

УДК 669.14:621.74.01

В.М. Голод, В.Ш. Суфияров

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ ПРИ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ СТАЛИ X12CrMoV

V.M. Golod, V.Sh. Sufiarov

MODELING OF LOCALLY-NONEQUILIBRIUM CONDITIONS AT GAS ATOMIZATION OF X12CRMov STEEL

В статье представлена модель кристаллизации при формировании микрочастиц многокомпонентных сплавов в локально-неравновесных условиях фазового превращения на межфазной границе твердое/жидкость. По результатам моделирования атомизации стали X12CrMoV выявлены размеры частиц, при которых перераспределение углерода и кремния приобретает бездиффузионный характер.

ГАЗОВАЯ АТОМИЗАЦИЯ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ УСЛОВИЯ. БЕЗДИФфуЗИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ.

In article the model of crystallization during formation of microparticles of multicomponent alloys in locally-nonequilibrium conditions of phase transformation on interface solid/liquid is presented. By results of modeling of atomization of X12CrMoV alloy the sizes of particles at which carbon and silicon redistribution gets diffusionless character became revealed.

GAS ATOMIZATION. COMPUTER MODELING. LOCALLY-NONEQUILIBRIUM CONDITIONS. DIFFUSIONLESS CRYSTALLIZATION.

Интенсивное развитие теории и технологии получения быстрозакаленных сплавов [1–3 и др.] обусловлено теми практическими преимуществами скоростного затвердевания, которые заключаются в радикальном снижении ликвационной неоднородности и размеров структурных составляющих — зерен, ячеек и дендритов (рис. 1), в возможности получения пересыщенных твердых растворов и композитных структур при выделении метастабильных фаз или аморфизации расплава, в результате чего улучшаются механические свойства при обычных и повышенных температурах и становится перспективным использование арсенала средств последующей термической обработки.

Разработанные рядом исследователей [4–8 и др.] модели затвердевания микрочастиц расплавов, получаемых путем газовой атомизации и служащих основой для формирования различных вариантов перспективной технологии СЛС/СЛП (селективного лазерного спекания и/или плавления), базируются на описании *равновесной*

или *локально-равновесной* кристаллизации сплавов. Компьютерный анализ термического режима и характера диффузионных процессов при затвердевании частиц диаметром 10–100 мкм из сплавов на основе железа [7, 8] показал, что штатные режимы атомизации обеспечивают при этом значительные переохлаждения (50–120 К) и скорость охлаждения до 10^6 – 10^8 К/с, что предполагает на межфазной границе высокоскоростную кристаллизацию при *локально-неравновесных* условиях, верхней границей которых является режим бездиффузионного фазового превращения. В работе представлена гибридная модель, синтезирующая анализ технологически корректного теплообмена между атомизированной частицей расплава и газовым потоком [7, 8] с термодинамическими и кинетическими условиями на фронте высокоскоростного затвердевания [9, 10], что позволяет выявить эволюцию и условия перехода от локально-равновесной диффузионно-контролируемой к локально-неравновесной бездиффузионной кристаллизации.

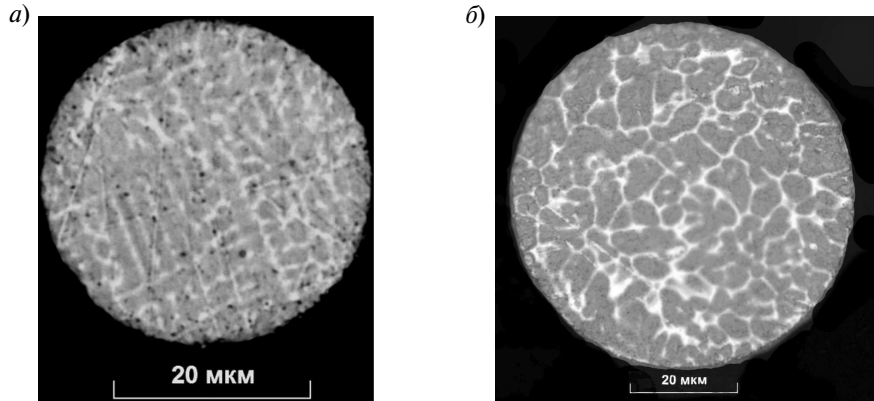


Рис. 1. Ячеисто-дендритная микроструктура атомизированных частиц стали X12CrMoV диаметром 30 (а) и 65 (б) мкм при размере микрочаеек 5 ± 1 (а) и 7 ± 2 (б) мкм

