быть справедливым. К таким исследованиям относится, например, работа Хиллига [36], где показано, что совершенные (свободные от дислокаций) кристаллы льда не растут с заметной скоростью при переохлаждениях, меньших $0,03^\circ\text{C}$. При больших переохлаждениях, как видно на фиг. 9.15, скорость роста подчиняется уравнению (9.45). Подобные результаты для льда получены также Сперри [37], а для три- α -нафтилбензола — Магиллом и Плазекком [38]. В последнем случае для начала роста потребовалось переохлаждение в 2°C . Алфинцев и Овсиенко [39] не обнаружили заметной



Фиг. 9.16. Винтовая дислокация, выходящая на границе раздела жидкой и твердой фаз.

a — общий вид; *b* — расположение ячеек кристалла.

скорости роста галлия при переохлаждениях, меньших $0,5^{\circ}\text{C}$. Во всех перечисленных исследованиях затвердевание вещества происходило с образованием резких граней, и в большинстве экспериментов были получены явные свидетельства того, что при наличии в кристалле дислокаций скорость роста сильно возрастает и, следовательно, нужно рассматривать другой механизм, учитывающий и рост с помощью дислокаций. Все упомянутые эксперименты строго и, по-видимому, окончательно доказывают применимость представлений о росте путем двумерного зародышеобразования в случае кристаллов, свободных от дислокаций.

РОСТ ПОСРЕДСТВОМ ВИНТОВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ

Рассмотрим теперь несовершенный кристалл с винтовой дислокацией, выходящей на границе раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае плотно упакованная грань уже не может быть гладкой, а должна иметь ступеньку, как изображено на фиг. 9.16. Франк [40] первым указал, что такая ступенька избавляет от необходимости образования двумерных зародышей и делает возможным рост при гораздо меньших переохлаждениях. Ступенька сохраняется в процессе роста — она будет существовать, сколько бы атомных слоев ни отложилось на грани кристалла, — в этом легко убедиться, рассмотрев фиг. 9.16. Если на поверхность выходит только одна дислокация, то рост кристалла аналогичен ходу винтовой лестницы — при непрерывном присоединении атомов ступенька вращается вокруг точки выхода дислокации. Один конец ступеньки как бы закреплен в этой точке, и поэтому ступенька быстро закручивается вокруг нее (фиг. 9.17). В центре спирали радиус кривизны имеет минимальную величину r^* , определяемую уравнением (9.1) и представляющую собой критический радиус двумерного зародыша. При такой кривизне конец ступеньки находится в равновесии с окружающим расплавом и в этой точке не происходит ни рост, ни

плавление кристалла. По мере удаления от центра спирали кривизна становится меньше (радиус кривизны больше) и скорость перемещения ступени растет. В стационарных условиях образуется спираль, раскручивающаяся с постоянной угловой скоростью, т. е. скорость R_{\perp} перемещения ступеньки в каждой точке будет постоянной во времени.

Уравнение (9.36) выражает зависимость скорости перемещения ступеньки от ее радиуса кривизны и, таким образом, задача определения скорости роста посредством винтовой дислокации решается с помощью уравнений (9.34), (9.36) и (9.37) с граничным условием $r=r^*$ в точке выхода дислокации. Получить точное решение этих уравнений трудно, но, как показали Бартон, Кабрера и Франк [26], очень хорошее приближение достигается, если предположить, что спираль роста имеет форму спирали Архимеда и описывается выражением

$$r = 2r^* \theta, \quad (9.46)$$

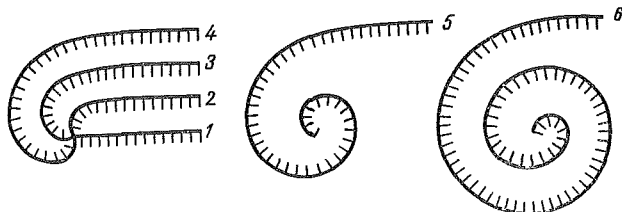
где θ — полярный угол. В таком случае на данном радиусе через каждые 2π будет возникать ступенька и расстояние между этими ступеньками равно

$$l = 4\pi r^*. \quad (9.47)$$

Дифференцируя уравнения (9.46) по времени, получим, что скорость движения ступенек dr/dt не зависит от положения точки и, следовательно, равна R_{∞} . Это, конечно же, противоречит уравнению (9.36), но приводит к решению, которое очень мало отличается от решения, полученного более строгим и гораздо более сложным способом. Из уравнений (9.37) и (9.47) следует, что

$$R = \frac{R_{\infty} a}{4\pi r^*}, \quad (9.48)$$

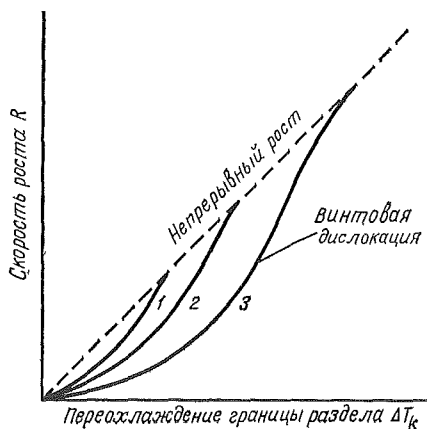
и, объединяя это с уравнениями (9.34) и (9.39), получаем закон дислокационного роста из расплава. По форме это выражение



Фиг. 9.17. Схема образования ступенчатой спиральной структуры (по Кристиану [28]).

Фиг. 9.18. Зависимость скорости роста от переохлаждения границы раздела в случае роста посредством винтовой дислокации.

1 и 2 — рост на диффузных границах раздела ($g < 1$), 3 — классический случай роста на атомарно-гладкой поверхности ($g=1$).



близко к полученному первоначально Хиллигом и Тернбаллом [33], но отличается коэффициентом β и параметром диффузности g :

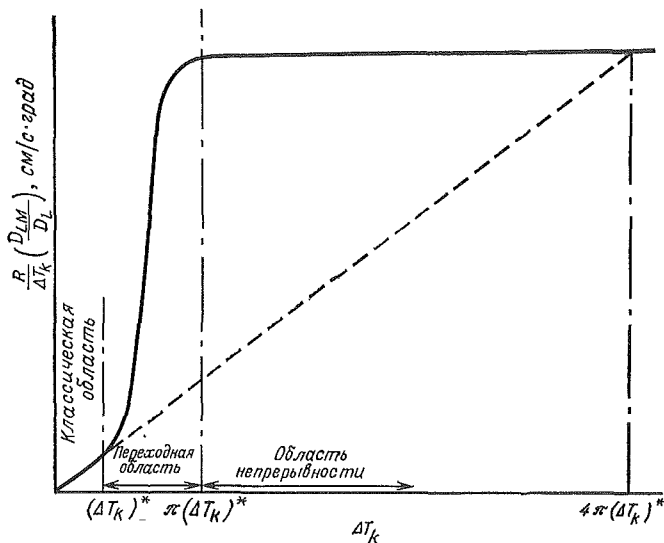
$$R = \frac{(1 + 2g^{1/2}) \beta}{g} \frac{D_L \Delta H_m^2 \Delta T_k^2}{4\pi\sigma T^3 k V_S}. \quad (9.49)$$

Для достаточно малых значений ΔT_k уравнение можно записать в виде

$$R = B_4 \frac{D_L}{D_{LM}} (\Delta T_k)^2, \quad (9.50)$$

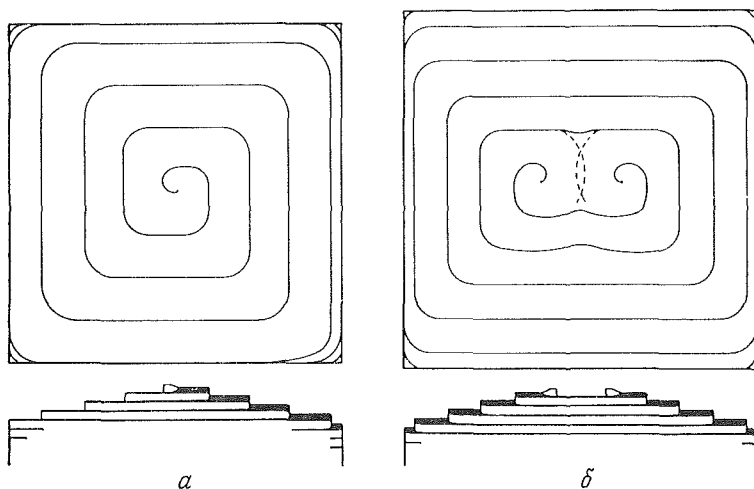
где D_{LM} — коэффициент диффузии в жидкости при температуре плавления.

Согласно полученному уравнению, следует ожидать квадратичную зависимость скорости роста от переохлаждения, изображенную на фиг. 9.14 и 9.18. Верхним пределом (при больших переохлаждениях) служит прямая непрерывного роста. Рост не подчиняется уравнению (9.49), если ступеньки резкие ($g \simeq 1$) и располагаются так близко друг от друга, что между ними возникает конкуренция за захват атома, перескочившего из расплава. При $g < 1$ в случае малых переохлаждений также имеет место отклонение от уравнения (9.49), заключающееся в более быстром приближении к прямой непрерывного роста. Это можно проследить на фиг. 9.19, где представлен график зависимости величины $R/\Delta T_k (D_{LM}/D_L)$ от ΔT_k . При небольших переохлаждениях (классическая область) выполняется закон роста, выведенный для винтовой дислокации [уравнение (9.50)], и график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. При больших переохлаждениях (область непрерывности) справедливо уравнение (9.34), что соот-

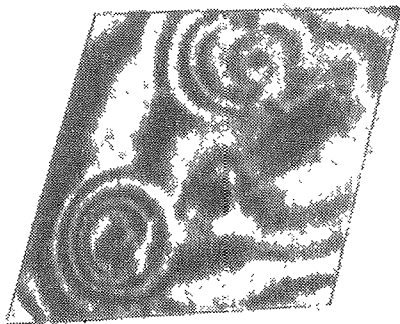


Фиг. 9.19. Теоретическая кривая зависимости скорости роста посредством винтовой дислокации от переохлаждения границы раздела (по Кану и др. [30]).

По оси ординат отложено отношение скорости роста к переохлаждению, умноженное на коэффициент, учитывающий зависимость коэффициента диффузии от температуры.



Фиг. 9.20. Пирамиды роста в случаях одной (а) и двух противоположно направленных (б) дислокаций (по Баргону, Кабрера и Франку [26]).



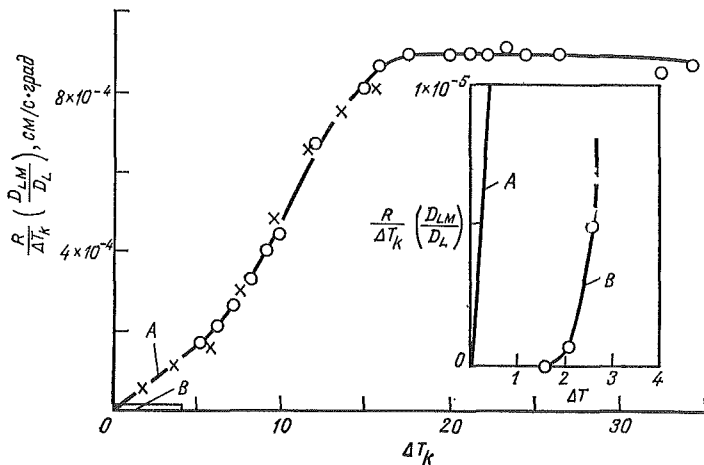
Фиг. 9.21. Спирали, образующиеся при росте монокристалла салола из расплава (по Чедвику [51]).
 Размер кристалла составляет ~ 1 мм.

ветствует прямой, параллельной оси абсцисс. Между этими двумя областями находится переходная область, заключенная, как показали Кан и др. [25, 30], между ΔT^* и $\pi \Delta T^*$, где

$$\Delta T^* = - \frac{\sigma g V_S T_M}{a \Delta H} . \quad (9.51)$$

Таким образом, переохлаждение, необходимое для непрерывного роста, зависит от параметра диффузности g .

В предыдущих расчетах рассматривалась единственная дислокация, выходящая на растущей грани. Однако в реальных кристаллах, особенно в металлах, плотность дислокаций может достигать 10^8 см $^{-2}$. Простейший случай нескольких дислокаций представлен на фиг. 9.20, где изображен кристалл, растущий при наличии двух дислокаций противоположного знака, отстоящих друг от друга на расстояние не менее $2r^*$. При этом образуются замкнутые плоские террасы, составляющие коническую пирамиду, а не одна непрерывная винтовая терраса, как в случае отдельной дислокации. Скорость роста, однако, при этом не меняется и уравнение (9.49) остается справедливым. Более того, можно показать, что это уравнение справедливо при любом числе дислокаций, если только имеются равные количества дислокаций противоположного знака, расстояние между которыми больше величины r^* . Пары противоположных дислокаций, отстоящих друг от друга менее чем на r^* , в росте кристалла участия не принимают. Отклонения от уравнения (9.49) возникают, когда имеется некоторое число нескомпенсированных дислокаций с одним направлением перемещения ступеньки, однако даже в этом случае форма уравнения не меняется. Закон роста получается умножением правой части уравнения (9.49) на



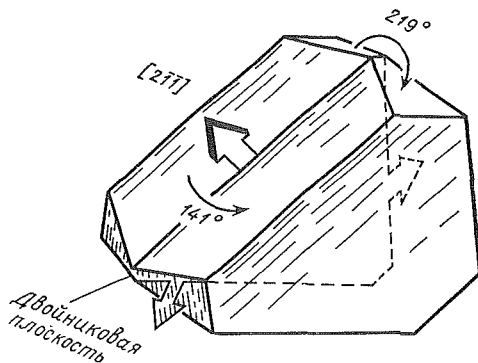
Фиг. 9.22. Зависимость скорости роста кристалла салола от переохлаждения (данные Кана и др. [30]).

Кривая А — по данным Полачеца [52], а также Ньюмана и Микуса, кривая В — по данным Данилова и Малкина [53].

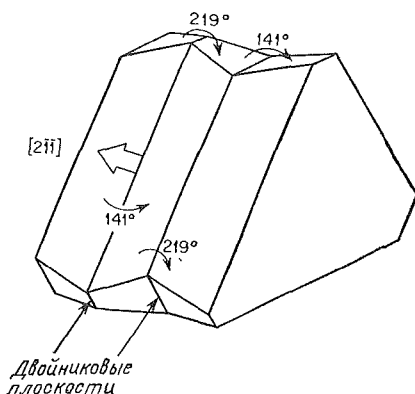
постоянный коэффициент, величина которого лежит в пределах от единицы до числа нескомпенсированных дислокаций [26].

К настоящему времени конусы (спирали) роста, аналогичные изображенным на фиг. 9.17 и 9.20, уже много раз наблюдались экспериментально на кристаллах, выращенных из паров, растворов, электролитов и из расплавов [41, 42]. Высота ступеньки в некоторых случаях была равна одному межатомному расстоянию, как это предполагалось в нашем рассмотрении, но в других случаях она была гораздо больше. Ступеньки большей высоты возникают, по-видимому, в результате объединения элементарных ступеней под влиянием примесей. На фиг. 9.21 представлен пример конусов, образующихся при росте кристалла из расплава. В области малых переохлаждений для некоторых веществ, выращенных из расплава, наблюдалась параболическая зависимость R от ΔT_k . Это согласуется с уравнением (9.49) и также является подтверждением существования механизма роста при помощи винтовых дислокаций. Как указано в работах Кана и др. [30], Джексона и др. [43], такая зависимость R от ΔT_k наблюдалась, например, для салола, дисиликата калия и дисиликата натрия. Данные по салолу, взятые у разных авторов, воспроизведены на фиг. 9.22. Форма кривой А сходна с формой кривой, изображенной на фиг. 9.19, предполагающей рост посредством винтовых дислокаций при малых переохлаждениях и непрерывный рост при больших переохлаждениях. Кривая В описывает рост путем образования двумерных зародышей на поверхности кристалла, который можно было считать совершенным.

Фиг. 9.23. Кристалл германия с двойниковой плоскостью и тремя входящими двугранными углами, в направлении которых происходит рост (из работы Гамильтона и Зайденстикера [47]).



Фиг. 9.24. Кристаллы германия с двумя двойниковыми плоскостями имеет шесть удобных для роста входящих двугранных углов (по Гамильтону и Зайденстикеру [47]).



РОСТ ПРИ ПОМОЩИ ДВОЙНИКОВЫХ ПЛОСКОСТЕЙ

Еще одним источником возникновения ступенек на границе раздела жидкой и твердой фаз может стать входящий двугранный угол, образующийся при выходе на поверхность кристалла двойниковой плоскости. На фиг. 9.23 изображен кристалл германия с одной двойниковой плоскостью, ограниченной со всех сторон пересекающимися плоскими плотноупакованными гранями $\{111\}$. В этом случае есть три направления, в которые обращены входящие двугранные углы и вдоль которых, следовательно, может происходить быстрый рост кристалла: направление $[2\bar{1}1]$ (сплошная стрелка) и направления $[\bar{1}21]$ и $[\bar{1}\bar{1}2]$ под углами 120° к первому. Однако быстрый рост в этих направлениях приведет к исчезновению входящих двугранных углов и образованию кристалла с треугольным сечением. Кристалл будет представлять собой выпуклый многогранник, и его рост прекратится.

