

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

**до вивчення дисципліни «Теорія кристалізації та формування  
виливків» для здобувачів третього освітнього рівня, ступеню вищої  
освіти доктор філософії, що навчаються за ОНП «Металургія»,  
спеціальність 136 – Металургія**

Друкується за Планом видань навчальної та методичної літератури,  
затвердженим Вченою радою НМетАУ  
Протокол № 1 від 22.01.2021

**Дніпро НМетАУ 2021**

УДК 669.18

Конспект лекцій до вивчення дисципліни «Теорія кристалізації та формування виливків» для здобувачів третього освітнього рівня, ступеню вищої освіти доктор філософії, що навчаються за ОНП «Металургія», спеціальність 136 – Металургія / Укл.: Є.В. Синегін, С.В. Журавльова, Л.С. Молчанов, С.В. Суховецький. – Дніпро: НМетАУ, 2021. – 47 с.

Викладено конспект лекцій дисципліни «Теорія кристалізації та формування виливків», освітлені питання термодинаміки і кінетики утворення зародків кристалізації у металевому розплаві та їх зростання і теорії формування структури твердого металу.

Призначена для здобувачів третього освітнього рівня, ступеню вищої освіти доктор філософії, що навчаються за ОНП «Металургія», спеціальність 136 – Металургія.

Укладачі: Є.В. Синегін, канд. техн. наук, доцент  
С.В. Журавльова, канд. техн. наук, доцент  
Л.С. Молчанов, канд. техн. наук, доцент  
С.В. Суховецький, аспірант

Відповідальний за випуск К.Г. Нізяєв, д-р техн. наук, проф.

Рецензент М.В. Ягольник, канд. техн. наук, доц. (НМетАУ)

Підписано до друку 13.03.2021. Формат 60×84 1/10. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 2,76. Умов. друк. арк 2,72. Замовлення № 38.

Національна металургійна академія України  
49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ

## ЗМІСТ

<b>1. Термодинаміка і кінетика кристалізації сталі .....</b>	<b>5</b>
1.1. Теорія гомогенного утворення зародків .....	5
1.2. Теорія гетерогенного утворення зародків .....	18
1.3. Теплофізичний механізм росту кристалів .....	22
<b>2. Твердження безперервнолитої заготовки і механізм утворення її макроструктурних зон.....</b>	<b>34</b>
2.1. Утворення коркової дрібнокристалічної зони .....	34
2.2. Утворення зони стовпчастих кристалів (зони транскристалізації).....	36
2.3. Утворення зони рівноважних кристалів .....	39
2.4. Математична модель процесу твердження .....	41
<b>Перелік посилань .....</b>	<b>45</b>

## ВСТУП

Розливання сталі є відповідальним етапом виробництва сталі, на якому відбувається формування литої структури зливків і заготовок. Незважаючи на удавану простоту, процес розливки базуються на складних фізико-хімічних і теплофізичних явищах, що протікають у розплавах на стадії кристалізації, які призводять до розвитку різноманітних фазових і структурних перетворень.

У першому розділі розглянуто механізм кристалізації рідини, фактори, які мають вплив на швидкість тверднення і кінцеву структуру зливка, а також критерії, якими слід керуватися при виборі хімічного та фракційного складу модифікаторів для контролю структури металу.

Другий розділ присвячено процесам структуроутворення супутнім твердненню безперервнолитої заготовки великого перерізу особливо утворенню зони стовпчастих кристалів і осьової частини. Неабияку роль поміж них відіграють гідродинаміка металу у рідкій фазі та теплофізичні явища при первинній і вторинній кристалізації заготовки, вплив яких на структуроутворення заготовки і буде описано у цьому розділі.

# 1. ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ СТАЛІ

Перехід металу з рідкого стану в твердий супроводжується двома процесами: кристалізацією і твердненням [1]. Кристалізацією є процес утворення кристалічної решітки, що відбувається при переході речовини з рідкого стану в твердий і супроводжується виникненням кристалів [2]. Процес пов'язаний з динамікою збільшення кількості твердої фази і зменшення об'єму рідкої фази у різних ділянках зливка зветься твердненням [1]. У цьому розділі буде розглянуто відомі теорії утворення зародків твердої фази у рідкому металевому розплаві за різних початкових умов та ріст кристалів з утворених зародків, тобто все що входить до означеного вище терміну «кристалізація».

## 1.1. Теорія гомогенного утворення зародків

Теорію гомогенної кристалізації розробили М. Волмер та А. Вегер [3], Р. Бекер та і В. Доринг [4]. Ще 1878 року Д.К. Чернов, вивчаючи структури злиwkів Обухівського заводу вказав, що процес кристалізації складається з двох елементарних процесів: зародження найдрібніших часток які він назвав «зародками» або «центрами кристалізації» та ріст кристалів з цих центрів [5]. Детально процес утворення зародків твердої фази у металевому розплаві почав вивчати Густав Тамман. У своїх дослідах він зосередив увагу на залежності кількості кристалів, які утворюються у легкоплавкому металевому розплаві та швидкості їх росту від ступеня переохолодження розплаву і його попереднього перегріву [6].

Центр кристалізації він представляв як елементарний кристалик наприклад кубик з вісьмома атомами у вершинах. При його утворенні в переохоложеній рідині температура останньої не повинна підвищуватися через виділення кристалізаційного тепла вище температури плавлення. Тому центри кристалізації утворюються у тих ділянках, де у визначений момент виявляються сусідніми вісім атомів, що мають достатньо малу кінетичну енергією. Оскільки при незначному переохолодженні енергія атомів тієї області, де вісім атомів утворюють центр кристалізації, повинна бути особливо мала, такі області виявляються вкрай рідкими. Тому за малого переохолодження утворюються нечисленні центри кристалізації. Чим більше переохолодження, тим менше повинна відрізнятись енергія атомів тієї області,

у якій відбувається кристалізація, від середньої величини енергії молекул рідини, тим частіше повинні з'являтися такі області, тим більше центрів кристалізації виникне в однаковому об'ємі за той самий проміжок часу.

На рисунку 1.1а показано залежність числа виникаючих в одну хвилину центрів кристалізації від ступеня переохолодження [6]. На кілька градусів нижче температури кристалізації число це надзвичайно мале, практично дорівнює нулю, потім, зі збільшення переохолодження, воно росте спершу повільно, потім дуже швидко. Швидкість кристалізації зростає до певної величини характерної для даної речовини, а далі не змінюється (Рис. 1.1б). Г. Тамман акцентує увагу на тому, що лінійна швидкість кристалізації у температурному інтервалі, де відбувається її зростання, залежить лише від відведення тепла, а тому може бути збільшена при введенні у розплав тіла з високою теплопровідністю.

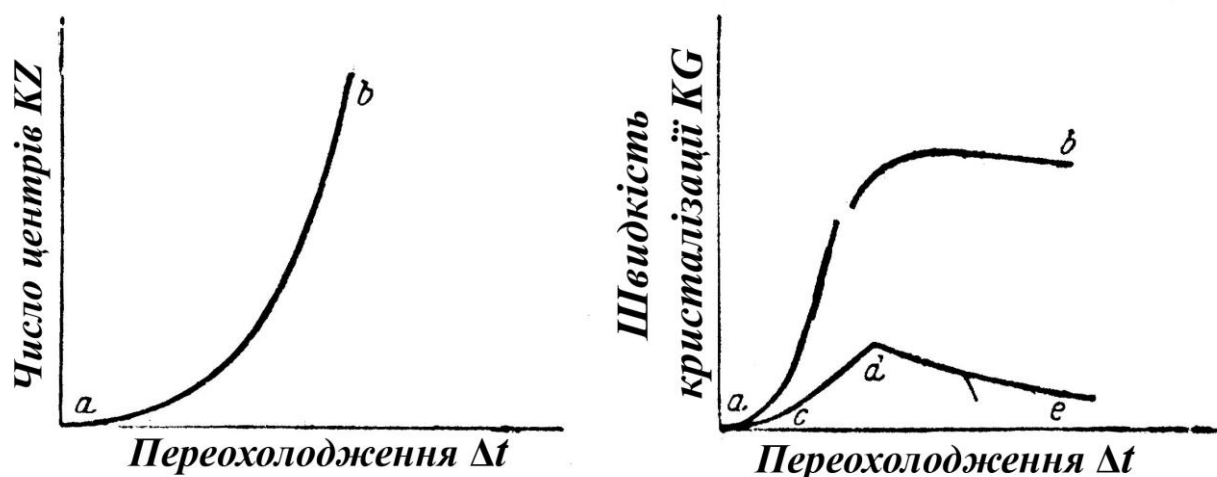


Рис. 1.1. Залежності числа центрів кристалізації  $KZ$  та швидкості кристалізації  $KG$  від ступеня переохолодження запропоновані Г. Тамманом

У своїх дослідженнях Тамман не оминув своєю увагою і вплив попереднього перегріву розплаву на зменшення числа центрів кристалізації описаний між інших у роботі Вебстера [7]. Для пояснення цього явища Тамман вводить поняття «анізотропних» молекул [8], які мають підвищену здатність до утворення центрів кристалізації в порівнянні з «ізотропними». При підвищенні температури анізотропні молекули безповоротно переходять у ізотропні. Тому за наступного охолодження число центрів кристалізації залежить лише від перегріву розплаву і не залежить від швидкості охолодження. Інше припущення

відносно цього впливу з точки зору гетерогенної кристалізації буде розглянуте у п. 1.2.

З проведених досліджень Г. Тамман робить висновок, що на структуру зливку впливають число центрів кристалізації і швидкість росту кристалів, які в свою чергу визначаються переохолодженням розплаву і його попереднім перегрівом. У своїх дослідженнях він однак не враховує суттєву роль поверхневої енергії і присутність розчинних та нерозчинних домішок у рідкому розплаві, вплив яких підтверджено багатьма дослідженнями [9-15].

У подальших дослідженнях А.А. Бочвара, К.П. Буніна та ін. [9,10] наведені залежності отримані Г. Тамманом (Рис. 1.2). Спад кривих на рисунку 1.2б спостерігається вкрай рідко і здебільшого у чистих металах.

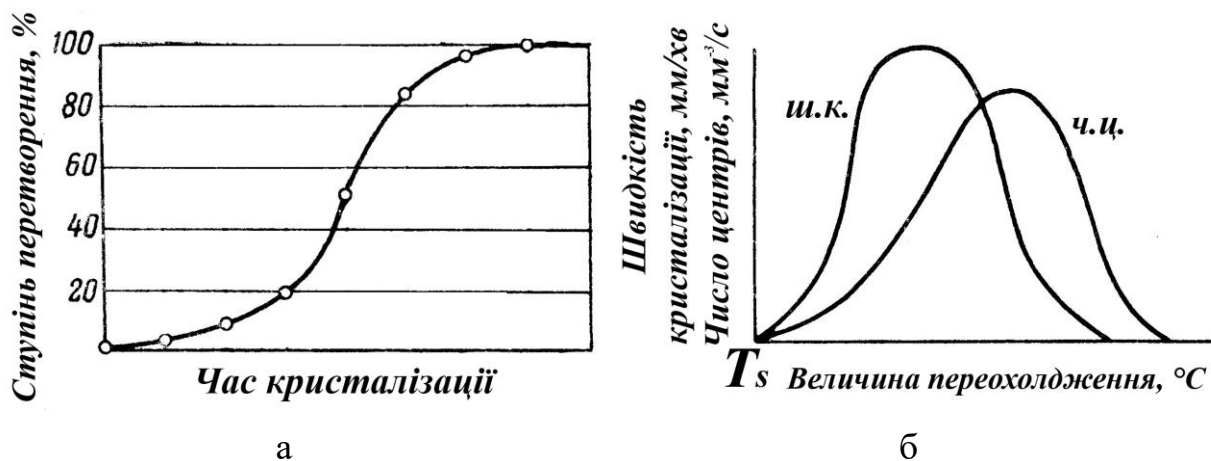


Рис. 1.2. Кінетична крива кристалізації (а) та швидкість росту кристалів (*ш.к.*) і швидкість зародження центрів кристалізації (*ч.ц.*) в залежності від величини переохолодження [2]

На рисунку 1.2а швидкість процесу кристалізації на початку процесу збільшується, через утворення все більшої кількості кристалів і їх росту. Але після досягнення певного співвідношення рідкої і твердої фази, зазвичай 50 %, кристали починають заважати один одному в рості і процес кристалізації уповільнюється.