Условия локального равновесия на поверхности раздела твердой и жидкой фаз при указанных выше форсированных режимах затвердевания нарушаются, когда температура, состав жидкой фазы на межфазной границе C_L^* и состав выделяющейся твердой фазы C_S^* становятся зависимыми от скорости кристаллизации. В условиях локально-неравновесной кристаллизации значения параметров диаграммы состояния претерпевают кинетически-зависимые изменения, характер которых зависит от соотношения скорости ϑ перемещения межфазной границы и скорости V_D диффузии компонентов в расплаве, а также скорости переноса компонентов через межфазную границу V_{DI} [6, 7].

Формула для коэффициента распределения k_V локально-неравновесной модели имеет вид

$$k_V = \frac{k(1 - \vartheta^2 / V_D^2) + \vartheta / V_{DI}}{(1 - \vartheta^2 / V_D^2) + \vartheta / V_{DI}} \text{ при } \vartheta < V_D; \quad (1)$$

$$k_V = 1 \text{ при } \vartheta \geq V_D.$$

В условиях локального равновесия, т. е. при $\vartheta \ll V_D$ и $\vartheta \gg V_{DI}$ (с учетом соотношения $V_D < V_{DI}$), $k_V = k$. Аналогичное соотношение имеет место для тангенса наклона линии ликвидуса локально-неравновесной модели:

$$m_V = \frac{m}{1-k} \left(1 - k_V + \ln \left(\frac{k_V}{k} \right) + (1 - k_V)^2 \frac{\vartheta}{V_D} \right) \text{ при } \vartheta < V_D;$$

$$m_V = m \frac{\ln(k)}{k-1} \text{ при } \vartheta \geq V_D. \quad (2)$$

При локальном равновесии $m_V = m$. Здесь k, m — равновесный коэффициент распределения и тангенс угла наклона линии ликвидуса.

Известные значения k_V и m_V позволяют рассчитать изменение температуры неравновесного ликвидуса для многокомпонентного сплава по формуле

$$(T_L)_V = (T_L)_0 - \sum (m_V)_i [(C_L)_i - (C_0)_i], \quad (3)$$

а также реконструировать геометрию неравновесной диаграммы состояния, в частности определить величину соответствующего температурного интервала кристаллизации многокомпонентного сплава Δt_{LS} :

$$(\Delta t_{LS})_V = \sum (m_V)_i (C_0)_i (1 - (k_V)_i) / (k_V)_i \text{ при } \vartheta < V_D;$$

$$(\Delta t_{LS})_V = 0 \text{ при } \vartheta \geq V_D. \quad (4)$$

где $(T_L)_0$ — температура ликвидуса исходного сплава; $(C_0)_i, (C_L)_i$ — начальное и текущее содержание i -го компонента в расплаве.

Основными компонентами рассматриваемой модели являются модифицированные для условий локально-неравновесной кристаллизации многокомпонентных сплавов соотношения, описывающие кинетику формирования твердой фазы f_S и изменения среднего состава жидкой фазы. Процесс роста гетерогенных центров новой фазы с объемной плотностью N_Z описывает уравнение

$$\frac{df_S}{d\tau} = 4\pi(1 - f_S)N_Z\vartheta(\tau)R_Z^2(\tau),$$

в котором радиус R_Z и скорость роста ϑ (ΔT) являются функцией термического переохлаждения расплава $\Delta T(\tau)$. Его величина, определяемая из уравнения теплового баланса, используется для оценки скорости дендритного роста с помощью соотношения $\vartheta = 2aP_T/R$, которое заменяет ранее использованное выражение ϑ (ΔT) = $k_V \Delta T(\tau)$ [7], где a — температуропроводность расплава; P_T — термическое число Пекле, рассчитываемое из уравнения $P_T = Iv^{-1}(\frac{c}{L} \Delta T)$. Здесь $Iv(P) = P \exp(P) Ei(P)$ — функция Иванцова от числа P Пекле; L, c — теплота кристаллизации и теплоемкость сплава; R — радиус кривизны вершины ячеисто-дендритного кристаллита, вычисляемый по формуле

$$R = \frac{\Gamma}{\sigma^*} \left[\frac{L}{c} P_T - \sum \frac{2(m_V)_i (C_0)_i (P_C)_i (1 - (k_V)_i)}{1 - (1 - (k_V)_i) Iv(P_C)_i} \right]^{-1};$$

