

PACS: 81.05.Kf, 81.20.Ny, 44.05.+e

**С.Г. Рассолов**, Т.А. Хачатурова

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ СЛИТКОВ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 27 января 2021 года

*Представлены результаты сравнительного анализа режима охлаждения расплава в изложницах, имеющих форму пластины и цилиндра, в условиях, когда толщина пластины и радиус прутка меньше других размеров слитка. Установлено, что при равенстве эффективных скоростей охлаждения диаметр цилиндрического образца  $2r_0$  будет превышать толщину пластинчатого слитка  $l$  приблизительно в 1.53 раза. Полученное соотношение является математическим обоснованием экспериментально установленного факта, что критический (максимальный) диаметр аморфных слитков цилиндрической формы заметно больше критической толщины пластин сплава того же химического состава.*

**Ключевые слова:** скорость охлаждения, объемные металлические стекла, уравнение теплопроводности, регулярный режим охлаждения, критический размер

### Введение

Открытые в 60-х гг. XX в. металлические стекла (металлические сплавы с аморфной структурой, которые получают закалкой из жидкого состояния) благодаря уникальным комплексам физико-химических свойств, обусловленных неупорядоченным характером атомной структуры этих сплавов, в начале 2000-х гг. стали составной частью современной промышленной инфраструктуры [1]. Однако до настоящего времени около 80% металлических стекол, производимых в мире, используются в качестве функциональных материалов (преимущественно магнитно-мягких). При этом чрезвычайно высокий уровень прочностных свойств, присущий аморфным сплавам [2,3], на промышленном уровне остается нереализованным. Главными причинами сложившейся ситуации являются:

1) относительно низкая склонность металлических расплавов к аморфизации, что ограничивает геометрические параметры образцов с аморфной структурой, важные для использования в качестве конструкционных материалов;

2) высокая себестоимость аморфных сплавов, большинство из которых изготавливается из чистых элементов в защитной атмосфере с использованием специального оборудования;

3) низкий уровень макроскопической пластичности металлических стекол, обусловленный специфическим механизмом деформации.

Важным этапом на пути решения перечисленных проблем явилась разработка металлических сплавов с высокой склонностью к аморфизации, которые возможно получать в аморфном состоянии в форме слитков диаметром в несколько сантиметров с использованием традиционных литейных методов [4]. Из широкого круга объемных металлических стекол (ОМС) наибольший практический интерес представляют синтезированные в 1995 г. сплавы на основе железа [5], которые в литературе получили название «аморфные стали» [6]. Главными достоинствами ОМС на основе железа являются чрезвычайно высокая (более 4000 МПа) механическая прочность [7–9] в сочетании с высокой коррозионной стойкостью [10], а недостатком – весьма существенная чувствительность критических размеров образцов к чистоте исходных материалов и условиям получения [7]. Использование чугунов и ферросплавов [11,12] для синтеза аморфных сталей позволяет значительно снизить их стоимость. В то же время наличие центров гетерогенного зарождения в расплавах из промышленного сырья снижает их склонность к аморфизации и требует разработки модифицированных подходов к выбору легирующих элементов, которые обеспечат получение объемных слитков сантиметрового масштаба с аморфной структурой [13].

Дополнительным фактором дальнейшего снижения стоимости аморфных сталей является разработка эффективных технологий и режимов литья, в частности литья на воздухе [14–16]. Как правило, слитки аморфных сталей изготавливают в форме цилиндрических прутков или пластин путем эжекции расплава в медные изложницы соответствующей формы. Важным требованием для эффективного охлаждения и получения слитков с качественной поверхностью является обеспечение плотного термического контакта между расплавом и поверхностью изложницы, который достигается за счет создания существенной разницы давлений путем литья во всасывающий кокиль [17] или эжекции расплава под высоким (до 1 МПа) избыточным давлением [18]. При этом скорость охлаждения слитков оказывается заметно выше, чем в случае традиционного литья деталей аналогичной формы [19]. Эксперименты также свидетельствуют, что скорость охлаждения расплава зависит и от формы изложницы. В частности, как показано в работе [20], критическая (максимальная) толщина отливки с аморфной структурой сплава  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ , полученной в клинообразной изложнице, составляла 3.3 мм, в то время как критический диаметр стержня этого сплава, полученного в работе [9], был заметно выше (9 мм).