Збільшення *ш.к.* і *ч.ц.* за малих ступенів переохолодження (див. Рис. 1.2б) обумовлене тим, що поблизу рівноважної точки  $T_s$  рухомість рідини велика і пришвидшення кристалізації викликане збільшенням різниці вільної енергії рідкої і твердої фази. Зменшення *ш.к.* і *ч.ц.* при більших ступенях

переохолодження викликано зменшенням рухомості атомів і, відповідно, здатності системи до перетворення.

Мимовільне виникнення центрів кристалізації пояснюється молекулярно-кінетичною теорією кристалізації, розвинутої М. Фольмером, Я.І. Френкелем і В.І. Даніловим, з позиції виникнення в рідині гетерофазних флуктуацій – невеликих ділянок (кластерів, сиботоксичних груп) з розташуванням в них атомів та молекул подібним до майбутніх кристалів (Рис. 1.3) [11,12]. У роботі [11] Френкель виказує сумніви відносно можливості виникнення зародків нової фази у практично гомогенній речовині лише в умовах термодинамічної нестабільності (в умовах перегріву при утворенні зародків рідкої фази та переохолодження – в процесі кристалізації). Він вважав це положення необґрунтованим і стверджував, що у будь якій реальній речовині (газі, рідині чи твердому тілі) поряд зі звичайними «гомогенними» флуктуаціями густини, які не пов'язані зі зміною агрегатного стану повинні виникати «гетерогенні» флуктуації щільних молекулярних комплексів, які можна трактувати, як зародки твердої фази. Ці флуктуації можуть бути охарактеризовані об'ємом та кількістю простих часток з яких вони складаються

Виходячи з цього він визначив вірогідність  $P$  утворення зародків твердої фази  $B$ , які складаються з  $g$  простих молекул, у рідкій фазі  $A$  за умов термодинамічної рівноваги цих фаз (за відсутності переохолодження).

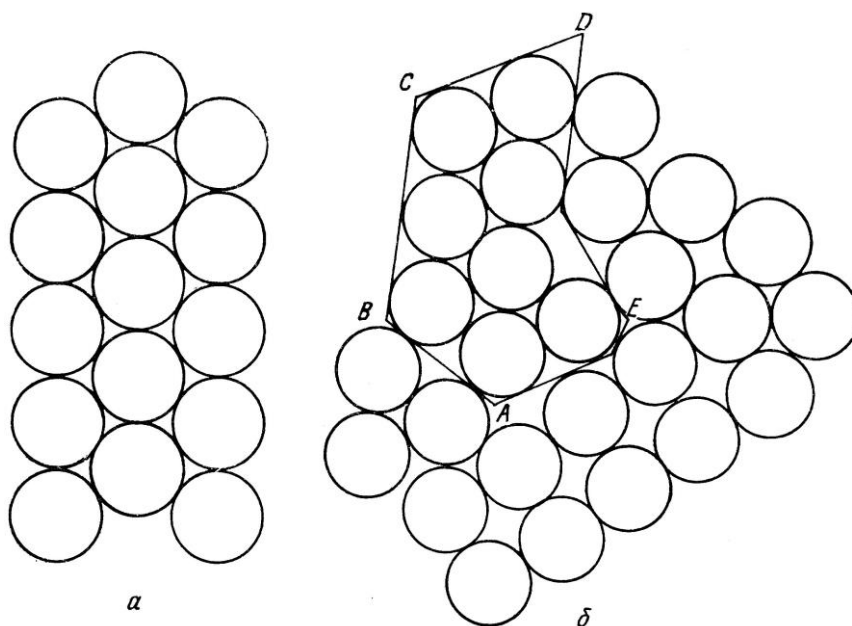


Рис. 1.3. Схематичне зображення розташування атомів у кристалі (а) і рідині (б) з утворенням «ембріона» ABCDE в останній [13]



$$P = N \cdot e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}, \quad (1.1)$$

де  $N = const$ ,

$\Delta\Phi$  – зміна термодинамічного потенціалу при  $A \rightarrow B$ ,

$k$  – стала Стефана-Больцмана,

$T$  – абсолютна температура.

Утворення зародка фази  $B$  при цьому відбувається шляхом поступового приєднання окремих атомів фази  $A$ , яке чергується з так само поступовим розпадом.

Для нерівноважних систем (при переохолодженні фази  $A$ ) вірогідність утворення зародків визначається за виразом

$$P = N \cdot e^{-\frac{4\pi\sigma_A \cdot r_{кр}^2}{3kT}}, \quad (1.2)$$

де  $\sigma_A$  – поверхневий натяг фази  $A$ ;

$r_{кр}$  – критичний радіус зародка, який безпосередньо можна знайти за виразом (1.3) [11,16]

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_A v T_S}{L(T_S - T)} \quad (1.3)$$

де  $v$  – об'єм, що припадає на одну частку фази  $A$ ;

$T_S$  – температура кристалізації;

$L$  – прихована теплота кристалізації.

Графічна залежність  $\frac{\Delta\Phi}{k \cdot T} = f(g)$  зображена на рисунку 1.4а поряд із залежністю  $\Delta\Phi = f(r)$  за даними [2,13,14,16] (Рис. 1.4б).

Аналізуючи залежність на рисунку 1.4а, Френкель робить висновок, що всі перетворення, які відбуваються у конденсованій (рідкій або твердій) фазі прискорюються зі зменшенням температури лише до певної оптимальної температури, після чого знов уповільнюються і навіть практично повністю зупиняються.

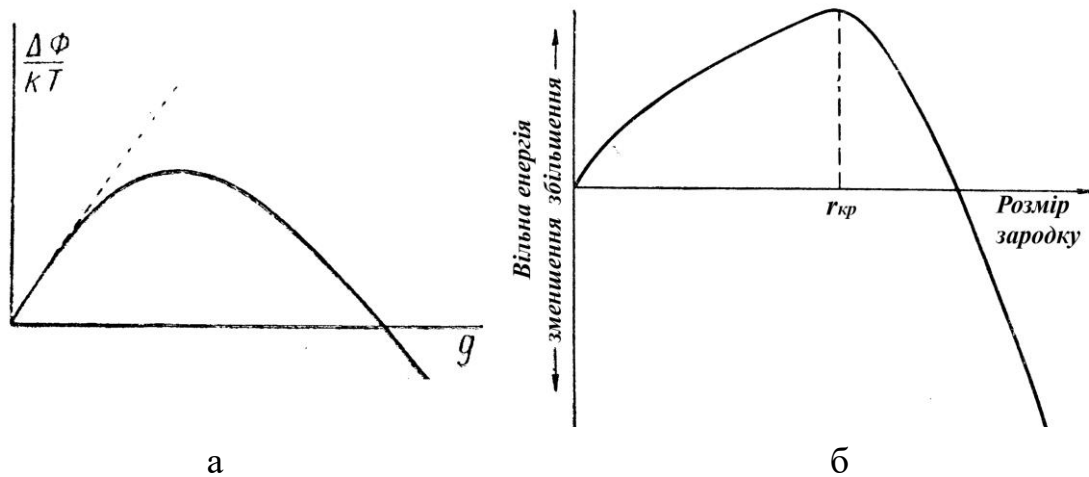


Рис. 1.4. Порівняння характеру зміни вільної енергії в залежності від кількості атомів у зародку (а) та розміру зародка (б)

Цю аномалію він пояснює наявністю певної енергії активації  $U$ , яка необхідна для перетворення  $A \rightarrow B$  у конденсованій системі. У 1932 р. Я.І. Френкелем цю енергію активації  $U$  ототожнено з енергією активації в'язкої течії і дифузії ґрунтуючись на тому, що в'язка течія подібно до кристалізації рідини обумовлена однаковим механізмом дифузії [17]. Максимальна швидкість перетворення  $A \rightarrow B$  дорівнює

$$V = e^{-\frac{2x^2}{x+1} \cdot \frac{U}{k \cdot T_S}}, \quad (1.4)$$

де  $x \equiv \frac{T_S}{T}$  – можна отримати з виразу

$$\frac{3 \cdot (x-1)^3}{x+1} = \frac{\sigma_{AB}}{U} \cdot \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{\sigma_{AB}}{L} \right)^2, \quad (1.5)$$

де  $\sigma_{AB}$  – міжфазний натяг.

Аморфні тіла, які не кристалізуються за швидкого охолодження мають високу енергію активації, величина міжфазного натягу при цьому напевно має другорядне значення.

У роботі [16] автор наводить отримане ним класичне рівняння, що описує гомогенне утворення зародків в об'ємі рідини. Це рівняння еквівалентне

виведеному Тарнбаллом і Фішером на підґрунті більш ранніх робіт і описує швидкість утворення зародків у одиниці об'єму.

$$I = B_1 \cdot \frac{D_L}{D_{LM}} \cdot e^{-\frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot T_S^2 \cdot V_S^2}{3 \cdot L^2 \cdot \Delta T^2 \cdot k \cdot T}}, \quad (1.6)$$

де  $B_1$  – передекспоненціальний множник, що залежить від поверхневої енергії і розмірів критичних зародків;

$D_L$  – коефіцієнт дифузії у рідині;

$D_{LM}$  – коефіцієнт дифузії у рідині за рівноважної температури кристалізації;

$V_S$  – об'єм моля твердої фази.

Найбільш вичерпно феноменологія кристалізації була описана британським фізиком, професором Гарвардського університету Брюсом Чалмерсом. Він не лише розглянув особливості атомно-кристалічної будови металів та сплавів, вдало поєднавши їх з термодинамічним і кінетичним аналізом рівноваги у металевих системах, а й просто і вичерпно виклав тогочасні уявлення (які, до речі, майже повністю співпадають із сучасними) стосовно процесів кристалізації металів і сплавів [13].

Плин будь-якого процесу перетворення можна розглядати як перехід атомів у такий стан, у якому їхня вільна енергія зменшується. Менша величина вільної енергії характерна для утвореної фази; якщо ця вимога не дотримується нова фаза не може бути стабільною (Рис. 1.5). При цьому між перетвореною і неперетвореною фазами звичайно існує поверхня розділу.

Однак поверхня розподілу між фазами виникає не так легко; поки вона не утворилася, не існує і таких місць, із заповненням яких атомами вільна енергія останніх зменшувалася б.

Згідно [2, 11, 13] при зниженні  $T$  нижче  $T_S$  утворення фази  $B$  не починається мимовільно; для цього вона повинна пройти через стадію існування у вигляді часток дуже малих розмірів, а така мала частка зовсім необов'язково повинна бути стійкіше фази  $A$  при температурах нижче  $T_S$ . Це обумовлено тим, що зміна вільної енергії при перетворенні  $A \rightarrow B$  включає поряд з питомими вільними енергіями цих фаз вільну енергію поверхні. Якщо частка  $B$  має великі розміри, то вільною енергією поверхні в порівнянні із

загальною кількістю вільної енергії можна знехтувати, чого не можна робити, доки частка залишається, дуже малою.

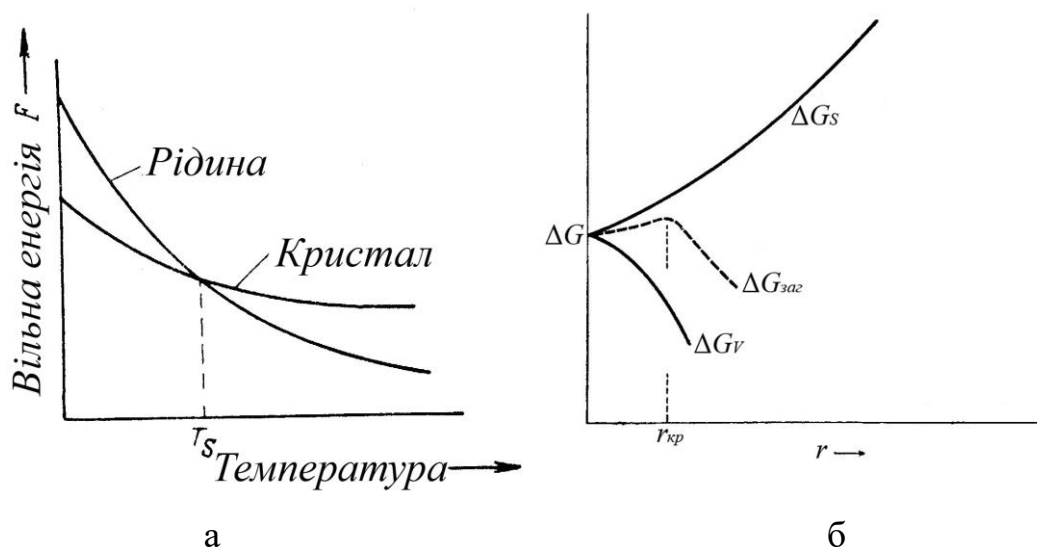


Рис. 1.5. Принципова зміна величини вільної енергії рідкої і кристалічної фази в залежності від температури (а) і критичного радіусу (б)

З кінетичної точки зору до того ж висновку можна прийти, якщо врахувати, що атоми на поверхні дуже маленького кристалика мають велику енергію, оскільки їх відносна більшість займає місця по кутах і на ребрах, чого не спостерігається для атомів на поверхні великого кристала. Це зменшує середню енергію активації їхнього переходу з такої фази і отже підвищує середню швидкість зворотного перетворення  $B \rightarrow A$ . Таким чином, рівноважна температура, при якій поверхня приєднує стільки ж атомів, скільки їх її залишає, повинна бути тим нижче, чим дрібніше кристали.

