

На правах рукописи

УДК 548.075

Кривилёв Михаил Дмитриевич

**КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ
ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ижевск — 2001

Работа выполнена в лаборатории физики конденсированных сред физического факультета Удмуртского государственного университета.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор В.А. Журавлёв,
кандидат физико-математических наук,
доцент П.К. Галенко.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор В.В. Виноградов
(ИМФ ЦНИИ ЧЕРМЕТ им. Бардина,
г. Москва);
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник А.В. Холзаков
(Физико-технический институт УрО РАН).

Ведущая организация: Институт теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск).

Защита состоится “___” _____ 2001 г. в ___ часов на заседании Диссертационного совета Д 004.021.01 при Физико-техническом институте УрО РАН по адресу: 426001, Ижевск, ул. Кирова, д.132.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института УрО РАН.

Автореферат разослан “___” _____ 2001 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Д.Б. Титоров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Теория затвердевания металлических сплавов [1] является постоянно развивающимся разделом физики конденсированных сред. Большое прикладное значение описание процессов затвердевания имеет в машиностроении. Современные прикладные пакеты программ по затвердеванию металлических систем используют так называемую бесструктурную модель затвердевания. Однако при получении как больших слитков, так и тонких лент практически важным является знание кристаллической структуры и химического состава сплавов, получаемых в тех или иных условиях. Качественная и быстрая разработка технологии получения образцов с заданными свойствами может быть проведена только при создании адекватного физико-математического описания структурообразования в металлических сплавах.

Для современных технологий, применяющихся в космической, атомной и микроэлектронной промышленности, требуются новые материалы с уникальными свойствами, такие как высокопрочные и износостойкие покрытия, аморфные пленки, мелкодисперсные кристаллические структуры. Новые материалы часто могут быть получены в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия. Такие условия возникают, например, в случае высокоскоростного затвердевания (ВСЗ) сплавов при лазерной закалке поверхности. Основными технологическими и экспериментальными методами, обеспечивающими ВСЗ, являются закалка из жидкого состояния, лазерная и электронная перекристаллизация поверхностей, охлаждение жидких капель в технике электромагнитной левитации [2, 3]. Эти методы позволяют достичь высоких скоростей охлаждения (порядка 10 – 100 К/с) и глубоких переохлаждений (более 100 К), обеспечивающих большие термодинамические движущие силы для инициирования ВСЗ (со скоростями более 0.1 м/с). Однако до сих пор не создано удовлетворительного описания процессов структурообразования для подобных, высокоскоростных процессов.

В связи с изложенным **целью работы** состояла в теоретическом исследовании закономерностей формирования кристаллической структуры при ВСЗ сплавов. **Объектом** настоящего исследования являлись сильно

переохлажденные разбавленные бинарные сплавы. В качестве метода исследования выбран метод математического моделирования (вычислительного эксперимента).

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие конкретные задачи:

- сформулировать физико-математическую модель кристаллического структурообразования при ВСЗ бинарного сплава, учитывающую процессы тепло-, массопереноса и конечную скорость диффузии вещества,
- осуществить переход от континуальной к дискретной модели и реализовать пакет прикладных программ для моделирования высокоскоростного структурообразования,
- проверить адекватность описания моделью процесса структурообразования путем сопоставления результатов численного моделирования и предсказаний аналитической теории,
- провести численное исследование формирования кристаллической структуры при различных режимах затвердевания в изотермическом и неизотермическом приближениях.

Научная новизна работы заключается в формулировке и численной реализации термодиффузионной модели затвердевания, расширяющей класс моделей двухфазной зоны при ВСЗ. Впервые получено описание неравновесных процессов структурообразования на различных стадиях при затвердевании переохлажденных бинарных систем. Указанными стадиями являются: диффузионно-лимитируемый, диффузионно-лимитируемый и термически контролируемый, а также чисто термически контролируемый режимы роста кристаллических структур. Описание получено на основе модели локально-неравновесного затвердевания [4] и выполнено методами математического моделирования. Разработаны специальные алгоритм и вычислительная схема программного пакета, моделирующего неравновесное структурообразование в бинарных системах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- физико-математическая модель, описывающая кристаллическое структурообразование при ВСЗ разбавленных бинарных сплавов,
- морфологический спектр кристаллических структур в зависимости от начального переохлаждения расплава,
- механизм формирования кристаллической структуры в условиях значительного температурного градиента при высокоскоростной закалке лент спиннингованием, зависимость морфологии структуры от исходной температуры расплава и скорости спиннингования,
- режимы роста термодиффузионного (контролируемого процессами как переноса тепла, так и диффузии вещества) дендрита и описание перехода к термически контролируемому режиму роста.

Предложенная в работе модель имеет практическую значимость и использовалась для проведения прикладных расчетов в задачах по моделированию структурообразования при ВСЗ поверхностных слоев. Реализованный на базе этой модели программный пакет может быть адаптирован для прогнозирования структуры и состава фаз в методе электромагнитной левитации, в высокотехнологичных процессах закалки из жидкого состояния, лазерной и электронной перекристаллизации поверхностей образцов. Пакет может применяться для достижения научно-учебных целей, в частности, для построения кинетических и метастабильных фазовых диаграмм бинарных систем в материаловедении и металлургии. Расширение модели на трехмерную задачу и случай эвтектической кристаллизации позволит использовать пакет как составную часть CAD/CAM систем в прикладных программных комплексах по разработке и оптимизации металлургических и литейных технологий.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 2-й и 4-й Российской университетско-академической конференции (Ижевск, 1995, 1999 г.), IVth International Conference «Fractals-97» (Denver, USA, 1997 г.), 5-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых

ученых (Екатеринбург, 1999 г.), 5th International School on Chaotic Oscillations and Pattern Formation «СНАОС'98» (Саратов, Россия, 1998 г.), I междисциплинарном семинаре «Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, 1999 г.)

Публикации. Основные результаты диссертации содержатся в 14 публикациях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, шести приложений, списка литературы из 107 наименований и изложена на 180 страницах, включая 8 таблиц и 39 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, указаны научная новизна и практическая ценность работы, а также сформулирована цель и определены научные задачи.

Первая глава имеет обзорный характер и посвящена возможным подходам к проблеме описания кристаллического структурообразования при ВСЗ сплавов.

В разделе 1.1 кратко затрагиваются исторические аспекты развития современной теории затвердевания сплавов. Одним из важнейших этапов развития связан с работами Г.П. Иванцова, который нашел решение для формы роста свободного дендрита. При направленном затвердевании кристалл приобретает параболическую форму. Решение Иванцова используется в современной теории для описания вершины дендрита. Следующим этапом явилась предложенная В.Т. Борисовым теория двухфазной зоны (ТДЗ) [1]. Развитие при затвердевании двухфазной зоны приводит к сохранению локального термодинамического равновесия в расплаве при наличии неравновесного состояния в макромасштабе. ТДЗ подтверждена множеством экспериментальных данных [1]. Расширенная ТДЗ, учитывающая гидродинамику течения расплава, а также образование физических несплошностей (газоусадочную пористость), лежит в основе компьютерных моделей проектирования литья заготовок.