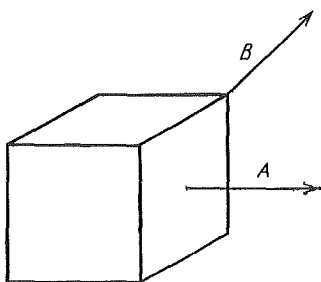
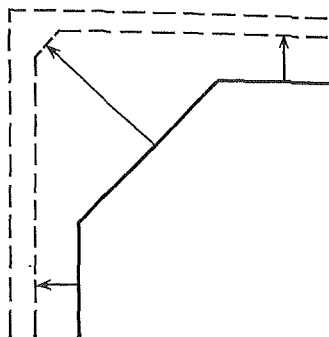
Если в рассмотренном примере добавить еще одну двойниковую плоскость, параллельную первой, то получится кристалл, изображенный на фиг. 9.24, ограниченный, как и раньше, плоскими плотноупакованными граями $\{111\}$. В этом кристалле шесть входящих двугранных углов, обращенных в шести направлениях $\langle 211 \rangle$, в которых и будет протекать быстрый рост. Но, что более важно, в этом случае рост не приведет к исчезновению его источников. Рост может продолжаться неопределенно долго в двух или более из шести выделенных направлений (при этом толщина кристалла будет меняться медленно). Такой механизм приводит к образованию дендритных ленточных кристаллов германия, впервые описанных Биллигом [44]. Позже было показано, что по этому механизму могут расти и кристаллы других веществ, например InSb и Si [45]. Необходимость наличия по крайней мере двух двойниковых плоскостей была впервые продемонстрирована Вагнером [46], а также Гамильтоном и Зайденстикером [47]. Если двойниковых плоскостей больше двух, то рост возможен не только в направлениях $\langle 211 \rangle$, но и в других направлениях. Количественно закон роста при помощи двойниковых плоскостей еще не сформулирован.

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ

Большое практическое значение кинетики межфазовой границы, рассмотренной в этой главе, состоит в том, что она в значительной степени объясняет морфологию кристаллов. Непосредственный и очевидный вывод заключается, например, в образовании граней, параллельных плоскостям с низкими индексами, у кристаллов, растущих по ступенчатому механизму. Как показано на фиг. 9.25, плоскости с большими индексами растут быстрее и исчезают.

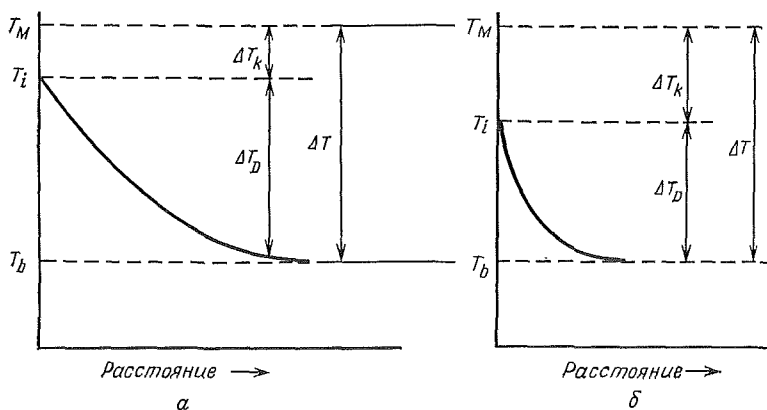
Можно провести несложный анализ стабильности плоской грани при росте кристалла. Рассмотрим кубический кристалл (фиг. 9.26), растущий из чистого переохлажденного расплава. Жидкость переохлаждена на величину ΔT относительно точки плавления, и теплота, выделяющаяся в процессе роста кристалла, рассеивается в расплаве. Изменение температуры в зависимости от расстояния от плоской грани кристалла напротив ее центра представлено на фиг. 9.26,а. Граница раздела имеет температуру T_i , и переохлаждение относительно точки плавления составляет ΔT_h . Аналогичный график можно построить для участка расплава вблизи той же грани, но около ее ребра или вершины (фиг. 9.26,б). Различие состоит в том, что во втором случае теплота отводится быстрее («угловой эффект», возникающий из-за расхождения теплового потока), и поэтому кинетическое переохлаждение ΔT_h должно быть больше, чем в центре грани. Скорость роста грани определяется величиной максимального переохлаждения (около углов грани). Ступеньки

Фиг. 9.25. Исчезновение грани кристалла при большой скорости роста (по Кристианпу [28]).

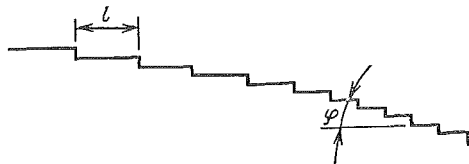


Вблизи центра грани (вдоль A)

Вблизи угла (вдоль B)



Фиг. 9.26. Рост кубического кристалла из чистого расплава при переохлаждении ΔT (или из жидкого равномерно нагретого сплава при концентрационном переохлаждении ΔT).



Фиг. 9.27. Ступеньки на грани кристалла.

Грань остается макроскопически плоской, пока угол φ достаточно мал. Расстояние между ступеньками (l) уменьшается слева направо.

образуются в углах и распространяются вдоль грани, при этом скорость перемещения ступеньки должна уменьшаться при понижении локального переохлаждения ΔT_k . Плоская (или почти плоская) грань получается за счет постепенного схождения ступенек к центру грани, как схематично изображено на фиг. 9.27. Вся граница раздела фаз перемещается при росте с одной скоростью R , так как

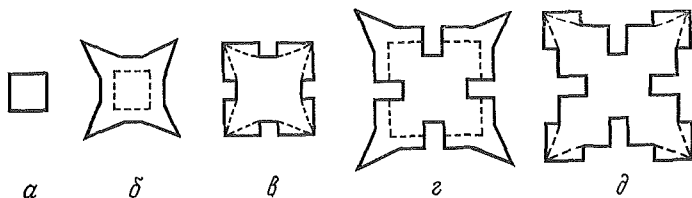
$$\frac{R_{\perp}}{l} = \text{const}, \quad (9.52)$$

где l — расстояние между ступеньками. Плоский с макроскопической точки зрения характер грани будет сохраняться, если угол φ будет достаточно малым. Из фиг. 9.27 видно, что

$$\varphi = \frac{a}{l} = \frac{R}{R_{\perp}}. \quad (9.53)$$

Аналогичные рассуждения можно повторить и в случае роста кристалла, образующего грани, из жидкого расплава; в этом случае передача тепла протекает настолько быстрее, чем перенос массы, что необходимо учитывать только диффузию в растворе. Если расплав разогрет равномерно, то опять можно использовать фиг. 9.26, но теперь ΔT обозначает концентрационное переохлаждение, определенное в гл. 5. Наклон кривой изменения температуры вблизи поверхности кристалла представляет собой градиент концентрационного переохлаждения на границе раздела жидкой и твердой фаз. Очевидно, что как в случае чистых материалов, так и в случае сплавов кинетика роста направлена на стабилизацию процесса и предотвращение излома плоской границы раздела. В гл. 3 было показано, что в металлах, где $\Delta T_k \simeq 0$ и происходит непрерывный рост, для такого излома достаточно, чтобы градиент концентрационного переохлаждения был очень близок к нулю. Для веществ, у которых процесс роста кинетически ограничен в большей степени, требуется и больший градиент концентрационного переохлаждения.

Если в процессе роста кристалла диффузионное переохлаждение в центре грани увеличится настолько, что, наоборот, ΔT_k станет



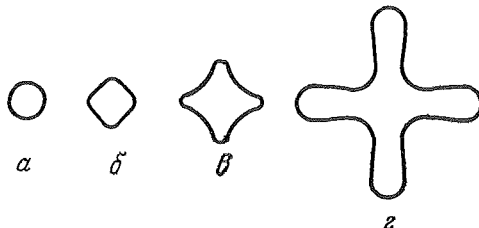
Фиг. 9.28. Образование дендритов KCl (по Папапетроу [54]).

очень малым, то перемещение ступенек вблизи центра грани прекратится и плоский характер грани нарушится. Один из путей, по которому может развиваться такое нарушение, ведет к усиленному росту вершин и образованию острого дендрита, как изображено на классической схеме Папапетроу, объясняющей рост дендритов KCl (фиг. 9.28). Этому можно противопоставить наблюдавшийся Папапетроу рост дендритов NH₄Cl (фиг. 9.29). Здесь нет градей и дендриты сходны с возникающими в металлических системах. Некоторые другие формы, которые могут принимать острого дендриты, показаны на фиг. 9.30 и 9.31. Если же происходит усиленный рост на вершинах, а ребер, то возникают скелетные кристаллы, как, например, в висмуте (фиг. 9.32).

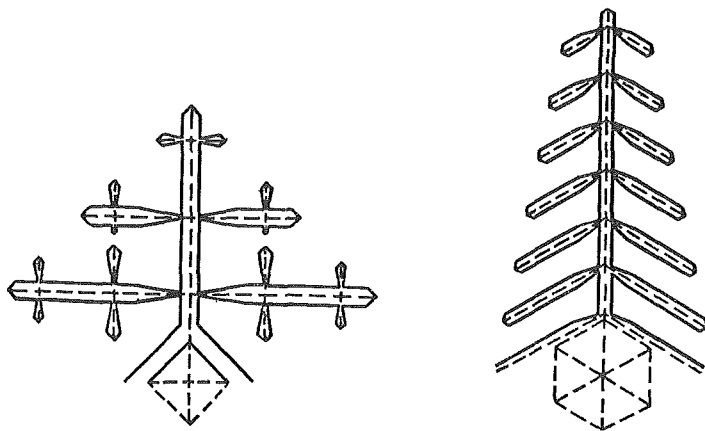
Кейс и Пэдден [48], а также Кан [14] предложили соотношения, определяющие условия стабильности кристалла, образующего грани. При небольших переохлаждениях их можно представить в приближенном виде как

$$\frac{R_r}{D_L} \leq - \frac{\Delta T}{m_L C_0 (1 - k)}, \tag{9.54}$$

где r — приближенный радиус острого кристалла. Взятая со знаком равенства соотношение (9.54) представляет собой простое уравнение ограниченного диффузией роста сферы при малых переохлаждениях. Приблизительно такое же уравнение описывает и рост выпуклого острого кристалла. Если скорость роста R меньше, чем нужно для равенства обеих частей соотношения (9.54),

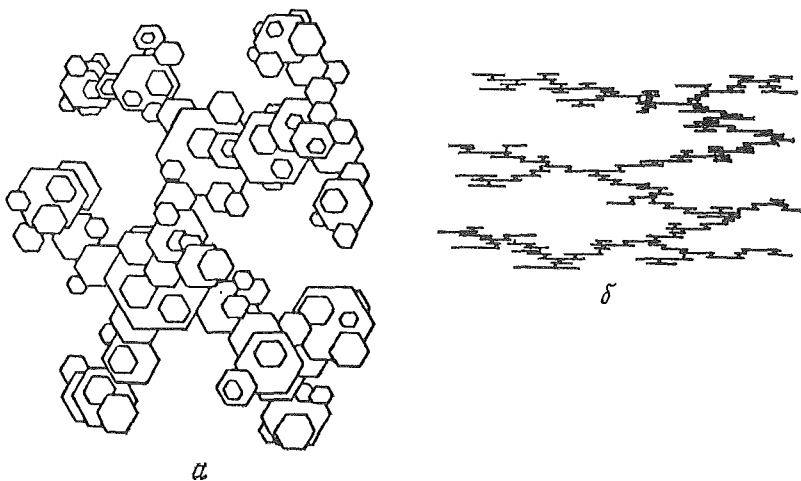


Фиг. 9.29. Образование дендритов NH₄Cl (по Папапетроу [54]).



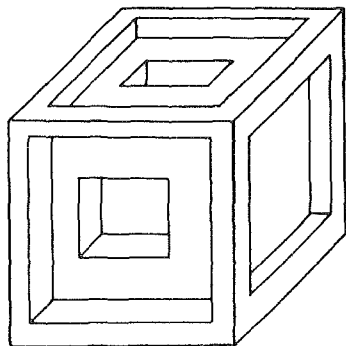
Фиг. 9.30. Ограниченные дендриты двух веществ с различной кристаллической решеткой (по Саратовкину [55]).

то рост определяется распространением ступенек по поверхности грани и можно ожидать, что поверхность останется плоской. Если же неравенство (9.54) переходит в равенство, скорость роста начинает ограничиваться возможностями диффузии и может стать существенным «угловым эффектом», приводящий к образованию дендритов или скелетных кристаллов.



Фиг. 9.31. Чешуйчатый дендрит (данные Саратовкина [55]).
а — в плане; б — в сечении.

Фиг. 9.32. Идеализированная схема образования скелетного кристалла.



Как уже говорилось выше, было сделано много попыток найти критерий, который позволил бы предсказывать, какие вещества будут расти путем распространения слоев (и, следовательно, будут образовывать кристаллы с плоскими гранями), а какие не будут. Довольно удачным в этом отношении оказался критерий Джексона, согласно которому чистые вещества с энтропией плавления больше $4R$ при затвердевании образуют грани, а вещества с меньшей энтропией плавления — не образуют [27]. С этим критерием согласуется тот факт, что к веществам, затвердевающим обычно без образования грапей, относятся большинство металлов и некоторые неметаллы, такие, как четырехбромистый углерод, циклогексан и сукцинонитрил. Последние часто использовались при изучении затвердевания в качестве моделей, имитирующих металлы. Их преимущество заключается в прозрачности, позволяющей непосредственно наблюдать морфологию растущих кристаллов. Также в согласии с критерием Джексона к чистым веществам, обычно образующим при затвердевании грани, относятся металлоиды (Bi, Ga, Sb и As), полупроводники (Si, Ge) и большая часть окислов и органических неметаллов. Ограниченность теории Джексона проявляется в том, что она не может объяснить наблюдаемую зависимость морфологии от переохлаждения. В качестве примера можно привести работу Гликсмана и Шефера [50], где показано, что когда белый фосфор затвердевает при температуре в пределах 1°C от точки плавления, то образуются грани, а при затвердевании расплава, переохлажденного от 1 до 9°C , грани не образуются, т. е. морфология меняется. Эти результаты можно качественно объяснить в рамках теории Кана.

ЗАДАЧИ

9.1. Максимальное переохлаждение, наблюдавшееся в жидком никеле, равно 319°C . Предполагая, что гомогенное зародышеобразование начинается именно при такой температуре, рассчитать поверхностную энергию границы раздела жидкой и твердой фаз для никеля. Считать $T_M = 1453^\circ\text{C}$, $V_S = 6,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta H = -4320 \text{ кал/моль}$.

9.2. В жидкий кобальт погружается подложка, и при образовании на ней твердого кобальта контактный угол равен 30° . Чему равно ожидаемое переохлаждение, которое можно получить в жидком кобальте в присутствии этой подложки?

9.3. Опишите пять различных способов, которые можно использовать для получения при затвердевании мелкозернистой структуры сплава алюминия. Объясните возможные механизмы изменения структуры в каждом случае.

9.4. Было показано, что использование вибрации позволяет получить в сплаве Al—4,5% Cu сравнительно мелкозернистую структуру (размер зерна $0,02 \text{ см}$). Такого же уменьшения размеров зерен можно добиться осторожным перемешиванием расплава в процессе затвердевания. Какие выводы можно сделать из этих экспериментов и какие делать не следует?

9.5. Чему приблизительно равно кинетическое переохлаждение границы раздела жидкой и твердой фаз при росте монокристалла чистого никеля, если плоский фронт перемещается со скоростью 10^{-3} см/с (в предположении непрерывного роста)? Объясните, почему скорость затвердевания металлов очень редко ограничивается кинетикой межфазной границы. В расчете положить $D_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $V_S = 6,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta H = -4320 \text{ кал/моль}$.

9.6. Пусть при затвердевании никеля образуется атомарно-гладкая поверхность раздела фаз. Чему будет равна скорость перемещения плоской плотно упакованной границы раздела при переохлаждении в 1°C , если рост происходит путем двумерного зародышеобразования. Считать $\sigma = 255 \text{ эрг/см}^2$, а другие необходимые параметры взять из предыдущих задач.

9.7. Решить задачу 9.6 в предположении роста посредством винтовой дислокации.

9.8. Чему должен быть равен параметр диффузности (по Кэну), чтобы обеспечить непрерывный рост в никеле при переохлаждении $0,1^\circ\text{C}$.

9.9. Приведите несколько примеров экспериментального подтверждения существования механизма роста при помощи винтовой дислокации.

9.10. Попробуйте с помощью простого рисунка показать, каким образом входящий двугранный угол, образующийся при выходе на поверхность двойниковой плоскости, может увеличить скорость роста на границе раздела фаз.

9.11. Какие факторы могут сделать более вероятным рост скелетного кристалла, а не дендритов при нарушении плоского характера растущей грани в сплаве?

9.12. Рассмотрим рост маленького кристалла сплава $\text{Bi} - 0,1\% \text{Sn}$ при переохлаждении 1°C . С какой максимальной скоростью может происходить рост после достижения кристаллом размеров 20 мкм при условии сохранения плоских граней? Считать $D_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $m_L = 1,63^\circ \text{C}/\% \text{Sn}$, $k = 0,37$.

9.13. Проследите подробно вывод уравнения (9.12) и определите, какие параметры входят в коэффициент B_1 .