где σ^* — коэффициент стабильности ($\sigma^* \approx 0,025$); $(P_C)_i = \vartheta R/2(D_L)_i$ — диффузионное число Пекле; $(D_L)_i$ — коэффициент диффузии i -го компонента в расплаве; знак суммирования отмечает аддитивный вклад компонентов сплава [10].

Перераспределение компонентов между фазами рассчитывали с помощью соотношения, связывающего концентрацию C_L^* расплава на межфазной границе с кинетическими условиями кристаллизации

$$(C_L^*)_i = (C_0)_i [1 - (1 - k_V) Iv(P_C)_i]^{-1}, \quad (5)$$

что позволяет оценить средний состав остаточной жидкой фазы $(C_L)_i$ с помощью уравнения, преобразованного для условий ускоренной кристаллизации с учетом наличия приграничного обогащенного слоя малой толщины $\delta = 2D_L/\vartheta$, имеющего концентрацию $(C_L^*)_i$, отличную от $(C_L)_i$ [11]:

$$\frac{d(C_L)_i}{df_S} = \frac{(C_L)_i - k_V (C_L^*)_i}{1 - f_S \left(1 - \frac{2\alpha_i}{2\alpha_i + 1} k_V \right)}; \quad \alpha_i = \frac{(D_S)_i \tau_{LS}}{\lambda_2}, \quad (6)$$

где $(D_S)_i$ — коэффициент диффузии i -го компонента в твердой фазе; τ_{LS} — локальная продолжительность затвердевания; λ_2 — ширина вторичных междоузельных промежутков дендритов. При высокоскоростной кристаллизации, когда значение k_V возрастает до 1, формируются условия увлечения и «захвата» компонентов на меж-

фазной границе и достигается предельное состояние бездиффузионной кристаллизации, при котором $(C_L^*)_i = (C_S^*)_i = (C_0)_i$.

Технологические условия (начальная температура расплава — 1750 °С, начальная скорость газа — 1200 м/с, используемый газ — азот) и исходные данные для расчета процесса газовой атомизации сплава X12CrMoV приведены в [7, 8]; дополнительно задавали значения параметров V_D и V_{Df} , характеристики которых принимали равными $V_D = 17$ м/с; $V_{Df} = 3$ м/с согласно оценкам, приведенным в [10].

Приведенные в таблице данные показывают, что с увеличением размера частиц от 0,1 до 50 мкм значительно уменьшается величина максимального переохлаждения ΔT_m и резко возрастает продолжительность кристаллизации τ_{LS} . Это связано не только с размерами частиц, но и со значительным снижением коэффициента теплоотдачи (с $800 \cdot 10^3$ до $1,2 \cdot 10^3$ Вт/м²·К) вследствие того, что малые частицы затвердевают в течение короткого периода, когда их скорость и соответственно коэффициент теплоотдачи имеют наибольшее значение, в то время как крупные частицы начинают затвердевать значительно позже и кристаллизуются длительное время при существенно более низкой скорости потока. Во всех случаях максимальное значение критерия Био находится в пределах 0,004–0,02, т. е. намного меньше единицы, что свидетельствует о незначительном перепаде температур по сечению частиц и характеризует условия затвердевания, характерные для объемной кристаллизации. Это согласуется с наблюдаемой на рис. 1 ячеисто-дендритной неориентированной структурой с равномерной величиной микроячеек, которые экспериментально прослежены в пределах от $\lambda_2 = 0,5 \pm 0,2$ мкм до $\lambda_2 = 4 \pm 0,7$ мкм при варьировании диаметра частиц от 5 до 130 мкм.