В разделе 1.2 обсуждается проблема описания ВСЗ. Конечная ско-

рость фазового превращения приводит к необходимости изменить уравнения модели квазиравновесного (при бесконечно малых скоростях) затвердевания. Отмечено, что наиболее естественное решение состоит в использовании кинетических диаграмм состояния [1]. В этом случае линии ликвидус и солидус смещаются от своих равновесных положений. Указанное смещение определяется различными вкладами в общее переохлаждение на фронте [5]. Для бинарной системы в области твердых растворов кинетическая диаграмма описывается зависимостью тангенса m угла наклона кинетической линии ликвидус и коэффициента k распределения примеси от скорости V затвердевания.

Вид функций $m(V)$ и $k(V)$ в развитых моделях ВСЗ различается. Например, в некоторых моделях учитывается эффект примесного сопротивления движению границы раздела фаз. При малых и средних переохлаждениях (соответствующих скоростям $V < V_D$, где V_D — максимальная скорость диффузии, т.е. скорость распространения фронта концентрационного профиля) такие модели дают хорошее согласие с экспериментальными данными. Однако при высоких переохлаждениях (скоростях $V \sim V_D$ и выше) наблюдается систематическое расхождение с экспериментом. Скорость V_D является параметром и может варьироваться для каждого конкретного сплава в интервале $5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^1$ м/с. Экспериментально параметр V_D определяется из кинетики ВСЗ.

В диссертации используется другой подход к описанию ВСЗ. В работе [4] впервые была сформулирована концепция ВСЗ с учётом эффекта диффузионной релаксации — локально-неравновесная модель затвердевания (ЛНМЗ). Согласно предложенному в [4] подходу, при ВСЗ необходимо учитывать отклонение от локального равновесия не только на границе раздела фаз, но и в процессах диффузионного переноса вещества в объеме расплава. Тогда диффузия вещества описывается уравнением массопереноса гиперболического типа, учитывающим релаксацию потока вещества к состоянию локального равновесия: $\tau_D \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \vec{J} + D \nabla C = 0$. При $V \ll V_D$ ($\tau_D \rightarrow 0$) это уравнение сводится к «классическому» закону

Фика. В ЛНМЗ коэффициент $k(V)$ описывается выражением:

$$k = \begin{cases} \frac{(1 - (V/V_D)^2) k_e + V/V_{DI}}{1 - (V/V_D)^2 + V/V_{DI}} & \text{при } V/V_D < 1, \\ 1 & \text{при } V/V_D \geq 1, \end{cases} \quad (1)$$

где k_e — коэффициент распределения примеси при $V \rightarrow 0$, соответствующий равновесной диаграмме состояния, V_{DI} — скорость диффузии на границе раздела фаз ($V_{DI} \leq V_D$). Функция $k(V)$ включает отклонение от локального равновесия как на границе раздела (введением поверхностной скорости V_{DI} диффузии), так и в объеме жидкой фазы (введением скорости V_D диффузии в объеме). При $V \geq V_D$ выражение (1) показывает существование полного захвата примеси фронтом затвердевания, т.е. $k(V) = 1$. Наклон $m(V)$ кинетического ликвидуса как функция k и V описывается выражением:

$$m = \frac{m_e}{1 - k_e} (1 - k + \ln(k/k_e) + (1 - k)^2 V/V_D). \quad (2)$$

Уравнение (2) в пределе $V_D \rightarrow \infty$ сводится к выражению для кинетического ликвидуса при локально равновесном массопереносе [5]. Только при использовании функции $k(V)$ и $m(V)$ в виде (1) – (2) ЛНМЗ дает самосогласованный подход к проблеме ВСЗ. Обращается внимание, что при $V \geq V_D$ реализуется переход к полностью безразделительному затвердеванию.

В разделе 1.3 проанализированы развитые модели структурообразования при ВСЗ. Приведено краткое описание формализма модели фазового поля (МФП). Обсуждены преимущества и недостатки МФП. Отмечены положительные результаты моделирования кристаллической структуры с использованием МФП. В заключение указывается аналитическая модель — ЛНМЗ, — взятая за основу при построении дискретной модели структурообразования в настоящей работе.

Вторая глава посвящена постановке задачи и формулировке физическо-математической модели неравновесного структурообразования, являющейся по сути расширением модели двухфазной зоны на случай ВСЗ.

В разделе 2.1 обсуждается физическая постановка задачи. Рассматривается физический процесс — формирование кристаллической структуры при ВСЗ разбавленного бинарного сплава, т.е. при скорости V движения

границы раздела фаз сопоставимой со скоростью V_D диффузии, но меньшей скоростей аморфизации. Принимается ряд допущений, без которых решение задачи труднодостижимо. Во-первых, исследуется неизотермическая двухфазная жидко-твердая система при постоянном давлении. Во-вторых, рассматриваются только интервалы концентрации, соответствующие на фазовой диаграмме твердому раствору замещения. Ликвидус и солидус принимаются в виде прямых линий. В-третьих, на рассматриваемых пространственных масштабах ($10^{-3} - 10^{-6}$ м) пренебрегается конвективным механизмом переноса вещества. В-четвертых, не учитывается диффузия в твердой фазе (односторонняя задача).

В разделе 2.2 с учетом принятых допущений записывается система дифференциальных уравнений модели:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - G)C_L + kGC_L] + \text{div}\vec{J} = 0, \quad (3)$$

$$\tau_D \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \vec{J} + D_L (1 - G) \text{grad} C_L = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \nabla \cdot [(1 - G)\vec{V}] \geq 0, \quad (5)$$

$$C_S = kC_L, \quad (6)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = A_L \Delta T + T_Q \frac{\partial G}{\partial t}, \quad (7)$$

где C_L и C_S — концентрация примеси в жидкой и твердой фазах соответственно, \vec{J} — вектор диффузионного потока, $0 \leq G \leq 1$ — доля твердой фазы в локальном объеме, $\tau_D = D_L/V_D^2$ — время диффузионной релаксации локального объема расплава, D_L — коэффициент диффузии, \vec{V} — вектор скорости движения межфазной границы вдоль нормали, направленной в жидкую фазу, t — время, k — коэффициент неравновесного распределения, T — температура, A_L — коэффициент температуропроводности, T_Q — температура адиабатической кристаллизации.

Уравнение (3) учитывает баланс массы и является локальным законом сохранения, записанным в приближении двухфазной зоны [6]. Уравнение (4) представляет собой модифицированный закон Фика в линейном приближении, учитывающий релаксацию (дисперсию) диффузионного потока. Уравнение (5) отражает закон прироста твердой фазы G [6], которая

характеризует степень затвердевания системы в каждой точке и является объемной долей твердой фазы в локальном объеме, связанном с этой точкой. Скачок концентрации на фронте затвердевания (6) определяется неравновесным коэффициентом k распределения (см. уравн. (1)), являющимся функцией скорости роста V . Уравнение теплопроводности (7) с источником учитывает выделение скрытой теплоты кристаллизации и перенос тепла в затвердевающей системе.

