

Влияние скорости охлаждения при затвердевании на структуру сплавов

Факторы, влияющие на скорость кристаллизации сплавов.

Скорость охлаждения в период затвердевания – важнейший фактор, определяющий структуру и свойства литого сплава заданного состава.

В промышленных условиях получения сплавов скорости охлаждения значительно превосходят те, которые необходимы для протекания диффузионных процессов в равновесных условиях. Поэтому для оценки возможных отклонений от равновесного состояния часто приходится использовать диаграммы метастабильных равновесий, а не равновесные диаграммы.

Скорости охлаждения при кристаллизации определяют три основных фактора:

- 1) сечение отливок и масса кристаллизующегося металла (слитка);
- 2) интенсивность теплоотвода;
- 3) теплофизические свойства ($T_{пл}$, $S_{кр}$, C_p , λ и др.) кристаллизующегося сплава и металлоприемника – охладителя (жидкости, газа, теплопроводного металла).

Обычные технические процессы получения деформируемых и литейных сплавов предполагает использование массивных литых заготовок (слитков или фасонных отливок). Скорости кристаллизации таких заготовок относительно невысоки: $V_{кр} = 10^{-2} \div 10^1$ К/с.

Переход на новую гранульную технологию получения сплавов позволил резко увеличить скорости кристаллизации за счет уменьшения массы металла-гранул. Вследствие этого скорость кристаллизации возрастает на порядки и составляет $V_{кр} = 10^3 \div 10^6$ К/с.

Еще больше скорости охлаждения получают при получении чешуек, тонких лент.

Скорости охлаждения различных заготовок и изделий при литье алюминиевых сплавов

Вид литой заготовки или изделия	Условия получения заготовки или изделия	Толщина (диаметр), мм	Скорость охлаждения, К/с
Получение изделий из массивных слитков (отливок)			
Фасонные отливки	Песчаная форма	Отливки средних размеров	10^{-2}
	Кокиль, литье под давлением	То же	10^0
Слитки	Водоохлаждаемая изложница	(500)	10^{-1}
	Непрерывное литье	(1000) (100)	10^0 $5 \cdot 10^{-1}$
Получение заготовок методом быстрой кристаллизации			
Литая полоса	Литье полосы	6	10^2
Литая проволока	Литье проволоки	(6)	$5 \cdot 10^2$
Гранулы	Разбрызгивание в воде	(4)	$5 \cdot 10^3$
		(0,5)	$5 \cdot 10^4$
		(0,05)	$5 \cdot 10^6$
Порошок	Распыление азотом	0,4	$5 \cdot 10^3$
		(0,05)	$5 \cdot 10^4$
Чешуйки	Охлаждение на металлической подложке	50 мкм	$5 \cdot 10^5$
		20 мкм	10^6
		<10 мкм	до 10^9

Влияние скорости кристаллизации на параметры структуры сплавов

Увеличение скорости охлаждения ($V_{\text{охл}}$) при кристаллизации приводит к изменению строения первичных кристаллов и эвтектических фаз на границах дендритной ячейки.

1. Увеличение скорости охлаждения в интервале кристаллизации приводит к уменьшению размера дендритного параметра (дендритной ячейки) $d_{\text{яч}}$:

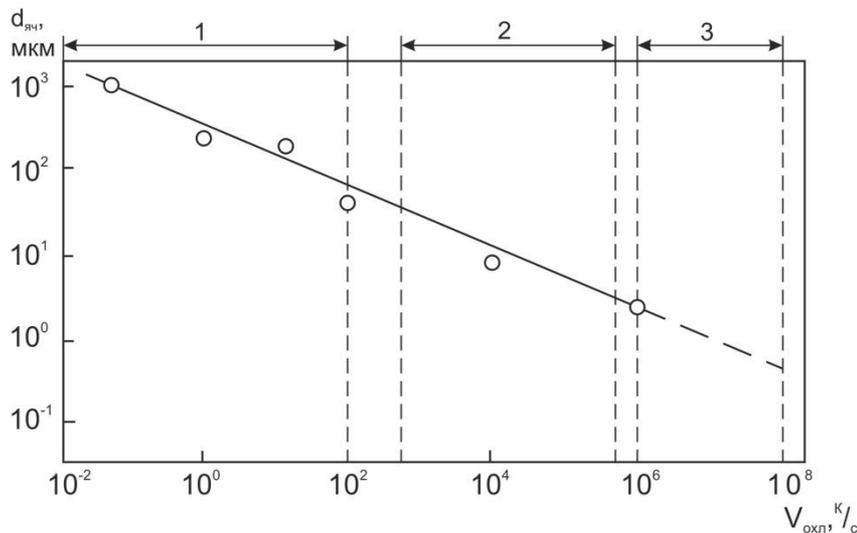
где A и n – константы для сплава данного состава, причем n находится в пределах от 0,3 до 0,5.

$$d_{\text{яч}} = A / V_{\text{охл}}^n$$

В логарифмических координатах ($\lg d_{\text{яч}} - \lg V_{\text{охл}}$) эта зависимость линейная (см. рис):

1. $V_{\text{охл}} = 10^2 \div 10^3 \text{ K/c}$ – обычные технологии получения сплавов из массивных слитков или ОТЛИВОК.

2. $V_{\text{охл}} = 10^3 \div 10^5 \text{ K/c}$ – гранульная или порошковая технология получения полуфабрикатов из



lg, Ni, Fe, и Ti.