9.14. Выпишите в простейшей форме три уравнения, описывающие непрерывный рост, рост путем двумерного зародышеобразования и рост при помощи винтовых дислокаций. Опишите кратко два различных способа экспериментальной проверки, с помощью которых можно попытаться установить, какое уравнение применимо в конкретном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Turnbull D., *Solid State Physics*, vol. 3, Acad. Press, New York, 1956, p. 225.
2. Shewmon P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1963; русский перевод: Шьюмон П., Диффузия в твердых телах, изд-во «Металлургия», М., 1966.
3. Turnbull D., Fisher J. C., *J. Chem. Phys.*, 17, 71 (1949).
4. Hollomon J. H., Turnbull D., *Progr. Met. Phys.*, 4, 333 (1953).
5. Chalmers B., *Principles of Solidification*, J. Wiley, New York, 1964; русский перевод: Чалмерс Б., Теория затвердевания, изд-во «Металлургия», М., 1968.
6. Turnbull D., в книге: T. J. Hughel (ed.), *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, Elsevier Publ. Co., New York, Amsterdam, 1965.
7. Cech R. E., Turnbull, D., *Trans. AIME*, 191, 242 (1954).
8. Walker J., в книге: G. R. St. Pierre (ed.), *Physical Chemistry of Process Metallurgy II*, Intersci. Publ., New York, 1961, p. 845.
9. Kattamis T. Z., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 236, 1523 (1966).
10. Shiraishi S. Y., Ward R. G., *Can. Met. Quart.*, 3(1), 117 (1964).
11. Yarwood J., Flemings M. C., Elliot J. F., *Met. Trans.*, 2, 2573 (1971).
12. Glasson E. L., Emley E. F., *The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst.*, Publ. № 110, London, 1968, p. 1.
13. Sicha W. E., Boehm R. C., *Trans. AFS*, 56, 398 (1948).
14. Emley E. F., *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1966; русский перевод: Эмли Е. Ф., Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1972.

15. Hughes I. C. H., The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst., Publ. № 110, 1968, p. 184.
16. Reynolds J. A., Tottle C. R., *J. Inst. Metals*, **80**, 1328 (1951).
17. Turnbull D., Vonnegut B., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1292 (1952).
18. Glicksman M. E., Childs W. J., *Acta Met.*, **10**, 925 (1962).
19. Crosley P. B., Douglas A. W., Mondolfo L. F., в книге: The Solidification of Metals, Iron and Steel Inst., Publ. № 110, 1968, p. 10.
20. Bramfitt B. L., *Met. Trans.*, **1**, 1987 (1970).
21. Cibula A., *J. Inst. Metals*, **82**, 513 (1954).
22. Dennison J. P., Tull E. V., *J. Inst. Metals*, **85**, 8 (1956).
23. Wallace J. F., *J. Metals*, **15**, 372 (1963).
24. Hunt J. D., Jackson K. A., *J. Appl. Phys.*, **37**, 254 (1966).
25. Cahn J. W., *Acta Met.*, **8**, 554 (1960).
26. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Phil. Trans.*, **A243**, 299 (1950).
27. Jackson K. A., в книге: R. H. Doremus, et al. (eds.), Growth and Perfection of Crystals, J. Wiley, New York, 1958, p. 319.
28. Christian J. W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, New York, 1965.
29. Turnbull D., Thermodynamics in Metallurgy, ASM, Metals Park, Ohio, 1949.
30. Cahn J. W., Hillig W. B., Sears G. W., *Acta Met.*, **12**, 1421 (1964).
31. Kramer J. J., Tiller W. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 257 (1965).
32. Rigney D. A., Blakely J. N., *Acta Met.*, **14**, 1375 (1966).
33. Hillig W. B., Turnbull D., *J. Chem. Phys.*, **24**, 914 (1956).
34. Volmer M., Kinetik de Phasenbildung, Steinkopff, Dresden, Leipzig, 1939.
35. Becker R., Doring W., *Ann. Phys.*, **24**, 719 (1935).
36. Hillig W. B., в книге: R. H. Doremus, et al. (eds.), Growth and Perfection of Crystals, J. Wiley, New York, 1958, p. 350.
37. Sperry P. R., Диссертация, Cambridge, Mass., 1965.
38. Magill J. H., Plazek D. J., *J. Chem. Phys.*, **46**, 3757 (1967).
39. Алфинцев Г. А., Овсienko Д. Е., *Кристаллография*, **8**, 796 (1963).
40. Frank F. C., *Disc. Farad. Soc.*, **5**, 48 (1949).
41. Frank F. C., *Advan. Phys.*, **1**, 91 (1953).
42. Verma A. R., Crystal Growth and Dislocations, Acad. Press, New York, 1953.
43. Jackson K. A., Uhlmann D. R., Hunt J. D., *J. Crystal Growth*, **1**, 1 (1967).
44. Billing E., *Proc. Roy. Soc.*, **229**, 346 (1955); русский перевод: сб. «Новое в получении монокристаллов полупроводников», ИЛ, М., 1962, стр. 125.
45. Alban N., Owen A. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 899 (1963).
46. Wagner R. S., *Acta Met.*, **8**, 57 (1960); русский перевод: сб. «Новое в получении монокристаллов полупроводников», ИЛ, М., 1962, стр. 206.
47. Hamilton D. R., Seidensticker R. G., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1165 (1960).
48. Keith H. D., Padden F. J., Jr., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2409 (1963).
49. Cahn J. W., в книге: H. S. Peiser (ed.), Crystal Growth, Pergamon Press, New York, 1967, p. 681; русский перевод: сб. «Проблемы роста кристаллов», изд-во «Мир», 1968, стр. 127.
50. Glicksman M. E., Schaeffer R. J., *J. Crystal Growth*, **67**, 297 (1967).
51. Chadwick G., *Sheffield Univ. Met. Soc. J.*, **9**, 15 (1970).
52. Pollatschek H., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **142A**, 289 (1929).
53. Данилов В. Н., Малкин В. И., *ЖФХ*, **27**, 1837 (1954).
54. Parapetrou A., *Z. Krist.*, **A92**, 89 (1935).
55. Сараповкин Д. Д., Дендритная кристаллизация, Металлургиздат, М., 1957.

ОБРАБОТКА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ОТЛИВОК

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ

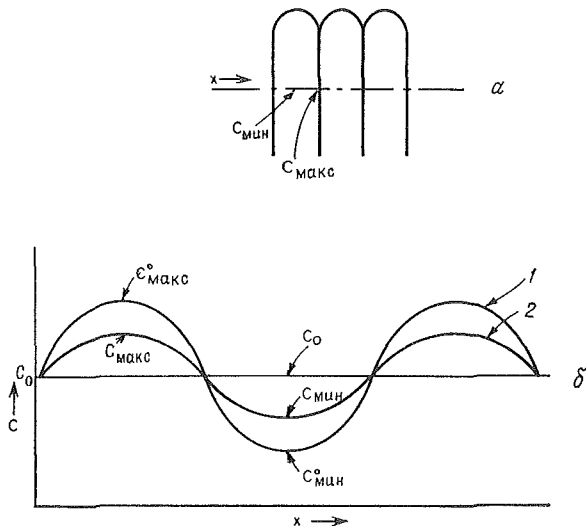
Как указывалось в гл. 5, даже в однофазных сплавах после дендритного затвердевания сохраняется микроликвационная неоднородность. Этот вид микросегрегации — дендритная ликвация¹ — может быть уменьшен путем высокотемпературной термообработки, называемой *гомогенизацией*. Влияние гомогенизации на микросегрегацию хорошо характеризуется таким параметром, как *показатель остаточной микроликвации* δ_i

$$\delta_i = \frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}^0 - C_{\text{мин}}^0}, \quad (10.1)$$

где $C_{\text{макс}}$ — максимальная концентрация растворимых примесей в элементе i (обычно в междендритных пространствах) в момент времени t ; $C_{\text{мин}}$ — минимальная концентрация растворимых примесей в элементе i (обычно в центре дендритных ветвей) в момент времени t ; $C_{\text{макс}}^0$ — максимальная первоначальная концентрация растворимых примесей в элементе i ; $C_{\text{мин}}^0$ — минимальная первоначальная концентрация растворимых примесей в элементе i .

До начала процесса гомогенизации показатель остаточной микроликвации $\delta_i = 1$; после полной гомогенизации $\delta_i = 0$. Величина δ_i после определенной гомогенизирующей термообработки зависит от безразмерной группы переменных параметров $D_S t/l^2$, где D_S — коэффициент диффузии в твердом теле при температуре гомогенизации элемента i (здесь принимается допущение, что температура постоянна), t — продолжительность гомогенизации, l — характеристическое расстояние диффузии (величина того же порядка, что и расстояние между дендритными ветвями). Можно легко проследить эту зависимость на очень несложной дендритной модели. Примем (фиг. 10.1), что дендритные ветви представляют собой простые пластины, а распределение концентрации

¹ В оригинале используется термин «коринг» (coring). О значении этого понятия см. примечание редактора на стр. 225.



Фиг. 10.1. Простая модель гомогенизации.

a — плитообразные дендритные ветви; b — распределение растворенного компонента в направлении, перпендикулярном дендритным ветвям: 1 — в момент времени $t = 0$; 2 — в момент времени t .

растворенных компонентов поперек ветвей носит синусоидальный характер (с максимумом в междендритных областях и минимумом по центру дендритных ветвей). Тогда первоначальное распределение концентрации растворенных компонентов (C) определяется по следующей формуле:

$$\frac{C^0 - C_0}{C_{\text{макс}}^0 - C_0} = \sin \frac{\pi x}{l_0}, \quad (10.2)$$

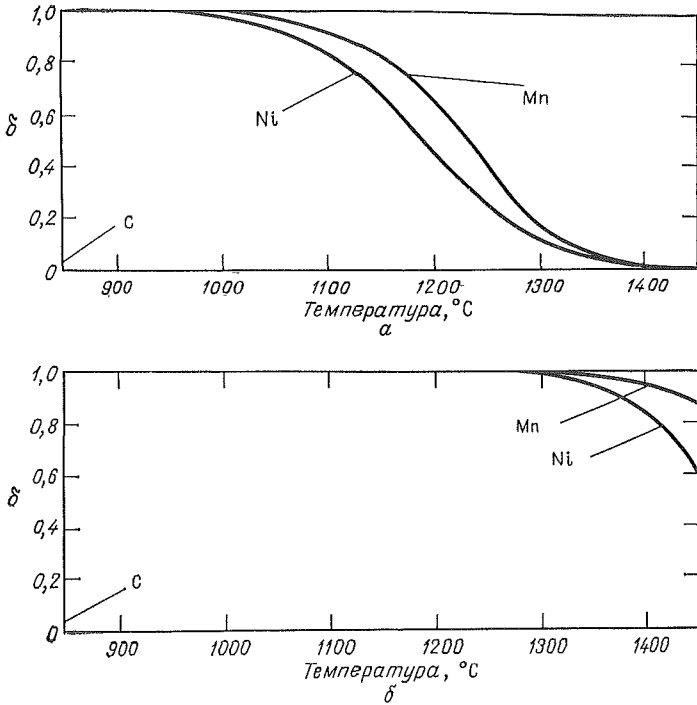
где C^0 — концентрация в точке x в момент времени $t = 0$; C_0 — средняя концентрация компонента в сплаве; l_0 — половина расстояния между дендритными ветвями.

Для того чтобы определить, как изменяется распределение концентраций во времени, применим второй закон Фика; в результате получаем следующее выражение:

$$\frac{C - C_0}{C_{\text{макс}}^0 - C_0} = \sin \frac{\pi x}{l_0} e^{-\pi^2 (D_S t / l_0^2)} \quad (10.3)$$

при условии, что при $x = l_0/2$ $C = C_{\text{макс}}$. Подставляя эти значения в уравнение (10.1), получаем

$$\delta_i = e^{-\pi^2 (D_S t / l_0^2)}. \quad (10.4)$$



Фиг. 10.2. Гомогенизация низколегированной стали. Приведены величины показателя остаточной микроликвационной неоднородности δ при термообработке стали в течение 1 ч при различных температурах (данные Каттамиса и Флемингса [4]).

a — расстояние между дендритными ветвями 50 мкм; b — расстояние между дендритными ветвями 400 мкм.

Уравнение (10.4) полезно для приблизительной оценки необходимой продолжительности и температуры гомогенизирующей термообработки данной литой структуры. Более точная оценка этих параметров требует учета первоначальной геометрии дендритов и первоначального распределения растворенных примесей. После этого может быть использован численный анализ, позволяющий точно определить продолжительность термообработки, которая необходима для достижения определенной степени гомогенизации. Результаты таких расчетов для низколегированной стали показаны на фиг. 10.2. Данные, приведенные на фиг. 10.2, a , относятся к небольшим расстояниям между дендритными ветвями (50 мкм); такая структура получается только в отливках, быстро затвердевших в контакте с металлом (на расстоянии около 6 мм от кокиля или холодильника) или в весьма тонкостенных отливках,

получаемых литьем в песчаные формы. Даже при таком близком расположении ветвей гомогенизирующая обработка в течение 1 ч при температуре менее 1150°C приводит лишь к незначительному уменьшению ликвационной микронеоднородности; для существенного ее уменьшения требуются либо более высокие температуры, либо большая продолжительность термообработки. Расчеты, выполненные для металла с расстоянием между дендритными ветвями 400 мкм, действительны для тех областей массивных отливок и слитков, которые расположены на расстоянии 100—125 мм от захлаживающей стенки формы. В этом случае заметного снижения микроликвационной неоднородности не удастся достигнуть даже путем термообработки при 1350°C в течение 1 ч. В обоих случаях расчеты показывают, что полная гомогенизация по углероду достигается при температурах, не превышающих 900°C ¹ [4].

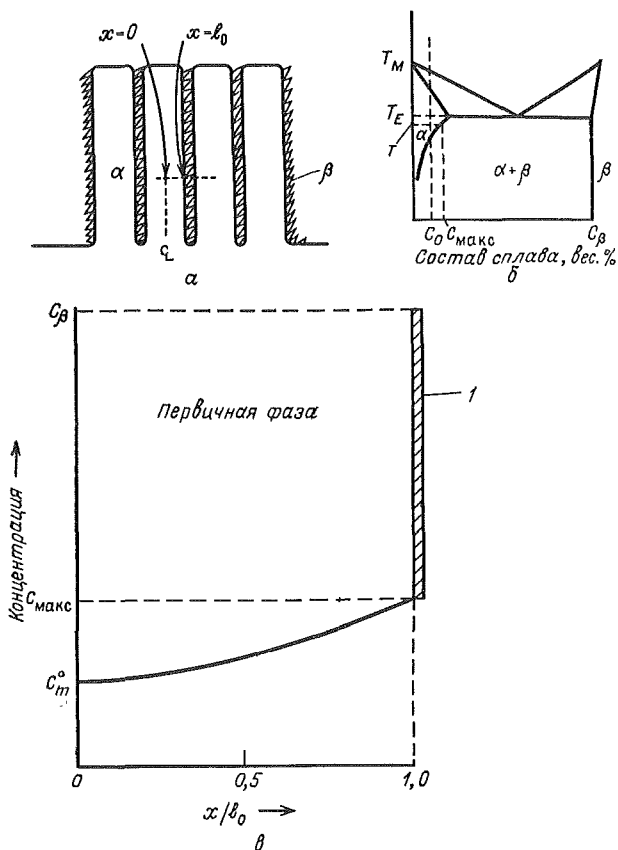
Гомогенизирующая термообработка сталей обычно проводится при температурах ниже 1100°C и поэтому приводит лишь к незначительному уменьшению сегрегации всех растворенных элементов, за исключением углерода. Впрочем, литейные цехи, выпускающие высококачественные отливки, начинают применять вакуумные печи для термической обработки, что позволяет достигать температур выше 1350°C . Если расстояние между дендритными ветвями не очень велико, то увеличение длительности термообработки позволяет существенно улучшить качество отливок.

ТЕРМООБРАБОТКА НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР

В соответствии с промышленной терминологией мы обозначаем термином «гомогенизация» такую термообработку, которая направлена в основном на снижение градиентов концентрации в одной фазе. Обработка же на твердый раствор, рассматриваемая в этом разделе, проводится с целью растворения в основной твердой фазе одной или большего количества неравновесных избыточных фаз.

Простейшая модель кинетики растворения предложена Сингхом и Флемингсом [2] для бинарных сплавов, содержащих неравновесную эвтектику. В этой модели, так же как и в описанной выше, приняты допущения, что дендритные ветви имеют форму пластин, а распределение растворимых примесей между ними носит синусоидальный характер (фиг. 10.3). Кроме того, принимается допущение, что эвтектика вырождена; таким образом, в междендритной области размещены пластины вторичной фазы, имеющие одно-

¹ Автор не учитывает влияния примесей и легирующих элементов (в данном случае марганца и никеля) на коэффициент активности углерода. Такой учет показывает, что в общем случае гомогенизация стали по углероду наступает не раньше, чем по указанным менее подвижным элементам. — *Прим. ред.*



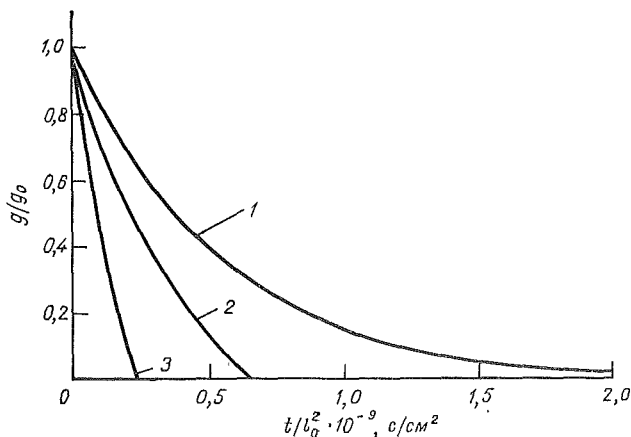
Фиг. 10.3. Простая модель термообработки на твердый раствор.

a — плитообразные дендритные ветви, между которыми расположена избыточная фаза (избыточная фаза заштрихована); b — диаграмма состояния (показана температура обработки на твердый раствор T); c — первоначальное распределение растворенных компонентов (1 — неравновесная избыточная фаза).