Уравнение неразрывности температуры на фронте затвердевания записывается в форме [5]: $T_f = T_A + m(V)C_L + \Gamma K - V/\beta$, где β – кинетический коэффициент, T_A – температура затвердевания основного компонента, T_f – температура в точке фронта, Γ – постоянная капиллярности, K – кривизна поверхности раздела фаз. Наклон m кинетической линии ликвидус принимается в виде (2). Уравнение неразрывности описывает кинетический ликвидус и совместно с уравнениями (1), (2), (7) определяет температуру T_f и неравновесный состав C_L при конечной скорости V фазового превращения. Уравнение для T_f преобразуется к кинетическому уравнению, которое дает неявную зависимость для скорости V :

$$V = \beta(T_A - T_f + m(V)C_L + \Gamma K). \quad (8)$$

Нелинейное уравнение (8) используется для определения скорости кристаллического роста в каждой точке межфазной границы.

Для расчета кривизны в точке границы с долей твердой фазы $0 < G < 1$ выбран один из часто используемых методов оценки кривизны в дискретном пространстве: $K = \left(1 - 2\frac{N_S}{N_0}\right) \frac{1}{h_0}$, где N_S является суммой доли твердой фазы G в элементарных объемах, принадлежащих объему диаметра $2R$ (центр объема совпадает с элементарным объемом, которому принадлежит исследуемая точка границы); N_0 – количество элементарных объемов, в которых производилось суммирование, h_0 – характерный размер элементарного объема.

Для уравнения (4) релаксации диффузионного потока необходимо рассмотреть условия на фронте «диффузионной» волны, т.е. на фронте концентрационного профиля. Граничные условия на диффузионном фрон-

те “ DF ” и границе σ расчетной области принимаются в виде:

$$\left(\vec{J}_+ - \vec{J}_- \right) \Big|_{DF} = V_D (C_+ - C_-) \Big|_{DF} \vec{n}_1, \quad \vec{n}_2 \cdot \vec{J} \Big|_{\sigma} = 0, \quad (9)$$

где \vec{n}_1 — вектор нормали диффузионного фронта, направленный в сторону распространения концентрационного возмущения, \vec{n}_2 — вектор внешней нормали границы расчетной области. В начальный момент времени задаются условия:

$$C \Big|_{t=0} = C_0 = const, \quad \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0, \quad \vec{J} \Big|_{t=0} = \vec{0}, \quad G \Big|_{t=0} = \begin{cases} 1, & \vec{r} \in \Omega_G, \\ 0, & \vec{r} \notin \Omega_G, \end{cases} \quad (10)$$

где \vec{r} — радиус-вектор, Ω_G определяет исходный кристалл (начальную область твердой фазы). На границе σ граничные условия по температуре принимаются адиабатического типа или в виде закона охлаждения:

$$\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} \Big|_{\sigma} = \vec{0} \quad \text{или} \quad \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{\sigma} = s(\sigma), \quad (11)$$

где функция s зависит от координаты точки. Начальное условие по температуре и исходное переохлаждение полагаются следующими:

$$T \Big|_{t=0} = T_0 = const, \quad \Delta T = T_A + m_e C_0 - T_0 \geq 0. \quad (12)$$

Таким образом, система уравнений (1)–(12) позволяет определить химический состав, морфологию границы раздела и распределение температуры в затвердевающей области в каждый момент времени. Модель, представленную уравнениями (1)–(12), обозначается как «термодиффузионная модель затвердевания» (ТДМЗ).

В разделе 2.2 анализируются пространственные и временные масштабы протекания процессов теплопереноса и массопереноса. Характерная ширина концентрационной и температурной неоднородностей вблизи фронта затвердевания оценивается как $\delta_D = \frac{2D_L}{V}$ и $\delta_T = \frac{2A_L}{V}$ соответственно [5]. Для большинства сплавов величины δ_D и δ_T отличаются на несколько порядков. По этой причине при масштабном преобразовании отдельных уравнений системы (1)–(12) используются разные, соответствующие описываемому процессу, масштабы. Далее определяется набор правил для преобразования функций модели к безразмерному виду.

В разделе 2.3 производится упрощение вида некоторых уравнений исходя из свойств изучаемой системы. После этого осуществляется преобразование системы уравнений (1) – (12) к безразмерному виду.

В третьей главе подробно рассматривается построение дискретной, а далее компьютерной модели.

В разделе 3.1 выбирается область моделирования – *двумерная* прямоугольная область – и метод дискретизации. Обоснован выбор именно *двумерной*, а не *трехмерной* задачи, решение которой ведет к большим вычислительными затратами. Отмечено, что *двумерная* задача не позволяет провести *прямое* количественное сопоставление с экспериментальными данными, однако позволяет качественно описать структурообразование при ВСЗ. Также в работе предложен метод *косвенного* сопоставления результатов *двумерного* моделирования и натурального эксперимента.

Обсуждается проблема построения разностной сетки для моделирования двух разномасштабных процессов массопереноса и теплопереноса. Оптимальным предлагается метод сопряжения решений на двух разномасштабных, соответствующих описываемому процессу, сетках. Для адекватного описания явления численной моделью необходимо выполнение $L \gg \delta > h$ между размером L области, характерным масштабом δ процесса и шагом сетки h .

В работе использована явная разностная схема. Отмечается, что явная схема условно устойчива и накладывает строгие ограничения на соотношение шага h и интервала τ моделирования. Однако на рассматриваемых областях моделирования всегда удастся выбрать параметры, удовлетворяющие условиям устойчивости. Далее описывается способ построения разностных сеток для расчета концентрации, диффузионных потоков и температуры.

В разделе 3.2 осуществляется переход от дифференциальной к конечно-разностной форме записи уравнений модели. Отмечается, что вычисление скорости V производится неявным образом по нелинейному уравнению (8). Для уменьшения вычислительной погрешности проводится линейная интерполяция значений концентрации C_f и температуры T_f в точках границы.

В разделе 3.3 рассмотрен алгоритм вычислений одного временного слоя и задачи в целом. Оценены вычислительные затраты для расчета выбранных областей. Описаны особенности реализации дискретной модели в программном пакете.

В четвертой главе приведены результаты численного исследования процессов структурообразования в изотермическом приближении, когда размеры области моделирования меньше или сопоставимы с масштабом неоднородности теплового поля ($L \sim \delta_T$).

Для оценки справедливости ТДМЗ проведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными по затвердеванию хорошо изученных в литературе сплавов Fe – C, Ag – Cu, Cu – Ni и Ni – B. В итоге получено удовлетворительное согласие с экспериментально наблюдаемыми структурами, описанными в литературе [3, 5].

В разделе 4.1 на примере сплава Cu – 32 вес. % Ni получен морфологический спектр кристаллических структур в зависимости от скорости V_0 в начальный момент расчета: последовательный фронт $V = V_C$, равновесная ячеистая структура \rightarrow дендриты \rightarrow неравновесная ячеистая структура $V = V_A$, последовательный фронт (см. рис. 1). Скорости V_C и V_A являются нижней и верхней границами абсолютной морфологической устойчивости фронта затвердевания. В целом, описанный морфологический спектр подобен результатам, полученным ранее в модели анизотропного роста [6]. Однако в отличие от моделей, базирующихся на соблюдении принципа локального равновесия, полученный спектр отражает переход к качественно иному механизму затвердевания при достижении скоростей роста, равных или больших скорости V_D (см. рис. 1 (д) и (е)).