йка, тонкая лента,

иц фаз и эвтектических

определяется по

ант $m = kd_{\text{яч}}$

нейший параметр,

сть структуры литого

Влияние скорости кристаллизации на структуру алюминиевых сплавов, легированных переходными металлами (ПМ) (продолжение 1)

Кристаллизация слитков, отливок и гранул **в реальных условиях всегда неравновесна**. Важнейшим следствием неравновесной кристаллизации является **дендритная ликвация**. Она возникает вследствие **частичного подавления диффузии в жидкой и твердой фазах**.

Установлены следующие закономерности изменения параметров структуры сплавов от скорости кристаллизации.

1. Размер дендритного параметра ($d_{\text{яч}}$) с увеличением скорости охлаждения уменьшается и между этими параметрами в логарифмических координатах ($\lg d_{\text{яч}} - \lg V_{\text{охл}}$) выполняется линейная зависимость.
2. Толщины включений избыточных фаз на границах при увеличении скорости охлаждения уменьшается, и зависимость размера частиц от величины дендритного параметра линейная: $m = kd_{\text{яч}}$.
3. Наиболее важной особенностью кристаллизации алюминиевых сплавов с добавками ПМ (Mn, Cr, Zr, Ti, V, Nb, и др.) с большими скоростями охлаждения ($\geq 10^3 \text{ K/с}$) является увеличение концентрации легирующего компонента в твердом растворе сверх равновесного предела растворимости. **Такие растворы называют аномально пересыщенными**.
4. Применение больших скоростей охлаждения при кристаллизации приводит к ряду **метастабильных состояний**: образуются новые соединения, кристаллизуются фазы, являющиеся метастабильными в данной температурно-концентрационной области, расширяются области твердых растворов и т.д.

Поэтому для понимания особенностей кристаллизации таких сплавов необходимо использовать **диаграммы метастабильных равновесий**, которые указывают

Влияние скорости кристаллизации на структуру алюминиевых сплавов систем Al-Zn-Mg-(Cu), легированных ПМ и без ПМ

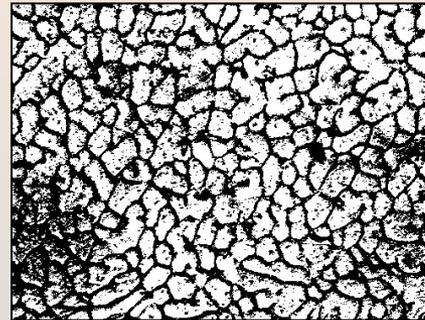
61

(продолжение 2)

Микроструктура слитков и гранул сплава Al – 13%Zn – 4%Mg – 2%Cu (без ПМ), X300

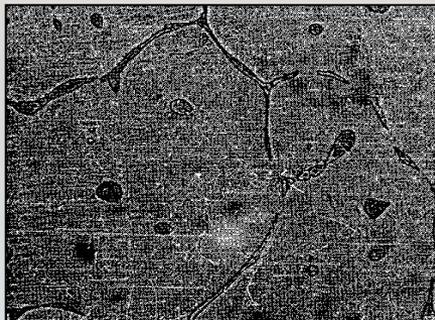


СЛИТОК,
 $V_{\text{охл}} = 10^0 \text{K/С}$

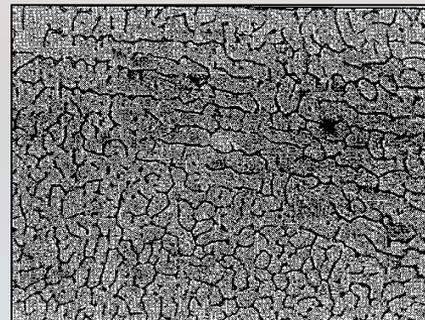


гранула,
 $V_{\text{охл}} = 10^3 \text{K/С}$

Микроструктура слитков и гранул сплава Al – 6%Zn – 4%Mg (без ПМ)



СЛИТОК,
 $V_{\text{охл}} = 10^0 \text{K/С}$

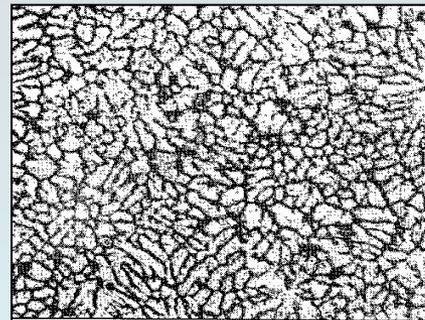


гранула,
 $V_{\text{охл}} = 10^3 \text{K/С}$

Микроструктура слитков и гранул сплава Al – 6%Zn – 4%Mg – ПМ (Cr, Mn, Zr, Ti)



СЛИТОК,
 $V_{\text{охл}} = 10^0 \text{K/С}$



гранула,
 $V_{\text{охл}} = 10^3 \text{K/С}$

60

Теоретическое обоснование появления метастабильных равновесий в металлических сплавах

В определенной области составов при ускоренном охлаждении **могут кристаллизоваться метастабильные фазы**, которые в равновесных условиях отсутствуют.

Чтобы появилась метастабильная фаза, необходимо подавить кристаллизацию термодинамически стабильной фазы. Это достигается при ускоренном охлаждении или при использовании высоких давлений, когда по каким-либо причинам **кинетически более выгодно образование метастабильной фазы, или введение в состав сплава специальных добавок.** Применительно к сталям и чугунам такими добавками является марганец: он отбеливает чугуны.