За будь-якої заданої температури нижче  $T_s$  частка фази  $B$  буде знаходитися в рівновазі з фазою  $A$ , якщо радіус її кривизни досяг визначеної критичної величини. Однак ця рівновага буде нестабільною: частка з радіусом, що перевищує критичну величину, повинна рости, а з радіусом, що не досяг критичного значення – зменшуватися. З підвищенням ступеня переохолодження критичний радіус зменшується, тому що підвищується різниця вільних енергій об'ємів у порівнянні з вільними енергіями поверхонь розділу фаз (див. рис. 1.5б). При температурі  $T_s$  критичний радіус досягає нескінченності.

Як і М. Фольмер, Я.І. Френкель та В.І. Данілов, Б. Чалмерс вважає, що усередині фази  $A$  існують окремі групи атомів чи молекул, взаємно

орієнтованих у просторі таким чином, як це властиво фазі  $B$  (див. рис. 1.3). Ці дозародкові групи чи скупчення він називає «ембріонами», причому будь-якій температурі відповідає статистичний їхній розподіл за величиною. Кожна температура характеризується критичним об'ємом «ембріона» існування якого вірогідно за даної температури.

Зміна вільної енергії при утворенні зародку визначається як сума зменшення об'ємної енергії  $\Delta G_V$  і збільшення поверхневої енергії системи при утворенні межі розділу між рідиною і кристалом  $\Delta G_S$  [1,2,13,14,18].

$$\Delta G \equiv \Delta G_V + \Delta G_S = -L \cdot \frac{\Delta T}{T_S} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma_A. \quad (1.7)$$

Графічно характер залежності зміни вільної енергії від радіусу зародка зображено на рис. 1.4б. З формули (1.7) можна визначити критичний радіус зародку, прирівнявши до нуля першу похідну  $\Delta G$  по радіусу.

$$r_{кр} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_S}{L \cdot \Delta T} = \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G}. \quad (1.8)$$

Виведення цієї формули можна знайти також в [19]. При кристалізації з пересиченого розчину

$$r_{кр} = \frac{2 \cdot M \cdot \gamma \cdot \rho}{R_o \cdot T} \cdot \ln \left( \frac{C}{C_\infty} \right), \quad (1.9)$$

де  $M$  – молекулярна вага;

$\gamma$  – питома поверхнева енергія поверхні зародка;

$\rho$  – густина;

$R_o$  – газова стала;

$\frac{C}{C_\infty}$  – пересичення розчину.

Можна помітити, що вираз (1.8) відрізняється від (1.3) виведеного Френкелем лише відсутністю об'єму частки  $A$ . Характер залежності  $r_{кр} = f(\Delta T)$  за обома виразами однаковий і схематично представлений на рисунку 1.6.

Обидві гілки гіперболи на рисунку 1.6 мають фізичний зміст. Верхня гілка відповідає утворенню зародків  $B$  у фазі  $A$  при температурах нижче  $T_S$ . Радіус кривизни частки фази вважається додатним, якщо частка фази  $B$  має опуклу поверхню. Нижня ж гілка відповідає зародженню центрів кристалізації фази  $A$  в фазі  $B$  при температурах вище  $T_S$ .

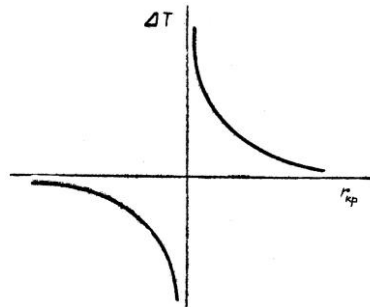


Рис. 1.6. Зміна критичного радіусу зародка в залежності від ступеню переохолодження

Біля точки плавлення розміри критичного зародку повинні бути безкінечно великими, оскільки при  $\Delta T \rightarrow 0$  зменшення об'ємної вільної енергії, пов'язане з перетворенням рідини у тверду фазу, не може компенсувати збільшення поверхневої вільної енергії. За зменшенням переохолодження розміри критичного зародку зменшуються.

Якщо припустити, що процес кристалізації складається з одночасного приєднання і відокремлення атомів фази  $A$  до/від фази  $B$ , то у системі існує рівноважний розподіл зародків за якого число зародків певного об'єму лишається сталим, тобто виникає і зникає однакова кількість зародків цього об'єму. Кінетична умова цієї рівноваги полягає у тому, що у разі існування  $n$  зародків, які складаються з  $i$  атомів, число зародків з  $i-1$ ,  $i+1, \dots$  атомів повинне бути таким, щоб число зародків, які переходять зі стану  $i$  дорівнювало числу зародків, які переходять у цей стан. Оскільки конкретний зародок з радіусом менше критичного повинен з більшою ймовірністю втрачати атоми, чим здобувати їх, великих зародків повинно бути менше, ніж малих. Важливим критерієм є максимальна величина зародка з достатньою ймовірністю існування, що залежить від температури, об'єму зразка і від критерію «достатньої імовірності».

На рисунку 1.7а показано, як значення критичного радіусу  $r_{кр}$  і радіуса  $r'$  найбільшого з вірогідних скупчень змінюється в залежності від ступеня переохолодження  $\Delta T$ . Точка  $N$ , у якій перетинаються ці дві криві, відповідає

ступеню переохолодження за якого повинне відбуватися гомогенне утворення зародків у зразку певного об'єму у мить, що відповідає обумовленій імовірності.

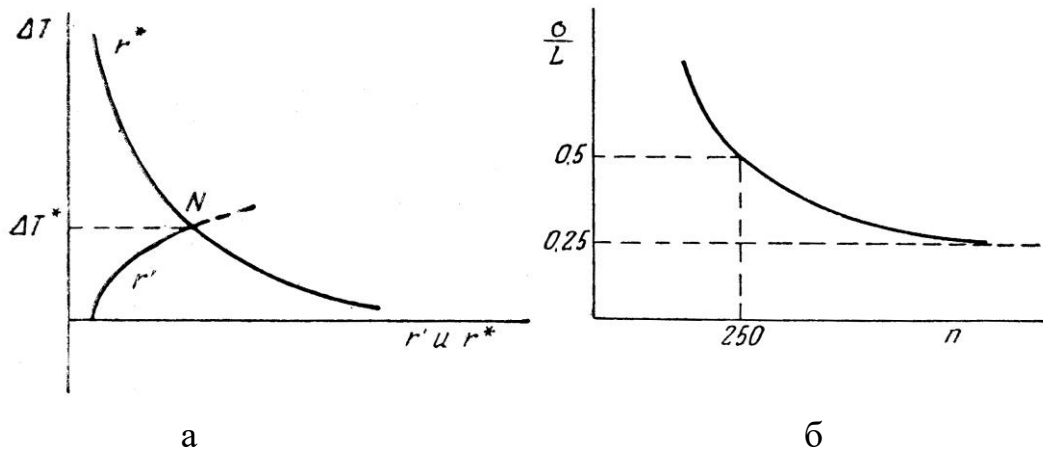


Рис. 1.7. Умова гомогенного утворення зародків (а) і взаємозв'язок між розміром кристала  $n$  і його питомою поверхневою енергією  $\sigma/L$

Експериментальні дослідження процесів гомогенного утворення зародків в металах проведені Д.Н Холломоном і Д. Тарнбаллом [20, 21] показали, що у разі достатнього диспергування зразка металу розплав необхідно переохолодити приблизно на величину  $0,2T_S$  для початку процесу гомогенного утворення зародків. Цими ж дослідниками визначено, що для утворення зародків з 250 атомів, що мають форму кайдодегаедрона (куб зі зрізаними вершинами) відношення атомної поверхневої енергії  $\sigma$  до атомної прихованої теплоти плавлення повинно дорівнювати  $\sigma/L \approx 0.5$  (див. рис. 1.7б).

Ю.А. Скок припустивши, що кристалізація здійснюється в адіабатичних умовах і все тепло, що виділяється піде на розігрів кристалів записав рівняння теплового балансу кристалізації [15]

$$mL = mc\Delta T, \quad (1.10)$$

де  $m$  – маса кристалу;  
 $c$  – теплоємність твердої фази.

Звідки максимально можливе переохолодження

$$\Delta T = L/c, \quad (1.11)$$

За виразом (1.11) він розрахував максимально можливе переохолодження, а також виконав розрахунок деяких інших кристалізаційних характеристик чистих металів (стовпчики Б), які звів у таблицю для порівняння із експериментальними даними (стовпчики А) роботи [20] результати якої наведені також у роботах [1,14,16] (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Кристалізаційні характеристики деяких металів

Елемент	Переохолодження		$\sigma_{AB}$ , ерг/см <sup>2</sup>		$r \cdot 10^7$ , см		Кількість елементарних комірок	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Al	195	370	121	213	1,53	1,13	436	176
Cr	200	400	200	300	2,02	1,41	2750	940
Mn	308	310	206	226	1,18	1,28	53	67,3
Fe	295	370	204	277	1,23	1,39	330	476
Co	330	380	234	283	1,20	1,25	318	354
Ni	319	460	255	347	1,18	1,23	296	337
Cu	236	430	177	276	1,12	0,97	237	153
Ga	76	240	56	106	0,92	0,55	39,8	8,5
Pd	332	430	209	258	1,32	1,31	315	307
Ag	227	360	126	187	1,37	1,29	300	250
Sn	118	230	59	147	0,66	0,84	21,6	44,6
Sb	135	670	101	279	1,26	0,70	176	30,4
Pt	370	570	240	324	2,15	1,91	3740	2620
Au	230	400	132	202	1,29	1,13	253	170
Hg	77	90	28,1	34,6	1,02	1,07	317	377
Pb	80	170	33,3	73	1,57	1,22	258	122
Bi	90	350	54,4	130	1,45	0,89	224	46,5
Ge	227	-	181	-	-	-	-	-

Переохолодження  $0,2T_S$  ніколи не спостерігаються на практиці. В реальних умовах величина переохолодження коливається у межах  $1 \div 10^\circ\text{C}$ . Отже у реальних умовах відбувається гетерогенне зародження, тобто кристали утворюються на поверхні стороннього твердого тіла, присутнього у системі.



Я.С. Уманський використовуючи закони статистичної фізики порівняв вірогідність утворення зародку при гомогенній і гетерогенній кристалізації у переохолодженому розплаві. Для порівняння він відштовхується від того, що енергетичний бар'єр  $\Delta G_{\text{макс}}$ , який необхідно подолати при утворенні рівноважного зародку нової фази дорівнює третині його поверхневої енергії

$$\Delta G_{\text{макс}} = \frac{1}{3} \cdot S \cdot \gamma, \quad (1.12)$$

де  $S$  – площа поверхні зародку.

Приймаючи, що зародок має форму куба з ребром  $a = 2 \cdot r$ , де  $r$  – радіус кулі вписаної у куб, підставивши (1.8) в (1.12) отримаємо

$$\Delta G_{\text{макс}} = \frac{1}{3} \cdot \gamma \cdot 6 \cdot (2r)^2 = \frac{32\gamma^3 \cdot T_s^2}{L^2 \cdot \Delta T^2}, \quad (1.13)$$

Підставивши (1.13) в (1.1) і прологарифмувавши результат отримаємо

$$\lg P = \lg N - \frac{32\gamma^3 \cdot T_s \cdot \lg e}{L^2 \cdot \Delta T^2 \cdot k}. \quad (1.14)$$

На прикладі кристалізації заліза за різного переохолодження він знаходить, що незначне зменшення переохолодження (від максимально можливого  $295^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ , тобто приблизно на 6 % від  $T_s$ ) зменшує вірогідність утворення рівноважного зародка майже у 100000 разів.

Розглянувши випадок кристалізації заліза, при змочуванні ним поверхні часток нерозчинної речовини з крайовим кутом змочування  $\theta = 45^\circ$ , Уманський розраховував, що гетерогенна кристалізація можлива вже при переохолодженні  $100^\circ\text{C}$ , а при  $\theta = 30^\circ$  робота утворення зародку ще в 5 разів менша.