В разделе 4.2 исследуется явление бифуркаций изменения периода в структуре вторичных ветвей свободно растущего дендрита [7], когда расстояние λ между быстрорастущими ветвями последовательно удваивается. В [6, 7] отмечено, что выделение характерного расстояния во вторичном ветвлении зависит от ΔT и связано с отбором длины волны структурного возмущения. В настоящей работе исследование бифуркаций было продолжено и выявлена качественную связь с поведением нелинейных динамических систем в локально неравновесном случае. На примере спла-

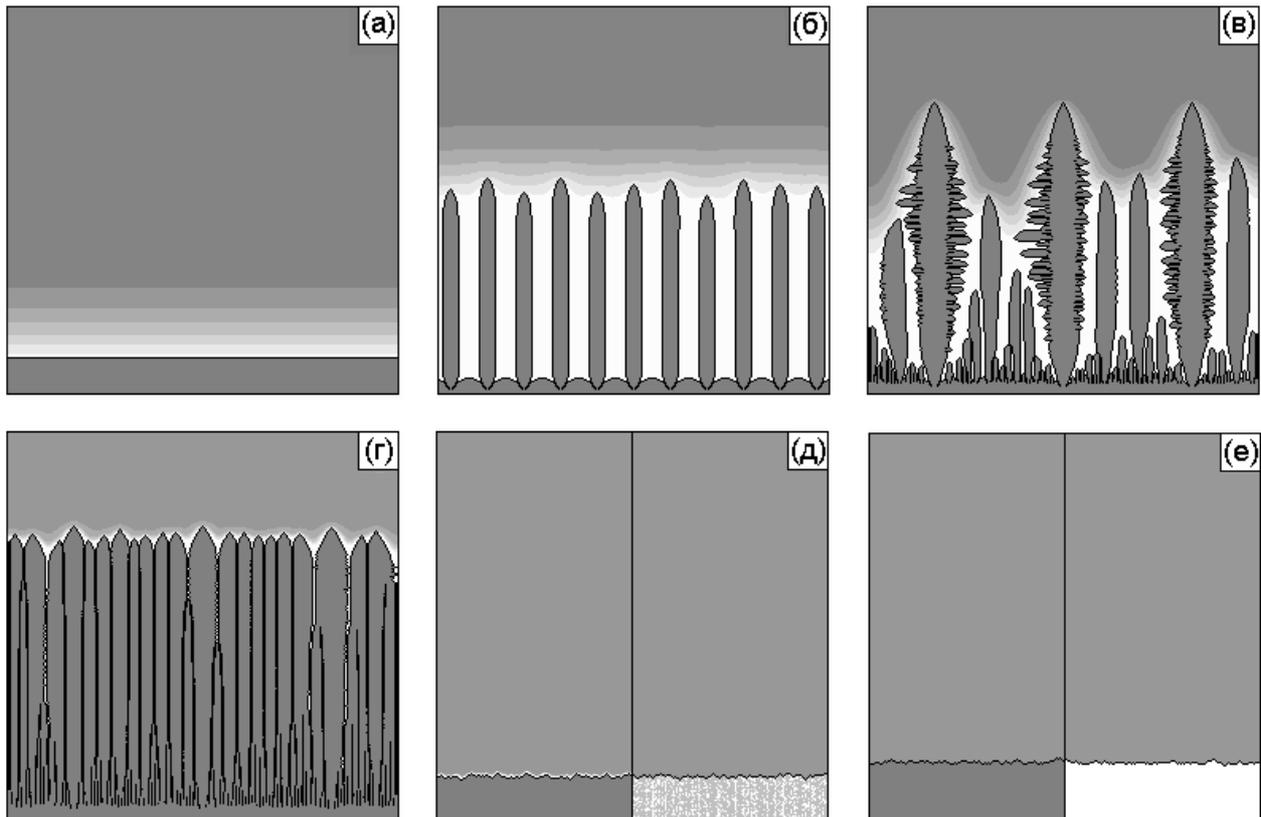


Рис. 1. Морфологический спектр ростовых структур в зависимости от начальной скорости затвердевания: (а) Плоский фронт с полным перераспределением примеси, $V_0/V_D = 0,01$. (б) Ячейки, $V_0/V_D = 0,11$. (в) Дендриты, $V_0/V_D = 0,18$. (г) «Вырождающиеся» ячейки, $V_0/V_D = 0,27$. (д) Фронт с частичным перераспределением, $V_0/V_D = 0,55$. (е) Фронт без перераспределения примеси, $V_0/V_D > 1$. Светлым фоном в жидкой фазе показаны обогащенные примесью области. Белый фон в твердой фазе соответствует исходному составу C_0 .

ва Fe – 0.1 вес. % С исследована динамика развития боковой поверхности свободно растущего дендрита. Проанализированы факторы, приводящие к неустойчивости границы раздела фаз. Классифицированы три возможных сценария развития боковой структуры дендрита: гладкая граница раздела, периодическая структура вторичных ветвей, хаотическая структура вторичных ветвей (рис. 2). Сценарий развития боковой структуры зависит от двух управляющих параметров: начального переохлаждения и расстояния от вершины дендрита, определяющего локальное переохлаждение в каждой точке границы раздела. При увеличении переохлаждения получена следующая последовательность сценариев: иглообразный дендрит; структура с постоянным периодом; хаотическая структура с непостоянным периодом; структура с удвоенным периодом; пакетная структура (быстро растущие ветви с плотно упакованной структурой между ними медленно рас-

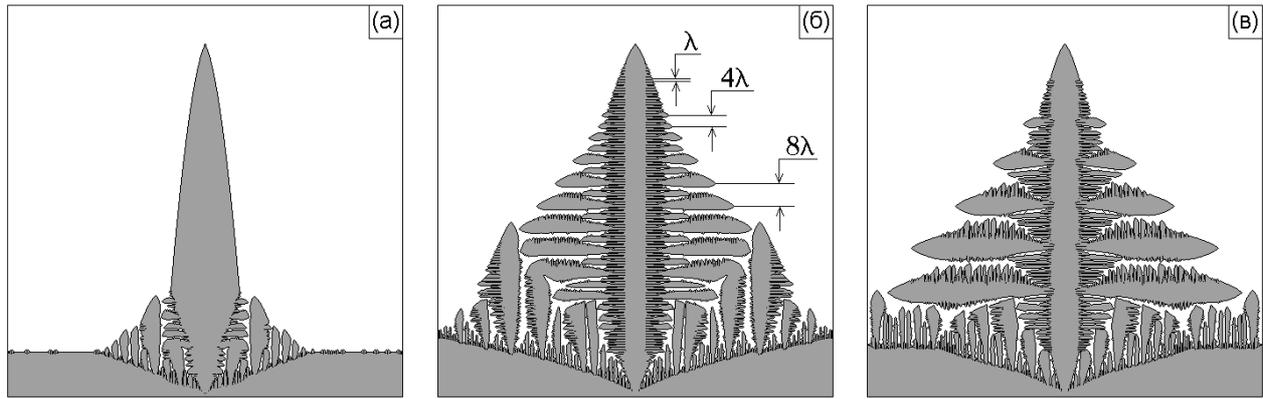


Рис. 2. Иллюстрация различных сценариев развития боковой структуры свободно растущего дендрита: (а) иглообразный дендрит, (б) дендритная структура после структурной бифуркации изменения периода ветвления $\lambda \rightarrow 4\lambda \rightarrow 8\lambda$, (в) пакетная структура ветвей дендрита.

