Введение. Закалка из жидкого состояния сопровождается изменениями фазового состава и микроструктуры сплавов, которые способствуют формированию комплекса уникальных свойств [1-6]. Степень метастабильности структуры быстрозакаленных сплавов повышается с ростом скорости охлаждения расплава υ, что определяет ключевую роль этого параметра в процессах структурообразования. Величина υ может быть определена прямыми и косвенными экспериментальными методами, а также теоретическим анализом уравнений теплопроводности.

Прямые методы измерения  $\upsilon$  [7-10] не обеспечивают достаточной точности и воспроизводимости результатов измерений, вследствие чего экспериментальные значения  $\upsilon$  нужно принимать только как оценочные. Недостатком косвенных методов [11-13] является то, что все они носят частный характер и могут применяться только для сплавов с определенными типами микроструктур, а при получении аморфных структур данные методы становятся вовсе непригодными. В связи с этим наиболее широкое распространение получили методы теоретического расчета скорости быстрой закалки [1, 14-16], основанные на численном решении задачи о передаче тепла между тонким слоем расплавленного металла и полубесконечной подложкой.

В настоящей работе представлена оригинальная математическая модель процессов теплопереноса, развивающихся в условиях кокильного литья, с помощью которой изучены термические режимы получения металлических отливок. Для адаптации тепловой задачи к реальным условиям производства массивных металлических стекол (ММС) предложен модифицированный подход, в котором рассматривается схема двустороннего теплоотвода из расплава в стенки металлической изложницы конечной толщины. В этом отношении разработанная модель отличается от выполненных ранее расчетных работ [1, 14-16], основанных на физически менее строгом предположении о полубесконечном теплоприемнике.

Модельные исследования динамики охлаждения кокильных отливок выполнены для многокомпонентных объемно-стеклующихся сплавов Vit 1 –  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  и Vit 101 –  $Cu_{47}Ni_8Ti_{34}Zr_{11}$  с известными экспериментальными значениями критической скорости охлаждения и сечения отливок, при которых фиксируются аморфные структуры.

Постановка задачи. При постановке задачи о передаче тепла между слоем расплава и холодильником исходили из следующих физических допущений. Полагали, что расплав заливают в металлическую изложнипредназначенную для получения ШV. плоскопараллельных отливок, толщина которых (2l<sub>1</sub>) существенно меньше двух других характерных размеров (puc.1). Слой расплава во всем объеме имеет некоторую исходную температуру и начинает охлаждаться одновременно во всех точках сопряжения плоскостей А со стенками изложницы путем передачи тепла в двух противоположных направлениях, перпендикулярных этим плоскостям (рис. 1 б). Тепловыми потерями конвекционного происхождения со стороны свободной поверхности слоя (верхняя плоскость С на рис. 1 б), а также вкладами в общий тепловой баланс потоков тепла, отводимых в изложницу через плоскости В и нижнюю плоскость С, пренебрегали в сравнении с потоками в основных направлениях.

Поскольку контакт расплава с теплопроводящими стенками изложницы не является идеальным, то условия передачи тепла через плоскость А задавали конечной величиной коэффициента теплоотдачи  $\alpha_1$ . Его численные значения определяли по толщине слоя расплава с помощью соотношений, предложенных авторами работы [16].

Считали, что до заливки расплава изложница имеет определенную начальную температуру. В момент возникновения теплового контакта в плоскостях А температура приграничных областей стенок изложницы (зона d на *рис. 1 a*) повышается в соответствии с условием теплопередачи со стороны расплава, а в последующие моменты времени разогреваются и удаленные от плоскостей А зоны е и f теплоприемника. При этом создаются физические предпосылки для теплообмена между внешними стенками изложницы, параллельными плоскостям А, и находящейся при комнатной температуре рабочей средой, в качестве которой рассматривали спокойный воздух. Эффект теплообмена изложницы с внешней средой оценивали с помощью коэффициента теплоотдачи α2, значения которого заимствовали из работы [17].