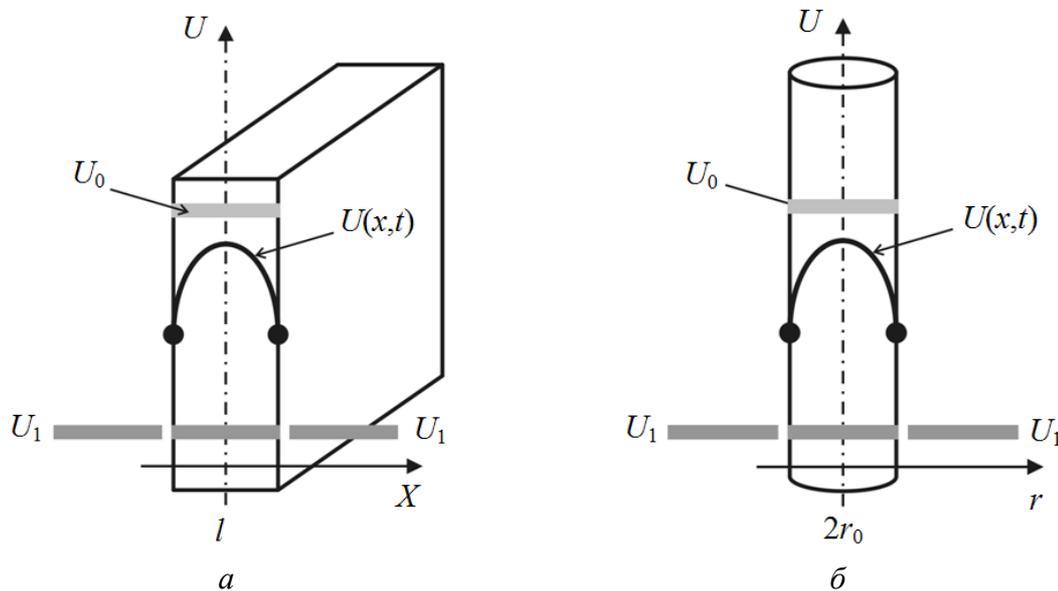
Учитывая, что эксперименты со сплавом  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$  проводились в различных лабораториях, а склонность расплавов к стеклообразованию существенно зависит от химического состава, в настоящей работе была поставлена цель проанализировать влияние формы полости металлической изложницы на скорость охлаждения. Предметом анализа были сравнитель-

ные оценки эффективности охлаждения пластин и стержней, поскольку именно в таких формах получают подавляющее число образцов ОМС.

### Теоретический анализ условий охлаждения слитков разной формы

Процесс формирования структуры слитков различной геометрии в процессе затвердевания металлических сплавов тесно связан с решением соответствующих задач охлаждения (теплопроводности) расплавов. Ответ на вопрос о выборе оптимальной геометрии слитка лежит в плоскости сравнения эффективных скоростей охлаждения образцов различной формы. В настоящей работе проведен сравнительный анализ условий охлаждения пластины и цилиндрического прутка расплава при приближенных условиях, когда толщина пластины и радиус прутка меньше других размеров образца.

На рис. 1,а схематически представлено распределение начальных температур расплава  $U_0$ , температуры холодильника (стенок кокиля)  $U_1$ , которую для упрощения дальнейшего анализа будем считать неизменной в процессе закалки, и пример распределения температуры расплава  $U(x,t)$  в пластине толщиной  $l$  в момент времени  $t$ . Подобным образом на рис. 1,б приведены начальные и краевые условия задачи теплопроводности для образца, имеющего форму прутка или цилиндра соответствующего радиуса  $r_0$ .