Саме так і діють часточки, поверхня яких задовольняє принципу структурної і розмірної відповідності по відношенню до решітки речовини, що кристалізується.

## 1.2. Теорія гетерогенного утворення зародків

Припущення відносно каталізаторів утворення зародків висловлювалися ще з 1724 р. коли Фаренгейт виявив, що пил пришвидшує кристалізацію переохолодженої води. А 1795 року академік Т. Ловіц відмітив вплив сторонніх твердих часточок на кристалізацію пересичених розчинів [22].

Однією з передумов створення сучасної теорії гетерогенної кристалізації стали дослідження впливу ступеня перегріву рідини безпосередньо перед кристалізацією на ступінь її переохолодження (див. п. 1.1). У 1933 році Річардс намагаючись пояснити збільшення ступеню переохолодження рідини при збільшенні її попереднього перегріву припустив, що це обумовлено адсорбцією основної речовини на домішках, які завжди присутні у дослідній речовині [23]. Проведені ним експерименти підтверджують його основне припущення – різні домішки обумовлюють різний плин процесу кристалізації, і ефект «пам'яті» різний на різних домішках. Зараз відомо, що температура попереднього нагріву впливає на стійкість гетерогенних зародків, які за умов перегріву здатні до розчинення, термічного розпаду, спливання [22].

На відміну від мимовільного гомогенного утворення зародків, яке можливе лише для чистих металів малих об'ємів, зародження кристалів в реальних сплавах відбувається гетерогенно при досягненні переохолодження  $\Delta T \approx 0.02T_s$  [18], і ініціюється твердими чужорідними частками та поверхнею розподілу рідина-форма за умови їх змочування рідиною. Утворенню зародків сприяють також нерівності поверхні форми (виливниці, кристалізатора), які діють як часточки присутні в розплаві.

Для росту кристалу необхідно, щоб його радіус досяг критичної величини, однак цей зародок необов'язково повинен бути цілою кулею. Будь-яка поверхня достатнього радіуса кривизни має здатність зростати [24]. Про це свідчить аналіз утворення зародку критичних розмірів за умови рівності швидкості переходу атомів через поверхню розподілу фаз. Схематично такий зародок зображено на рисунку 1.8а.

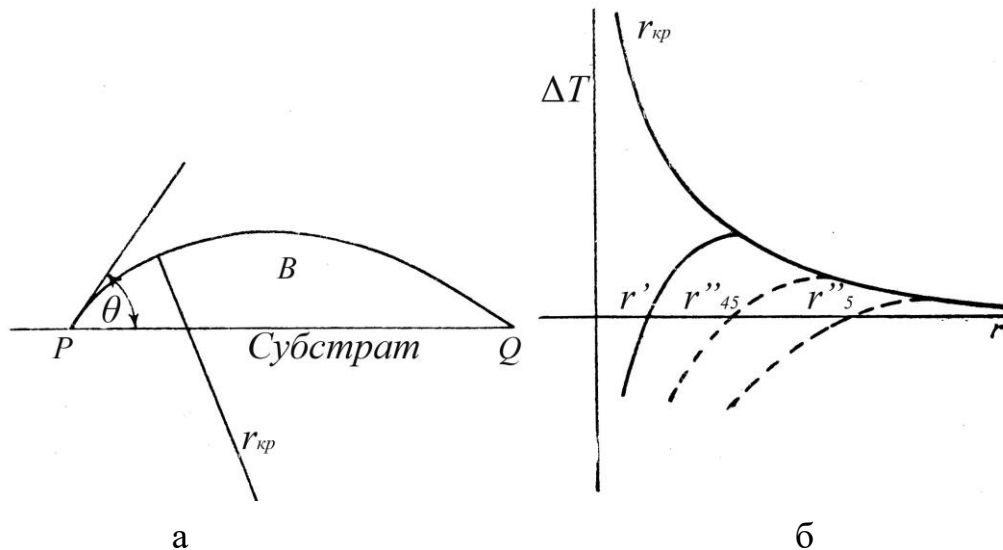


Рис. 1.8. Схема гетерогенного утворення зародків (а) і вплив кута дотику на гетерогенне утворення зародків (б)

Якщо такий зародок знаходиться при температурі, що є критичною для  $r_{кр}$ , то загнута частина його поверхні може з однаковою ймовірністю зменшуватися і збільшуватися. Однак ділянки дуже малої кривизни на периферії  $PQ$ , що мають величину меншу за критичну, повинні швидко зменшуватися, якщо їх не стабілізувати. Таку стабільність їм можна надати шляхом зчеплення з належним субстратом, що створює місця з порівняно малою енергією для атомів фази  $B$ . Ефективність субстрату визначається мінімальним кутом  $\theta$ , за якого атоми зберігають стійкість при заповненні ними місць у фазі  $B$ . Рівноважне значення кута  $\theta$  визначається наступною умовою

$$\sigma_{AS} = \sigma_{BS} + \sigma_{AB} \cdot \cos \theta, \quad (1.15)$$

де  $\sigma_{AS}$ ,  $\sigma_{BS}$ ,  $\sigma_{AB}$  – відповідно міжфазний натяг рідина-субстрат ( $AS$ ), кристал-субстрат ( $BS$ ) і рідина-кристал ( $AB$ ).

Енергія необхідна для гетерогенного утворення зародку дорівнює [14, 18]

$$G = 4\pi\sigma_{AS}^3 \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3 \cdot \Delta G^2}, \quad (1.16)$$

де  $\Delta G$  – зміна вільної енергії, що може бути знайдена за формулою (1.7) або виведена з формули (1.8).

Мала величина кута відповідає такому випадку, коли вільна енергія поверхні розділу між фазою  $B$  и субстратом менше за вільну енергію поверхні розділу між фазою  $A$  і субстратом. Це можливо, коли між  $B$  і субстратом існує зчеплення. Близький збіг характеристичних міжатомних відстаней двох структур сприяє утворенню поверхні, що має низьку енергію [13]. Однак гетерогенне утворення зародків може відбуватися при будь-якій величині кута  $\theta$  менше за  $180^\circ$ . Це відповідає умові

$$\sigma_{AS} < \sigma_{BS} + \sigma_{AB}, \quad (1.17)$$

Кут  $\theta$  визначає об'єм сферичного купола радіуса  $r_{кр}$  і, отже, число атомів  $i_{кр}$  у зародку критичних розмірів. Для будь-якого кута  $\theta < 180^\circ$  величина числа  $i_{кр}$  при гетерогенному утворенні зародків менше, ніж при гомогенному. Таким чином, наближену умову існування на субстраті достатнього об'єму центрів кристалізації можна проілюструвати рисунок 1.8б, де  $r'$  – радіус кривизни найбільшого зародка (якщо він має, як припускалося, форму кулі), а  $r''$  – радіус кривизни зародка такого ж розміру у формі сферичного купола, обмеженого, як на рисунку 1.8а, кутом  $\theta$ . Криві для  $r''$  проведені для кутів  $45$  і  $5^\circ$ . Звідси випливає, що при наявності придатного субстрату для зародження центрів кристалізації потрібно набагато менший ступінь переохолодження. Зі зменшенням величини кута  $\theta$  ефективність каталізатора процесу утворення зародків зростає [24].

У роботі [16] наводиться вираз виведений Тарнбаллом і Фішером для визначення швидкості гетерогенного утворення зародків аналогічний (1.6)

$$I = 10^{33} \cdot \frac{n_s'}{n} \cdot \frac{D_L}{D_{LM}} \cdot e^{-\frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot T_S^2 \cdot V_S^2}{3 \cdot L^2 \cdot \Delta T^2 \cdot k \cdot T} \cdot f(\theta)}, \quad (1.18)$$

де  $n_s'$  – кількість поверхневих атомів субстрату на одиницю об'єму рідини,  
 $n$  – кількість атомів в одиниці об'єму рідини,  
 $f(\theta)$  – функція, що визначається за виразом

$$f(\theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2. \quad (1.19)$$

В умовах гетерогенної кристалізації на часточках в об'ємі розплаву найбільший каталітичний вплив на процес кристалізації мають тверді часточки, що задовольняють принципу фізичної, структурної і розмірної відповідності по відношенню до речовини, що кристалізується.

Викладене вище стосується твердих домішок, які не розчинюються у рідкій фазі. Вплив домішок розчинних у рідкій фазі і нерозчинних у твердій вивчався Даніловим і Каменецькою [12]. Ріст зародків у цих умовах супроводжується витисканням молекул домішки у рідку фазу і утворенням на поверхні зародку шару з підвищеною концентрацією домішки. Подальша доля цього шару визначається співвідношенням між швидкістю дифузії розчинних молекул від зародку і швидкістю росту зародку.

При певній величині цього співвідношення на розподіл концентрації в прикордонному шарі буде впливати поверхнева активність розчиненої домішки  $\frac{d\sigma}{dc}$ . Від'ємна поверхнева активність затримує молекули домішки на поверхні зародку, а додатна – сприяє їх видаленню. Слід враховувати, що накладення всіх факторів, які визначають концентрацію домішки біля зародка, може мати місце не лише за умови  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ , а й при  $\frac{d\sigma}{dc} \geq 0$ . Тому домішка яка витісняється на поверхню кристала може не лише зменшувати поверхневий натяг, а й збільшувати його.

За результатами проведених досліджень Данілов робить висновок, що мізерна кількість розчинної домішки може докорінно зменшувати швидкість кристалізації.

Вплив стінок ємності на процес кристалізації експериментально встановлено Рогінським, Сеною і Зельдовичем [25], а також закордонними вченими Фольмером, Бекером і Дьорінгом [4]. При протіканні гетерогенної кристалізації на поверхні форми відбувається утворення плоского двомірного зародку. Формально умови утворення зародків при цьому подібні до тривимірних. Радіус критичного зародку так само як і для умов гомогенної кристалізації визначається з виразу (1.8), а його залежність від переохолодження має характер ілюстрований на рисунку 1.6. [13].

Швидкість кристалізації за умов утворення двомірних зародків розраховується за виразом [16]

$$R = B_3 \cdot \frac{D_L}{D_{LM}} \cdot e^{\frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot V_s}{L \cdot \Delta T \cdot k}}, \quad (1.20)$$

де  $B_3$  – коефіцієнт, що залежить від переохолодження та площини грані.

### 1.3. Теплофізичний механізм росту кристалів

При кристалізації чистих металів можливі дві форми росту кристалів: з утворенням плоского фронту кристалізації і дендритна. При кристалізації сплавів окрім наведених форм росту за певного значення концентраційного переохолодження можливе утворення коміркової структури [14, 16, 26].

З підвищенням концентрації розчиненої речовини плоский фронт кристалізації послідовно трансформується у більш радикальні морфологічні різновиди: вузли, подовжені вузли, дворозмірні комірки, гексагональні комірки, нерегулярні комірки і дендрити [26]. Оскільки трансформація структури відбувається внаслідок ліквідації, то на тип структури буде також впливати швидкість кристалізації. Зі збільшенням швидкості кристалізації структура прагне трансформуватися від 1 до 4 (Рис. 1.9).

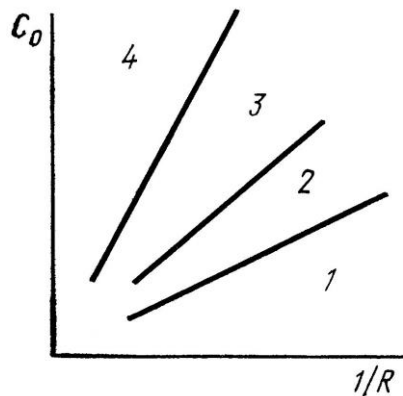


Рисунок 1.9 – Якісна умова переходу коміркової структури у дендритну: 1 – плоский фронт; 2 – коміркова; 3 – дендритна + коміркова; 4 – дендритна

Якщо фронт кристалізації переміщується з деякою постійною швидкістю, то кількість тепла відведеного від фронту в тверду фазу дорівнює загальній кількості тепла підведеної до фронту кристалізації з рідини і виділеному у вигляді прихованого тепла кристалізації [14]

$$\lambda_2 \frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial x} - \lambda_1 \frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial x} = L \cdot \rho \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau}, \quad (1.21)$$

де  $\lambda_1, \lambda_2$  – теплопровідність відповідно рідкої і твердої фази;

$\frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial x}, \frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial x}$  – температурний градієнт у рідині і кристалі;

$\frac{d\varepsilon}{d\tau}$  – швидкість переміщення фронту кристалізації.