Глубокое переохлаждение при кристаллизации малых частиц (100–150 К) обуславливает повышение максимальной скорости охлаждения при кристаллизации R_m , которая изменяется в пределах от $0,1 \cdot 10^6$ (при $d_p = 50$ мкм) до 10^9 К/с (при $d_p = 0,1$ – $1,0$ мкм). В момент наибольшего переохлаждения достигается также максимальная скорость кристаллизации ϑ_m , значение которой соответственно изменяется от $4 \cdot 10^{-4}$ до 10^2 м/с.

Параметры кристаллизации и перераспределения углерода и кремния при атомизации в зависимости от размера частиц сплава X12CrMoV

Параметр процесса	Значения параметров для ряда значений диаметров d_p , мкм, частиц						
	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	10,0	50,0
ΔT_m , К	169	119	100	83	68	52	27
τ_{LS} , мкс	0,035	0,54	1,67	5,13	15,5	67,4	1575
R_m , 10^6 К/с	10340	588	176	54,2	16,8	3,52	0,13
ϑ_m , м/с	407	25,2	7,92	2,65	0,902	0,218	0,011
<i>Для углерода</i>							
$(k_V)_C$	1,00	1,00	0,805	0,549	0,332	0,191	0,145
$(m_V)_C$, К/ %	210	210	209	197	165	119	94,2
C_L^* , % С	0,200	0,200	0,248	0,363	0,595	1,00	1,19
C_S^* , % С	0,200	0,200	0,200	0,199	0,198	0,192	0,174
C_L^m , % С	0,200	0,201	0,205	0,224	0,269	0,365	0,635
<i>Для кремния</i>							
$(k_V)_{Si}$	1,00	1,00	0,918	0,811	0,753	0,664	0,641
$(m_V)_{Si}$, К/ %	28,4	28,4	28,4	27,4	25,6	23,8	22,9
C_L^* , % Si	0,247	0,247	0,269	0,304	0,341	0,370	0,381
C_S^* , % Si	0,247	0,247	0,247	0,247	0,247	0,246	0,244
C_L^m , % Si	0,247	0,255	0,266	0,277	0,283	0,284	0,287

Примечание: $(C)_0 = 0,20$ %; $k = 0,14$; $m = 92,6$ К/ %; $N_Z = 7,44 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$; $(D_S)_C = 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ $(Si)_0 = 0,247$ %; $k = 0,64$; $m = 22,9$ К/ %; $N_Z = 7,44 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$; $(D_S)_{Si} = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Обозначения: ΔT_m — максимальное переохлаждение; τ_{LS} — продолжительность кристаллизации; R_m — максимальная скорость охлаждения при кристаллизации; ϑ_m — максимальная скорость кристаллизации; C_L^m — максимальная концентрация компонента в остаточном расплаве

Снижение удельной плотности зародышей кристаллизации (с $7,5 \cdot 10^{16}$ до $1,5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$) вызывает значительное повышение переохлаждения ΔT_m и скорости роста ϑ_m образующихся зародышей.

Для выявления граничных значений параметров, определяющих изменение режима затвердевания, на рис. 2 сопоставлен в зависимости от диаметра частиц ряд характеристик процесса кристаллизации на примере углерода и кремния, которые имеют близкое исходное содержание в расплаве (0,20 % — С и 0,25 % —

Si) при существенном различии равновесных коэффициентов распределения ($k_C = 0,14$ и $k_{Si} = 0,64$) и тангенса наклона линии ликвидуса ($m_C = 92,6$ К/ % и $m_{Si} = 22,9$ К/ %). Соответственно этим параметрам различается масштаб происходящих изменений при сохранении одинакового хода кривых с увеличением диаметра частиц: значения коэффициентов распределения снижаются от предельной величины $k_V = 1$ (при $d_p \leq 0,5$ мкм) до равновесных значений (при $d_p \geq 50$ мкм). В том же диапазоне диаметра частиц происходит интенсивное изменение состава