Таких причин может быть две:

1. Концентрационный фактор:

Стабильная фаза может резко отличаться по химическому составу от исходного расплава. В это случае для ее образования необходимо большое перераспределение компонентов в расплаве, большие концентрационные флуктуации. Если в этой же системе возможно существование метастабильной фазы, которая намного ближе по химическому составу к исходному жидкому раствору, то в переохлажденном расплаве вместо стабильной фазы кристаллизуется метастабильная. Это можно показать на примере системы Fe – C. В этой системе имеются две фазы: стабильная – графит (100% C), простая гексагональная решетка. И метастабильная высокоуглеродистая фаза – цементит являющийся карбидом железа Fe_3C (6,67% C), сложная ромбическая решетка

2. Структурный фактор:

Если различие в упаковке атомов в расплаве и метастабильной фазе меньше, чем в расплаве и стабильной фазе, то это также способствует образованию метастабильной фазы в переохлажденном расплаве.

Классическим примером является диаграмма состояния Fe-C с двумя системами линий изображающих равновесия с участием стабильной фазы – графита (Г-100%С) – *пунктирные линии* и метастабильной фазы цементита (Fe₃C-6.67%С) – *сплошные линии*.

При быстром охлаждении чугунов кристаллизуется ледебуритная эвтектика с метастабильным цементитом: $L_{4.3} \xrightarrow{1147^\circ} \gamma_{2.14} + \text{Fe}_3\text{C}(6.67\%C)$, при медленном охлаждении расплава кристаллизуется эвтектика с равновесным графитом $L_{4.26} \xrightarrow{1153^\circ} \gamma_{2.03} + \text{Г}(100\%C)$.

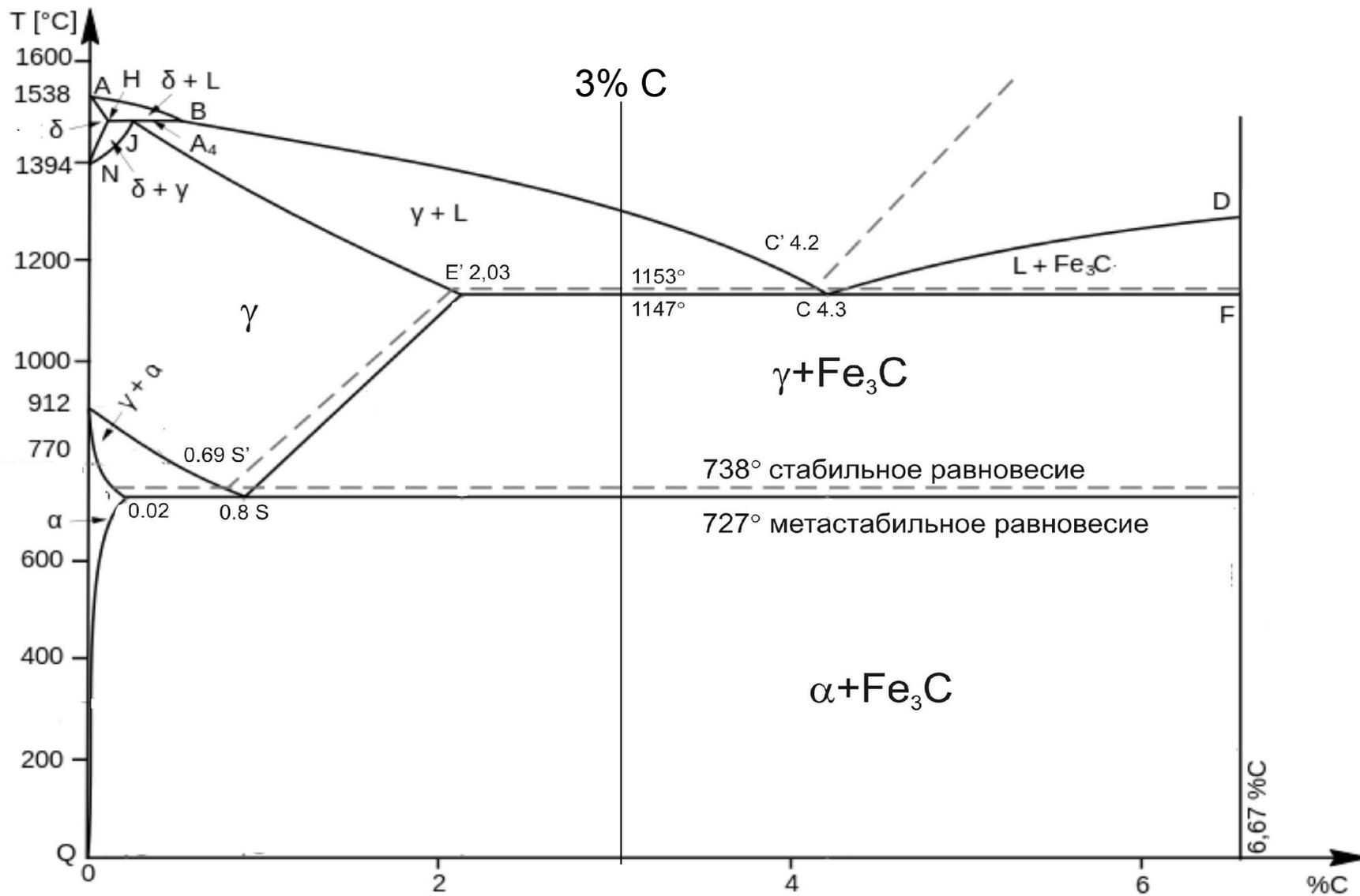


Диаграмма Fe – Fe₃C со стабильными (---) и метастабильными (—) линиями фазовых равновесий с участием цементита.