Ріст кристалів можливий як за додатного так і за від'ємного температурних градієнтах у рідині.

На рисунку 1.10 зображено яким чином утворюється концентраційне переохолодження і, як наслідок, нестабільність плаского фронту кристалізації. Концентрація домішок у поверхневому шарі розплаву біля поверхні кристалу зменшується при віддаленні від останньої. За зменшення концентрації домішок збільшується рівноважна температура ліквідус, що призводить до зменшення концентраційного переохолодження. Це явище А. Оно [26] назвав концентраційною депресією переохолодження\* (Рис. 1.10в). Оскільки на поверхні кристалу існує рівновага твердої і рідкої фаз то її температура дорівнює рівноважній температурі ліквідус  $T_L$ .

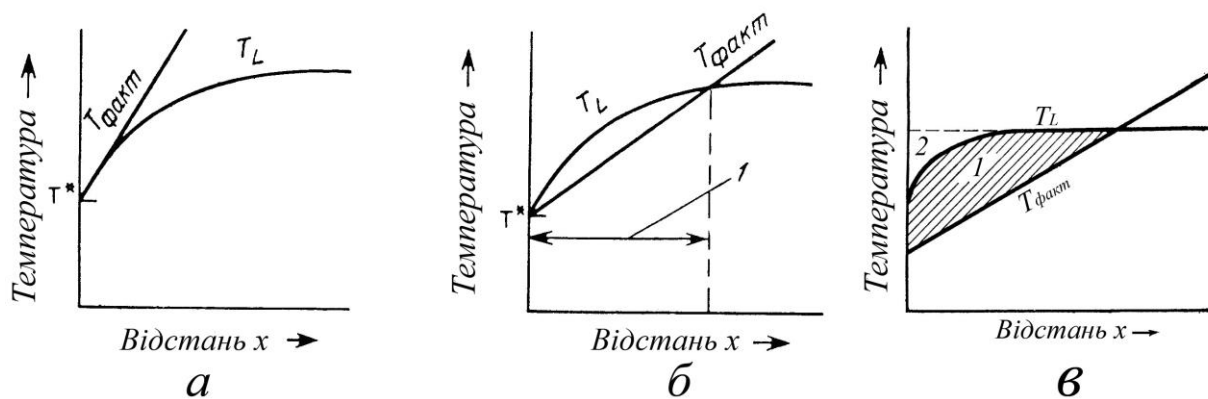


Рис. 1.10. Утворення концентраційного переохолодження перед фронтом кристалізації: а – стійкий фронт кристалізації, б – нестійкий фронт кристалізації, 1 – зона концентраційного переохолодження, 2 – концентраційна депресія переохолодження

На рисунку 1.10а всі точки рідини перед фронтом кристалізації мають температуру вищу за  $T_L$ , що відповідає стабільному існуванню плаского фронту

\* *Compositional depression of undercooling*

кристалізації. Якщо з якоїсь причини на гладкій поверхні фронту кристалізації виникає горбочок, він опиняється у перегрітій відносно  $T_L$  рідині і знову розплавлюється (Рис. 1.11а).

Рис. 1.10б ілюструє умову нестабільності плаского фронту кристалізації. Рідина безпосередньо перед фронтом кристалізації має температуру меншу за рівноважну температуру ліквідус і є переохолодженою. Чалмерс назвав це переохолодження концентраційним, у іноземній літературі можна зустріти також терміни конституційне (*constitutional under-cooling\**) і структурне переохолодження, у деяких радянських джерелах воно зветься дифузійним.

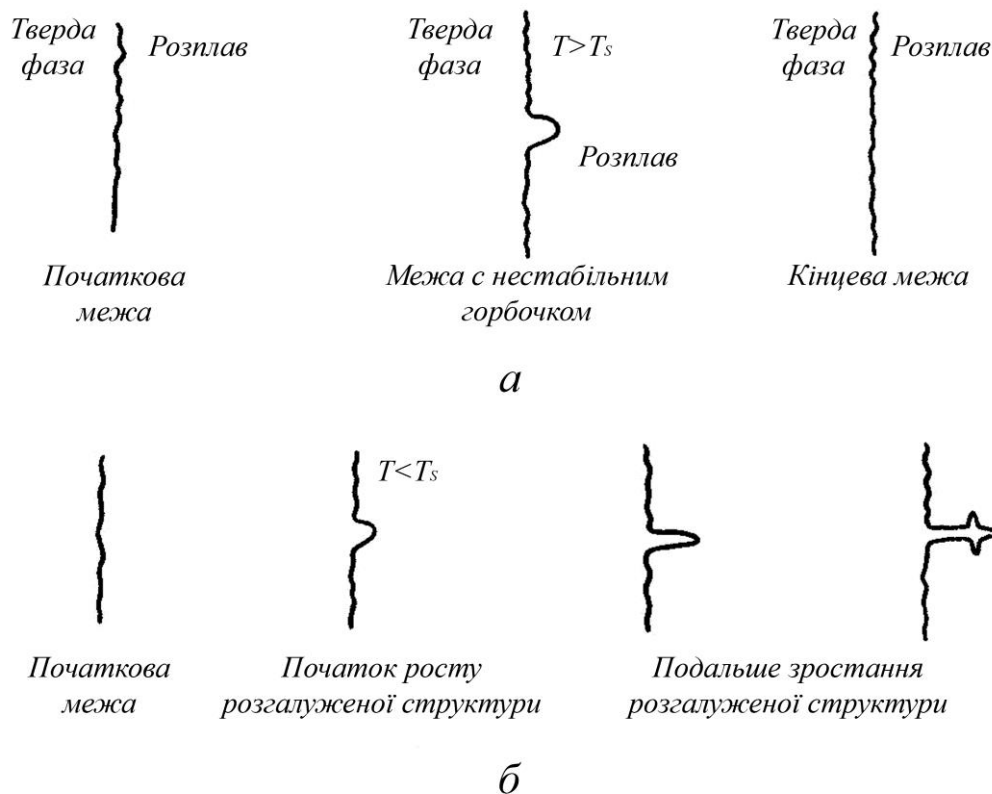


Рис. 1.11. Схематичне переміщення ізотермічного фронту кристалізації за додатного градієнту у чистому металі (а) і за від'ємного градієнту (б) при концентраційному переохолодженні

Відповідно до теорії, концентраційне переохолодження призводить до нестабільності плаского фронту кристалізації оскільки будь-який горбочок на поверхні опиняється у переохолодженій рідині і не зникає (Рис. 1.11б). Критерій для визначення умов переходу від стабільного плаского фронту

\* Термін запропоновано У. Вайнгардом



кристалізації до нестабільного (критерій концентраційного переохолодження) було виведено Чалмерсом і описано у роботах [14, 16].

Плаский фронт кристалізації є стійким, якщо градієнт температури у розплаві буде не менше за градієнт температури ліквідус, який залежить від градієнту концентрації домішки у розплаві\*

$$\frac{G_L}{R} \geq -\frac{m_L C_o (1-k)}{k \cdot D_L}, \quad (1.22)$$

а у випадку конвекції, що пришвидшує дифузію домішки від фронту кристалізації, з малим, проте кінцевим градієнтом концентрації у ламінарному шарі біля поверхні

$$\frac{G_L}{R} \geq -\frac{m_L C_\infty (1-k)}{D_L}, \quad (1.23)$$

де  $G_L$  – температурний градієнт у рідині;

$R$  – лінійна швидкість просування фронту кристалізації;

$m_L$  – нахил кривої ліквідус;

$C_o$  – початкова концентрація домішки у рідині;

$k$  – коефіцієнт розподілу домішки, який дорівнює відношенню концентрації домішки у твердій фазі до її концентрації у рідині, що знаходиться у рівновазі із твердою фазою;

$D_L$  – коефіцієнт дифузії домішки у рідкій фазі;

$C_\infty$  – середній склад рідини, що дорівнює  $C_o$  для малої кількості речовини, яка твердіє з великого об'єму розплаву.

Однак термодинаміка кристалізації відображає лише один бік явища; з іншого боку постає питання який зі станів є динамічно досяжним. Саме до цього питання й звернулися Маллінз і Секерка [27]. У своїх роботах вони зробили наступні припущення: існування рівноваги на фронті кристалізації, ізотропність поверхневої енергії і відсутність конвекції. Умова рівноваги за їхніми припущеннями виражається наступною умовою

---

\* Тут і у (1.24), (1.25) знак “–” у правій частині нерівності компенсує від’ємний нахил лінії ліквідус  $m_L < 0$

$$\frac{G_L}{R} + \frac{\rho_L \cdot L}{2\lambda_L} \geq -\frac{m_L C_o (1-k)}{k \cdot D_L} \cdot \frac{\lambda_S + \lambda_L}{2\lambda_L} \cdot \varphi, \quad (1.24)$$

де  $\lambda_S$  і  $\lambda_L$  – коефіцієнти теплопровідності твердої і рідкої фаз відповідно;  
 $\rho_L$  – густина рідини;  
 $\varphi$  – безрозмірна функція, величина якої наводиться у роботі [16].

Коміркова структура складається з ряду паралельних елементів, що мають форму стрижнів розташованих у напрямку кристалізації (Рис. 1.12). Якщо умови росту відрізняються від необхідних для існування плаского фронту кристалізації, то перед правильною комірковою структурою утворюються різні перехідні структури, що залежать від кристалографічної орієнтації.

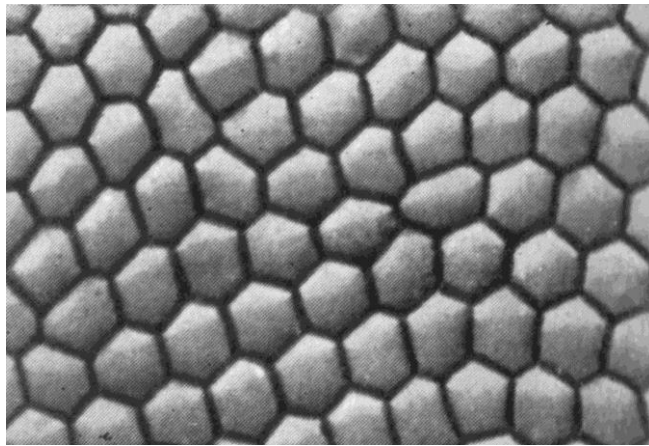


Рис. 1.12. Коміркова субструктура на фронті кристалізації  $\times 80$  [14,28]

За подальшого збільшення термічного чи концентраційного переохолодження коміркова структура переходить у дендритну (від грец. *dendron* – дерево).

Ріст дендритів як і інших кристалів завжди відбувається із центра кристалізації у напрямку відведення тепла. Якщо на бічній поверхні кристалу виникає горбочок, то кристал отримує здатність рости й у бічному напрямку, в результаті чого виникає деревоподібний кристал «дендрит». Його схематична структура вперше була зображена Д.К. Черновим [5] (Рис. 1.13).

Зростання дендритів відбувається у визначених кристалографічних площинах. Для заліза, що має гранецентровану кубічну решітку ( $\delta$ -Fe) ріст відбувається у напрямку  $\langle 001 \rangle$  [13,14,26]. Однак на практиці сусідні гілки одного дендриту можуть бути дещо дезорієнтовані між собою. Ця дезорієнтація

вимірюється від десятків хвилин до  $3 \div 4^\circ$  і викликана вібрацією і конвекцією у рідині.

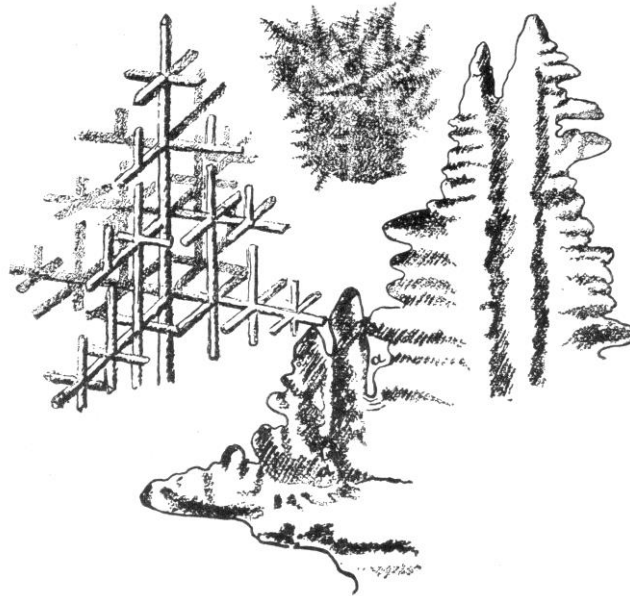


Рис. 1.13. Замальовки дендритів зроблені Черновим (1878 р.)