**Рис. 1.** Краевые и начальные условия задачи охлаждения слитка в форме пластины (а) и цилиндра (б)

Для слитков в форме пластин в случае изотропного материала и при условии отсутствия внутренних источников тепла (процессов кристаллизации расплава, например) краевая задача записывается следующим образом [25]:

$$a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad x \in (0, l), \quad t > 0, \quad (1)$$

где  $a = \sqrt{\frac{k}{c\rho}}$  – коэффициент температуропроводности, который зависит от удельной теплоемкости материала  $c$ , коэффициента теплопроводности расплава  $k$  и его средней плотности  $\rho$ . Краевые условия (задание теплового режима на границах слитка) и начальное распределение температуры по отливке будут иметь вид

$$u|_{x=0} = u|_{x=l} = u_1 = \text{const}, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$u|_{t=0} = u_0 = \text{const}, \quad x \in (0; l), \quad (3)$$

где  $U_1$  и  $U_0$  – температуры стенок соответственно кокиля и расплава.

В случае цилиндрической геометрии образца краевая задача для изотропного и однородного материала при отсутствии внутренних источников тепловыделения имеет несколько иной вид: вместо второй производной по координате в уравнении возникнет радиальная часть оператора Лапласа

$$a^2 \Delta_r u(r, t) = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad r \in (0, r_0), \quad t > 0 \quad (4)$$

со следующими краевыми и начальными условиями:

$$u|_{x^2+y^2=r_0^2} = u_1 = \text{const}, \quad t > 0 \quad (5)$$

и

$$u|_{t=0} = u_0 = \text{const}, \quad r \in (0; r_0). \quad (6)$$

Изменения температурных полей по сечению слитка со временем задаются в зависимости от геометрии образцов уравнениями в виде бесконечных функциональных рядов, которые быстро сходятся. Для пластины это решение имеет вид

$$u(x, t) = u_1 + (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1 - (-1)^n) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} t\right) \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right), \quad (7)$$

а для цилиндрического образца –

$$u(r, t) = u_1 + 2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0}\right)}{\mu_m^0 J_1\left(\mu_m^0\right)} \exp\left(-\frac{\left(\mu_m^0\right)^2 a^2}{\left(r_0\right)^2} t\right), \quad (8)$$

где  $\mu_m^0$  –  $m$ -й корень трансцендентного уравнения  $J_0(\mu_m^0) = 0$ ;  $J_0(r)$  и  $J_1(r)$  – функции Бесселя соответственно нулевого и первого порядков. Уравнения (7) и (8) позволяют непосредственно определить скорость охлаждения слитков различной геометрии в любой момент времени и во всех частях пластины или прутка.

Непосредственное дифференцирование выражений (7) и (8) дает следующие уравнения для скоростей охлаждения образцов соответственно:

– пластинчатых:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = (u_0 - u_1) \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (1 - (-1)^n) \left( -\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} \right) \exp\left( -\frac{\pi^2 n^2 a^2}{l^2} t \right) \sin\left( \frac{\pi n}{l} x \right), \quad (9)$$

– цилиндрических:

$$\frac{\partial u(r,t)}{\partial t} = -2(u_0 - u_1) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\mu_m^0 \frac{r}{r_0}\right) (\mu_m^0)^2 a^2}{\mu_m^0 J_1(\mu_m^0) (r_0)^2} \exp\left( -\frac{(\mu_m^0)^2 a^2}{(r_0)^2} t \right). \quad (10)$$

Для дальнейшего анализа термических режимов охлаждения образцов различной геометрии сделаем следующие предположения: во-первых, будем рассматривать достаточно большие времена процесса формирования слитков (так называемый регулярный режим охлаждения [21]), когда в уравнениях (7)–(10) достаточно оставить первые слагаемые быстроходящихся функциональных рядов; во-вторых, в качестве параметра, характеризующего режим охлаждения, выберем точку на средней оси образцов:  $x = l/2$  для пластины,  $r = 0$  для цилиндра. Подставив эти значения в уравнения (9) и (10) и отбросив все слагаемые, кроме первых, получим следующее уравнение:

$$\frac{2\pi}{l^2} \exp\left( -\frac{\pi^2 a^2}{l^2} t \right) = \frac{1}{(r_0)^2 [J_1(\mu_1^0)]^2} \exp\left( -\frac{(\mu_1^0)^2 a^2}{(r_0)^2} t \right). \quad (11)$$

Для равенства скоростей охлаждения в любой момент времени в выражении (11) должны выполняться соотношения