Фазовые превращения в сплаве с 3% Fe

Стабильное равновесие

- 1) $L \rightarrow \gamma^I$
- 2) $L_{4,25} \rightarrow \gamma_{2,03} + \Gamma$ (Γ - графит)
- 3) $\gamma_{0,14-0,69} \rightarrow \Gamma^{II}$
- 4) $\gamma_{0,69} \rightarrow \alpha + \Gamma$

Метастабильное равновесие

- 1) $L \rightarrow \gamma^I$
- 2) $L_{4,3} \rightarrow \gamma_{2,14} + Fe_3C$
- 3) $\gamma \rightarrow Fe_3C^{II}$
- 4) $\gamma_{0,8} \rightarrow \alpha_{0,02} + Fe_3C$
- 5) $\alpha_{0,02-0,008} \rightarrow Fe_3C^{III}$

Диаграммы метастабильных равновесий

Для понимания особенностей кристаллизации сплавов при больших скоростях охлаждения используют диаграммы метастабильных равновесий. Они указывают на возможность образования метастабильных фаз при быстрой кристаллизации. Применение высоких скоростей кристаллизации приводит к появлению ряда метастабильных состояний:

- 1) расширяется область граничных твердых растворов;
- 2) появляются новые соединения (промежуточные фазы), которые не существуют в данной системе в равновесных условиях;
- 3) кристаллизуются промежуточные фазы, существующие в анализируемой системе в равновесных условиях, но являющиеся метастабильными в данной температурно-концентрационной области.

Метастабильные равновесия, как и стабильные, подчиняются **правилу фаз Гиббса**. Поэтому при анализе этих систем можно использовать метод термодинамического потенциала и можно строить концентрационные зависимости функции $G(x)$.

Метастабильные промежуточные фазы, которые образуются при быстрой кристаллизации, делят на две основные группы.

1. Фазы, метастабильные в данной температурно-концентрационной области, но являющиеся стабильными в другой области диаграммы (примеры: Al-Cr, Al-Mn и др.)

2. Фазы, метастабильные во всей температурно-концентрационной области диаграммы состояния (новые фазы) (примеры: Al-Li, Al-Zr, Al-Hf и др.).

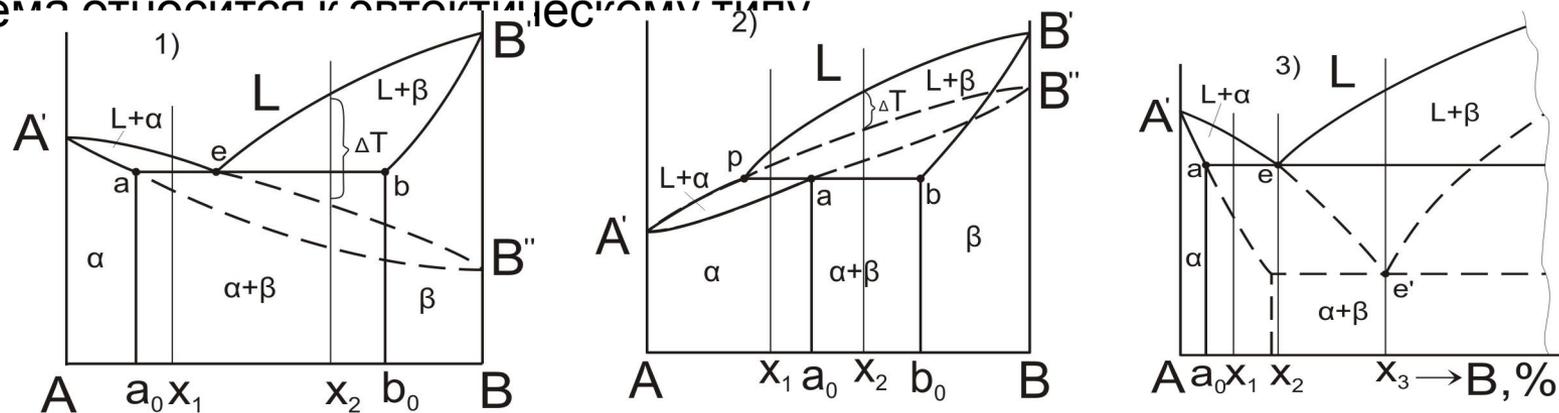
(продолжение 1)

Методика построения диаграмм метастабильных равновесий следующая.

Эти диаграммы сравнивают с равновесными системами. Поэтому диаграмму метастабильных равновесий совмещают с равновесной диаграммой на одном чертеже (метастабильные равновесия отмечают пунктирными линиями). Поскольку в равновесной системе (по Н.С. Курнакову) выполняются **принципы непрерывности и соответствия**, то кривые ликвидуса и солидуса метастабильных равновесий должны быть плавным продолжением соответствующих линии ($L \leftrightarrow \alpha$) стабильных равновесий. Естественно, что линии метастабильных равновесий проводятся только **на основании экспериментальных исследований** быстрозакристаллизованных сплавов.

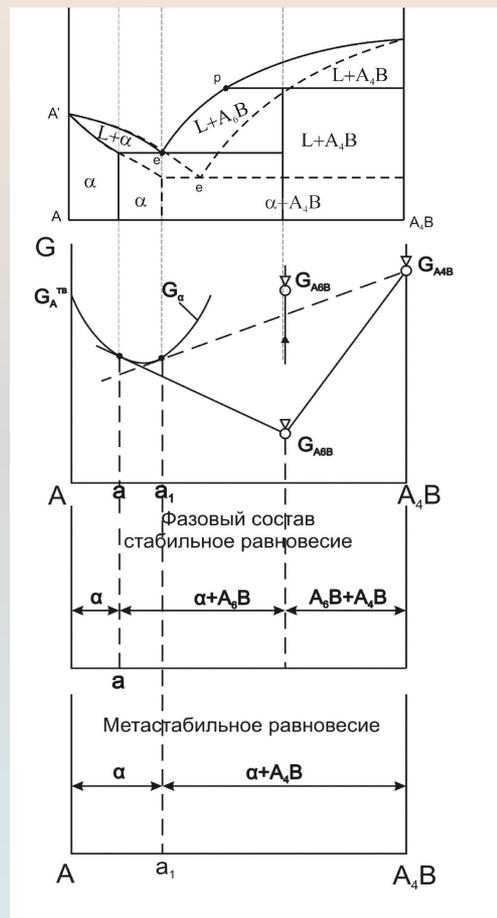
Рассмотрим несколько примеров совмещения диаграмм стабильного и метастабильного равновесия, когда в равновесных системах отсутствуют промежуточные фазы.