Для пояснення росту дендриту М. Флемінгс [16] виконує простий аналіз стабільності пласкої грані при зростанні кристалу. Він розглянув кристал кубічної форми, що росте у рідині за переохолодження  $\Delta T$ , а саме розподіл температури між рідиною і кристалом у двох його точках: центр його грані (Рис. 1.14а) та ребра або вершини (Рис. 1.14б). Поверхня розподілу має температуру  $T_i$  і переохолодження відносно точки кристалізації  $T_s$  складає  $\Delta T_k$ .

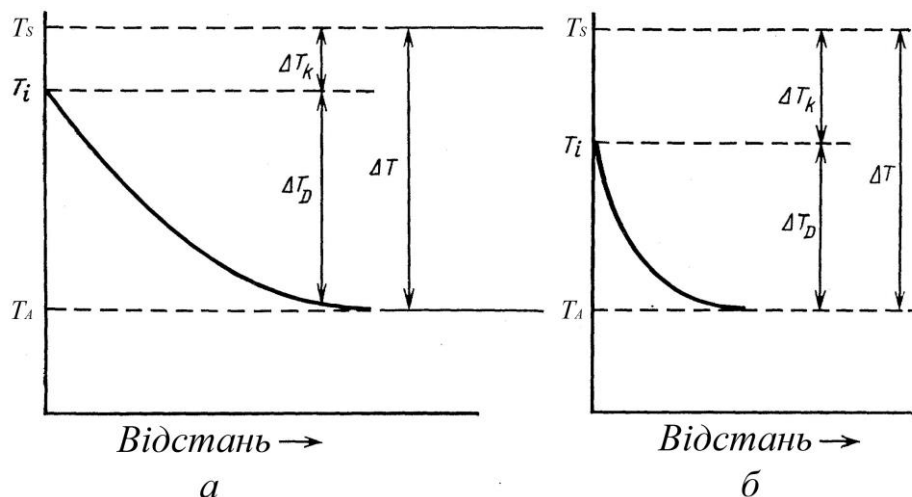


Рис. 1.14. Температурний градієнт у рідині біля центру грані (а) і ребра або вершини (б) кристалу кубічної форми

Відмінність у температурному градієнті рідини біля цих двох точок пов'язана з «кутовим ефектом», що полягає у більш інтенсивному відведенні теплоти від кутів і ребер кубу ніж від центральних ділянок його граней. Це призводить до локального переохолодження рідини біля ребер та вершин кубу і збільшення швидкості росту цих ділянок кристалу.

Локальне переохолодження вершин і ребер призводить до збільшення швидкості росту цих ділянок і утворення сходинок (Рис. 1.15) механізм якого вивчався Папапетроу на розчинах KCl [29].

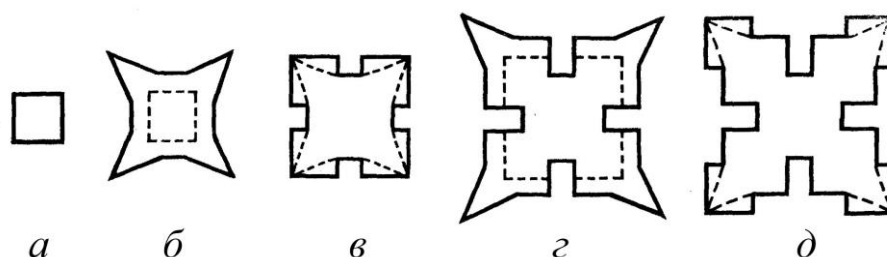


Рис. 1.15. Утворення дендритів за Папапетроу

Аналогічні міркування можна повторити і для кристалу, який росте з рідкого розплаву. У цьому випадку тепловіддача відбувається значно швидше масообміну і враховується лише дифузія у розплаві, а  $\Delta T$  є концентраційним переохолодженням. Кінетика росту кристалу у випадку як чистого металу так і його розплаву спрямована на стабілізацію процесу і запобігання зламу плоского фронту кристалізації. Для металів і їх розплавів характерно  $T_s = T_i$  і  $\Delta T_k \approx 0$ , тому стабілізація фронту кристалізації відбувається за низького градієнту температурного переохолодження.

Кейс, Педден [30] і Кан [31] запропонували співвідношення яке добре описує умови стабільності кристалу, що утворює грані, за незначного переохолодження

$$\frac{R}{D_L} \leq -\frac{\Delta T}{m_L C_o (1-k)}, \quad (1.25)$$

Якщо швидкість росту  $R$  надто мала грань залишиться плоскою. Рівність (1.25) означає, що швидкість росту обмежується дифузією і набуває значення «кутовий ефект», який призводить до утворення дендритів і скелетних кристалів типових для вісмуту [16]. Зростання дендритів в металі починається

при швидкості кристалізації 5 см/с за гетерогенної кристалізації і 50 см/с при гомогенній [32].

У роботі [14, 24] наводиться схожа нерівність для описання умов переходу коміркової структури у дендритну

$$\frac{G_L}{R^{1/2}} \leq -\frac{AC_o}{k_o}, \quad (1.26)$$

де  $A$  – експериментальний коефіцієнт.

Якщо виконується умова (1.26) атоми не вкладаються на гранях кристалу, а виділяються у різних напрямках і починають утворювати виступи (гілки).

Для вивчення зв'язку інтенсивності охолодження і швидкості кристалізації зі структурою зливка у роботі [33] наведені критичні значення величин з формул (1.22) і (1.26) для зливку Ст3 масою 13,1 т:

- коркова дрібнозерниста зона злитка  $G=5000 \div 10000$  °С/м;
- зона транскристалізації  $G/R < 5.5 \cdot 10^7$ ,  $G=2000 \div 5000$  °С/м;
- перехідна зона  $G/R = 5.5 \cdot 10^7$ ,  $G/R^{0.5} = 9000$  і  $G=500 \div 2000$  °С/м;
- зона рівноосних кристалів  $G/R^{0.5} < \frac{35C_o}{K} < 9000$   $G=100 \div 500$  °С/м;

У роботі [26] Саратовкін описує процес росту дендриту при відштовхуванні домішок від вершин і ребер кристалу. Так, ріст двох суміжних граней  $AB$  і  $BC$  супроводжується виділенням на їх поверхні шару домішок (Рис. 1.16). Через деякий проміжок часу грані займуть положення  $A_1O$  і  $OC_1$ . Біля точки  $A_1$  скупчуються всі домішки, що знаходились на відрізку  $AA_1$ . Теж саме справедливо й для точки  $B_1$ . Однак біля точки  $D_1$  домішок буде менше оскільки  $DD_1 < BB_1$ . Таким чином на ділянці  $OB_1$  їх концентрація буде менша ніж у середині грані (див. рис. 1.16а). Ділянка  $OB_1$  має менше перешкод для свого росту і після припинення росту грані ділянка  $A_1B_1$  буде продовжувати рости (див. рис. 1.16б).

Механізм утворення такої гілки доволі складний. Концентрація домішки біля грані на ділянці  $OB_1$  збільшується до точки  $O$ , у якій перешкод для його росту найменше. Це призводить до пошарового росту верхівки (див. рис. 1.16в). Якщо до утворених зубців застосувати сказане вище, то на їх верхівках можливо зростання гілок другого порядку. Товщина цієї гілки буде мала

порівняно з основною гілкою оскільки в цьому місці велика концентрація домішок. Однак товщина цієї нової гілки буде збільшуватися з віддаленням від первинної осі, де концентрація домішок менша.

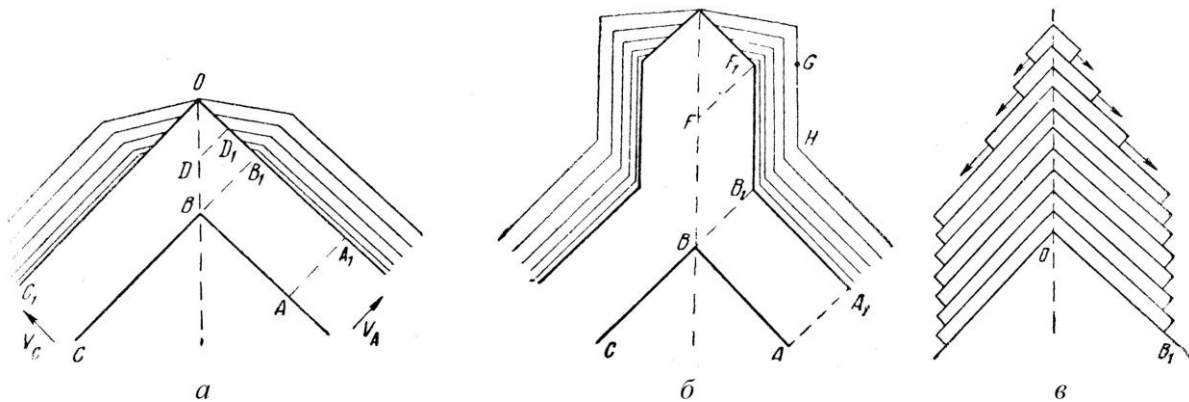


Рис. 1.16. Схема відштовхування домішок суміжними граням кристалу (а), утворення осі дендриту першого порядку (б) і зубців на її поверхні (в)

Таким чином утворюється гілка другого порядку з такою ж товщиною як і перша на тонкій ніжці довжина якої дорівнює товщині шару домішок на поверхні першої гілки (Рис. 1.17).

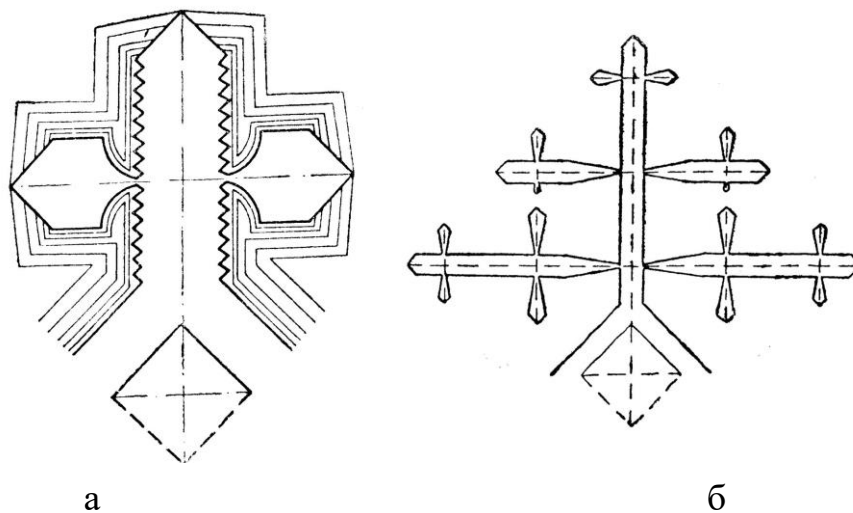


Рис. 1.17. Схема утворення вторинної осі дендриту (а) і загальний вигляд дендриту з гілками трьох порядків (б)

Слід відмітити, що схеми на рисунках 1.16 і 1.17 відповідають також і розподілу температури у розплаві, а отже і ступеню переохолодження розплаву. Однак не слід перебільшувати значення температурного фактора.

Досліди А. Совера і В. Кривобока [35] переконливо доводять неможливість утворення дендритів в абсолютно чистих металах, незважаючи на

те, що має місце температурний фактор. Так, чисте електролітичне залізо при кристалізації як у вакуумі так і на повітрі не утворювало дендритів. Однак при внесенні 0,35 % вуглецю відбувалося утворення дендритів як на повітрі так і у вакуумі.

Саратовкін пояснює це тим, що в чистих металах завдяки лише кінетичному переохолодженню кристали впродовж свого утворення мають дендритну форму, але оскільки між їхніми гілками немає домішок простір між ними заростає ніби його й не було [26].

Важливим аспектом при розгляді дендритної структури є відстань між гілками дендритів. Для досягнення максимальної міцності сталі ця відстань повинна бути якомога меншою, оскільки мікроскопічна міждендритна сегрегація вельми погіршує механічні властивості [26]. З цього витікає важливість дослідження процесу укрупнення гілок дендритів. Флемінгс [16] наводить три прості ідеалізовані моделі ізотермічного укрупнення ілюстровані на рисунку 1.18. Ці моделі були випереджені широкою роботою виконаною Папапетроу [29].