родный состав C_β . Количество вторичной фазы невелико, поэтому перемещением границы $\alpha - \beta$ можно пренебречь. Интенсивность растворения лимитируется интенсивностью процесса диффузии в α -фазе. Решение уравнения диффузии имеет такой же вид, как и решение, полученное при анализе гомогенизации в однофазных сплавах:

$$\frac{g + a}{g_0 + a} = e^{-\left(\pi^2 D_S t / 4l_0^2\right)}, \quad (10.5)$$

где $a = (C_{\max} - C_0)/C_\beta$; g и g_0 — доли эвтектики по объему в



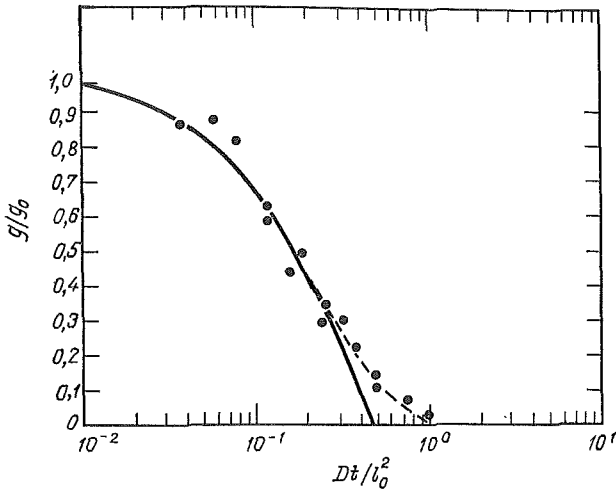
Фиг. 10.4. Расчетная скорость растворения избыточной фазы в сплаве Al — 4,5% Cu при различных температурах.

1 — при температуре сольвуса (пределной растворимости) 515°C; 2 — при 525°C; 3 — при эвтектическом превращении.

моменты времени t и t_0 соответственно; $C_{\text{макс}}$ — максимальное содержание растворенных компонентов в первичной фазе в молях на 1 см^3 ; C_0 — средний состав сплава. Когда термическая обработка ведется при температуре, близкой к точке максимальной растворимости (сольвусу), то $C_0 = C_{\text{макс}}$ и уравнение (10.5) упрощается до следующего вида:

$$\frac{g}{g_0} = e^{-\left(\pi^2 D_S t / 4t_0^2\right)}. \quad (10.6)$$

Фиг. 10.4 графически иллюстрирует уравнение (10.5) для сплава Al — 4,5% Cu при различных температурах; значения коэффициента диффузии взяты из работы Мэрфи [3]. Температура и продолжительность растворения, а также расположение ликватов (определяемое расстоянием между дендритными ветвями) являются важными переменными величинами, определяющими эффективность термообработки на твердый раствор. Обычная промышленная термообработка на твердый раствор (выдержка в течение 10 ч при 515° С) не дает значительного уменьшения объемной доли эвтектики в отливках среднего размера, полученных литьем в песчаные формы и характеризующихся расстоянием между ветвями дендритов в 200 мкм. Как видно из фиг. 10.4, для удаления второй фазы требуется термообработка в течение примерно 40 ч. Это согласуется с практическими данными, которые показывают, что после обычной термообработки на твердый раствор в отливках, полученных в песчаных формах, остается значительное количество избыточной



Фиг. 10.5. Кинетика растворения избыточной фазы в сплаве Al — 4,5%Cu при 545°C (по данным Сингха и др. [4]). Пунктирная линия показывает результаты экспериментов; сплошная линия является расчетной кривой по уравнению (10.5)

фазы. В то же время в современных литейных цехах, выпускающих высококачественные алюминиевые отливки, применяют усиленное захлаживание отливок в форме, позволяющее получать структуру, в которой расстояние между дендритными ветвями не превышает 100 мкм. Более того, в этих цехах используются материалы высокой чистоты и тщательный контроль технологического процесса, что позволяет проводить термообработку на твердый раствор при температурах на 10—20° С ниже точки начала плавления (т. е. эвтектической температуры) обрабатываемого сплава. Десятичасовая обработка при таких температурах более чем достаточна для полного растворения вторичной фазы.

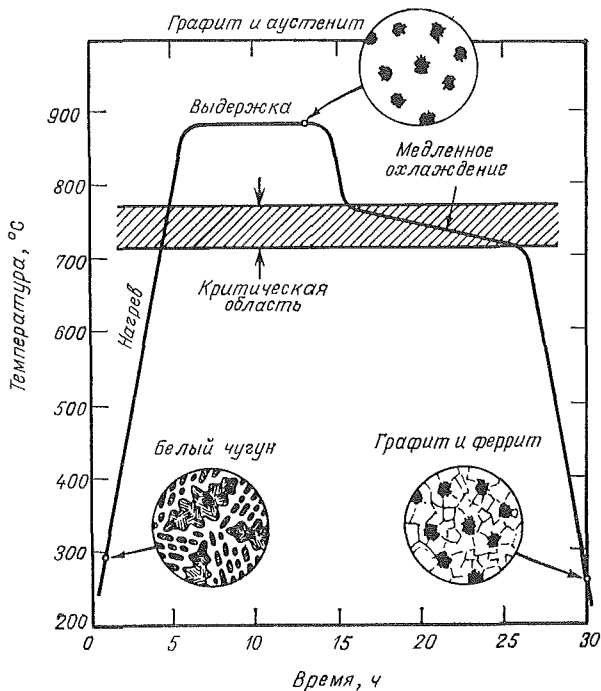
График, приведенный в работе Сингха и др. авторов [4] (фиг. 10.5), показывает, что простая теоретическая модель, выраженная уравнением (10.5), очень хорошо согласуется с результатами экспериментов, за исключением тех случаев, когда длительность термообработки на твердый раствор очень велика. Реальная длительность растворения последних следов ликвата превышает расчетную длительность. Причина этого состоит в том, что между первичными ветвями дендритов находится больше ликватов, чем между вторичными ветвями дендритов; поэтому путь, который проходят последние остатки растворимых примесей в процессе диффузии, превышает расстояние между вторичными ветвями дендритов.

Рассмотренные выше модели процессов гомогенизации и обработки на твердый раствор построены на основе ряда упрощающих допущений; в частности, допускалось, что ликваты имеют простую геометрическую форму и что интенсивность процесса ограничивается интенсивностью объемной диффузии. Эти допущения пригодны для приблизительного описания гомогенизации и термообработки на твердый раствор обычных литых структур. Имеется, однако, и ряд более точных моделей; некоторые из них опубликованы сравнительно недавно [5, 6].

Влияние высокотемпературной термообработки (гомогенизации или обработки на твердый раствор) на литые структуры не ограничивается уменьшением перепада концентрации в пределах дендритных ветвей или устранением второй фазы. Неметаллические нерастворимые включения в этих условиях проявляют тенденцию к коалесценции, так что общее их число уменьшается, а размер увеличивается. Так ведут себя, в частности, сульфиды марганца типа II в низколегированной стали. Наиболее разительный пример приведен в работе Гнанамуфу [7], где показано, что после 40-часовой гомогенизации при 1315°C число таких включений, приходящихся на 1 см^2 полированной поверхности шлифа, уменьшается с $1,6 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^4$. Причиной этих изменений является уменьшение поверхности контакта между частицами сульфидов и металлической основой. Гомогенизация приводит также к частичному уменьшению микропористости в литых сплавах; при этом оставшиеся поры по-прежнему стремятся принять сферическую форму. Было высказано предположение, что создание умеренных давлений (до нескольких атмосфер) в процессе термообработки способствует удалению пористости. Более высокие давления, получаемые в процессе горячего изостатического прессования, устраняют всю сколько-нибудь заметную микропористость, если она не сообщается с поверхностью отливки [8, 9].

КОВКИЙ ЧУГУН

Если белый чугун (например, чугун простого состава Fe — 3% C, который рассматривался в гл. 6) выдерживается достаточно долго при температуре выше эвтектоидной, то присутствующий в нем метастабильный карбид железа разлагается, образуя в аустенитной основе *включения углерода отжига*. Если последующее охлаждение чугуна до комнатной температуры проходит достаточно медленно, то аустенит превращается в феррит, а избыток углерода осаждается на включениях углерода отжига. В результате такой обработки получается *ферритный ковкий чугун*. Процесс отжига на ковкий чугун схематически изображен на фиг. 10.6, а микроструктура, получающаяся при этом процессе, — на фиг. 10.7. Этот материал, обладающий многими преимуществами серо-

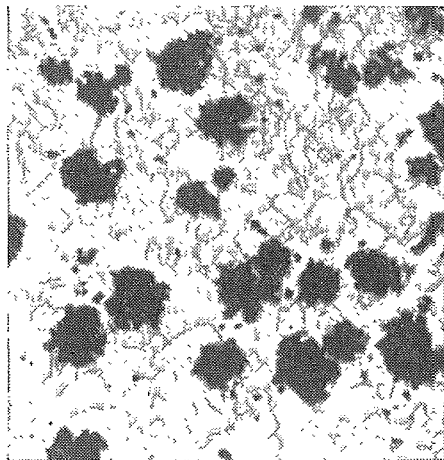


Фиг. 10.6. Типовой цикл отжига и структура ферритного ковкого чугуна (по Тейлору, Флемингсу и Вулфу [10]).

го чугуна, имеет значительно более высокое относительное удлинение (20% или более по сравнению примерно с 1% для ферритного серого чугуна). Кроме того, имеется возможность обеспечить высокие величины пределов текучести и прочности чугуна при растяжении путем последующей термообработки ковкого чугуна с целью получить *перлитный ковкий чугун* или *закаленный и отпущенный ковкий чугун* [10, 11].

Процесс выделения графита в результате распада ледебуритного цементита при температуре выше эвтектоидной называется первой стадией графитизации. При этом процессе одновременно происходят растворение Fe_3C , диффузия углерода через аустенит и повторное его выделение из раствора в виде включений углерода отжига. Если принять допущение, что интенсивность этого процесса ограничивается интенсивностью диффузии углерода через аустенит, то кинетика процесса может быть описана схемой, представленной на фиг. 10.8.

Растворимость углерода в аустените у поверхности раздела $\gamma - Fe_3C(C_{\gamma_2})$ выше, чем его растворимость у поверхности раздела



Фиг. 10.7. Ферритный ковкий чугун. $\times 100$ (по [31]).

аустенит—графит (C_{γ_1}). Обозначив расстояние между частицей цементита и смежной с ней частицей графита через l_0 , мы можем принять, что углерод диффундирует через цементит к графиту пропорционально градиенту $(C_{\gamma_2} - C_{\gamma_1})/l_0$. Если теперь принять допущения, что на указанных границах раздела существует равновесие и что диффузия протекает в одном направлении, то, пренебрегая эффектом кривизны, оказывается возможным получить количественное выражение, приближенно описывающее этот процесс. В соответствии с первым законом Фика интенсивность диффузии углерода равна

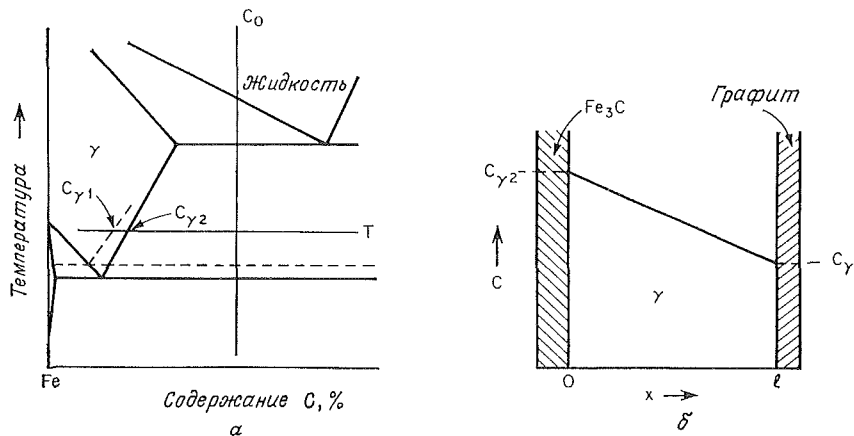
$$j = -D_S \frac{C_{\gamma_2} - C_{\gamma_1}}{l_0}, \quad (10.7)$$

где j — поток растворенного элемента, моль/см²·с; C_{γ_1} и C_{γ_2} — растворимости углерода в аустените (при состояниях равновесия аустенит — графит и аустенит — Fe_3C соответственно), моль/см³; l_0 — расстояние между частицами Fe_3C и графита.

Поток растворенного элемента возникает только в результате растворения объемной доли g_c цементита (Fe_3C), имеющего состав C_c . Таким образом, общая интенсивность потока растворенного элемента через площадь поперечного сечения A небольшого объема Al_0 равна

$$jA = Al_0 \frac{d}{dt} C_c g_c. \quad (10.8)$$

Объединив уравнения (10.7) и (10.8) и интегрируя (учитывая, что $g_c = g_c^0$ при $t = 0$), получаем следующее выражение:



Фиг. 10.8. Процесс отжига белого чугуна состава C_0 на ковкий чугун при температуре T .

a — диаграмма состояния Fe—C. Сплошные линии обозначают метастабильное равновесие, пунктирные — стабильное равновесие железо—графит (Fe—G); b — диффузия углерода через аустенит из области с концентрацией $C_{\gamma 2}$ (на поверхности раздела с Fe_3C) в область с концентрацией $C_{\gamma 1}$ (на поверхности раздела с включениями графита).

$$g_c = g_c^0 - \left(\frac{D_S}{l_0^2} \frac{C_{\gamma 2} - C_{\gamma 1}}{C_c} \right) t. \quad (10.9)$$

После полного исчезновения ледебурита (при $t = t_{\text{крит}}$) $g_c = 0$. Таким образом,

$$t_{\text{крит}} = g_c^0 \frac{C_c}{C_{\gamma 2} - C_{\gamma 1}} \frac{l_0^2}{D_S}. \quad (10.10)$$

Уравнения (10.9) и (10.10), отражающие в явно упрощенном виде реальный процесс, тем не менее иллюстрируют важные переменные параметры отжига на ковкий чугун. Степень графитизации чугуна, так же как и эффективность других рассмотренных процессов термообработки, зависит от величины параметра $D_S t / l_0^2$. Значительное перераспределение растворенных элементов может быть достигнуто лишь при весьма больших величинах $D_S t / l_0^2$, поскольку движущая сила ($C_{\gamma 2} - C_{\gamma 1}$) невелика.

Одним из способов увеличения скорости графитизирующего отжига является уменьшение расстояния l_0 ; это может быть осуществлено путем получения более мелкозернистой ледебуритной структуры за счет быстрого охлаждения металла. Ускорение графитизации достигается также путем такого регулирования химического состава жидкого металла, которое привело бы к увеличению количества включений углерода, появляющихся и растущих при графитизирующем отжиге. Весьма эффективным путем повышения

скорости отжига на ковкий чугун является введение в металл таких элементов, как кремний; они расширяют интервал между метастабильным и стабильным пределами растворимости углерода в аустените, увеличивая тем самым разность ($C_{\gamma_2} - C_{\gamma_1}$). Однако количество кремния, вводимое в ковкий чугун, не должно превышать определенного предела. Выше этого предела чугун затвердевает преимущественно в соответствии со стабильной, а не с метастабильной диаграммой¹. Указанная предельная величина, безусловно, зависит от размера отливок и наличия в чугуне других элементов.

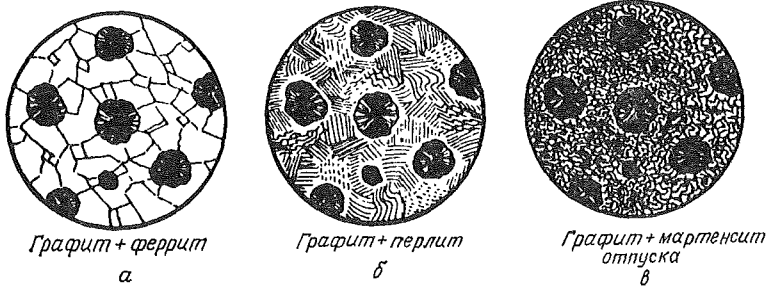
ФЕРРИТНЫЙ, ПЕРЛИТНЫЙ И МАРТЕНСИТНЫЙ ЧУГУНЫ

Три основных типа графитизированных чугунов (серый, ковкий и высокопрочный) производятся промышленностью с ферритной, перлитной или мартенситной металлической основой. Чугун с ферритной основой легче поддается механической обработке и имеет более высокие пластические свойства, тогда как мартенситная основа обеспечивает максимальную твердость и износостойкость чугуна.

Тщательный контроль химического состава и условий охлаждения отливки в форме позволяет сразу получать литые изделия из серого и высокопрочного чугунов с полностью ферритной либо полностью перлитной структурой. Однако эти материалы, так же как и ковкий чугун, зачастую подвергают термообработке с целью получения оптимальных однородных свойств. На фиг. 10.9 приведены типовые свойства литого (без термообработки) и термически обработанного высокопрочного чугуна. Аналогичный диапазон свойств получают и в отливках из ковкого чугуна, подвергая или не подвергая их термообработке. В сером чугуне при тех же параметрах термообработки достигается аналогичная твердость, однако прочность на растяжение серых чугунов значительно ниже, что объясняется влиянием пластичных включений графита, повышающих хрупкость металла [12].