1. Компоненты А и В изоморфны, и в равновесной системе имеет место реакция : $L_e \leftrightarrow \alpha_a + \beta_b$
2. Компоненты А и В изоморфны, и в равновесной системе имеет место реакция: $L_p + \beta_b \leftrightarrow \alpha_a$
3. Компоненты А и В имеют разные кристаллические решетки, и равновесная система относится к ортоктическому типу



с промежуточными фазами (продолжение 2)

Термодинамический анализ, объясняющий существование аномально пересыщенных твердых растворов при метастабильных равновесиях.



равновесиях.

В системе A-B существует две промежуточные фазы A_6B и A_4B .

1) В условиях стабильного равновесия имеем:

$$\mu_a^\alpha = G_{A_6B}$$

2) В условиях метастабильного равновесия при быстрой кристаллизации выделение интерметаллидной фазы A_6B подавлено, т.е. ее термодинамический потенциал повышается, как показано стрелкой \uparrow , так что

$$G_{\alpha+A_4B} < G_{A_6B}$$

Тогда, согласно термодинамическому анализу в равновесии с α -раствором будет находиться интерметаллидная фаза A_4B , согласно уравнению:

$$\mu_{a_1} = G_{A_4B}$$

В этом случае концентрация компонента B в α -фазе (точка a_1) будет выше равновесной (точка a), т.е. **твердый раствор будет аномально пересыщенным.**

(Реальная система, в которой такие метастабильные равновесия реализуются при быстрой кристаллизации – это Al-Mn. В стабильной системе в равновесии с α -раствором сосуществует интерметаллид Al₆Mn, а в

Уменьшить

Увеличить

Принципиальные схемы установок, предназначенных для получения быстрозакристаллизованных и аморфных сплавов

Существует большое разнообразие способов получения быстрозакристаллизованных и аморфных сплавов. Они базируются на трех методах получения частиц (микрослитков).

1. Разбрызгивание жидкого металла за счет центробежных сил с последующей кристаллизацией частиц – гранул в воде, в жидком азоте (-196°), в газообразных инертных газах (аргоне, гелии). Причем в случае охлаждения в воде жидкие капли металла перед контактом с водой проходят через воздушную среду по схеме: воздух → вода → пары воды → вода. Это сказывается на скорости охлаждения. Она не превышает $10^3 - 5 \cdot 10^4$ К/с. Метод используется для получения гранул из сплавов на основе алюминия и магния.
2. Разбрызгивание жидкого металла инертным газом с последующей кристаллизацией частиц в газовой среде. Метод используется для получения гранул из жаропрочных никелевых сплавов ($V_{кр} = 10^4 \div 10^5$ К/с, аргон).
3. Метод используется для получения гранул из магниевых сплавов (охл. среда – газообразный гелий (He), $V_{кр} = 10^4 - 10^5$ К/сек, используется чрезвычайно высокая теплопроводность газообразного гелия)
4. Намораживание расплава на металлическую теплопроводную подложку (спинингование, экстракция и др.)

Принципиальные схемы установок для получения быстро охлажденных частиц (гранул, порошков, чешуек, ленты, проволоки и т.д.) приведены на следующих слайдах.

Схемы установок для получения гранул из алюминиевых и магниевых сплавов за счет разбрызгивания жидкого металла центробежными силами

Схема гранулятора для получения гранул из Mg сплавов с охлаждением в жидком азоте

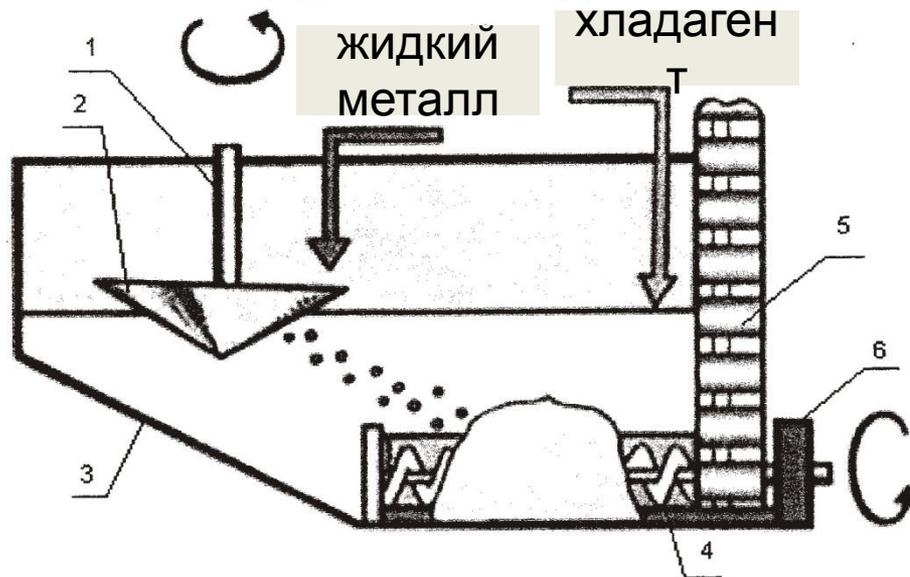
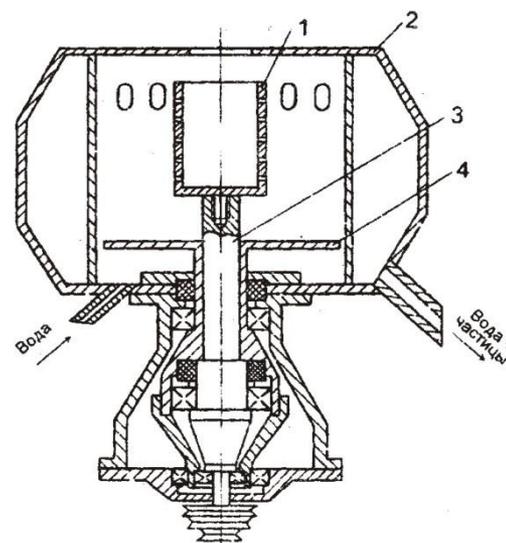