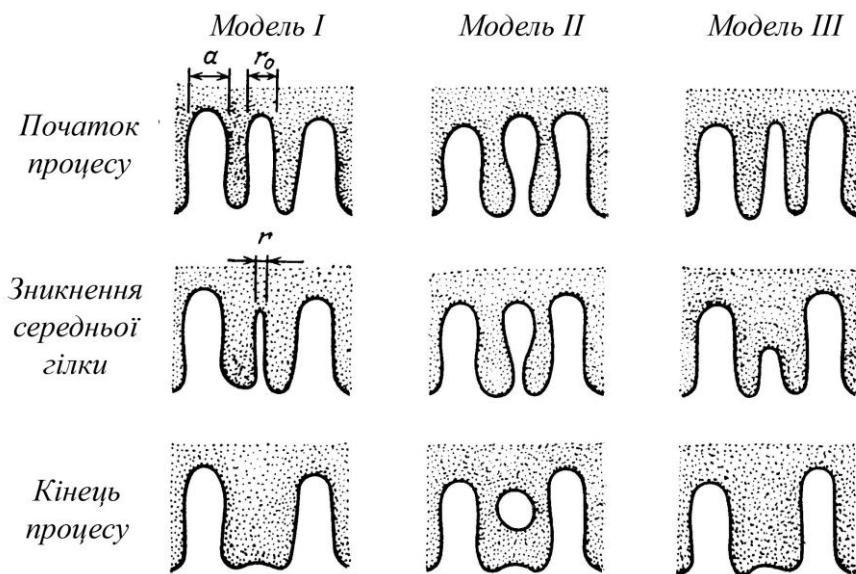


Рис. 1.18. Моделі укрупнення дендритів

Згідно з першою моделлю створеною Катамісом та ін. [36] вважалось, що товщина всіх дендритних гілок стала і дорівнює  $a$ , окрім однієї товщиною  $a < r_0$ . Тому температура плавлення меншої гілки менша ніж для решти гілок, і в ізотермічному просторі розплаву ця гілка зникне шляхом переносу матеріалу від менших гілок до більших. Отже локальна відстань між гілками збільшиться.

У другій моделі розробленої Черновим [37], Клія [38] і Катамісом та ін. [36] розглядається дендритна гілка, ніжка якої дещо тонше ніж у інших; ця гілка прагне відокремитися від дендрита шляхом переносу твердої фази від ніжки. Утворення тонкої ніжки дендритної гілки описано вище.

У третій моделі Калвайта [39] розглядається одинична дендритна гілка з радіусом кривизни верхівки  $a$ . Двомірна кривизна верхівки викликає її оплавлення і перенесення твердої фази назад до циліндричної поверхні. Рушійною силою повторного оплавлення гілок є поверхнева енергія [16].

А. Оно [26] наводить наступну модель укрупнення дендритних гілок. За малої концентрації розчиненої речовини всі первинні гілки здатні зростати рівномірно (Рис. 1.19а). Зі збільшенням вмісту домішки ліквідація буде заважати рівномірному росту. Однорідний ріст дендритних гілок, які розташовані на деякій відстані одна від одної, виключений через ліквідацію розчиненої речовини перед фронтом кристалізації, оскільки ці гілки зростають на більшій відстані від свого коріння (Рис. 1.19б). Дендритний ріст придушується зі збільшенням розчиненої речовини. Зростання ж деяких гілок може бути придушене навіть біля самого коріння (Рис. 1.19в). Подібне явище можна спостерігати при зростанні вторинних і третинних гілок.

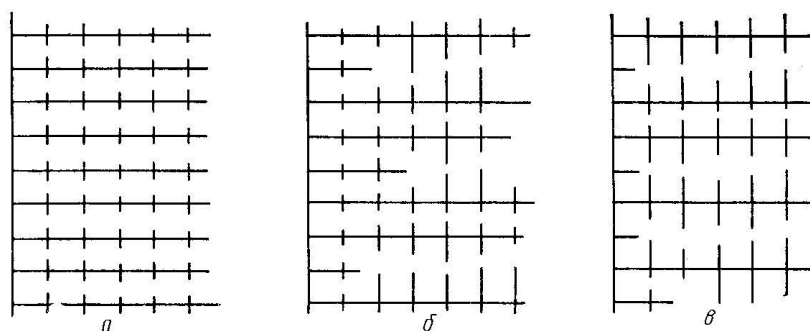


Рис. 1.19. Вплив концентрації домішки на зростання дендритів

Рушійною силою цього механізму на думку Флемінгса [16] є концентраційне переохолодження, яке виникає між осями першого порядку. Вочевидь дендрит здатен суттєво розгалужуватися задля того щоб зменшити переохолодження до вкрай низьких значень. Кількісно ця відстань повинна визначатися добутком градієнту температури і швидкістю росту ( $GR$ ,  $^{\circ}C/c$ ), який за своїм значенням є швидкістю охолодження. Схематично ця залежність наведена на рисунку 1.20.





Рис. 1.20. Характер залежності відстані між гілками дендриту від швидкості охолодження

Експериментально встановлена наступна формула для визначення міждендритної відстані [16]

$$d = \frac{A}{(GR)^n} \quad (1.27)$$

де  $A$  – експериментальний коефіцієнт;

$n$  – величина, що змінюється від  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{2}$  для вторинних гілок і близька до  $\frac{1}{2}$  для первинних гілок.

Дендритна кристалізація припиняється тоді, коли кількість виділеної прихованої теплоти кристалізації достатня для підвищення температури навколишнього розплаву і твердої фази до рівноважної температури. Частка дендритної структури може бути визначена з виразу (1.28) [24].

$$S = \frac{2c_A \cdot \Delta T}{2L - (c_A - c_B) \cdot \Delta T}, \quad (1.28)$$

та оскільки для більшості сплавів теплоємності  $c_A \approx c_B$  маємо

$$S = \frac{c \cdot \Delta T}{L}. \quad (1.29)$$

## 2. ТВЕРДНЕННЯ БЕЗПЕРЕРВНОЛИТОЇ ЗАГОТОВКИ І МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ЇЇ МАКРОСТРУКТУРНИХ ЗОН

Після тверднення макроструктура металу чи сплаву може бути різною, схематично вона зображена на рисунку 2.1. Зміна структури від *a* до *б* досягається головним чином збільшенням швидкості кристалізації і концентрації домішок у розплаві.

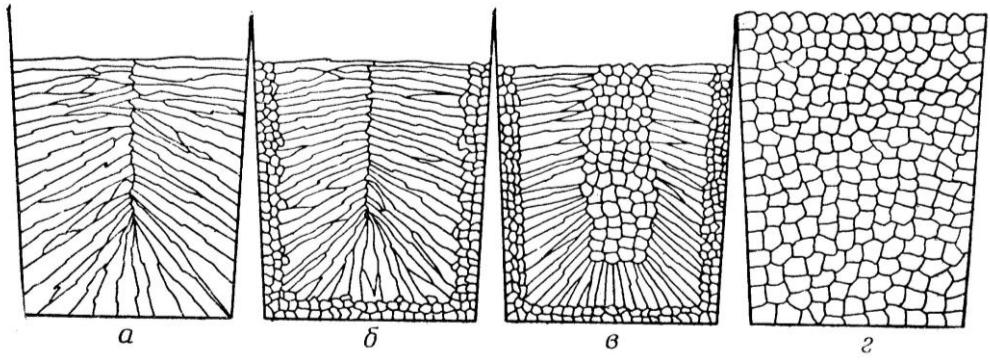


Рис. 2.1. Можлива макроструктура зливоків

Структура наведена на рисунку 2.1а зветься стовпчастою; злиток складається з зерен стовпчастої форми, які у даному випадку почали рости від стінки форми в глиб злитку. На рисунку 2.1б зображено випадок, коли велика кількість зерен виникла біля стінки форми, але лише деяка їх кількість виросла у напрямку центру, утворивши стовпчасту структуру. Структура зображена на рисунку 2.1а,б характеризуються найбільшою неоднорідністю, оскільки центр злитка збагачений різними розчинними і нерозчинними домішками.

Структура на рисунку 2.1в найбільш розповсюджена при розливанні сталі у виливниці і безперервному розливанні. Структура складається із зовнішнього шару дрібних рівноосних кристалів, зони стовпчастих кристалів і центральної зони рівноважних кристалів. Іноді сплави тверднуть з утворенням лише рівноосної структури зображеної на рис. 2.1г. Ця структура є найбільш бажаною, оскільки рівноосні зерна мають однакові розміри у всіх напрямках, а ліквати рівномірно розташовані у всьому об'єму зливка.

### 2.1. Утворення коркової дрібнокристалічної зони

Загальноприйнятою теорією утворення коркової зони заготовки є гетерогенне утворення зародків у переохоложеному розплаві, що контактує із

холодною стінкою форми за значного теплового потоку [2, 6, 13, 26]. Термодинаміка і кінетика утворення зародків у цій зоні описана у п. 1.2.

Метал біля стінок виливниці дуже швидко остигає до температури набагато нижчої за температуру ліквідус. Переохолодження, яке виникає у цій зоні, достатнє для гетерогенного зародження на поверхні форми і домішках численних кристалів, що зростають у вигляді дендритів. Розподіл температури відразу ж після заповнення виливниці розплавленим металом (доки його температура не встигла знизитися) показано на рисунку 2.2а [13]. Через деякий час зовнішній шар розплаву дещо охолоджується, а стінки виливниці нагріваються (Рис. 2.2б). На рисунку 2.2в зображено розподіл температури, коли у межовій частині розплаву утворились зародки і почався дендритний ріст кристалів (заштрихована зона) у переохоложеному нижче температури ліквідусу розплаві. Температура у цій зоні завдяки виділенню прихованої теплоти кристалізації підвищується до температури ліквідус.

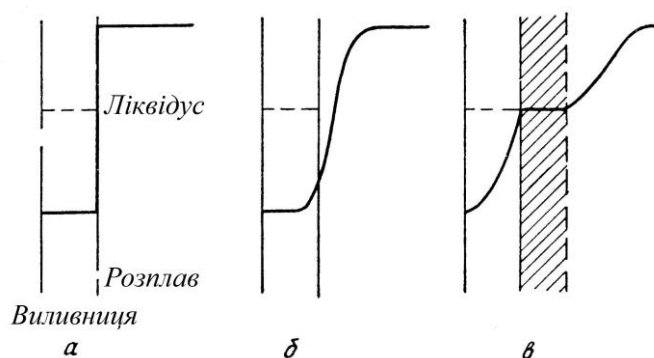


Рис. 2.2. Розподіл температури між металом і виливницею на початку тверднення

Впродовж подальшого тверднення дендритний каркас заповнюється суцільною масою кристалів тієї ж орієнтації, що й найближчі дендрити. У разі дуже швидкого охолодження малого об'єму розплаву дрібнокристалічна зона поширюється на весь об'єм розплаву (див. рис. 2.1г).

Переохолодження зовнішньої поверхні утвореної кірки, що забезпечує відведення тепла перегріву розплаву, прихованої теплоти кристалізації і фізичного тепла кірки приблизно дорівнює  $\Delta T = T_{\text{солідус}} - T_{\text{випливици}}$ . Процес охолодження суміжного розплаву і нагрів стінки виливниці можна розглядати з позиції двох теплових задач: прогрів одного напівнескінченного тіла (стінки виливниці) і охолодження іншого такого ж тіла (зливка). При цьому

температура на межі цих двох тіл залежить від їх теплофізичних властивостей. Товщина коркового шару зливка за цих умов можна визначити з рівняння [40]

$$\xi = 0.361\sqrt{\tau} - \frac{\lambda}{2K}, \quad (2.1)$$

де  $\tau$  – тривалість кристалізації;

$\lambda$  – теплопровідність утвореної кірки;

$K$  – коефіцієнт теплопередачі через межу виливниці-злиток, що дорівнює 0,027 кал/(см<sup>2</sup>·°С) при теплопередачі випромінюванням у зазорі, і 0,11 – за наявності конвекції і теплопередачі.

Мертон Флемінгс [16] та Ацумі Оно [26] у своїх роботах домінуючу роль при утворенні коркової дрібнокристалічної зони приділяють перемішуванню. Зокрема у цих роботах наводяться докази того, що за однакових умов утворенню стовпчастої зони сприяє відсутність перемішування. Вони пояснюють це «розмноженням» зерен, яке відбувається впродовж дендритного росту за другою моделлю (див. рис. 1.18).

Аналіз формування коркової дрібнокристалічної зони показує, що її товщина залежить від теплопровідності кірки за даної температури і коефіцієнту теплопередачі через межу виливниці-злиток.