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

Математическая модель. Для решения тепловой задачи использовали систему одномерных дифференциальных уравнений теплопроводности [18] для расплава (1) и изложницы (2) с краевыми условиями (3) – (8), формализующими рассмотренные выше физические допущения модели:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 T_1(z_1, t)}{\partial z_1^2}, \qquad (1)$$

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

(3)

Начальное условие для расплава:

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

Граничные условия для расплава:

- на осевой линии отливки:

$$k_1 \frac{\partial T_1(z_1, t)}{\partial z_1} \bigg|_{z_1=0} = 0;$$
(4)

- на границе со стенкой изложницы:

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

Начальное условие для изложницы:

$$T_2(z_2,0) = T_2^b.$$

(6)

Граничные условия для изложницы: – в плоскости контакта с расплавом:

$$k_{2} \frac{\partial T_{2}(z_{2}, t)}{\partial z_{2}} \bigg|_{z_{2}=0} = \alpha_{1} [T_{2}(0, t) - T_{1}(l_{1}, t)],$$
(7)

- на внешней стенке, граничащей с воздушной средой:

$$-k_{2}\frac{\partial T_{2}(z_{2},t)}{\partial z_{2}}\Big|_{z_{2}=l_{2}} = \alpha_{2}[T_{2}(l_{2},t)-T_{env}]$$
(8)

В уравнениях (1) – (8): Т<sub>i</sub>(z<sub>i</sub>,t), с<sub>i</sub>,  $\rho_i$ , k<sub>i</sub> – соответственно, температура, удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность расплава (*i*=1) и изложницы (*i*=2); t – время; Т<sub>m</sub> – температура плавления исследуемого материала;  $\Delta T_+$  – величина предварительного перегрева расплава; Т<sup>b</sup><sub>2</sub> – начальная температура изложницы; Т<sub>env</sub> – температура воздушной среды;  $\alpha_i$  – коэффициент теплоотдачи на границах расплав-изложница (*i*=1) изложница-внешняя среда (*i*=2).

Представленную выше модель применяли для расчетного анализа термических режимов кокильного литья в зависимости от толщины отливок, условий теплообмена на внутренней и внешней стенках изложницы, природы сплавов, материала изложницы и ряда других менее существенных факторов. При проведении расчетов основывались на методологии работ [16, 19], в которых в качестве основной динамической характеристики процесса рассматривается скорость охлаждения в момент перехода расплава в переохлажденное состояние и анализируются условия перехода различных зон расплава к регулярному режиму охлаждения.

Анализ результатов моделирования. На рис.2 представлены результаты модельных расчетов в виде кривых охлаждения и зависимостей скорости охлаждения от времени для отливок разной толщины. Представленные графические зависимости демонстрируют ход изменения температуры и скорости охлаждения со временем в трех анализируемых зонах (a, b, c) слоя жидкого сплава Vit101. Как видно, независимо от величины l<sub>1</sub>, в начальные моменты процесса участки расплава, контактирующие с рабочей поверхностью изложницы, охлаждаются наиболее интенсивно, а с течением времени скорость их охлаждения снижается (кривые с на рис.2). Наоборот, в промежуточной (b) и центральной (а) зонах расплава скорость охлаждения сначала возрастает, а после достижения некоторого близкого для всех зон уровня начинает согласованно снижаться.

Различия начальных режимов охлаждения исследуемых зон и их последующее выравнивание свидетельствует об установлении во всем объеме расплава с некоторого момента t<sub>r</sub> регулярного режима охлаждения. Длительность нерегулярного этапа охлаждения для тонких (0,1 мм) слоев составляет относительно небольшую долю (~10%) от общей продолжительности пребывания расплава в перегретом состоянии  $t_c^m$ . С ростом величины  $l_1$  начальные различия режимов охлаждения сохраняются в течение более длительных отрезков времени, которые приближаются к  $t_c^m$ . Все же для всех исследованных в работе значений  $l_1$  величина приведенного времени установления регулярного режима  $t_r / t_c^m$  остается меньше единицы (*puc.3*). Следовательно, при литье легко стеклующихся расплавов в металлическую изложницу процессы формирования структуры в области температур T<T<sub>m</sub> осуществляются в условиях регулярного режима охлаждения.