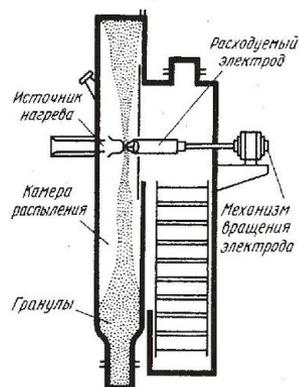
Схема гранулятора для получения гранул из Al сплавов с охлаждением в воде



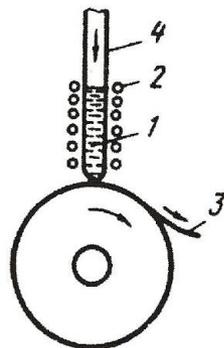
1 - перфорированный стакан из асботермосиликата (диспергатор);
2 - кожух гранулятора;
3 - вал диспергатора;
4 - диск для вращения воды.

Схема установок для получения быстрозакристаллизованных частиц и аморфных лент

1. Центробежное распыление вращающегося электрода в инертном газе для получения гранул из жаропрочных никелевых сплавов.

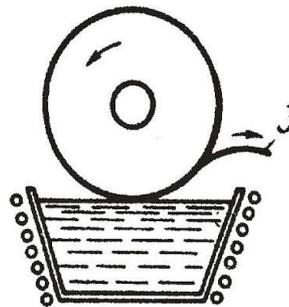


2. Спинингование расплава - метод нанесения расплава на вращающийся диск или цилиндр.



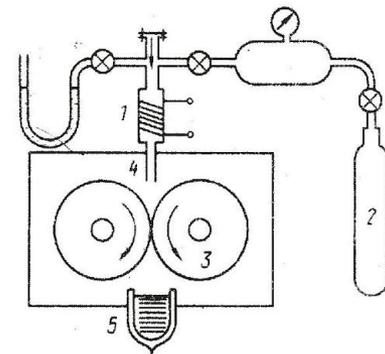
1 - расплав;
2 - нагревательное устройство (индукционная печь);
3 - лента затвердевшего металла;
4 - тигель.