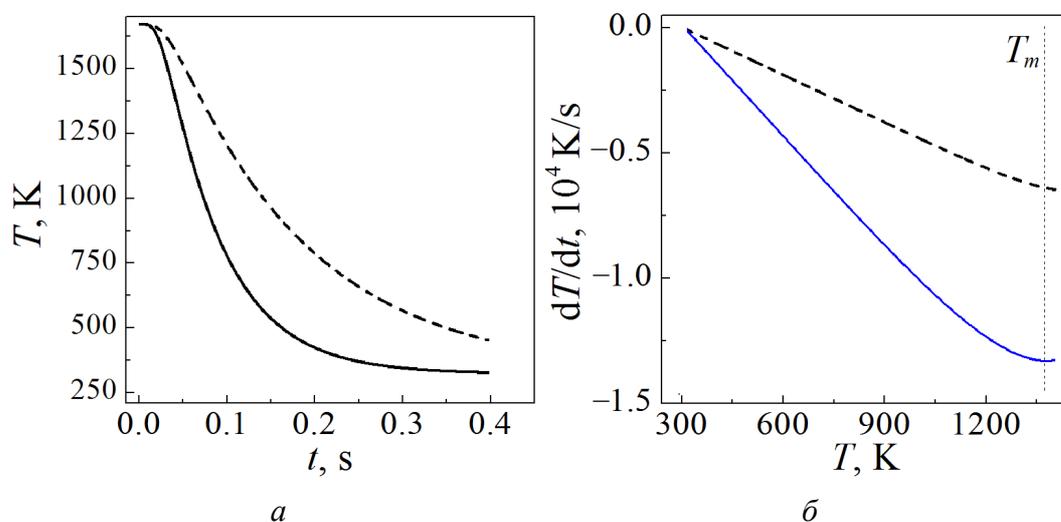
$$\frac{2\pi}{l^2} \approx \frac{1}{(r_0)^2 [J_1(\mu_1^0)]^2}, \quad \frac{\pi^2}{l^2} = \frac{(\mu_1^0)^2}{(r_0)^2}. \quad (12)$$

Учитывая, что  $\mu_1^0 \approx 2.4$  и  $J_1(\mu_1^0) \approx 0.52$  [21], получим следующее значение соотношения эффективной толщины пластины и эффективного радиуса прутка:

$$r_0 \approx 0.765l. \quad (13)$$

Для интерпретации полученного результата с использованием уравнений (7) и (8), а также (9) и (10) были рассчитаны изменения температуры со временем (кривые охлаждения) соответственно пластины и цилиндра одинаковой толщины 3.3 mm (рис. 2,а), а также зависимости скорости охлаждения таких образцов от температуры (рис. 2,б). В качестве модельного материала

для расчетов был взят склонный к объемной аморфизации сплав номинального состава  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$  [7,20]. Необходимые в расчетах теплофизические параметры для этого сплава были взяты из работы [20], в которой, как упоминалось выше, было экспериментально установлено значение критической толщины отливки в изложнице типа «клин», равное 3.3 mm.



**Рис. 2.** Зависимости температуры от времени (а) и эффективной скорости охлаждения от температуры (б) центральной части слитков различной геометрии: — — пластина толщиной 3.3 mm, --- — пруток диаметром 3.3 mm

Кривые охлаждения, были рассчитаны для начальной температуры расплава 1673 K, которая почти на 300 K выше температуры плавления ( $T_m = 1372$  K) и на 120 K выше температуры ликвидуса этого сплава ( $T_l = 1553$  K) [20]. Как видно из рис. 2,а, температура расплава в центре изложницы цилиндрической формы в процессе охлаждения ниже, чем в изложнице прямоугольной формы. Так, наиболее важная с точки зрения подавления кристаллизации температура плавления в цилиндре достигается через 0.045 s, в то время как в пластине – через 0.075 s. Более наглядно отличия условий охлаждения слитков различной формы видны на кривых зависимости скорости охлаждения от температуры (рис. 2,б). В частности, скорость охлаждения слитка цилиндрической формы при температуре плавления 13630 K/s более чем в два раза выше скорости охлаждения пластины (6520 K/s).