Рис. 2. Графики изменения со временем температуры T(t) и скорости охлаждения  $\upsilon(t)$  трех анализируемых зон (a, b, c) слоя жидкого сплава Vit 101, залитого в медную изложницу. Параметры модели:

– фиксированные:  $\Delta T_{+}=100$  K;  $\Delta T_{2}^{b}=293$  K;  $l_{2}=15$  мм;  $\alpha_{2}=5$  Вт/( $M^{2}$ ·K); – варьируемые:  $l_{1}=0,1$  мм,  $\alpha_{1}=10^{4}$  Вт/( $M^{2}$ ·K) (a);  $l_{1}=2$  мм,  $\alpha_{1}=1,3\cdot10^{3}$  Вт/( $M^{2}$ ·K) (б)

Поскольку величина  $\upsilon$  на регулярной стадии процесса уменьшается со временем, полагали, что основной динамической характеристикой, которая предопределяет закономерности кристаллизации при затвердевании отливок, может служить значение скорости охлаждения, соответствующее моменту  $t_c^m$  перехода контактной зоны C в переохлажденное состояние, т.е.  $\upsilon_c^m$ . C целью упрощения записи далее эту характеристику будем обозначать  $\upsilon_m$ .

Согласно данным работ [16, 19], из множества теплофизических и технологических переменных, вхо-

дящих в уравнения (1) - (8) математического базиса тепловой задачи и, следовательно, влияющих на результаты ее решения, наиболее значимыми факторами являются толщина слоя расплава l<sub>1</sub> и качество его контакта с теплоприемником, которое характеризуется величиной коэффициента теплоотдачи α<sub>1</sub>. Авторами цитируемых работ получено уравнение, позволяющее по заданным значениям сильнодействующих параметров рассчитывать скорость охлаждения расплава Um. Показано, что в реальных технологиях быстрого охлаждения расплавов анализируемые параметры не являются независимыми переменными. В различных интервалах значений l<sub>1</sub>, которые соответствуют методам выстрела (1<sub>1</sub><20 мкм), закалки на движущихся подложках (20≤ 1<sub>1</sub>≤100 мкм) и кокильного литья (1<sub>1</sub>>100 мкм), они связаны друг с другом специфическими линейными зависимостями, имеющими общую тенденцию роста значений α<sub>1</sub> с уменьшением величины l<sub>1</sub>. Обобщением результатов выполненных исследований получены соотношения, позволяющие рассчитывать скорость охлаждения по толщине слоя расплава l<sub>1</sub>.



*Рис. 3.* Влияние полутолщины слоя расплава Vit

101 на приведенное время  $t_r / t_c^m$  установления регулярного режима охлаждения при условиях литья, отвечающих параметрам модели на рис. 1.

Важным достоинством этих соотношений является то, что полученные с их помощью значения  $v_m$ хорошо согласуются с обширным массивом экспериментальных оценок, опубликованных в литературе для различных комбинаций "расплав-подложка" и используемых в экспериментах технологических режимов. Последнее обстоятельство свидетельствует об универсальности подхода [16] и о возможности его применения к процессам кокильного литья легко стеклующихся сплавов, которые исследуются в настоящей работе.

С целью анализа вероятного влияния на величину о<sub>т</sub> слабодействующих факторов были выполнены расчеты скорости охлаждения для двух сплавов Vit 101 и Vit 1 с существенно различным химическим составом. Полагали, что, в соответствии с представленной моделью, перегретые жидкие сплавы охлаждаются путем отвода теплоты в стенки металлической изложницы, изготовленной из разных материалов. В этой серии расчетов полуголщину слоя расплава изменяли в пределах от 0,25 до 5 мм, величину его предварительного перегрева – от 50 до 300 K, а в качестве материалов изложницы рассматривали медь и титан. Для различных значений l<sub>1</sub> величину коэффициента теплоотдачи α<sub>1</sub> определяли по методике работы [16] с помощью соотношения:

 $\lg \alpha_1 = 5,39 - 0,69 \lg l_1$ , для  $l_1 > 100$  мкм. (9)

Пределы изменения параметра  $\Delta T_+$  (50–300)К задавали, предполагая возможность их воспроизводства в экспериментальных исследованиях. При этом исходили из того, что при малых (<50К) величинах перегрева затвердевание расплава может начаться еще до завершения процесса заполнения изложницы, а при больших (>300К) – растет вероятность изменения химического состава расплава вследствие его взаимодействия с рабочей средой и стенками контейнера.