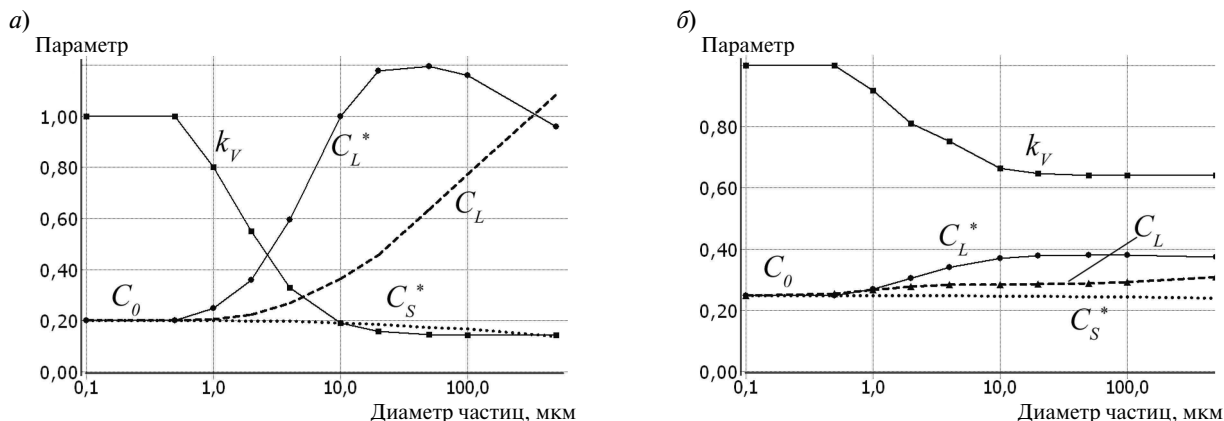


Рис. 2. Влияние диаметра частиц d_p на коэффициент распределения k_V , концентрационные параметры C_L^* и C_S^* на межфазной границе и средний состав жидкой фазы C_L^* (пунктир) при кристаллизации для углерода (а) и кремния (б)

жидкой фазы C_L^* на межфазной границе и состава выделяющейся твердой фазы C_S^* от предельных значений ($C_L^* = C_S^* = C_0$) при бездиффузионной кристаллизации до величин, отвечающих условиям диффузионного накопления компонентов впереди фронта кристаллизации при их частичном увлечении с захватом движущейся межфазной границей и значительном возрастании средней концентрации расплава C_L .

Сопоставление на рис. 3 хода кривых k_V , C_L^* , C_S^* и $(\Delta t_{LS})_V$ в зависимости от диаметра частиц, полученных при использовании в качестве транспортного газа азота и гелия, отличающегося повышенным коэффициентом теплоотдачи, выявляет заметное смещение границ неустойчивости режима абсолютной стабильности ($k_V \leq 1$, $C_L^* > C_0$, $C_S^* < C_0$ при $d_p \geq 0,5-1,0$ мкм) в условиях более интенсивного теплоотвода.