Для того чтобы получить ферритную структуру при термообработке, чугунную отливку сначала нагревают до области $\gamma +$ графит и затем медленно охлаждают в пределах эвтектоидной области; цель такой термообработки — обеспечить диффузию всего избытка углерода через металлическую матрицу к имеющимся включениям графита без образования цемента. На фиг. 10.10 схематически показан процесс ферритизирующего отжига на примере простого случая изотермического превращения при температуре T ,

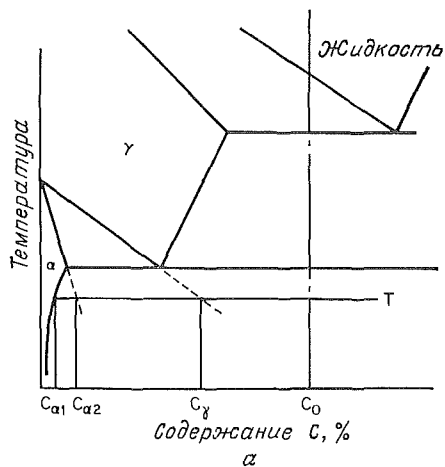
¹ С повышением содержания кремния в чугуне его склонность к графитизации сначала возрастает, а затем снижается, но полностью исчезает лишь при ~24% Si. — Прим. ред.



Фиг. 10.9. Структура и свойства высокопрочного чугуна (по Тейлору, Флемингу и Вулфу [10]).

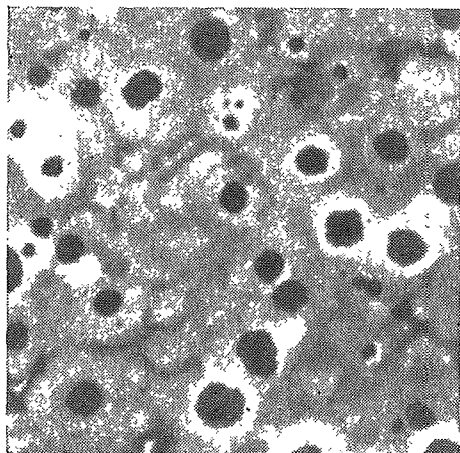
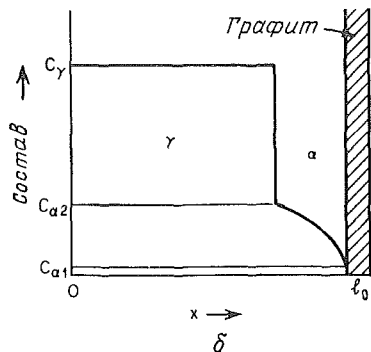
| | Структура | Термообработка | Механические свойства | | | |
|---|---------------------------------|---|---|--|--------------|--------------------------|
| | | | предел прочнос- ти на растяже- ние, кгс/мм ² | предел текучес- ти, кгс/мм ² | удлинение, % | твердость по Бринеллю |
| а | Графит + фер- рит | Без термообработки (литой сплав) или после отжига | 49 | 35 | 20 | 170 |
| б | Графит + перлит | Нормализация и от- пуск (или литой сплав без термооб- работки) | 77 | 56 | 6 | 270 |
| в | Графит + мартен- сит отпуска | Закалка и отпуск | 98 | 77 | 5 | 310 |

находящейся между температурами метастабильного и стабильного превращений. В соответствии с этим графическим изображением описание односторонне направленного переноса растворенного элемента может быть упрощено, если рассматривать этот процесс как аналог процесса массопереноса при решении задачи теплового потока, рассмотренной в гл. 1. Проблема теплового потока — это проблема направленного затвердевания чистого металла, залитого без перегрева в металлическую форму, имеющую постоянную температуру, при условии, что сопротивление тепловому потоку на границе раздела металл — форма отсутствует. Пользуясь ука-



Фиг. 10.10. Ферритизирующий отжиг (при температуре T) чугуна состава C_0 с первоначальной аустенитной структурой.

a — диаграмма состояния Fe—C. Сплошные линии характеризуют стабильное равновесие железо — графит (Fe—G), пунктирные линии характеризуют метастабильные продолжения границ фазовых областей; б — диффузия углерода из аустенита через феррит к включениям графита.



Фиг. 10.11. Высокопрочный чугун со структурой типа «бычий глаз». $\times 100$ (по данным [31]).

запной аналогией, решение может быть непосредственно записано в следующем виде:

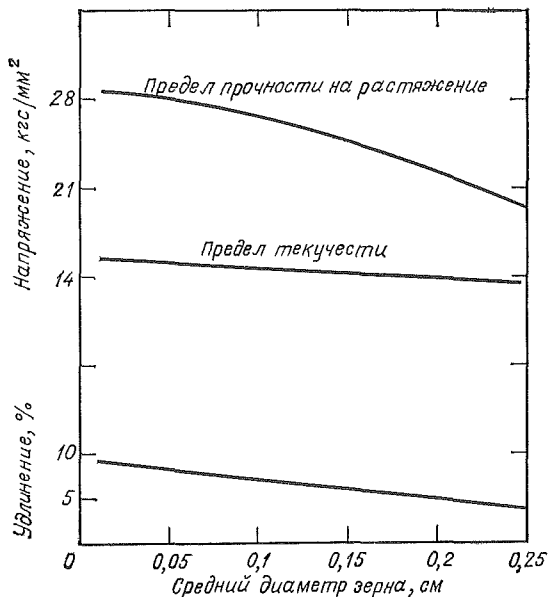
$$g_a = 2\gamma \frac{\sqrt{D_S t}}{l_0}, \quad (10.11)$$

где g_a — доля аустенита, превратившегося в феррит, а γ определяется выражением

$$\gamma e^{\tau^2} \operatorname{erf} \gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{C_{\sigma_2} - C_{\sigma_1}}{C_{\gamma} - C_{\alpha_2}}. \quad (10.12)$$

Если ферритизирующий отжиг не доведен до полного завершения, а отливка охлаждается достаточно быстро (в течение промежутка времени, показанного на фиг. 10.10), то оставшийся аустенит превращается в перлит с образованием кольцеобразных областей феррита вокруг каждого включения графита. Получается так называемая структура «бычьего глаза» (фиг. 10.11). Если скорость охлаждения в области эвтектоидных температур слишком высока, то образуется перлит, и в этом случае для устранения перлитного цементита требуется весьма длительная изотермическая выдержка при температуре непосредственно ниже эвтектоидной. Продолжительность обработки, приводящей к образованию полностью ферритной структуры, в этом случае увеличивается в 100 раз и более. Причина этого явления становится понятной при решении задачи (10.6), приведенной в конце этой главы; уравнение для этого случая аналогично уравнениям (10.10) и (10.11). Такие же уравнения могут быть выведены и для процессов аустенизирующего отжига перлитного и ферритного чугунов. Оба эти процесса, особенно аустенизация перлитного чугуна, протекают намного быстрее, чем ферритизирующий отжиг.

Если хотят получить перлитную, а не ферритную структуру, то увеличивают скорость охлаждения после аустенизации, тем самым предотвращая образование феррита. Дальнейшее ускорение закалки обеспечивает получение полностью мартенситной структуры. В общем содержание углерода в металлической основе любого графитизированного чугуна может быть доведено примерно до 0,8% и зафиксировано на этом уровне. При таком содержании углерода в металлической основе может быть получена любая из многочисленных структур, характерных для углеродистых сталей, включая перлитную, мартенситную и структуру отпускаемого мартенсита. Закаливаемость чугуна, как и закаливаемость стали, может быть повышена путем добавки элементов типа никеля и хрома. Отпуск также проводится аналогично отпуску стали, причем температура термообработки регулируется таким образом, чтобы получить необходимое соотношение между твердостью и пластичностью металла. При необходимости получить мягкую



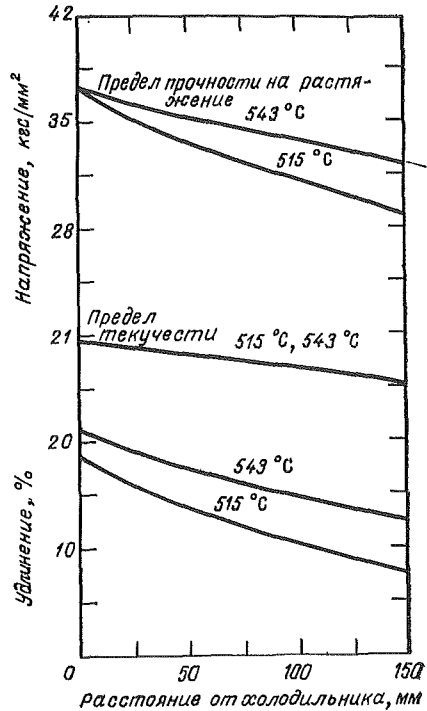
Фиг. 10.12. Влияние размера зерна на механические свойства литого сплава Al — 4,5% Cu (по данным Сиха и Бёма [13]).

промежуточную или окончательную структуру термообработку можно вести так, чтобы в процессе охлаждения углерод вытеснялся из металлической основы в графитную фазу. В результате получается металлическая основа с очень низким содержанием углерода, отличающаяся малой твердостью и высокими пластическими свойствами.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ МЕТАЛЛОВ С РАВНОСНОЙ СТРУКТУРОЙ

Механические свойства литых металлов при комнатной температуре обычно улучшаются с уменьшением размеров зерен. Это можно проиллюстрировать на примере данных по сплаву Al — 4,5% Cu, взятых из работы Сиха и Бёма [13] (фиг. 10.12). Следует отметить, что структуры, приведенные в этом примере, имеют минимальный размер зерен около 0,01 см, т. е. являются значительно более крупнозернистыми, чем многие структуры, полученные при обработке металлов давлением. Как указывалось в гл. 5, из обычных промышленных литейных сплавов только магниевые сплавы, легированные цирконием, имеют более мелкозер-

Фиг. 10.13. Механические свойства литой плиты из сплава Al—4,5% Cu (по данным Пассмора и др. [32]). Образцы были обработаны на твердый раствор при температурах, указанных на графике, и подвергнуты старению.



нистую структуру. В отливках из алюминиевых сплавов, не подвергнутых обработке на размельчение зерна, а также из сплавов на основе железа или меди размер зерен намного превышает эту величину и зачастую составляет около 1 см в диаметре.

Влияние размера зерен на свойства сплавов, по-видимому, объясняется прежде всего неоднородным распределением пористости, включений и микроликватов. Эти неоднородности зачастую концентрируются преимущественно на границах зерен; поэтому в крупнозернистых структурах возникают предпочтительные траектории излома, что приводит к ухудшению механических свойств. Непосредственное уменьшение содержания этих неоднородностей в структуре представляет собой значительно более эффективный способ улучшения свойств литых металлов, чем уменьшение размера зерен. Это достигается применением холодильников, обеспечивающих быстрое и направленное затвердевание, в сочетании с термообработкой литой структуры. В качестве примера на фиг. 10.13 приведены свойства металла литой плиты, заохоложенной с одного конца. Металл отливки, прилегающий к холодильнику, имеет лучшие механические свойства, чем металл в более отдален-

ных от холодильника участках, поскольку вблизи холодильника литая структура характеризуется меньшей микропористостью, более равномерным распределением нерастворенных избыточных фаз и меньшим объемом таких фаз (после термообработки). Разница же в размере зерен, если и влияет на механические свойства, то весьма незначительно. Размер зерен вблизи холодильника 0,016 см, а на конце плиты, наиболее удаленном от холодильника, 0,019 см.

Обычная температура термообработки в производственных условиях такого сплава на твердый раствор составляет 515°C. Обработка на твердый раствор при более высокой температуре (543°C) улучшает свойства удаленных от холодильника участков литой плиты, но мало влияет на те же свойства в зонах, расположенных вблизи холодильника. Это происходит потому, что расстояние между дендритными ветвями вблизи холодильника достаточно мало; поэтому почти полное растворение достигается при более низкой температуре. Для удаления остатков растворимой избыточной фазы в зонах, расположенных далеко от холодильника, требуется более интенсивная обработка на твердый раствор. Даже при полном растворении избыточной фазы меньшая скорость затвердевания металла (приводящая к увеличению расстояния между дендритными ветвями) снижает его механические свойства. Это, по всей вероятности, объясняется менее равномерным распределением нерастворимых включений, таких, как Cu_2FeAl_7 , в металлах с большим расстоянием между дендритными ветвями, большим размером пор и большим общим объемом пористости.

В последние годы выяснилось, что расстояние между дендритными ветвями обычно влияет на механические свойства литых структур гораздо сильнее, чем размер зерна. Увеличение скорости затвердевания всегда приводит к уменьшению расстояния между дендритными ветвями, что обычно сопровождается улучшением механических свойств. Эта зависимость, подтверждаемая работами многих исследователей, проявляется достаточно сильно; поэтому измерение расстояния между дендритными ветвями становится важным способом контроля структуры и качества металла в литейных цехах, выпускающих высокопрочные отливки. Для получения структуры с более тесно расположенными дендритными ветвями были разработаны специальные технологические процессы литья в песчаные формы и по выплавляемым моделям; эти процессы дают особенно высокие механические свойства. Они предусматривают тщательно продуманное расположение холодильников в форме с целью уменьшения промежутков между дендритными ветвями; одновременно качество отливок повышается за счет направленного затвердевания.

Захлаживание отливки сильнее всего влияет на две характеристики литых сплавов — прочность и пластичность при растя-

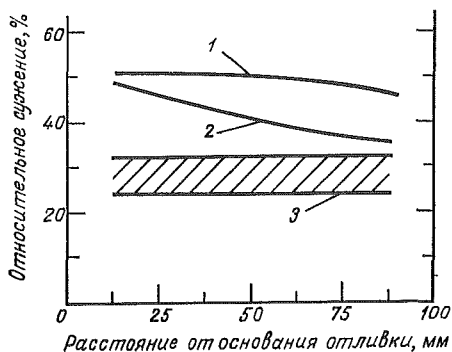
жении. Другие свойства, например предел усталости, также улучшаются при использовании холодильников; однако предел текучести (после термообработки) не претерпевает существенных изменений (это видно на примере, показанном на фиг. 10.13). Технология получения новых высокопрочных высококачественных черных и цветных сплавов предусматривает как регулирование состава сплава, так и управление процессом его затвердевания; последнее обычно осуществляется путем захлаживания отдельных частей отливок. Легирование повышает их предел текучести, а захлаживание обеспечивает необходимую величину относительного удлинения, которая делает сплав приемлемым конструкционным материалом.

Форма, распределение и количество нерастворимых включений также являются важными показателями, определяющими свойства литых структур. Быстрое затвердевание приводит к уменьшению размеров включений; небольшие изменения их химического состава могут также иметь большое значение. Включения сульфида марганца в стали, описанные в гл. 6, имеют весьма разнообразную морфологию, определяемую незначительными изменениями химического состава стали. Наличие включений эвтектического пленочного типа (тип II) приводит к резкому ухудшению свойств металла. Одно из исследований, проведенное на 150 образцах низколегированных сталей, показало, что только 5% литых образцов, в структуру которых входили сульфиды типа II, имели ударную вязкость свыше 5,5 кгс·м. При наличии в металле включений типа I и III указанную величину ударной вязкости имели соответственно 94 и 80% образцов [14].

В сплавах, содержащих значительное количество эвтектики, структура последней является важным фактором, определяющим механические свойства. В этой связи весьма желательно, чтобы эвтектические ячейки в чугунах были небольшого размера; сферoidalная форма включений графита, характерная для высокопрочного чугуна, намного предпочтительнее, чем пластинчатая форма (с точки зрения обеспечения прочности и пластичности сплава при комнатной температуре). Высоккремнистые сплавы алюминий—кремний, имеющие неограниченную модифицированную эвтектическую структуру, обладают более высокими механическими свойствами, чем сплавы с немодифицированной структурой.

СВОЙСТВА СПЛАВОВ СО СТОЛБЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ

При направленном затвердевании отливок или слитков без подвода тепла к жидкому металлу образуется дендритная столбчатая структура (см. гл. 5). Для ряда сплавов такой характер затвердевания обеспечивает весьма значительное улучшение механических свойств. В качестве примера на фиг. 10.14 приведены



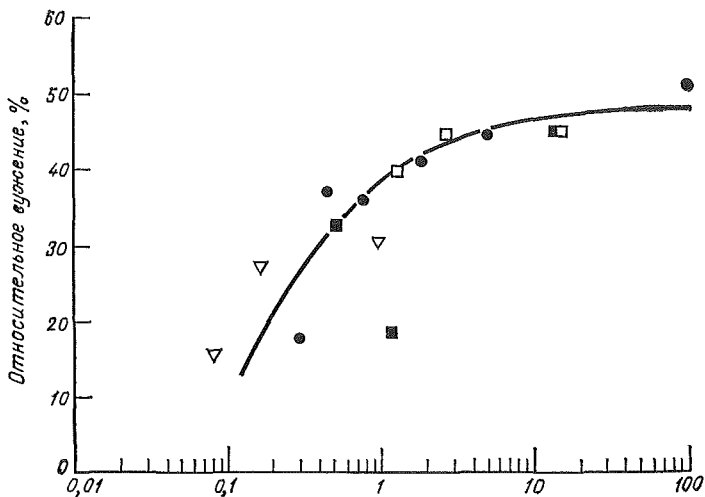
Фиг. 10.14_a Относительное сужение поперечного сечения низколегированной стали (по данным Полича и Флемингса [33]).