Выбор материалов для изготовления изложницы осуществляли по величине тройного произведения удельной теплоемкости, плотности и теплопроводности ( $c_2 \cdot \rho_2 \cdot k_2$ ), которая, по данным [20], является более действенной характеристикой охлаждающей способности теплоприемника, нежели величина его температуропроводности ( $k_2/(c_2 \cdot \rho_2)$ ). Согласно этому критерию, в ряду широко применяемых технических металлов и сплавов медь и титан являются, соответственно, наиболее и наименее эффективными материалами по способности пропускать тепловые потоки.

В таблице 1 представлены результаты расчетов скорости охлаждения  $\upsilon_m$  в зависимости от состава сплавов и материала изложницы, выполненных в предположении неизменной величины перегрева расплава  $\Delta T_+$ =100К.

Анализ табличных данных показывает, что комплекс теплофизических характеристик сплава Vit 101 при прочих равных параметрах модели обеспечивает более высокие значения 0<sub>m</sub> в сравнении со сплавом Vit 1. При литье в Си-изложницу средняя величина относительных различий скорости охлаждения двух анализируемых сплавов составляет приблизительно 0,36, а при использовании Ті-изложницы ~0,41.

Таблица 1. Влияние состава сплавов и материала изложницы (Си, Ті) на скорость охлаждения кокильных отливок

Сплав	l <sub>1</sub> , мм	α <sub>1</sub> , Bt/(m <sup>2</sup> ·K)	υ <sub>m</sub> , K/c	
			Cu	Ti
Cu <sub>47</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>34</sub> Zr <sub>11</sub> (Vit 101)	0,25	$5,4.10^{3}$	$3,8.10^{3}$	$3,1.10^{3}$
	0,5	$3, 4 \cdot 10^3$	$1,2.10^{3}$	$9,7 \cdot 10^2$
	1	$2,1.10^{3}$	$3,7.10^{2}$	$2,9 \cdot 10^2$
	2	$1,3.10^{3}$	$1, 1.10^{2}$	8,8·10 <sup>1</sup>
	5	$6,9 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{1}$	$1,8.10^{1}$
$Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit 1)	0,25	5,4·10 <sup>3</sup>	$2,4.10^{3}$	$1,9.10^{3}$
	0,5	$3, 4 \cdot 10^3$	$7,4.10^{2}$	$5,7 \cdot 10^2$
	1	$2,1.10^{3}$	$2,7 \cdot 10^2$	$1,7.10^{2}$
	2	$1,3 \cdot 10^{3}$	6,9·10 <sup>1</sup>	$5,1.10^{1}$
	5	$6,9 \cdot 10^2$	$1, 4 \cdot 10^{1}$	$1 \cdot 10^{1}$

Материал изложницы оказывает менее существенное влияние на величину о<sub>т</sub>. Как и следовало ожидать, при замене медной изложницы титановой наблюдается снижение скорости охлаждения в среднем на 0,20 для расплава Vit 101 и на 0,27 для расплава Vit 1.

Несмотря на выявленные расчетами различия скоростей охлаждения при литье легко стеклующихся

расплавов в металлическую изложницу, следует отметить их относительно невысокий уровень (~0,2–0,4), который сопоставим с величиной погрешностей в экспериментальных и теоретических оценках 0<sub>m</sub>. Полученный результат согласуется с выводами работ [16, 19], сделанными применительно к расплавам чистых металлов, которые охлаждаются путем отвода тепла в полубесконечную подложку. Отсюда следует, что ни состав расплава, ни материал изложницы не относятся к числу факторов, контролирующих термический режим процесса кокильного литья.