3. Экстракция расплава - метод извлечения расплава вращающимся диском



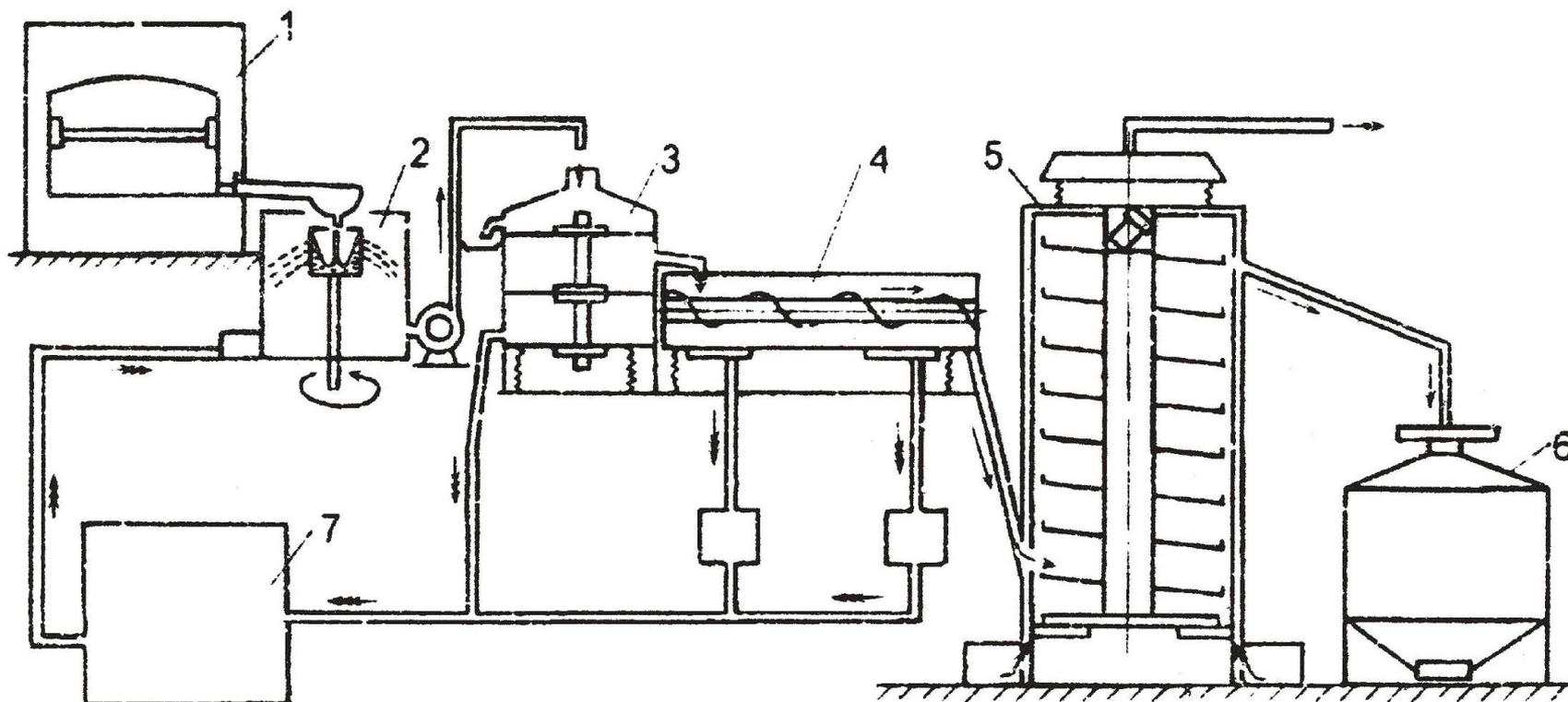
3 - лента затвердевшего металла

4. Беслитковая прокатка тонкой ленты непосредственно из расплава.



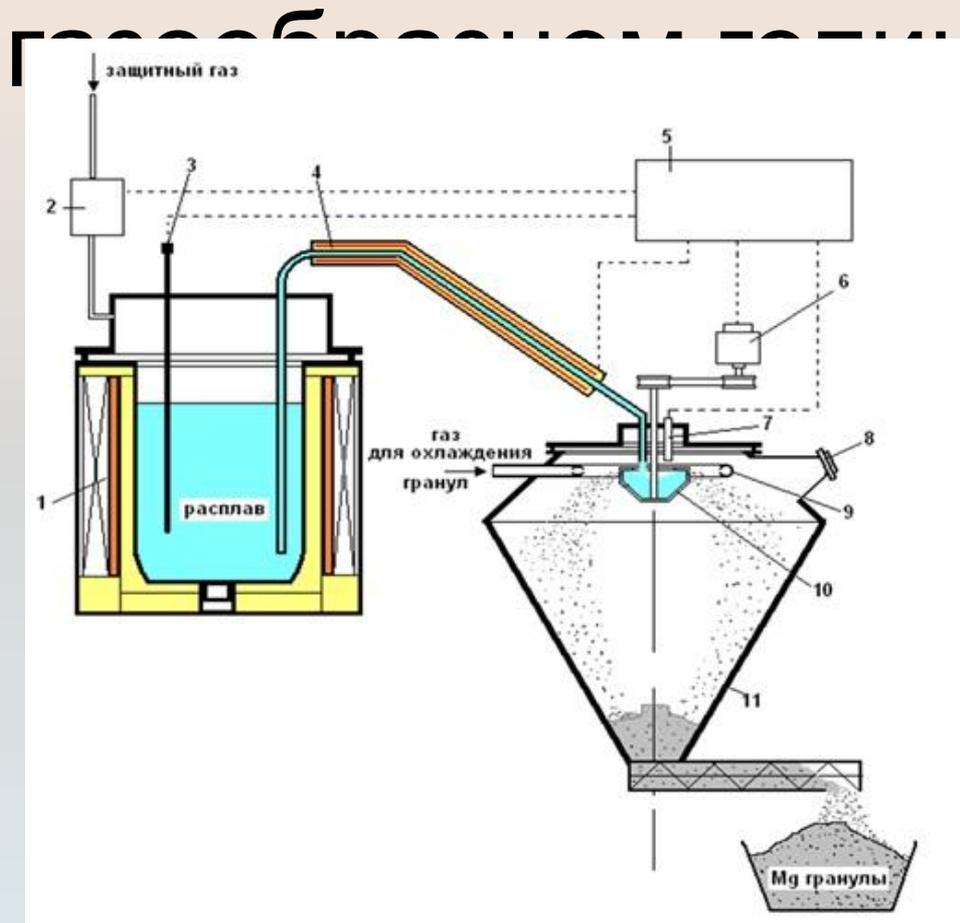
1 - печь сопротивления;
2 - баллон с гелием;
3 - валки-кристаллизаторы;
4 - отверстие для выхода расплава;
5 - сосуд с жидким азотом.

Технологическая схема получения гранул из алюминиевых сплавов с охлаждением в воде



1 - печь-миксер; 2 - гранулятор; 3 - вибросито; 4 - шнек; 5 - вибросушилка;
 6 - бункер; 7 - бак с водой;
 → - движение гранул; ↔ - движение воздуха; ↔↔ - движение воды

Схема установки получения гранул с охлаждением в газобуровом методе



1 – плавильная печь; 2 – клапан-регулятор подачи защитного газа в печь; 3 – термопара; 4 – металлопровод с системой обогрева; 5 – система контроля и управления агрегата; 6 – привод вращения «стакана»; 7 – датчик уровня расплава в «стакане»; 8 – окуляр; 9 – спреер; 10 – «стакан»; 11 – корпус гранулятора.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

ИЗ СЛИТКА:



ИЗ ГРАНУЛ:

1. Прессование с предварительным компактированием



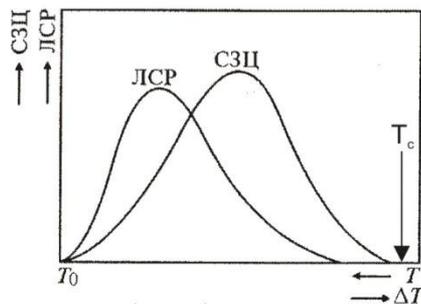
2. Прессование непосредственно из гранул



Аморфные сплавы (металлические стекла)

76

1. Зависимость скорости зарождения центров кристаллизации (СЗЦ) и линейной скорости роста (ЛСР) кристаллов от степени переохлаждения ΔT .