1 — направленно затвердевшая отливка (в продольном и поперечном направлениях); 2 — литые в кокиль; 3 — литые в песчаную форму и форму из «экзотермического» материала. Структура отливки после односторонне направленного затвердевания состояла из столбчатых кристаллов. Отливки, изготовленные в кокиле, песчаной форме и форме из экзотермических материалов, имели структуру с равноосными кристаллами.

данные по относительному сужению отливок из низколегированной стали, предел текучести которых в результате специальной термообработки составлял 14,2 кгс/мм². Как видно из приведенных графиков, металл направленно затвердевавших отливок обладает очень высоким относительным удлинением, причем эта величина не зависит от ориентации образца относительно столбчатых кристаллов. Конечно, в низколегированных сталях превращения в твердых фазах приводят к образованию значительно более мелких зерен, чем столбчатые кристаллы литого металла. Более высокие механические свойства сплавов со столбчатой структурой объясняются более благоприятным распределением микроликватов, малыми размерами включений и их равномерным распределением, а также характером микропористости.

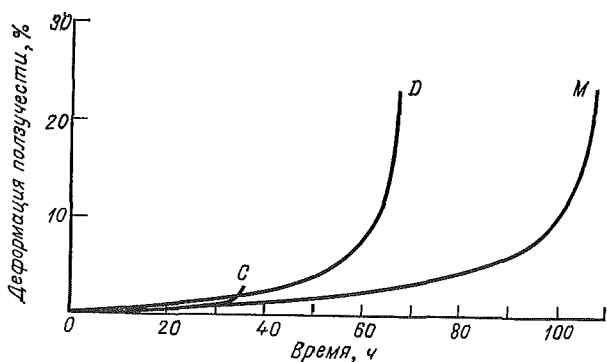
Механические свойства сплавов со столбчатой структурой могут быть улучшены путем высокотемпературной гомогенизации так же, как и свойства сплавов с равноосной структурой. График фиг. 10.15, заимствованный из работы Квигли и Ахерна [15], иллюстрирует повышение относительного удлинения низколегированной стали в результате высокотемпературной обработки. Как указывалось выше, улучшение свойств при столбчатой структуре, по-видимому, достигается вследствие уменьшения микроликвидации в сочетании с изменением характера микропористости и включений.

Улучшенные свойства структур, полученных при направленном затвердевании, используются в некоторых областях техники; наиболее яркий пример их использования — изготовление лопаток



Фиг. 10.15. Влияние величины безразмерного критерия, $(D_s t / l^2_0) 10^6$, характеризующего длительность гомогенизации, на относительное сужение поперечного сечения низколегированной стали со столбчатой структурой (по данным Квигли и Эхерна [15]).

Обозначения ▽ ■ □ относятся к образцам А, подвергнутым гомогенизации при 1375°C в течение 20, 64 и 186 ч. соответственно. Обозначение ● относится к образцам В, подвергнутым гомогенизации при той же температуре в течение 64 ч. Образцы А и В получены при различных условиях затвердевания.



Фиг. 10.16. Сопоставление характеристик ползучести сплава Маг-М200 при нагрузке 21 кг/мм^2 и температуре 980°C (по данным Верснайдера и Шанка [16]).

С — обычное затвердевание; D — направленное затвердевание; M — монокристаллическая структура.

турбин из жаропрочных сплавов на предприятиях фирмы «Пратт-Уитни».

Направленное затвердевание используется, в частности, для получения столбчатой структуры турбинных лопаток (см. фиг. 5.26). Вторая отливка на этой фотографии представляет собой единственный дендрит (монокристалл), занимающий всю отливку; подобная структура получается в результате процесса конкурирующего роста. Как показал в своей работе Верснайдер [16], эти структуры в значительной степени определяют различия в характеристиках ползучести и разрушения жаропрочных сплавов. Некоторые сравнительные данные, иллюстрирующие это положение, приведены на фиг. 10.16 и в табл. 10.1. для сплава Mg-M200 — жаропрочного сплава на никелевой основе, содержащего Cr , Co , W и др. элементы.

Таблица 10.1

Характеристики ползучести и длительной прочности отливок из сплава Mg-M200 , изготовленных обычным способом и методом направленного затвердевания, а также монокристалльных отливок¹

| Методы получения отливок | При температуре 760°C и напряжении 70 кгс/мм ² | | | При температуре 980°C и напряжении 21 кгс/мм ² | | |
|----------------------------|---|-------------------------|--|---|-------------------------|--|
| | время до разрушения, ч | относительное удлинение | минимальная скорость ползучести, 10^{-3} ч ⁻¹ | время до разрушения, ч | относительное удлинение | минимальная скорость ползучести, 10^{-3} ч ⁻¹ |
| Литье обычным способом | 4,9 | 0,45 | 70,0 | 35,6 | 2,6 | 23,8 |
| Направленное затвердевание | 366,0 | 12,6 | 14,5 | 67,0 | 23,6 | 25,6 |
| Монокристалльное литье | 1914,0 | 14,5 | 2,2 | 107,0 | 23,6 | 16,1 |

¹ По данным Верснейдера [16].

Более высокие механические свойства материалов со столбчатой или монокристаллической структурой обусловлены действием ряда факторов. К таким факторам относятся более благоприятное распределение включений и меньшая микропористость. Еще один фактор — ориентация границ зерен в направлении действия нагрузки (или отсутствие границ, если отливка представляет собой монокристалл). На механические свойства влияет

также благоприятная кристаллографическая текстура материала со столбчатыми кристаллами. И наконец, микроликваты распределены в материале со столбчатой структурой более равномерно, чем в обычном литом материале, что позволяет подвергать материал со столбчатой структурой гомогенизирующей обработке при более высокой температуре.

Другой важной областью применения литых сплавов со столбчатой структурой является изготовление постоянных магнитов — это в основном сплавы типа альнико. Магнитные свойства сплава зависят от кристаллографической ориентации; из сплавов с ориентированными в одном направлении столбчатыми кристаллами получают более высококачественные магниты, чем из материалов с равноосными зернами. Это положение подтверждается данными, приведенными в табл. 10.2. Например, такая важная магнитная

Таблица 10.2

 Влияние структуры на свойства двух литых сплавов типа альнико¹

| Тип сплава | Состав | Коэрцитивная сила H_c , Э | Остаточная индукция B_r , Гс | Максимальная магнитная энергия (BH) _{макс} , кГс·Э |
|----------------------------------|--|-----------------------------|--------------------------------|---|
| Альнико 5 (равноосная структура) | 24 Co, 14 Ni, 8 Al, 3 Cu, Fe | 630 | 12 250 | 5,0 |
| Альнико 7 (столбчатая структура) | | 760 | 12 800 | 7,3 |
| Альнико 8 (равноосная структура) | 35 Co, 15 Ni, 8 Al, 4 Cu, 5 Ti, Fe | 1 250 | 9 000 | 5,0 |
| Альнико 9 (столбчатая структура) | | 1 500 | 11 000 | 10,0 |

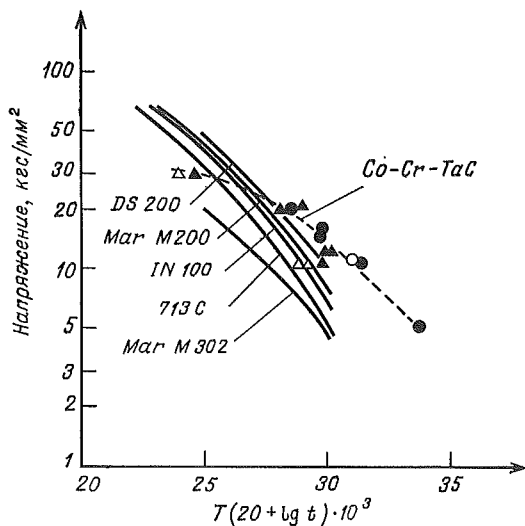
¹ По данным Боуэра, Гренджера и Кеверiana [17].

характеристика, как максимальная магнитная энергия, удваивается в сплаве альнико 8, обладающем столбчатой структурой. Максимальная напряженность магнитного поля у таких магнитов достигается при их термообработке в магнитном поле, приводящей к выпадению ферромагнитных монодоменных выделений. Напряженность поля, создаваемого магнитами со столбчатыми кристаллами, является более высокой, поскольку эти магниты содержат

выделения, более точно ориентированные по линиям магнитного поля (и, кроме того, расположение их отличается большей параллельностью), чем при равноосных структурах [17].

КОМПОЗИТЫ С ОРИЕНТИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

Рост ориентированных композитных структур эвтектического и неэвтектического составов был рассмотрен в гл. 4. Дисперсность и ориентированность микроструктуры открывают широкие возможности применения таких литых сплавов. В частности, был предложен ряд областей применения в сфере оптики и электромагнетизма [18, 19]. В настоящее время сплавы с эвтектикой InSb — NiSb используются в промышленном масштабе в приборах, работающих по принципу магнитного сопротивления. При наличии ориентированной эвтектики магнитное сопротивление может достигать 60 % теоретически возможной величины, а в случае неориентированной эвтектики — всего 6%. Использование ориентированных структур позволяет реализовать ряд идей, выдвинутых за последние сто лет применительно к измерению напряженности магнитного поля, модуляции слабых постоянных токов, напряжений и т. д.



Фиг. 10.17. Кривые Ларсона—Миллера для жаропрочных сплавов (по Бибрингу и др. [24]).

Разрушающее напряжение представлено как функция температуры T (в градусах Кельвина) и времени t (в часах).

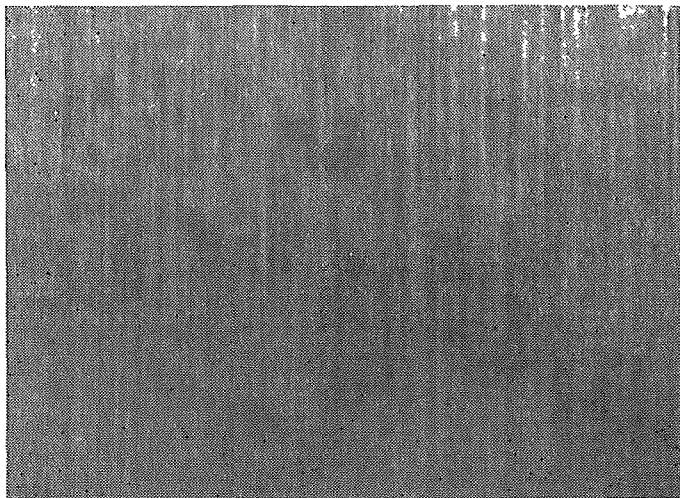
Сплав Co — 15% Cr — 13% TaC: ▲ на воздухе, ● в вакууме; сплав Co — 10% Cr — 13% TaC: △ на воздухе, ○ в вакууме.

Большое внимание уделяется механическим свойствам ориентированных эвтектических и эвтектикоподобных композитных структур. Такие структуры имеют принципиальные преимущества перед всеми другими типами ориентированных композитных структур. Поскольку они выращиваются «на месте» (in situ), не возникает ни проблемы обеспечения соответствующей прочности связи между фазами, ни проблемы снижения интенсивности реакций между ними. Сообщалось об армировании волокнами многих сплавов при комнатной температуре, однако вызванное таким способом упрочнение недостаточно для того, чтобы эти материалы могли конкурировать с другими литыми или коваными сплавами.

Иначе обстоит дело с высокотемпературными свойствами этих материалов. Превосходные свойства при высоких температурах были получены Томсоном и др. [20] в ориентированных композитных структурах, состоящих из карбидов $(Cr, Co)_7C_3$ в матрице из кобальта, содержащего хром в твердом растворе. Бибринг и др. [21] также получили хорошие характеристики в сплаве кобальт—хром, упрочненном добавкой TaC. Данные этого исследования приведены на фиг. 10.17. При высоких температурах и длительной выдержке эти сплавы заметно превосходят по своим свойствам все существующие жаропрочные сплавы, в том числе и Mag-M200, о котором говорилось выше, и аналогичный по составу сплав DS200, полученный при направленном затвердевании. Такие направленно затвердевающие композиты, несомненно, привлекут большое внимание и будут серьезно изучаться в научно-исследовательских лабораториях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ХОЛОДНОЙ И ГОРЯЧЕЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

Горячая и холодная обработки давлением могут по-разному влиять на структуру литого сплава. В некоторых материалах первоначальная литая зернистая структура замещается другой структурой в результате рекристаллизации, причиной которой является либо обработка давлением, либо фазовое превращение в твердом состоянии. В других материалах, например, во многих алюминиевых сплавах, первоначальная зернистая структура может оставаться и после обработки давлением, хотя одновременно может присутствовать и мелкозернистая субструктура. Умеренная горячая обработка давлением сплющивает и, по-видимому, заваривает микропоры. Микроликвационная неоднородность редко полностью устраняется при горячей обработке давлением промышленных сплавов. На фиг. 10.18 показана остаточная микроликвационная неоднородность в стали, подвергнутой горячей обработке давлением со степенью обжатия слитка порядка 3000 : 1; сте-

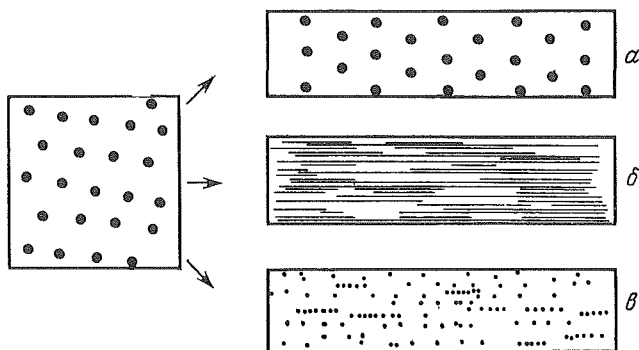


Фиг. 10.18. Полосчатая структура кованой низколегированной стали состава Fe — 1,5% Cr — 1,0% C. $\times 75$ (по Флемингсу и др. [22]).

пень микроликвационной неоднородности уменьшилась при этом всего лишь в 2 раза [22].

Если в литой структуре присутствуют неравновесные избыточные фазы, что имеет место в большинстве легких сплавов, то интенсивность растворения, обусловленная обработкой давлением, определяется характером влияния этой обработки на избыточную фазу. Для простоты предположим, что избыточная фаза присутствует в виде небольших дискретных частиц, настолько твердых и прочных, что они не деформируются и не разрушаются в процессе обработки давлением. В таком случае, до тех пор пока объемная диффузия определяет скорость их растворения при термообработке на твердый раствор, обработка металлов давлением не будет влиять на эту скорость, поскольку расстояния, на которые происходит диффузия, остаются неизменными; это схематически показано на фиг. 10.19, а. Представим себе теперь другой вариант: частицы либо настолько мягки, что они деформируются, либо настолько хрупки, что они разрушаются в процессе обработки металла давлением. Тогда обработка давлением изменяет расстояния, на которые происходит диффузия (как это показано на фиг. 10.19, б и в), и поэтому можно ожидать, что она будет воздействовать и на скорость растворения.

Характер деформации (или разрушения) включений избыточной фазы в процессе обработки давлением в значительной степени зависит от температуры и других условий прокатки. Поэтому неуди-

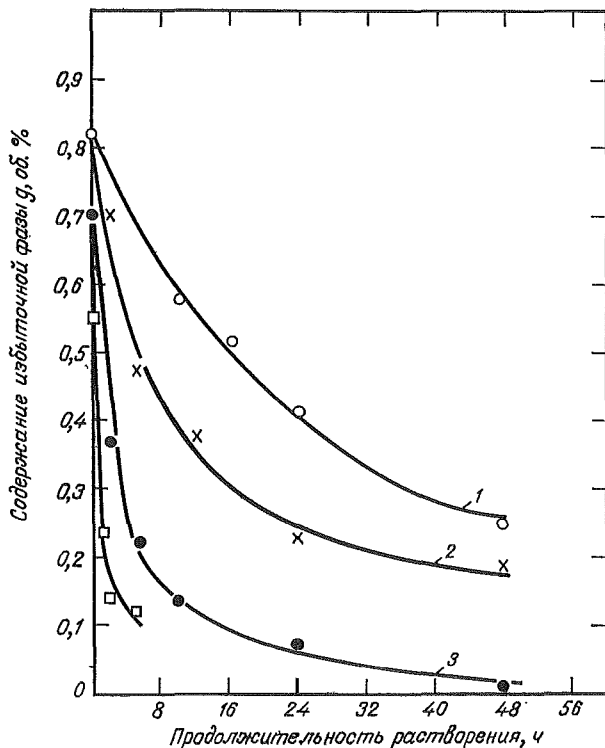


Фиг. 10 19. Схематическая иллюстрация влияния обработки давлением на частицы избыточной фазы.

а — частицы и расстояния между ними не изменяются в процессе обработки; *б* — частицы подвергаются пластической деформации; *в* — частицы разрушаются.

вительно, что данные по влиянию обработки давлением на гомогенизацию иногда оказываются противоречивыми даже для одного и того же сплава. На фиг. 10.20 показано влияние параметров одной из технологий обработки давлением на скорость растворения в высокопрочном сплаве $Al - Zn - Mg - Cu$. В рассматриваемом случае избыточная фаза в процессе обработки давлением деформируется и разрушается; поэтому скорость ее растворения заметно зависит от степени обжатия. Аналогичная технология обработки другого сплава ($Al - 4,5\% Cu$) оказала лишь незначительное воздействие на скорость растворения, так как частицы избыточной фазы практически не деформировались в процессе обработки давлением [2, 24].