Следует отметить, что значения скорости охлаждения пластины толщиной 3.3 mm, рассчитанные в рамках использованной в работе приближенной модели, существенно (более чем на порядок величины) превышают экспериментально измеренные в клиновидной изложнице [20]. Основная причина отмеченных различий заключается в том, что в модели не учитывается термическое сопротивление границы раздела расплав–изложница (коэффициент теплоотдачи), величина которого согласно оценкам [20] лежит в пределах 1400–2500  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . Значение этого параметра (характеризующего качество

термического контакта и зависящего от материала и рельефа поверхности изложницы и химического состава расплава) существенно влияет на величину скорости охлаждения, но не на результаты сравнительного расчетного анализа.

### Выводы

Путем решения краевой задачи теплопроводности показано, что в условиях равенства эффективных скоростей охлаждения диаметр цилиндрического образца  $2r_0$  будет превышать толщину слитка пластинчатой формы  $l$  в среднем в 1.53 раза. Полученный результат является математическим обоснованием экспериментально установленного факта.

1. *H. Warlimont*, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 61 (2001).
2. *Д. Раскин, С.Х. Смит*, в кн.: Аморфные металлические сплавы, Металлургия, Москва (1987), с. 375.
3. *M.F. Ashby, A.L. Greer*, Scr. Mater. **54**, 321 (2006).
4. *A. Inoue*, Acta Mater. **48**, 279 (2000).
5. *A. Inoue, Y. Shinohara, J.S. Gook*, Mater. Trans., JIM **36**, 1427 (1995).
6. *V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, V.M. Keppens, R. Taylor, G. Petculescu*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1131 (2003).
7. *Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter*, Phys. Rev. Lett. **92**, 245503 (2004).
8. *J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, G. Wang*, Appl. Phys. Lett. **86**, 151907 (2005).
9. *V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet*, J. Mater. Res. **19**, 1320 (2004).
10. *B. Shen, A. Inoue, C. Chang*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4911 (2004).
11. *X.M. Wang, A. Inoue*, Mater. Trans., JIM **40**, 634 (1999).
12. *M. Shapaan, J. Lendvai, L.K. Varga*, J. Non-Cryst. Sol. **330**, 150 (2003).
13. *H.X. Li, K.B. Kim, S. Yi*, Scr. Mater. **56**, 1035 (2007).
14. *Y.H. Zhao, C.Y. Luo, X.K. Xi, Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang*, Intermetallics **14**, 1107 (2006).
15. *C.Y. Luo, Y.H. Zhao, X.K. Xi, G. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, S.Z. Kou*, J. Non-Cryst. Sol. **352**, 185 (2006).
16. *J. Pan, Q. Chen, N. Li, L. Liu*, J. Alloys Compd. **463**, 246 (2008).
17. *N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue*, J. Non-Cryst. Sol. **353**, 3615 (2007).
18. *Sh.-Sh. Wu, B. Shen, A. Inoue*, Intermetallics **12**, 1261 (2004).
19. *V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet*, J. Mater. Res. **19**, 3046 (2004).
20. *K. Hildal, N. Sekido, J.H. Perepezko*, Intermetallics **14**, 898 (2006).
21. *А.Н. Тихонов, А.А. Самарский*, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1966).

S.G. Rassolov, T.A. Khachaturova

### COMPARATIVE ANALYSIS OF COOLING CONDITIONS OF THE INGOTS OF DIFFERENT SHAPE OF GLASS FORMING ALLOYS

The results of the comparative analysis of melt cooling conditions in plate and rod-shaped molds are presented for the cases when the plate thickness and the rod diameter are smaller than other dimensions of the ingots. It has been established that the diameter of the cylindrical sample,  $2r_0$ , exceeds the thickness of lamellar ingot  $l$  approximately by

1.53 times at the equal effective cooling rates. The obtained relation is the mathematical justification for the experimental fact that the critical (maximum) diameter of amorphous cylindrical ingots is appreciably higher than the critical thickness of plates of an alloy of the same chemical composition.

**Keywords:** cooling rate, bulk metallic glasses, heat transfer equation, regular cooling mode, critical size

**Fig. 1.** Boundary and initial conditions of the cooling of ingots of plate-like (*a*) and cylindrical (*b*) shape

**Fig. 2.** Temporal dependences of the temperature (*a*) and the temperature dependences of the effective cooling rate (*b*) of the central parts of the ingots of different shape: plate 3.3 mm thick (solid line), rod 3.3 mm in diameter (dashed line)