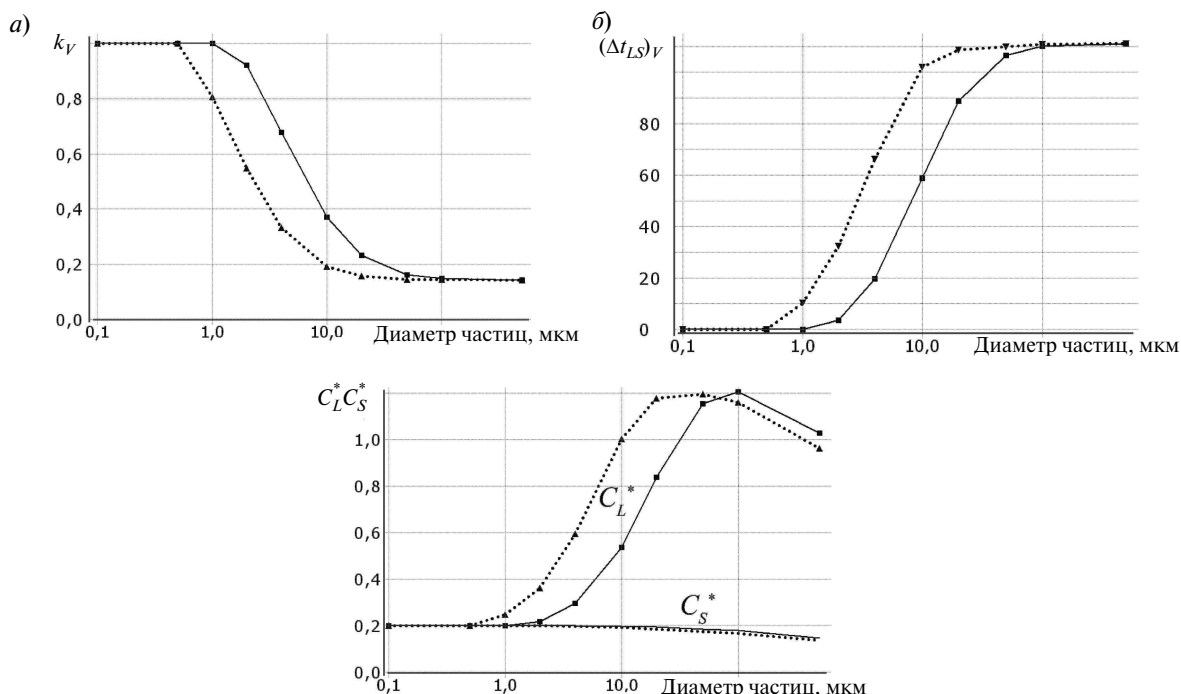


Рис. 3. Изменение коэффициента распределения k_V (а), концентрации углерода в жидкой C_L^* и твердой фазе C_S^* на межфазной границе (б), а также температурного интервала затвердевания $(\Delta t_{LS})_V$ (в) в зависимости от диаметра частиц d_p и типа транспортного газа (— — He; ----- N₂)

Аналогичное влияние гелия проявляется и в более значительном накоплении компонентов в расплаве на межфазной границе C_L^* при умеренной скорости кристаллизации ($d_p > 50$ мкм), когда значение C_L^* достигает максимума и начинает снижаться в результате ослабления интенсивности увлечения и захвата компонентов (при скорости затвердевания менее 8 мм/с).

В качестве важного результата проведенного анализа можно заключить, что теплофизический режим (скорость охлаждения, продолжительность затвердевания и др.), а также условия формирования структуры и химической микроне-

однородности (переохлаждение расплава, величина вторичных междуосных промежутков, интенсивность дендритной ликвации и др.) при атомизации расплава легированной стали, исследованные путем компьютерного моделирования и металлографического анализа дендритной микроструктуры, открывают перспективы использования этой технологии для оптимального выбора параметров теплообмена и их регулирования с целью реализации режима локально-неравновесной кристаллизации, который обеспечивает требуемый уровень структурной и химической микронеоднородности атомизированных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кан, Р.У.** Физическое материаловедение [Текст] / Р.У. Кан, П.Т. Хаазен.— М., Metallurgia, 1987. Т. 2.— 624 с.;
2. **Lavernia, E.J.** The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications [Текст] / E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan // J. Mater. Sci.— 2010.— Vol. 45.— P. 287–325.
3. **Глезер, А.М.** Нанокристаллы, закаленные из расплава [Текст] / А.М. Глезер, И.Е. Пермякова.— М.: Физматлит, 2012.— 360 с.
4. **Grant, P.S.** Mjdeling of droplet dynamic and thermal histories during sprayforming. Pt. 1: Individual droplet Behaviour [Text] / P.S. Grant, B. Cantor, L. Katgerman // Acta Metall. Mater.— 1993.— Vol. 41, №11.— P. 3097–3108.
5. **Hattel, J.H.** A quasi-stationary numerical model of atomized metall droplets. Pt. 1: Model formulation [Text] / J.H. Hattel [et all.] // Modelling SIMUL. Mater. Sci. Eng.— 1999.— Vol. 7.— P. 413–430.
6. **Vedovato G., Zambon A., Ramons E.** A simplified model for gas atomization // Mater. Sci. Eng., 2001, A304–306, 235–239.
7. **Суфияров, В.Ш.** Моделирование тепловых и кристаллизационных процессов при газовой атомизации сплавов на основе железа [Текст] / В.Ш. Суфияров, В.М. Голод, Е.Л. Гюлиханданов // Сб. тр. 9 Всеросс. науч.-практ. конф. «Литейное производство сегодня и завтра».— СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.— С. 478–494.
8. **Суфияров, В.Ш.** Моделирование условий формирования дендритной структуры сплавов на основе железа при газовой атомизации [Текст] / В.Ш. Суфияров, В.М. Голод, Е.Л. Гюлиханданов // Порошковая металлургия и функциональные покрытия.— 2013.— № 2.— С. 8–12;
9. **Данилов, Д.А.** Диаграмма морфологической устойчивости при кристаллизации бинарного сплава [Текст] / Д.А. Данилов, П.К. Галенко // Вестник УдГУ. Сер.: Физика. Химия.— 2008. Вып. 1.— С. 88–100.
10. **Galenko, P.K.** Denuritic solidification in undercooled Ni–Zr–Al melts: Experiments and modeling [Text] / P.R. Galenko, S. Reutre, D.M. Yerlach [et all.] // Matwrialif.— 2009.— Vol. 57.— P.6166–6175.
11. **Голод, В.М.** Моделирование и компьютерный анализ кристаллизации многокомпонентных сплавов на основе железа [Текст] / В.М. Голод, К.Д. Савельев, А.С. Басин.— СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008.— 372 с.