тущих ветвей); иглообразный дендрит. Подробно рассмотрено явление бифуркаций в структуре вторичных ветвей. Проанализировано соотношение масштабов δ_D и λ , а также предложен критерий возникновения бифуркаций: кратность величин δ_D и λ .

Раздел 4.3 посвящен исследованию на примере сплава Cu - 32 вес. % Ni влияния стохастического шума на процессы структурообразования. С этой целью в модели шум учитывался в: а) кинетике роста, б) неоднородном распределении примесного компонента в начальный момент. Анализ результатов первой серии показал, что увеличение амплитуды шума при других неизменных параметрах расчета приводит к возрастанию количества N проросших ветвей первого порядка. Это соответствует уменьшению межкристаллического расстояния. После достижения критической амплитуды шума функция N не изменяется. Расчеты второй серии с шумом в начальном распределении примеси показали сходные результаты.

Проведено сравнение результатов численного моделирования с геометрической моделью Колмогорова [8], которая позволяет рассчитать количество проросших кристаллов после их отбора в затвердевающей системе. Результаты расчетов показали, что численная модель хорошо согласуется с геометрической моделью в диапазоне переохлаждений от $\Delta T = 207$ К до $\Delta T = 225$ К. При $225 \text{ К} \leq \Delta T \leq 243 \text{ К}$ теория Колмогорова согласуется лишь частично, расходясь с результатами ТДМЗ. Наконец, при $\Delta T > 243 \text{ К}$ имеет место существенное расхождение. Отмечается, что расхождение

обусловлено тем, что модель Колмогорова дает количественную оценку без учета массопереноса и степени переохлаждения системы. Также модель Колмогорова не учитывает разветвленность дендритных кристаллов и возможные морфологические переходы в структуре (например, переход «ячейка – дендрит», наблюдаемый при малых переохлаждениях).

В пятой главе приведены результаты расчета структуры в неизотермическом приближении, когда размеры области моделирования больше масштаба неоднородности теплового поля ($L > \delta_T$) и исследование проводится в полной – термодиффузионной – постановке.

Раздел 5.1 посвящен проверке адекватности описания моделью процесса ВСЗ. Подтверждена консервативность ТДМЗ – выполнение теплового и массового баланса. Сопоставлены численное и аналитическое решения задачи о квазистационарном режиме движения плоского фронта при разных скоростях затвердевания. Получено, что для указанной задачи максимальная погрешность расчета функций концентрации C и температуры T на примере сплава Fe – 0.1 вес. % C составила 22 и 8 % соответственно.

В разделе 5.2 ТДМЗ адаптирована для изучения механизма формирования структуры спиннингуемой ленты. Принималось два допущения: а) линейное распределение температуры по глубине ленты (установившийся градиент), б) возможность объемного зарождения кристаллов в объеме расплава. Проведены три серии расчетов с использованием параметров сплава Ni–0.186 вес. % В, для которого наблюдается формирование кристаллической структуры в широком диапазоне скоростей спиннингования и аморфизация маловероятна.

В первой серии изучались закономерности развития ансамбля кристаллов в зависимости от исходного переохлаждения расплава, эжектируемого из сопла на диск. В пределах принятых допущений и выбранных констант увеличение переохлаждения приводит к изменению структуры от столбчатых, последовательно растущих кристаллов (при $\Delta T < 156$ К, рис. 3(а)) до равноосной структуры кристаллов (при $165 < \Delta T < 174$ К, рис. 3(в)). Переход осуществляется через промежуточную стадию (рис. 3(б)) в диапазоне переохлаждений $156 < \Delta T < 165$ К. Дальнейшее увеличение переохлаждения, $\Delta T \geq 174$ К, инициирует механизм взрывной

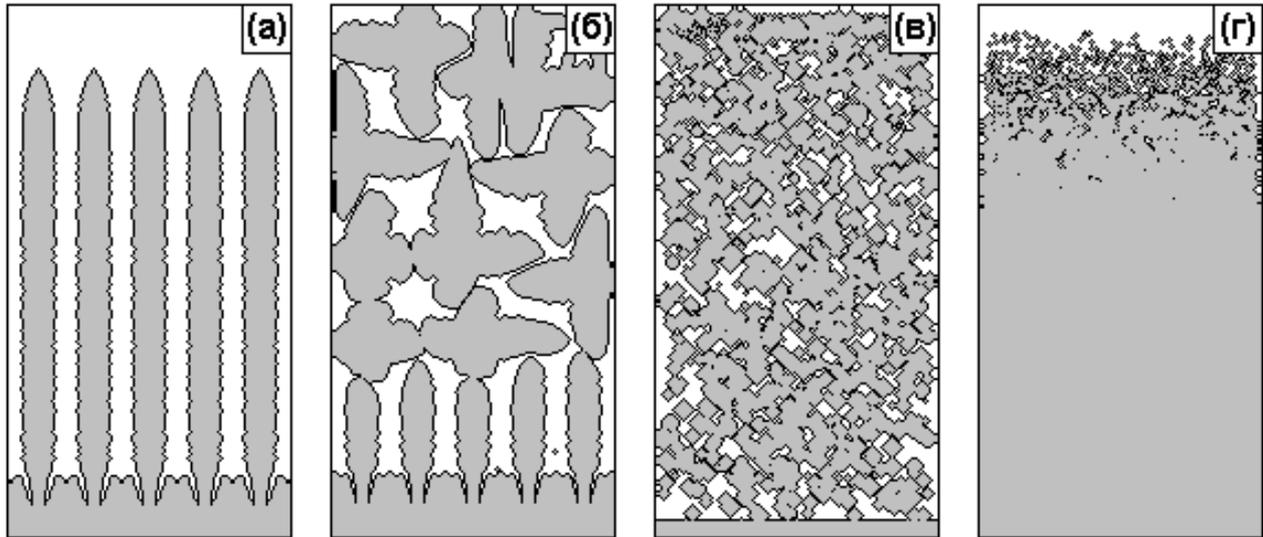


Рис. 3. Кристаллическая структура контактной стороны «лента – диск» в зависимости от исходного переохлаждения расплава. (а) Последовательный рост кристаллов, $\Delta T = 156$ К. (б) Сочетание последовательного и объемного роста кристаллов, $\Delta T = 165$ К. (в) Объемный рост мелкокристаллической структуры, $\Delta T = 174$ К. (г) Движение высокоскоростного фронта по механизму взрывного затвердевания, $\Delta T = 183$ К.