Неметаллические включения в стали в процессе обработки давлением ведут себя подобно неравновесным избыточным фазам, рассмотренным выше. Более мягкие включения претерпевают пластическую деформацию, а более твердые либо разрушаются, либо остаются неповрежденными в ходе обработки давлением; иногда твердые включения, такие, как Al_2O_3 , отделяются от более мягкой фазы, например алюмосиликатной. Реакция включений на обработку давлением зависит от их относительной деформируемости (по сравнению с деформируемостью окружающей их металлической матрицы); таким образом, поведение включений зависит от скорости деформации и температуры обработки, а также от химического состава включений. Оптимальная (с точки зрения проблемы включений) технология обработки давлением, очевидно, должна быть такой, чтобы превращать крупные включения в менее вредные дисперсии путем разрушения этих включений [24—26].



Фиг. 10.20. Зависимость содержания нерастворившейся избыточной фазы в высокопрочном алюминиевом сплаве 7075 от продолжительности термообработки на твердый раствор (по данным Флеминга и др. [22]).

Расстояние от холодильника 140 мм; обработка на твердый раствор в течение 24 ч перед обработкой давлением. 1 — литая структура; 2 — степень обжатия 4/1; 3 — степень обжатия 16/1; 4 — степень обжатия 35/1.

О влиянии структуры слитка на свойства ковального материала имеется много опубликованных данных. Частицы избыточной фазы — будь то сохранившиеся неравновесные избыточные фазы сплава или неметаллические включения — обычно весьма неблагоприятно влияют на свойства сплавов. Значительное улучшение свойств, особенно в направлении поперек проката, достигается за счет снижения содержания этих избыточных фаз путем высокотемпературной термообработки на твердый раствор и за счет повышения чистоты сплава. Примеры такого рода содержатся в работах Мулерины и Розенталя [27], а также Ятцака и др. [28].

Микроликвация в слитках, сочетающаяся иногда с пористостью и крупнозернистой структурой, в значительной мере затрудняет

пластическую деформацию материала в начальной стадии обработки давлением. Поэтому применяемые составы многих высокопрочных черных и цветных сплавов являются компромиссными между теми составами, которые могли бы после обработки давлением обеспечить оптимальные свойства сплава, и теми составами, которые могут быть обработаны с меньшими затратами. Уменьшение размеров зерна и расстояния между дендритными ветвями повышает способность слитков воспринимать обработку давлением; поэтому столь большое внимание уделяется в последние годы регулировке этих параметров структуры во всех процессах изготовления слитков. Основным преимуществом некоторых новых процессов (например, таких, как изготовление слитков с помощью расходоуемых электродов или электрошлаковый переплав) по сравнению с традиционными процессами является возможность получения более мелкозернистой структуры и более тесного расположения ветвей дендритов.

Интересным, хотя все еще слишком дорогим способом уменьшения размера и содержания избыточных фаз в кованных сплавах является получение заготовок из капель распыленного жидкого металла. Эти капли образуются разными путями; во многих случаях струю сплава распыляют с помощью одной или нескольких струй газа. Полученные капли быстро затвердевают, поэтому в них обычно образуются дендриты с расстоянием между ветвями менее 10 мкм. Затвердевшие дробинки могут быть спрессованы, подвергнуты спеканию, а затем экструзии или прокатке. Получаемый кованный материал свободен от какой-либо макросегрегации; более того, размеры микроликватов или включений избыточной фазы весьма малы. По своей способности воспринимать обработку давлением такие спрессованные заготовки зачастую намного превосходят обычные слитки; конечная структура изделия может быть легко гомогенизирована.

Этот способ был использован для создания новых высокопрочных алюминиевых сплавов. Упрочняющие добавки (Zn, Cu, Mg) вводились в алюминий в количествах, при которых сплав не мог подвергаться обработке давлением по обычной технологии. При использовании же метода порошковой металлургии обработка такого сплава давлением проходит без затруднений. Алюминий, изготовленный этим способом и подвергнутый обработке давлением, имел предел прочности на растяжение 88 кгс/мм² (предел прочности обычных промышленных высокопрочных сплавов составляет ~67 кг/мм²) [29, 30].

Описанный порошковый метод применяется также для производства небольших количеств специальной инструментальной стали, в которой карбиды легирующих элементов никогда полностью не растворяются; при такой технологии размеры включений карбидов значительно меньше, чем при обычных способах. Прогнозиру-

ются и другие области применения порошковой металлургии, в частности для жаропрочных сплавов, трудно поддающихся штамповке. Одним из сплавов, изготовленных таким способом и представляющих в настоящее время промышленный интерес, является сплав IN 100 (никелевый жаропрочный сплав, содержащий Co, Mo, Ti, Al и другие элементы). Максимальный предел прочности этого сплава на растяжение в литом состоянии составляет 98 кгс/мм²; относительное удлинение равно 1%, вследствие чего этот сплав трудно или невозможно штамповать. Спрессованные же порошки могут быть подвергнуты обработке давлением и предел прочности на растяжение при этом составляет 154 кг/мм² при относительном удлинении до 18%. Такой материал, имеющий мелкодисперсную дендритную структуру, является идеальным для использования при температурах несколько ниже 760° С. При более высоких температурах предпочтительнее использовать отливки, в частности имеющие столбчатую структуру.

ЗАДАЧИ

10.1. Слиток из низколегированной стали содержит 2,0% Ni и 0,4% С. Он затвердевает медленно, так что расстояние между дендритными ветвями составляет 500 мкм. Сколько времени потребуется, чтобы уменьшить 1) дендритную ликвацию углерода на 90%? 2) дендритную ликвацию никеля на ту же величину? Принимаем допущение о сипусоидальном характере изменения концентрации обоих элементов поперек дендритных ветвей. Коэффициент диффузии углерода в аустените при температуре 1200° С равен $2,23 \cdot 10^{-6}$ см²/с, коэффициент диффузии никеля — $7,03 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

10.2. Пользуясь фиг. 5.16,а, определите расстояние между дендритными ветвями в слитке из сплава Al — 4,5% Cu (см. фиг. 1.16) на расстоянии 10 см и 1 см от холодильника. Какой должна быть продолжительность термообработки на твердый раствор при температурах несколько ниже эвтектической (545° С), чтобы растворить всю избыточную фазу в этих участках слитка? Имеет ли смысл проводить такую обработку при температурах, превышающих эвтектическую?

10.3. Какой должна быть продолжительность обработки, приводящей к растворению 90% избыточной фазы в сплаве Al — 5% Cu (Al—2,2 ат.% Cu) при температуре растворения 530°С, если расстояние между дендритными ветвями составляет 100 мкм? Коэффициент диффузии меди в алюминии задается следующим соотношением: $D_S = 0,29e^{-(31120/RT)}$ см²/с, где $R = 1,99$ кал/моль·К.

10.4. Имея в качестве исходной литую структуру ферритного

высокопрочного чугуна, каким способом можно получить следующие структуры:

- 1) перлитную металлическую матрицу с включениями шаровидного графита;
- 2) перлитную матрицу с включениями шаровидного графита, окруженными ферритом;
- 3) металлическую матрицу типа отпущенного мартенсита с включениями шаровидного графита;
- 4) ферритную матрицу с включениями шаровидного графита, окруженными перлитом;
- 5) перлитную матрицу с включениями пластинчатого графита.

10.5. 1) Принимая допущение, что растворение лимитируется диффузией, оцените грубо ориентировочно время, необходимое для перевода структуры белого чугуна (фиг. 6.8) в структуру ковкого чугуна при температурах непосредственно выше эвтектоидной, с тем чтобы получить аустенитную структуру с включениями графита, аналогичную показанной на фиг. 1.7, после ферритизирующего отжига. Предположим, что сплав содержит 2,5% С и не содержит Si.

2) Каковы практические методы ускорения термообработки на ковкий чугун? Объясните механизмы, лежащие в основе этих методов.

3) Почему растворение ледебурита при графитизации требует намного большего времени, чем растворение перлита (при температурах несколько выше эвтектоидной)?

Примечание. Коэффициент диффузии углерода в аустените определяется соотношением $D_S = 0,24 e^{-(33800/RT)}$ см²/с.

10.6. Объясните, почему продолжительность второй стадии термообработки на ковкий чугун (при температурах несколько ниже эвтектоидной) резко увеличивается в случае образования перлитного цементита. Для этого покажите, что в данном случае может быть использовано уравнение, аналогичное уравнению (10.11), но движущие силы процесса намного слабее.

10.7. Затвердевание одного и того же сплава можно провести таким образом, чтобы получить равноосную дендритную структуру, столбчатую структуру или плоский фронт кристаллизации. Укажите сплав, который после равновесного затвердевания будет иметь однофазную структуру, и предложите различные области применения каждого типа структуры.

10.8. Решите задачу 10.7 для сплава, содержащего две или более фазы после равновесного затвердевания.

10.9. Отливка, свойства металла которой приведены на фиг. 10.13, представляла собой плиту толщиной 19 мм с прибылью на

одном конце и холодильником — на другом. Предположим, что нужно получить ту же отливку со следующими минимальными значениями механических свойств: пределом прочности на растяжение 35 кгс/мм², пределом текучести 17,5 кгс/мм², относительным удлинением 15%. Каким образом нужно изменить для этого расположение холодильника и прибыли?

10.10. Каким образом можно повысить предел текучести плоской отливки из задачи 10.9, если имеется возможность пожертвовать в какой-то мере величиной относительного удлинения?

10.11. Выведите уравнение, описывающее влияние обработки давлением на кинетику растворения бинарного сплава, связав величину уменьшения площади поперечного сечения с содержанием остаточной избыточной фазы. Допустим, что избыточная фаза присутствует первоначально в виде равномерно распределенных тонких пластин, а обжатие происходит равномерно по всему образцу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kattamis T. Z., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 233, 992 (1965).
2. Singh S. N., Flemings M. C., *Trans. AIME*, 245, 1803 (1969).
3. Murphy J. B., *Acta Met.*, 9, 563 (1961).
4. Singh S. N., Bardes B. P., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 1, 1383 (1970).
5. Purdy G. R., Kirkaldy J. S., *Met. Trans.*, 2, 371 (1971).
6. Aaron H. B., Kotler G. R., *Met. Trans.*, 2, 393 (1971).
7. Gnanamuthu D., Met. E. Thesis, Dept. of Metallurgy and Material Science, Mass. Inst. of Tech., Cambridge, Mass., 1972.
8. Basaran M., Mehrabian R., Flemings M. C., в печати.
9. Coble R. C., Flemings M. C., *Trans. Met. Soc.*
10. Taylor H. F., Flemings M. C., Wulf J., *Foundry Engineering*, John Wiley, New York, 1959.
11. Malleable Iron Castings, Malleable Founders' Society, Cleveland, Ohio, 1960.
12. Walton C. F. (ed.), *The Gray Iron Castings Handbook*, Gray Iron Foundries Society, Cleveland, Ohio, 1958.
13. Sicha Z. E., Boehm R. C., *Trans. AFS*, 56, 398 (1948).
14. Sims C. E., Briggs C. W., *Trans. 25th Intern. Foundry Congr.*, Brussels, 1958.
15. Quigley F. C., Ahearn P. J., *Trans. AFS*, 72, 813 (1964).
16. Versnyder F. L., Shank M. E., *Mater. Sci. Eng.*, 6, 213 (1970).
17. Bower T. F., Granger D. A., Keveryan J., в книге: *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio, 1971, p. 385.
18. Galasso F. S., *J. Metals*, 19, 17 (June 1967).
19. Weiss H., *Met. Trans.*, 2, 1513 (1971).
20. Thompson E. R., Koss D. A., Chesnutt J. C., *Met. Trans.*, 1, 2807 (1970).
21. Bibring H., Trother J. P., Rabinovitch M., Seibel G., *Mem. Sci. Rev. Met.*, 68, 23 (1971).
22. Flemings M. C., Poirier D. R., Barone R. V., Brody H. D., *J. Iron. Steel Inst.*, 208, 371 (1970).

23. Reti A. M., Flemings M. C., *Met. Trans.*, 3, 1869 (1972).
24. Kiessling R., *J. Metals*, 21, 48 (1969).
25. Chao H., Van Vlack L. H., *Trans. AIME*, 233, 1227 (1965).
26. Chao H., Van Vlack L. H., *Trans. ASM*, 58, 335 (1965).
27. Mulherin J. H., Rosenthal H., *Met. Trans.*, 2, 427 (1971).
28. Jatczak C. F., Giradi D. J., Rowland E. S., *Trans. ASM*, 48, 279 (1956).
29. Haar A. P., Development of Aluminum Base Alloys, pts. 1 to 3, Alcoa Res. Labs., New Kensington, Penna, Repts. to Frankford Arsenal, 1964—1965.
30. Bower T. F., Singh S. N., Flemings M. C., *Met. Trans.* 1, 191 (1970).
31. Typical Microstructures of Cast Metals, 2d ed., Institute of British Foundrymen, London, 1966.
32. Passmore E. M., Flemings M. C., Taylor H. F., *Trans. AFS*, 66, 96 (1958).
33. Polich R. F., Flemings M. C., *Trans. AFS*, 73, 28 (1965).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица интегралов ошибок

| N | $\text{erf } N$ | N | $\text{erf } N$ | N | $\text{erf } N$ | N | $\text{erf } N$ | N | $1 - \text{erf } N$ |
|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-----|---------------------|
| 0,00 | 0,00000 | 0,26 | 0,2869 | 0,52 | 0,5379 | 0,78 | 0,7300 | 1,0 | 0,1573 |
| 0,01 | 0,01128 | 0,27 | 0,2974 | 0,53 | 0,5465 | 0,79 | 0,7361 | 1,1 | 0,1198 |
| 0,02 | 0,02256 | 0,28 | 0,3079 | 0,54 | 0,5549 | 0,80 | 0,7421 | 1,2 | 0,08969 |
| 0,03 | 0,03384 | 0,29 | 0,3183 | 0,55 | 0,5633 | 0,81 | 0,7480 | 1,3 | 0,06599 |
| 0,04 | 0,04511 | 0,30 | 0,3286 | 0,56 | 0,5716 | 0,82 | 0,7538 | 1,4 | 0,04771 |
| 0,05 | 0,05637 | 0,31 | 0,3389 | 0,57 | 0,5798 | 0,83 | 0,7595 | 1,5 | 0,03389 |
| 0,06 | 0,06762 | 0,32 | 0,3491 | 0,58 | 0,5879 | 0,84 | 0,7651 | 1,6 | 0,02365 |
| 0,07 | 0,07886 | 0,33 | 0,3593 | 0,59 | 0,5959 | 0,85 | 0,7707 | 1,7 | 0,01621 |
| 0,08 | 0,09008 | 0,34 | 0,3694 | 0,60 | 0,6039 | 0,86 | 0,7761 | 1,8 | 0,01091 |
| 0,09 | 0,1013 | 0,35 | 0,3794 | 0,61 | 0,6117 | 0,87 | 0,7814 | 1,9 | 0,007210 |
| 0,10 | 0,1125 | 0,36 | 0,3893 | 0,62 | 0,6194 | 0,88 | 0,7867 | 2,0 | 0,004678 |
| 0,11 | 0,1236 | 0,37 | 0,3992 | 0,63 | 0,6270 | 0,89 | 0,7918 | | |
| 0,12 | 0,1348 | 0,38 | 0,4090 | 0,64 | 0,6346 | 0,90 | 0,7969 | | |
| 0,13 | 0,1459 | 0,39 | 0,4187 | 0,65 | 0,6420 | 0,91 | 0,8019 | | |
| 0,14 | 0,1569 | 0,40 | 0,4284 | 0,66 | 0,6494 | 0,92 | 0,8068 | | |
| 0,15 | 0,1680 | 0,41 | 0,4380 | 0,67 | 0,6566 | 0,93 | 0,8116 | | |
| 0,16 | 0,1790 | 0,42 | 0,4475 | 0,68 | 0,6638 | 0,94 | 0,8163 | | |
| 0,17 | 0,1900 | 0,43 | 0,4569 | 0,69 | 0,6708 | 0,95 | 0,8209 | | |
| 0,18 | 0,2009 | 0,44 | 0,4662 | 0,70 | 0,6778 | 0,96 | 0,8254 | | |
| 0,19 | 0,2118 | 0,45 | 0,4755 | 0,71 | 0,6847 | 0,97 | 0,8299 | | |
| 0,20 | 0,2227 | 0,46 | 0,4847 | 0,72 | 0,6914 | 0,98 | 0,8342 | | |
| 0,21 | 0,2335 | 0,47 | 0,4937 | 0,73 | 0,6981 | 0,99 | 0,8385 | | |
| 0,22 | 0,2443 | 0,48 | 0,5027 | 0,74 | 0,7047 | 1,00 | 0,8427 | | |
| 0,23 | 0,2550 | 0,49 | 0,5117 | 0,75 | 0,7112 | | | | |
| 0,24 | 0,2657 | 0,50 | 0,5205 | 0,76 | 0,7175 | | | | |
| 0,25 | 0,2763 | 0,51 | 0,5292 | 0,77 | 0,7238 | | | | |

Примечания

$$\text{erf } N = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^N e^{-u^2} du.$$

Когда $N < 0,2$, $\text{erf } N \simeq (2N/\sqrt{\pi})$.