REFERENCES

1. **Kan R.U., Khaazen P.T.** Fizicheskoe metallovedenie. T.2.— М., Metallurgiiia, 1987.— 624 s.(rus.)
2. **Lavernia, E.J.** The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications [Text] / E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan // J. Mater. Sci.— 2010.— Vol. 45. P. 287–325.
3. **Glezer A.M., Permiakova I.E.** Nanokristally, zakalennye iz rasplava [Tekst].— М.: Fizmatlit, 2012.— 360 s. (rus.)
4. **Grant, P.S.** Modelling of droplet dynamic and thermal histories during sprayforming.— Pt. 1. Individual droplet behaviour [Текст] / P.S. Grant, B. Cantor, L. Katgerman // Acta Metall. Mater.— 1993.— Vol. 41, № 11. — P. 3097–3108.
5. **Hattel, J.H.** A quasi-stationary numerical model of atomized metal droplets. Pt. 1: Model formulation [Текст] / Hattel J.H. [et al.] // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.— 1999.— Vol. 7.— P. 413–430.

6. **Vedovato G., Zambon A., Ramons E.** A simplified model for gas atomization // Mater. Sci. Eng.— 2001, A304–306, 235–239.

7. **Sufiarov V.Sh., Golod V.M., Gulikhandanov E.L.** Modelirovanie teplovykh i kristallizatsionnykh protsessov pri gazovoi atomizatsii splavov na osnove zheleza [Tekst] // Sb. tr. 9 Vseross. nauch.-prakt. konf. «Liteinoe proizvodstvo segodnia i zavtra». — SPb, Izd-vo Politekhn. un-ta, 2012.— S. 478–494. (rus.)

8. **Sufiarov V.Sh., Golod V.M., Gulikhandanov E.L.** Modelirovanie uslovii formirovaniia dendritnoi struktury splavov na osnove zheleza pri gazovoi atomizatsii [Tekst]. — Poroshkovaia metallurgii i funktsional'nye pokrytiia.—

2013.— № 2.— S. 8–12. (rus.)

9. **Danilov D.A., Galenko P.K.** Diagramma morfologicheskoi ustoichivosti pri kristallizatsii binarnogo splava [Tekst].— Vestnik UdGu.— 2008.— Vyp. 1. Fizika. Khimii.— S. 88–100. (rus.)

10. **Galenko, P.K.** Dendritic solidification in undercooled Ni–Zr–Al melts: Experiments and modeling [Tekst] / P.K. Galenko, S. Reutzel [et all.] // Acta Materialia.— 2009.— Vol. 57.— P. 6166–6175.

11. **Golod V.M., Savel'ev K.D., Basin A.S.** Modelirovanie i komp'uternyi analiz kristallizatsii mnogokomponentnykh splavov na osnove zheleza [Tekst]. — SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2008.— 372 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

ГОЛОД Валерий Михайлович — кандидат технических наук профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: cheshire@front.ru

GOLOD Valery M. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: cheshire@front.ru

СУФИЯРОВ Вадим Шамилевич — аспирант Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: vadim.spbstu@yandex.ru

SUFIIAROV Vadim Sh. — St.-Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St.-Petersburg, Russia; e-mail: vadim.spbstu@yandex.ru