кристаллизации расплава (см. рис. 3(г)).

Целью второй серии расчетов являлось изучение практически важного вопроса о зависимости кристаллической структуры ленты от скорости V_S спиннингования (которая определяет величину градиента G). Установлено, что при увеличении V происходит переход от объемно растущей равноосной структуры к последовательно растущей столбчатой структуре кристаллов (см. табл. 1). Подобная тенденция в образовании структурных зон в спиннингуемых лентах обнаружена и в натуральных экспериментах. В третьей серии требовалось выявить отличие в структуре на разных контактных сторонах ленты. Моделирование структуры ленты с различных контактных сторон «лента – диск» и «лента – воздух» показало отличие в структурах кристаллов. Это обусловлено тем, что поверхность «лента – диск» формируется в положительном градиенте температуры, $G > 0$, а поверхность «лента – воздух» — в отрицательном градиенте, $G < 0$.

Обращено внимание, что в отличие от взрывной кристаллизации (рис. 3(г)) существует также иной механизм перехода к плоскому фронту при ВСЗ. Этот механизм реализуется при достижении абсолютной морфологической устойчивости фронта при $V \geq V_A$ [5], где V_A — скорость абсолютной устойчивости на диффузионных масштабах. На рис. 4 показано, что

Таблица 1. Параметры расчетов и кристаллическая структура в зависимости от скорости спиннингования V_S , градиента G температуры в ленте толщиной d . Зависимость толщины ленты от скорости спиннингования взята из [9].

G , К/м	V_S , м/с	d , мкм	Структура
$6.9 \cdot 10^4 - 2.4 \cdot 10^5$	60	80	равноосные кристаллы
$2.4 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	120	45	равноосные и столбчатые кристаллы
$\geq 5.1 \cdot 10^5$	220	20	столбчатые кристаллы

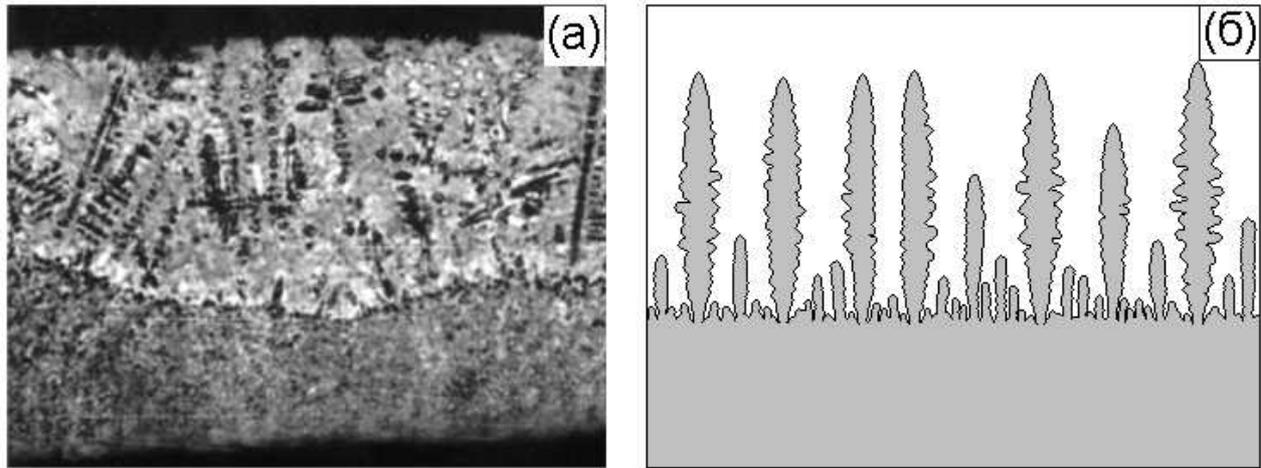


Рис. 4. (а) Кристаллическая структура сплава Ni – 18 ат.% В, полученная после перехода от морфологически гладкого фронта высокоскоростного затвердевания к ячейисто – дендритной структуре на некотором расстоянии от поверхности раздела «лента – диск». (б) Результаты численного расчета сплава Ni – 0.186 вес.% В.

часть ленты затвердела с образованием однородной кристаллической структуры. Однако, при движении фронта в положительном градиенте, $G > 0$, скорость фронта уменьшилась ниже значения V_A . Плоский фронт стал морфологически неустойчивым, и произошел переход к ячейисто- дендритной структуре (рис. 4).

В разделе 5.3 рассматриваются режимы роста термодиффузионного дендрита. В развитых моделях структурообразования, как правило, описывается формирование структуры, контролируемое или массопереносом, или теплопереносом. Моделирование структурообразования с одновременным расчетом тепло- и массопереноса является сложной задачей, решенной только в последнее время (например, в работе [10]). Однако в [10] термодиффузионная задача не рассчитывается в полной мере. Для исследования выбраны намеренно завышенные параметры при расчете переноса массы и тепла. Кроме того изучены процессы дендритного роста в весьма огра-

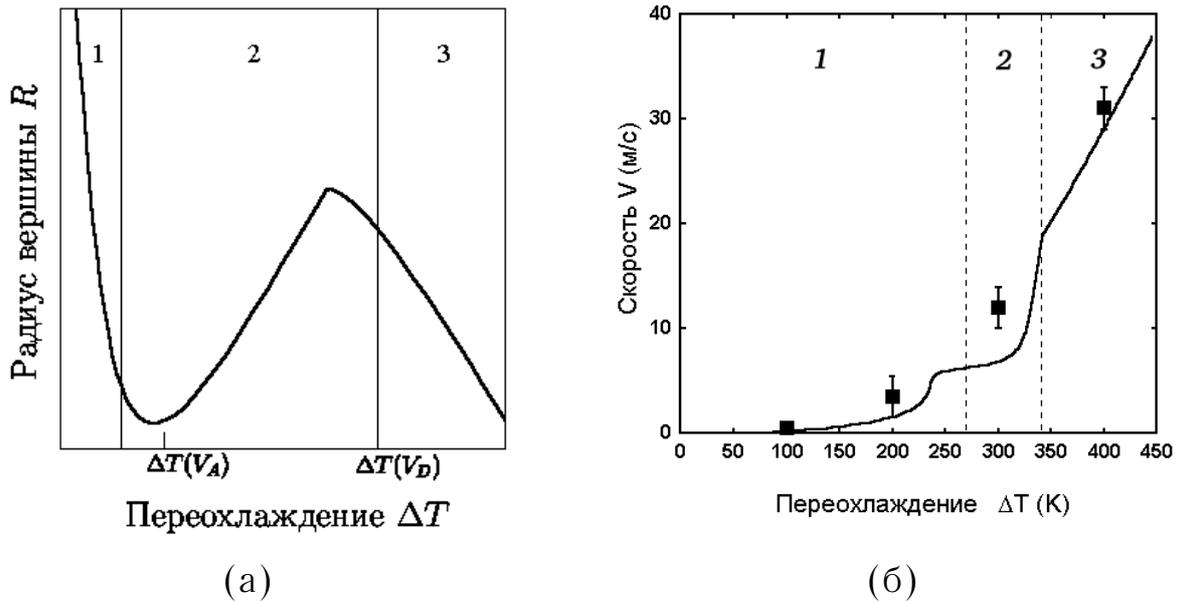


Рис. 5. (а) Качественная зависимость радиуса R вершины дендрита от переохлаждения ΔT . Обозначены три режима роста дендрита: 1 – диффузионно лимитируемый; 2 – диффузионно лимитируемый и термически контролируемый; 3 – термически контролируемый. (б) Кинетика затвердевания сплава Ni – 0.7 ат. % В, полученная в численной (■) и аналитической (□) моделях.