Когда $N > 2,0$, $1 - \text{erf } N \simeq (e^{-N^2}/\sqrt{\pi})$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблицы примерных величин теплофизических констант

Константы твердых металлов и материалов формы

| Материал | Удельная теплоемкость, кал/г·°С | Плотность, г/см ³ | Теплопроводность, кал/см·°С·с |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Песок | 0,27 | 1,5 | $14,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Гипс | 0,20 | 1,1 | $8,8 \cdot 10^{-4}$ |
| Мулитовая керамика | 0,18 | 1,6 | $9,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Железо | 0,16 | 7,8 | 0,07 |
| Алюминий | 0,20 | 2,7 | 0,53 |
| Медь | 0,09 | 9,0 | 0,94 |
| Магний | 0,25 | 1,7 | 0,38 |

Константы жидких металлов

| Металл | Температура плавления, °С | Теплота плавления, кал/г | Удельная теплоемкость, кал/г·°С |
|----------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Железо | 1540 | 65 | 0,18 |
| Алюминий | 660 | 95 | 0,26 |
| Медь | 1083 | 51 | 0,12 |
| Магний | 650 | 89 | 0,32 |

Усадка при затвердевании

| Металл | Усадка, % |
|----------|-----------|
| Железо | 4,0 |
| Алюминий | 6,6 |
| Медь | 4,9 |
| Магний | 4,2 |

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Бездислокационные кристаллы 72—73
- Вибрации метод 351
- Включения
в литых сплавах 397—399
влияние гомогенизации 388
вторичные 233—240
коалесценция 232, 388
первичные 228—233
скопления 233, 235
углерода отжига 388
удаление из расплава 233
- Выпот, см. Макроликвация
- Выращивание кристаллов, методы
Бриджмена 10
Вернейля 11
вытягивания по Чохральскому 9, 10, 60, 61, 70
зонная плавка (зонная кристаллизация) 61—65, 70
лодочки 9
нормальная кристаллизация (нормальное затвердевание) 10, 45, 67, 70
- Вязкость
динамическая 265
кинематическая 265
магнитная 268
- Гомогенизация 381—384, 388
- Градиент
концентрации 103
плотности 269
температуры 98, 172
- Границы раздела фаз, см. Поверхности раздела фаз
- Граничный слой 267
при кристаллизации эвтектических сплавов 134, 141, 143, 155—157
толщина 60, 134
- Дегазация 242—245
- Дендритное затвердевание (кристаллизация)
расстояние между ветвями 177—185
укрупнение структуры 181—185
- Дендриты
ветви 95, 96
в металлах с некубической решеткой 167—170
изоконцентрационные поверхности 165
образование 94—96
ограниченные 189
плиты 163, 165
равноосные 186—189
расстояние между ветвями 177—186
рост 181—186
— направление 94, 189—193
— скорость 200—205
столбчатые 163—170, 200
строение 176, 177
- Диффузия
в твердой фазе 67, 68, 108, 109
ограниченная в жидкости 50
- Жидко-твердая область, модель 196
- Жидкотекучесть 258—264
- Зародышеобразование 186, 310
гетерогенное 345, 361, 370
гомогенное 339
- Затвердевание (кристаллизация)
направленное 95, 97, 140, 400
образование газовой пористости 245—247
слитков 200
— аналитический расчет 27—32

- Зонная очистка 64
 Зонное выравнивание 64
- Кавитация 206, 311, 351
 Канальные ликваты, см. Макроликвация
 Кластеры 232, 339, 340, 345, 346
 Композиты (композитные сплавы) 117, 133, 135, 141, 404, 405
 Конвективное перемешивание 54—60, 155—158
 Конвекция 29, 71, 99, 143, 265, 268
 Конус сегрегации, см. Макроликвация
 Концентрационное переохлаждение при кристаллизации 134
 между дендритными ветвями 178
 тройных сплавов 149
 эвтектических сплавов 138
 Коэффициент
 аккумуляции тепла 20
 ликвации 175, 176
 распределения 69, 175, 317, 326
 — — влияние давления
 — — равновесный 45, 318, 325
 — — средний 153
 — — эффективный 56, 67, 101
 Кристаллизация (односторонне) направленная 95, 140, 269
 Критический зародыш 340
- Ликвация (сегрегация) 34, 48, 57, 290, 291
 Литниковая система 254
 Литье
 в кокиль 26
 в песчаные формы 15
 по выплавляемым моделям 15
 под давлением 23
 под низким давлением 24
 сверхбыстрая кристаллизация 26
- Макроликвация (макросегрегация) 287—296
 А-ликваты 287
 выпот 297
 канальные ликваты 288
 конус ликвации (сегрегации) 296
 — осаднения 287
 ликвационные полосы 287, 293
 обратная 290, 291
 отрицательная 290, 296
 положительная 290, 296
 прямая 290
 черные поры 295
 Междендритные пространства 177—180
 течение жидкости 276—281, 289
 Межпластинчатые расстояния 121, 122, 124, 125, 142
 Местное перераспределение растворенных компонентов, уравнение 290
 Металлические порошки
 использование 409
 производство 27
 Метод расплющивания капель 323
 Методы разливки слитков 36, 37
 Механические свойства
 литых металлов 396—403
 сплавов со столбчатой структурой 399—405
 Микроликвация 103, 287, 381, 405
 в столбчатых структурах 170—177, 185
 Модификаторы (добавки) 348—350, 409
 Монотектическое превращение 227—228
 Морфология кристаллов 372—377
- Напряжения термические 72
 Нормальная ликвация, уравнение 57
 Нормальное затвердевание 45
- Образование дендритов 375, 376
 Ограниченные дендриты, см. Дендриты
 Однофазные сплавы
 влияние конвективного перемешивания 54—60
 кристаллизация с плоским фронтом 82, 145—147
 при отсутствии конвективного перемешивания 50—54
 Отрицательная кривизна поверхности раздела фаз 132
- Перегрев расплава 29, 32
 Перемешивание
 конвективное 54—60, 155, 264—270
 электромагнитное 269
 Переохлаждение (максимальное)
 жидких металлов 343
 кинетическое 357, 359
 концентрационное 78, 83, 98,

- 106, 110, 111, 133, 134, 149, 373
 термическое 87, 125
- Переохлажденные расплавы
 скорость затвердевания 200—205
 структура 206, 207
- Переохлажденные структуры 87, 90, 91
 кристаллография 87—91
- Перитектическое превращение 211—214
- Пластинчатые дефекты 128
- Плитообразные структуры 163, 165
- Плоский фронт кристаллизации 81
 двойных сплавов 142, 145—147
 тройных сплавов 110—113, 151, 152
 условия устойчивости 81 — 87, 132—140
 эвтектических сплавов 133, 135
- Поверхности раздела фаз 44
 атомарно-гладкая 352, 367
 диффузная 351—355
 канавки 333, 334
 кривизна 311, 312, 318—320
 межзеренные включения 332
 плоская 83
 поверхностная энергия 343
 — анизотропия 334—336
 построение (метод Вульфа) 335
 равновесные формы 331—334
 сопротивление 22
- Полосчатость 58, 71, 267
- Поры 240, 246, 247, 278, 295, 388
- Правило неравновесного рычага или уравнение Шейла 48
 — равновесного рычага 46
- Прибыли
 для отливок из сплавов 282—287
 — — чистых металлов 270—276
- Проницаемость среды 276—277
- Равновесная кристаллизация (равновесное затвердевание) 46, 47
- Радиус кривизны пластин 120, 129
- Размножение (дробление) зерен 163, 186, 351
- Раскислители 228
- Распределение растворенного компонента при кристаллизации однофазных сплавов
 влияние конвективного перемешивания 54—60
 зонная кристаллизация 62
 при равновесном затвердевании сплава состава C 46, 47
 при отсутствии диффузии в твердой фазе 47—50
 при ограниченной диффузии в жидкой фазе 50—54
- Расстояние между ячейками 105—108
- Рост грани
 непрерывный 355, 357
 ступенчатый 355, 359
- Рост кристаллов
 двойникование 217
 непрерывный 354—359, 363
 посредством винтовых дислокаций 363, 365—371
 при двумерном зародышеобразовании 361—365
 при помощи двойниковых плоскостей 371, 372
 столбчатый 192
 ступенчатый 359—361
- Скопления многозвенные 233, 235
- Скорость выращивания кристаллов 71
 изотермического роста 105, 146
 образования зародышей 346, 347
- Слиток, методы изготовления
 дуговая плавка 36
 непрерывная разливка 36
 обычный 36
- Столбчатые структуры 163—170
 микроликвация 170—177
 свойства сплавов 399—403
- Структуры переходные 87
 влияние ориентации 87, 90, 91, 94
 вытянутые ячейки 87
 узелковые 90
- Структуры слитков и отливок
 дендритные 167, 176—186, 197
 плитообразные 163—165, 187
 равноосные 186—189
 столбчатые 163—170
- Термообработка на твердый раствор 384—388
- Трещины горячие 297—300
- Тройные сплавы
 критерий концентрационного переохлаждения 110—111
 равновесный коэффициент распределения 112
 распределение компонентов 223—227
 ячейчатая кристаллизация 110—113

- Углерод отжига, см. Включения
- Уравнение теплового баланса 11
- Усадка слитков 270
- Установившийся режим затвердевания 50
- Характеристическое расстояние 51
- Холодная и горячая обработка давлением 405—410
- Черные поры, см. Макроликвация
- Чугуны 217
 - ковкие 388—392
 - мартенситные 392—395
 - перлитные 392—395
 - ферритные 392—395
 - эвтектическое превращение 221—223
 - — зерна (колонии) 221
- Шейла уравнение, см. Правило «неравновесного» рычага
- Эвтектики
 - вырожденные 214
 - кристаллографические особенности 140, 141
 - пластинчатые 118—129, 136, 138 с ограниченной фазой, 130, 131, 214, 239
 - спиральные 117
 - стержневидные 129, 130, 214—216
- Эвтектические кристаллизация и превращения 141—145, 214—217
- Эффект грани 68—70
 - влияние грани на ликвацию 69
 - переохлаждение грани 68
- Ячеистая кристаллизация
 - ветвление 107
 - градиент концентрационного переохлаждения 106—107
 - диффузия в твердой фазе 108—109
 - микроликвация 104
 - распределение растворенного компонента 98—105
 - расстояние между ячейками 105
 - скорость роста 105
 - структура ячеек 80, 87—94
 - тройных сплавов 110—113
 - форма поверхности раздела 96—98
 - фронт кристаллизации 80—87

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Предисловие автора (<i>перевод В. Г. Глебовского</i>) | 5 |
| Г л а в а 1. Тепловой поток при затвердевании (<i>перевод В. Г. Глебовского</i>) | 9 |
| Выращивание монокристаллов | 9 |
| Затвердевание отливок и слитков | 14 |
| Литье в теплоизолированные литейные формы | 15 |
| Литейные процессы с преобладающим влиянием на теплоотдачу сопротивления поверхности раздела (литье в теплопроводные металлические формы и другие процессы) | 22 |
| Аналитический расчет процесса затвердевания слитков | 27 |
| Затвердевание сплавов | 32 |
| Пространственные тепловые задачи | 35 |
| <i>Задачи</i> | 39 |
| <i>Литература</i> | 42 |
| Г л а в а 2. Кристаллизация однофазных сплавов в условиях образования плоского фронта (<i>перевод П. П. Поздеева</i>) | 44 |
| Введение | 44 |
| Равновесная кристаллизация | 46 |
| Отсутствие диффузии в твердой фазе | 47 |
| Ограниченная диффузия в жидкости, отсутствие конвективного перемешивания | 50 |
| Влияние конвективного перемешивания | 54 |
| Выращивание по методу Чохральского (вытягивание кристалла) | 60 |
| Зонная плавка | 61 |
| Выращивание кристаллов, содержащих летучие компоненты | 65 |
| Диффузия в твердой фазе | 67 |
| Эффект грани | 68 |
| Выращивание кристаллов высокого совершенства | 70 |
| <i>Задачи</i> | 73 |
| <i>Литература</i> | 75 |

| | |
|--|-----|
| Глава 3. Ячеистая кристаллизация (перевод Е. З. Спектор) . . . | 77 |
| Концентрационное переохлаждение и образование ячеек . . . | 77 |
| Теория устойчивости фронта кристаллизации | 83 |
| Структура ячеек | 87 |
| Образование дендритов | 94 |
| Переход от ячеистой структуры к дендритной | 96 |
| Распределение растворенного компонента при ячеистой кристаллизации | 98 |
| Расстояние между ячейками | 105 |
| Диффузия в твердой фазе | 108 |
| Тройные сплавы | 110 |
| Задачи | 113 |
| Литература | 115 |
| Глава 4. Кристаллизация многофазных сплавов в условиях образования плоского фронта (перевод Е. З. Спектор) | 117 |
| Введение | 117 |
| Кристаллизация пластинчатых эвтектик | 118 |
| Кристаллизация стержневидных эвтектик | 129 |
| Кристаллизация эвтектик с одной ограниченной фазой | 130 |
| Устойчивость фронта кристаллизации | 132 |
| Анализ устойчивости фронта кристаллизации | 138 |
| Кристаллографические особенности эвтектик, полученных при направленной кристаллизации | 140 |
| Кристаллизация при неустановившемся режиме | 141 |
| Другие двухфазные структуры | 145 |
| Тройные сплавы | 147 |
| Влияние конвективного перемешивания | 155 |
| Задачи | 158 |
| Литература | 160 |
| Глава 5. Кристаллизация отливок и слитков (перевод В. Г. Глебовского) | 162 |
| Зернистая структура | 162 |
| Столбчатые структуры | 163 |
| Микроликвация в столбчатых структурах | 170 |
| Расстояние между ветвями дендрита | 177 |
| Равновесные зерна | 186 |
| Ограниченные дендриты и направления преимущественного роста | 189 |
| Температура и доля твердой фазы | 194 |
| Затвердевание переохлажденных расплавов | 200 |
| Структура переохлажденных расплавов | 206 |
| Задачи | 207 |
| Литература | 208 |

| | |
|--|-----|
| Г л а в а 6. Затвердевание многофазных сплавов: отливки и слитки (перевод В. Н. Вигдоровича) | 211 |
| Перитектическое превращение | 211 |
| Эвтектическое превращение | 214 |
| Чугуны | 217 |
| Эвтектическое превращение в чугунах | 221 |
| Распределение компонентов в тройных сплавах | 223 |
| Моноэвтектическое превращение | 227 |
| Первичные включения | 228 |
| Вторичные включения | 236 |
| Растворенные газы | 240 |
| Удаление газа путем образования пузырей | 243 |
| Образование газовой пористости при затвердевании | 245 |
| <i>Задачи</i> | 247 |
| <i>Литература</i> | 251 |
| Г л а в а 7. Течение жидкого металла (перевод Б. М. Рубинчика) | 253 |
| Введение | 253 |
| Литниковая система | 254 |
| Жидкотекучесть | 258 |
| Перемешивание в объеме расплава | 264 |
| Прибыли для отливок из чистых металлов | 270 |
| Течение жидкости в междендритных пространствах | 276 |
| Прибыли для отливок из сплавов | 282 |
| Макроликвация | 287 |
| Количественные аспекты макроликвации | 289 |
| Совместное перемещение жидкой и твердой фаз | 297 |
| <i>Задачи</i> | 303 |
| <i>Литература</i> | 305 |
| Г л а в а 8. Термодинамика процесса кристаллизации (перевод П. П. Поздеева) | 308 |
| Введение | 308 |
| Чистые вещества | 308 |
| Двойные сплавы; равновесие стабильных фаз | 312 |
| Коэффициент распределения | 317 |
| Влияние кривизны поверхности раздела фаз | 318 |
| Влияние давления | 320 |
| Двойные сплавы; метастабильное фазовое равновесие | 322 |
| Состав сплава на поверхности раздела жидкой и твердой фаз ... | 325 |
| Равновесные формы поверхности раздела фаз | 331 |
| Анизотропия поверхностной энергии границы раздела жидкой и твердой фаз | 334 |
| <i>Задачи</i> | 336 |
| <i>Литература</i> | 337 |

| | |
|---|-----|
| Глава 9. Зарождениеобразование и кинетические процессы на границе раздела фаз (перевод П. П. Поздеева) | 339 |
| Гомогенное зарождениеобразование | 339 |
| Гетерогенное зарождениеобразование и получение мелкозернистой структуры | 345 |
| Рост кристаллов | 351 |
| Непрерывный рост | 357 |
| Ступенчатый рост | 359 |
| Рост при двумерном зарождениеобразовании | 361 |
| Рост посредством винтовых дислокаций | 365 |
| Рост при помощи двойниковых плоскостей | 371 |
| Морфология кристаллов | 372 |
| <i>Задачи</i> | 378 |
| <i>Литература</i> | 379 |
| | |
| Глава 10. Обработка и свойства металла отливок (перевод Б. М. Рубинчика) | 381 |
| Гомогенизация | 381 |
| Термообработка на твердый раствор | 384 |
| Ковкий чугун | 388 |
| Ферритный, перлитный и мартенситный чугуны | 392 |
| Механические свойства литых металлов с равновесной структурой | 396 |
| Свойства сплавов со столбчатой структурой | 399 |
| Композиты с ориентированной структурой | 404 |
| Результаты холодной и горячей обработкой металлов давлением | 405 |
| <i>Задачи</i> | 410 |
| <i>Литература</i> | 412 |
| | |
| Приложение А. Таблица интегралов ошибок | 414 |
| | |
| Приложение Б. Таблицы примерных величин теплофизических констант | 415 |
| | |
| Предметный указатель | 416 |

ИБ № 73

М. Флеминг
ПРОЦЕССЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Редактор В. С. Хангулова
Художник А. Д. Смелинов
Художественный редактор В. Л. Бисенгалиев
Технический редактор Е. С. Потапенкова
Корректоры Н. А. Гиря, Л. Д. Панова

Сдано в набор 19/III 1976 г. Подписано к печати 28/I 1977 г.
Бумага тип. № 1. 60×90¹/₁₆—13,25 бум. л. 26,50 печ. л.
Уч.-изд. л. 24,99. Изд. № 20/8758. Цена 2 р. 80 к. Зак. 673.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.