Еще менее ощутимое влияние на динамику охлаждения кокильных отливок оказывает величина предварительного перегрева расплава. Согласно полученным расчетным данным, для анализируемого варианта модели с ростом значений  $\Delta T_+$  от 100 до 300 К увеличиваются время  $t_m$  нахождения расплава при температурах  $T>T_m$ , а также значения скорости охлаждения во все моменты времени t<t\_m. Однако основные динамические характеристики процесса, а именно, время  $t_r$  установления регулярного режима охлаждения и скорость охлаждения расплавом температуры плавления, остаются практически неизменными.

## Выводы

 Для технологии литья перегретого расплава в металлическую изложницу выполнен расчетный анализ кривых охлаждения T(t) и зависимостей скорости охлаждения от времени. Показано, что в начальные моменты процесса участки расплава, расположенные на разных расстояниях от теплоотводящей стенки изложницы, охлаждаются с существенно различными скоростями. С течением времени скорости охлаждения различных зон выравниваются и во всем объеме расплава устанавливается регулярный режим.

2. Установлено, что с ростом толщины отливок длительность нерегулярного этапа охлаждения возрастает, оставаясь тем не менее меньше времени достижения расплавом температуры плавления.

3. Проанализировано влияние теплофизических и технологических переменных, входящих в уравнение математического базиса модели, на динамику охлаждения расплава. Показано, что основными факторами, задающими величину υ<sub>m</sub>, являются толщина слоя расплава l<sub>1</sub> и качество его контакта с теплоприемником, которое характеризуется величиной коэффициента теплоотдачи α<sub>1</sub>. К слабодействующим факторам относятся химический состав сплавов, величина предварительного перегрева расплава и материал изложницы. Вариации этих факторов вызывают относительно небольшие (20–40%) изменения величины  $v_m$ , которые сопоставимы с уровнями погрешностей в экспериментальных и теоретических оценках скорости охлаждения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. Москва. Металлургия. 1982. 168 с.
- 2. JonesH. Mater. Sci.Eng. A., 304-306, 2001, 11-19
- Маслов В. В., Падерно Д. Ю. Аморфные металлические сплавы. Киев. Наукова думка. 1987. С.52— 86.
- 4. Warlimont H. Mater. Sci. Eng. A 304-306. 2001. C. 61--67.
- Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. Москва. Металлургия, 1986. 176 с.
- Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. Москва. Металлургия. 1987. 328 с.
- Predeki P., Mullendore A. W., Grant N. J., Trans. Soc. AIME. 233. 1965. C. 1581—1586.
- Пасальский В. М., Полеся А. Ф., Чалый И. И. Рост и дефекты металлических кристал лов. Наукова думка. Киев. 1972. С. 427—431.
- Bewlay B. P., Cantor B., Intern. J. Rapid Solidification, 2. 1986. C. 107–123.
- Tkatch V. I., Denisenko S. N., Beloshov O. N., Acta Mater., 45. №7. 1997. C. 2821–2826.
- 11. Matyja H., Gissen B. C., Grant N. J., J. Inst. Met., 96, 1968. C. 30-32.
- 12. Jones H. Mater. Sci. Eng., 65. 1984. C. 145-156.
- Davies H. A., Hull B. J. J. Mater. Sci., 11. 1976. C. 215–223.
- 14. Ruhl R. C. Mater. Sci. Eng., 1. 1967. C. 313-320.
- 15. Jones H. Treatise Mater. Sci. Technol.. 20. 1981. C. 1-72.
- Лысенко А. Б., Борисова Г. В., Кравец О. Л. Физика и техника высоких давлений, 14. № 1. 2004. С. 44— 53.
- Баскаков А. П., Берг Б. В., Витт О. К. Теплотехника. Москва. Энергоатомиздат. 1991. 224 с.
- Лыков А. В. Теория теплопроводности. Москва. Высшая школа. 1967. 600 с.
- Лисенко О., Кравець О., Губарєв С. Вісник Львів. ун-ту. 38. 2005. С. 135—146.
- Кавеш Ш. Принципы производства. Металлические стекла. Москва. Металлургия. 1984. С. 36—73.

пост.10.06.14