ниченном диапазоне скоростей охлаждения. Предложенная в диссертации ТДМЗ рассматривает скорости затвердевания во всем интервале возможных при ВСЗ $10^{-1} - 10^1$ м/с скоростей. Также в ТДМЗ демонстрируется четкий переход от термодиффузионного к тепловому дендриту при достижении скорости $V = V_D$.

Термодиффузионным дендритом (ТДД) назовем дендрит, формирование которого определяется процессами как диффузионного переноса примеси, так и выделения и переноса тепла. Строгое определение ТДД дается зависимостью радиуса вершины дендрита от полного переохлаждения (рис. 5(а)), где функция $R(\Delta T)$ построена с использованием 2D ЛНМЗ модели дендритного роста. Переход от диффузионно-лимитируемого режима к термически контролируемому сопровождается резким возрастанием радиуса вершины R . Переход к плоскому фронту на тепловых масштабах (бесконечному радиусу кривизны), в диссертации не рассматривается.

В работе [3] приведены результаты натурального изучения ВСЗ сплава Ni – 0.7 ат.% В. Следует отметить, что при достижении критического переохлаждения $\Delta T^* \simeq 214$ К в эксперименте наблюдается резкое увеличение скорости роста. Было найдено, что эффект увеличения скорости обусловлен эффектом неравновесного захвата примеси растущим кристаллом.

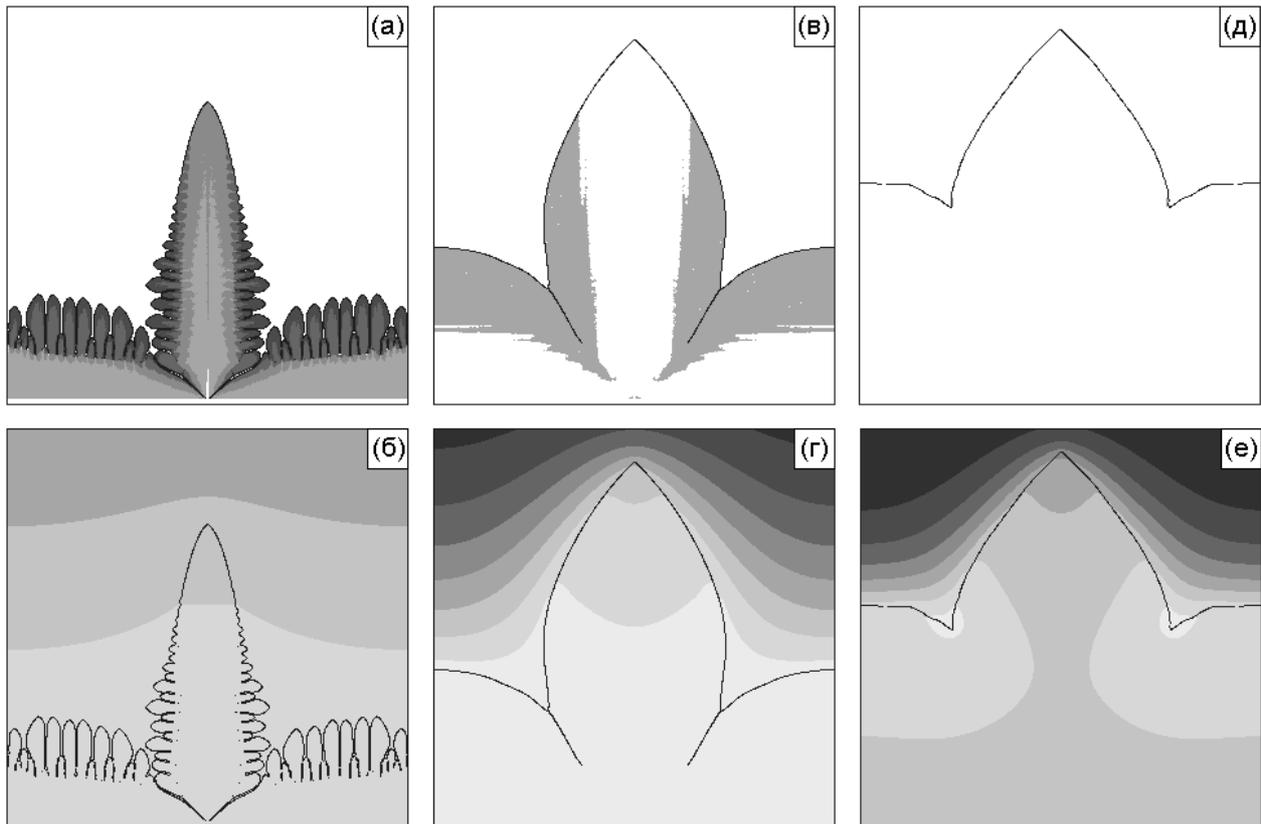


Рис. 6. Переход от диффузионного лимитируемого к чисто термически контролируемому режиму роста. Начальное переохлаждение ΔT расплава: (а),(б) 140 К; (в),(г) 390 К; (д),(е) 590 К. (а),(в),(д) Распределение примеси в кристалле. Более светлый фон соответствует бóльшей концентрации, белый фон – исходной $C = C_0$. (б),(г),(е) Относительное изменение температуры $(T - T_0)/\Delta T_0$. Светлый фон соответствует более разогретой области.

Аналитическая кривая, полученная в *трехмерной* ЛНМЗ [11], удовлетворительно описывает эксперимент при малых и при больших переохлаждениях. Для проверки ТДМЗ, основанной на ЛНМЗ, в работе проведено численное моделирование в *двумерном* случае. Расчеты *двумерной* дискретной модели и *двумерной* аналитической модели показали сходные результаты (рис. 5(б)). Логическую связь подходов можно представить схемой: 3D эксперимент [3] \leftrightarrow 3D аналитическая модель [11] \leftrightarrow 2D аналитическая модель \leftrightarrow 2D дискретная модель [настоящая работа]. Таким образом проведена дополнительная проверка справедливости дискретной модели, а также *косвенное* сопоставление с натурным экспериментом.

На рисунке 6 показан переход от диффузионно-лимитируемого режима роста свободно растущего дендрита (режим 1 на рис. 5(а)) при переохлаждении $\Delta T = 140$ К к чисто термически контролируемому режиму при переохлаждении $\Delta T = 590$ К (режим 3 там же). Это представляет собой весь-

ма оригинальный результат. Химический состав в обеих фазы приближается к своему исходному значению C_0 . При достижении скорости $V = V_D$ наблюдается полностью однородное распределение примесного компонента (рис. 6(д)). Переход к термически контролируемому росту должен сопровождаться резким увеличением радиуса вершины дендрита (см. рис. 5(а)), что подтверждено в расчетах. Из сравнения вариантов (б) и (е) на рисунке 6 следует, что радиус вершины при переходе от диффузионно к термически контролируемому режиму роста значительно возрастает.