В некоторых металлических системах **закалкой из жидкого состояния получают аморфные (некристаллические) металлические сплавы.**

Аморфные сплавы также называют **металлическими стеклами.** Затвердевание в виде стекла – стеклование – возможно тогда, когда быстрым охлаждением предотвращена кристаллизация расплава.

Как показывают кривые Таммона (рис. 1), СЗЦ и ЛСР кристаллической фазы в зависимости от

степени переохлаждения (ΔT) проходят через максимумы, уменьшаются до нуля. Следовательно, температура стеклования соответствует такому состоянию расплава, когда из-за большой вязкости полностью подавляется зарождение кристаллической фазы. **Для большинства систем $T_c = (0,35 \dots 0,6) T_0$.**

Металлические сплавы, способные к стеклованию, характеризуются сильным увеличением вязкости расплава при понижении температуры, ниже T_0 . Она увеличивается на несколько порядков (10^{12} Па·с) против 10^{-2} Па·с у металлических расплавов. Аморфные расплавы, в отличие от подвижного расплава, не обладают способностью растекаться и принимать форму сосуда, в котором они находятся. **Температура стеклования T_c не является точкой фазового перехода: расплав и полученное из него стекло относится к одной фазе.**

Металлическое стекло – это как бы замороженная жидкость, в которой свободный объем (незаполненное пространство между атомами) становится столь

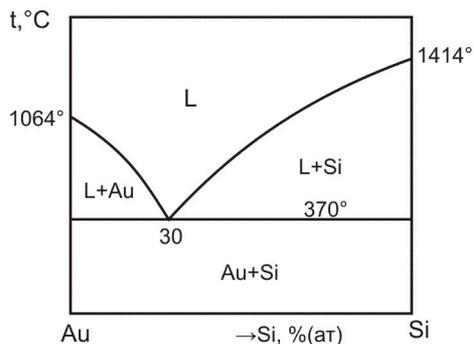
75

Аморфные сплавы (металлические стекла) (продолжение 1)

2. Измерение удельного объема (V) при стекловании и кристаллизации: Ж - жидкость; ПЖ - переохлажденная жидкость; С - стекло; К - кристалл.



3. Система Au-Si



В металлическом стекле, как и в расплаве, отсутствует дальний порядок в расположении атомов.

Как следует из рис 2, при кристаллизации удельной объем (V) изменяется скачком на величину MN , а при стекловании удельный объем изменяется непрерывно. При любой температуре, ниже T_c , удельной объем больше, чем у кристаллического сплава.

На способность к стеклованию определяющее влияние оказывает химический состав сплава.

1. Если в системе имеется «**глубокая эвтектика**» (рис. 3 система Au-Si), то сплавы вблизи нее не склонны к стеклованию при быстром охлаждении. Это объясняется тем, что **при низкой температуре затвердевания расплав имеет повышенную вязкость**.
2. Многие сплавы, склонные к стеклованию, **имеют в своем составе 15...20 ат.% неметаллического аморфизатора (В, Si, P, C)**. Это объясняется тем, что атомы неметалла с маленьким атомным радиусом заполняют пустоты атомной упаковки расплава, повышая ее устойчивость.
3. **Область составов, где сплавы имеют очень сложную структуру, также способствует стеклованию**

Основным параметром, характеризующим способность к стеклованию является

$V_{кр}$ – **критическая скорость охлаждения – это наименьшая скорость, при которой не происходит кристаллизация**. Для большинства металлических стекол, представляющих практический интерес, она составляет $10^5 \dots 10^6$ К/с. Для сплавов палладия с 15...20 ат.% Si и P (Pd-Si, Pd-P) она значительно меньше – $10^2 - 10^3$ К/с.

(продолжение 2)

Металлические стекла отличаются от кристаллических сплавов **отсутствием таких дефектов, как вакансии дислокаций, границы зерен.** Они имеют уникальную химическую однородность: отсутствует ликвация, весь сплав однороден, отсутствует также анизотропия свойств.

Они имеют **высокую прочность, коррозионную стойкость, малые потери энергии при перемагничивании и высокую магнитную проницаемость.**

Состав аморфных сплавов принято записывать так: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (80 ат% Fe; 20 ат% B)

Аморфный сплав находится в метастабильном состоянии и имеет повышенную энергию Гиббса, которая является стимулом перехода в кристаллическое состояние.

При нагревании, благодаря повышенной подвижности атомов, происходит кристаллизация, т.е. расстеклование. Возможны два варианта этого процесса:

1) Образование кристаллической фазы того же состава, что и у металлического стекла;

2) Распад стекла по эвтектической схеме на две кристаллические фазы, причем эвтектическая кристаллизация идет в твердом состоянии и при нагреве, а не при охлаждении, как в обычных сплавах. Температура расстеклования составляет – $(0.4 - 0.65)T_0$ (Для сплавов на основе Fe это составляет $\sim 430^\circ\text{C}$. Следовательно, металлические стекла нельзя использовать в качестве жаропрочных материалов).

Области применения:

1. Аморфные сплавы ($\text{Fe}_{82}\text{B}_{13}\text{Si}_{3.5}\text{C}_{1.5}$) применяются для изготовления трансформаторов с малыми потерями при перемагничивании.

2. Сплавы с нулевой магнитострикцией и высокой износостойкостью (Fe-Cr-Si-B) применяется для изготовления головок магнитной записи и др.