В заключении сформулированы **основные научные результаты и выводы** диссертационной работы:

1. Предложенная термодиффузионная модель расширяет класс моделей двухфазной зоны на случай высокоскоростного затвердевания и описывает кристаллическое структурообразование в разбавленных бинарных сплавах в качественном соответствии с натурными экспериментами.

2. Возрастание интенсивности стохастического шума, обусловленного флуктуациями в кинетике роста, тепловом и концентрационном полях, приводит к увеличению дисперсности кристаллической структуры.

3. При высокоскоростной закалке лент спиннингованием кристаллическое структурообразование обусловлено конкурентными процессами: а) зарождения и роста кристаллов в объеме, б) ростом последовательной столбчатой структуры. Увеличение скорости спиннингования приводит к увеличению положительного температурного градиента и преобладанию столбчатой структуры.

4. Морфологический спектр структур представлен следующей последовательностью в зависимости от степени переохлаждения: фронт с полным перераспределением примеси → ячейки → дендриты → «вырождающиеся» ячейки → фронт с частичным перераспределением → фронт без перераспределения примеси.

5. С увеличением скорости затвердевания реализуется переход от диффузионно-контролируемого к термически контролируемому режиму роста и достижение исходного химического состава вдоль оси основного ствола дендрита.

В приложениях приведен дополнительный материал, обосновываю-

ший физическую и математическую корректность термодиффузионной модели. В «Приложении А» анализируются условия, задаваемые на границе диффузионного фронта, распространяющегося со скоростью V_D . В «Приложении Б» выводятся условия вычислительной устойчивости дискретной модели. В «Приложение В» обсуждается метод оценки погрешности результатов численного моделирования. «Приложение Г» дает обзор программной реализации пакета программ для расчета структурообразования. В «Приложении Д» описывается аналитическая модель свободного роста дендрита в бесконечном двумерном пространстве, сопоставление с которой осуществлено в 5 главе. Физические параметры исследованных в работе сплавов приводятся в табличном виде в «Приложении Е».

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Морфологический спектр ростовых структур в сплавах при высокоскоростном затвердевании: Тез. докл. 2-й российской унив.-акад. науч.-прак. конф. — Ижевск, 1995.
2. Galenko P.K., Krivilyov M.D., Buzilov S.V. Bifurcations in a sidebranch surface of a free-growing dendrite // Phys. Rev. E. 1997. V.55. №1. P.611–619.
3. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Crystal pattern formation under local nonequilibrium solidification // Fractal Frontiers. Edited by M.M. Novak and T.G. Dewey. Singapore: World Scientific, 1997. P.411–419.
4. Galenko P.K., Krivilyov M.D., Emelyanov K.V. Bifurcations in dendritic structure of a solidifying system: By 5th International school on chaotic oscillations and pattern formation «CHAOS–98». — Saratov, 1998. — P.29.
5. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Влияние стохастического шума на дендритную структуру затвердевающего сплава: Тез. докл. на I междисц. семинаре «Фракталы и прикладная синергетика». — Москва, 1999. — С.196.
6. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Программный комплекс для моделирования кристаллического структурообразования в переохлажденных бинарных сплавах: Уч. пособие. — Ижевск: “Удмуртский университет”, 1999. — 59 с.
7. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Емельянов К.В. Бифуркации в струк-

туре свободно растущего дендрита при затвердевании бинарной системы // Изв. вузов: Прикладная нелинейная динамика. — 1999. — Т.7. — №2,3. — С.122–136.

8. Кривилев М.Д., Галенко П.К. Математическое моделирование кристаллического структурообразования при высокоскоростной закалке бинарного расплава спиннингованием: Тез. докл. 4-й российской унив.-акад. науч.-прак. конф. — Ижевск, 1999. — Ч.7. — С.157–158.

9. Кривилев М.Д., Казаков С.Л. Численное моделирование влияния стохастического шума на дендритную структуру затвердевающего сплава: Тез. докл. на 5-й всерос. конф. студентов-физиков. — Екатеринбург, 1999. — С.238–239.

10. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Model for isothermal pattern formation of growing crystals in undercooled binary alloys // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2000. V.8. P.67–79.

11. Galenko P.K., Krivilyov M.D. Modelling of crystal pattern formation in isothermal undercooled alloys // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2000. V.8. P.81–94.

12. Галенко П.К., Кривилев М.Д. Изотермический рост кристаллов в переохлажденных бинарных сплавах // Математическое моделирование. — 2000. — Т.12. — №.11. — С.17–37.

13. Галенко П.К., Кривилев М.Д. Конечно-разностная схема для моделирования кристаллического структурообразования в переохлажденных бинарных сплавах // Математическое моделирование. — 2000. — Т.12. — №.12. — С.11–23.

14. Галенко П.К., Кривилев М.Д., Ладьянов В.И., Осетров М.В. Применение модели локально неравновесного затвердевания к процессу кристаллического структурообразования при высокоскоростной закалке расплавов спиннингованием // Кристаллография. — 2001. — Т.46. — №2. — С. 354–355. — Деп. в ВИНТИ (№827–ВОО, 2000 г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. — М.: Металлургия, 1987. — 224 с.

- [2] Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. — М.: Metallurgia, 1982. — 167 с.
- [3] Eckler K., Cochrane R.F., Herlach D.M. et al. Evidence for a transition from diffusion-controlled to thermally controlled solidification in a metallic alloys // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 45. — N 9. — P. 5019–502.
- [4] Galenko P., Sobolev S. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys // *Phys. Rev. E.* — 1997. — V. 55. — N 1. — P. 343–352.
- [5] Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification.* — Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992. — 305 p.
- [6] Galenko P.K., Zhuravlev V.A. *Physics of Dendrites.* — Singapore: World Scientific, 1994. — 212 p.
- [7] Уманцев А.Р., Виноградов В.В., Борисов В.Т. Моделирование эволюции дендритной структуры // *Кристаллография.* — 1986. — Т. 31. — N 5. — С. 1002–1008.
- [8] Колмогоров А.Н. К вопросу о «геометрическом отборе» кристаллов // *Доклады АН СССР.* — 1949. — Т. 65. — N 5. — С. 681–684.
- [9] Дьяконов Б.П., Волков В.А., Ладьянов В.И. и др. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру закристаллизованных лент быстрозакаленных сплавов $Ni_{82}B_{18}$ // Тез. докл. Всеросс. сем. «Структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки расплава». — Ижевск, 1995. — С. 82.
- [10] Loginova I., Amberg G., Agren J. Phase-Field Simulations of Non-Isothermal Binary Alloy Solidification // *Acta. Mater.* — 2001. — V. 49. — P. 573–581.
- [11] Galenko P.K., Danilov D.A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in a binary alloy melt // *Phys. Lett. A.* — 1997. — V. 235. — P. 271–280.