## **2.2. Утворення зони стовпчастих кристалів (зони транскристалізації)**

Після утворення зовнішньої кірки дрібнокристалічних кристалів інтенсивність відведення тепла зменшується, оскільки вона є додатковим тепловим опором впродовж подальшого охолодження сталі [1]. Це призводить до зменшення кількості центрів кристалізації, а відведення тепла кристалізації здійснюється лише через ці нечисленні кристали. Утворені кристали починають проростати від стінки виливниці конкуруючи між собою (див. рис. 1.19). Переважна орієнтація розвивається в результаті придушення тих кристалів, які найгірше орієнтовані для росту від стінки виливниці [26].

Утворення цієї зони обмежується утворенням нових зародків в розплаві перед фронтом кристалізації, яке починається при досягненні певного концентраційного переохолодження, що визначається ефективністю існуючих каталізаторів утворення центрів кристалізації [13].

Виходячи з цього можна також пояснити вплив перегріву на ширину зони стовпчастих кристалів. По-перше перегрів сталі сприяє зменшенню кількості гетерогенних зародків (див. п. 1.2), що відповідно зменшує кількість кристалів перед фронтом кристалізації і ускладнює утворення зони крупних неорієнтованих кристалів. По-друге надмірний перегрів сталі збільшує градієнт температури у рідкому розплаві, зменшуючи або повністю ліквідуючи концентраційне переохолодження розплаву (див. рис. 1.10), що запобігає зародженню зародків перед фронтом кристалізації.

Таким чином умовою припинення росту стовпчастих кристалів є критерій концентраційного переохолодження (1.22) виведений Чалмерсом і уточнений Малінзом і Секеркою до виразу (1.24). За цими виразами утворенню зони стовпчастих кристалів сприяють:

- збільшення температурного градієнту у рідині;
- збільшення коефіцієнту дифузії домішок у розплаві;
- зменшення концентрації домішок;
- зменшення швидкості просування фронту кристалізації.

Залежність критичної швидкості кристалізації за якої відбувається перехід стовпчастої зони у рівноосну від перегріву вуглецевої сталі 10 наведено на рисунку 2.3 (за даними В. Поопмаєра [1]). Слід однак зауважити, що характер впливу швидкості кристалізації на структуру прямо протилежний виразу (1.24), оскільки відповідно до рисунку 2.3 зростанню стовпчастої структури сприяє висока швидкість кристалізації.

Вплив концентрації розчинних домішок на структуру підтверджено більшою схильністю до транскристалізації вуглецевої сталі 20 в порівнянні з високовуглецевою сталлю [1].

Відповідно до викладеного вище застосування інокуляторів, здебільшого модифікаторів II роду та мікрохолодильників, сприятиме підвищенню концентраційного переохолодження і зупинення росту стовпчастої структури. Модифікатори ж I роду зменшують товщину стовпчастої структури безпосередньо блокуючи ріст кристалів адсорбуючись на їх поверхні.

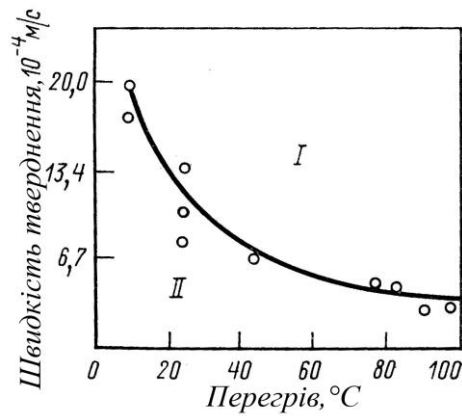


Рис. 2.3. Зміна критичної швидкості кристалізації вуглецевої сталі в залежності від ступеня перегріву при перетворенні стовпчастої структури (I) у рівноосну (II)

Слід відзначити, що дендрити зони транскристалізації зростають не перпендикулярно стінкам форми, а вгору під деяким кутом. Автор роботи [1] пояснює це циркуляцією рідини уздовж фронту кристалізації, що підтверджено холодним моделюванням виконаним К.І. Афанасьєвим і Г.П. Іванцовим [41] для рідкої фази у кристалізаторі. Однак А.Д. Акименко, А.А. Скворцов та ін. у роботі [42] наводять результати моделювання, що суперечать цій теорії. На отриманому профілю конвективних потоків (Рис. 2.4) у зоні вторинного охолодження безперервнолитої заготовки видно, що потоки розплаву у периферійній зоні рухаються вниз.

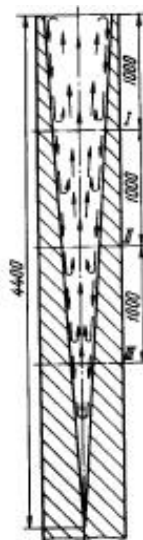


Рис. 2.4. Профіль конвективних потоків у блюмовій заготовці перерізом  $220 \times 800 \text{ мм}^2$

Тому нахил стовпчастої структури вгору можна пояснити збільшенням температури металу зі збільшенням висоти заготовки і концентраційною конвекцією, що створюється ліквідацією домішок, і рухом газових бульбашок.

### 2.3. Утворення зони рівноважних кристалів

Якщо механізм утворення кіркової дрібнозернистої зони і зони стовпчастих кристалів є визнаним і не викликає сумнівів, то з погляду утворення зони рівноважних кристалів існує аж п'ять різних теорій наведених у роботах [1, 2, 13, 14, 16, 29, 43, 44] і систематизованих Ацумі Оно [26].

Перша теорія розвинена Вайнгардом [14] і Чалмерсом [13] стверджує, що рівноосні кристали починають зароджуватися в розплаві перед фронтом кристалізації, пригальмовуючи до повної зупинки ріст стовпчастих кристалів. Вони пояснюють це за допомогою концепції конституціонального переохолодження (див. п. 1.3).

Відповідно до другої теорії центральна рівноосна зона формується за допомогою вільних різко охолоджених (заморожених) кристалів (*free chill crystals*). Ці кристали можуть зароджуватися у переохолодженій області, яка існує в розплаві на стінці форми впродовж заливання металу. Деякі з вільних кристалів виживають в умовах перегріву і переносяться до центру заготовки, де вони врешті решт доростають до зерен кінцевих розмірів. Ця ідея була вперше висунута Гендерсом у 1926 р. [43] і пізніше Чалмерсом [44].

Згідно з третьою теорією рівноосні кристали утворюються з частково переплавлених дендритів при пульсації температури розплаву впродовж росту стовпчастих зон. Ця теорія була вперше запропонована Папапетроу у 1935 р. [29]. Однак на неї майже не звертали увагу аж до поки Джексон і його колеги [45] не показали на органічній моделі процес оплавлення дендритів. Особливу увагу Оно приділяє оплавленню дендритів твердої кірки і тому вважає це явище головною причиною формування рівноосних кристалів.

Четверту теорію запропонував Саузін [46], використовуючи висновки Розенгейна. За цією теорією зародки рівноосних кристалів формуються на вільній поверхні зливка і знаходяться у рідині перед стовпчастою зоною. Їх зростання відбувається перед стовпчастою зоною впродовж їх опускання (осадження) у рідині.

А. Оно спробував дослідним шляхом спростувати перші дві теорії [26] і ґрунтуючись на третій і четвертій теорії разом із колегами [47] розвинув п'яту теорію, відповідно до якої кристали зароджуються на стінці форми або на охолодженій поверхні розплаву і ростуть з утворенням шийок (*necked-shape*). Зростання подібних дендритних гілок описано Д. Саратовкіним (див. рис. 1.17). Під дією конвективних потоків ці шийкоподібні кристали відділяються від місця зародження до завершення формування твердої оболонки і накопичуються з утворенням рівноосної структури. При відливанні у виливниці цей процес призводить до утворення конусу осадження з від'ємною ліквациєю.

Визначну роль конвективних потоків на утворення зони рівноосних кристалів підтверджує і В.А. Єфімов [1] не виключаючи однак першої теорії Вангарда і Чалмерса.

Окрім механічного впливу термічної конвекції, відокремленню кристалів сприяє також пульсація температури розплаву внаслідок конвекції. Оскільки густина відокремлених кристалів більша ніж густина рідини вони опускаються на нижні горизонти заготовки. Температурні пульсації найбільш бурхливі у стінок форми одразу після заливання розплаву і поступово зменшуються зі зменшенням перегріву.

Відокремлені кристали пересуваються у центр розплаву під впливом конвекції. Однак в розплаві існує не лише термічна конвекція, а й концентраційна конвекція, що утворюється внаслідок ліквациї розчиненої речовини впродовж тверднення. Ця концентраційна конвекція може порушити термоконвективні потоки перед фронтом кристалізації і сприяти відокремленню кристалів.

Розмноження кристалів слід очікувати у випадку, якщо температурне поле неоднорідне. У високотемпературній зоні розплаву кристали можуть частково оплавлюватися, а у низькотемпературній – зростати (Рис. 2.5). За наявності шийкоподібних дендритних гілок у відокремлених кристалів у високотемпературній зоні розплаву може мати місце фрагментація гілок, яка дає початок формуванню нових незалежних кристалів.



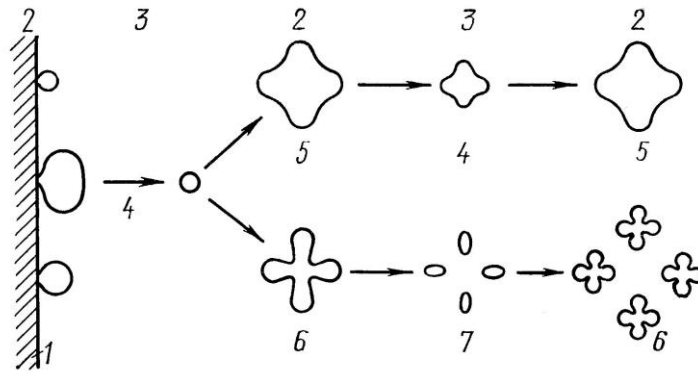


Рисунок 2.5 – Схема розмноження відокремлених кристалів: 1 – форма; 2 – холодна зона; 3 – гаряча зона; 4 – оплавлення; 5 – ріст; 6 – дендритний ріст; 7 – розмноження кристалу

#### 2.4. Математична модель процесу тверднення

Початок вивчення теплового боку процесу тверднення рідини пов'язаний із вивченням швидкості збільшення товщини криги. Серед багатьох моделей тверднення доцільно розглянути задачу тверднення напівобмеженого тіла наведену В.Д. Румянцевим у роботі [48].

При рішенні задачі прийнято, що впродовж тверднення об'єм речовини незмінний, тобто  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$  (тут і далі індексом 1 позначено рідку фазу, а індексом 2 – тверду). На рисунку 2.6 представлена схема розповсюдження тепла в середовищі, де фронт кристалізації має координату миттєвого положення  $\varepsilon$ .

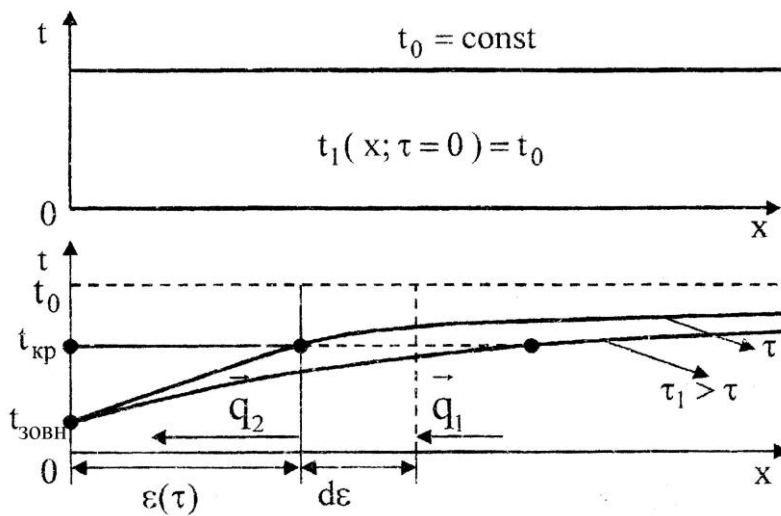


Рис. 2.6. Температурний розподіл біля фронту кристалізації при твердненні напівбезкінечного тіла

Диференціальні рівняння теплообміну для рідкої і твердої фаз:

$$\frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 t_1(x, \tau)}{\partial x^2} \text{ при } x > \varepsilon(\tau), \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 t_2(x, \tau)}{\partial x^2} \text{ при } x < \varepsilon(\tau), \quad (2.3)$$

де  $a$  – коефіцієнт температуропровідності.

Початкова умова (температура рідини на початку тверднення становить  $t_0$ ):

$$t_1(x, \tau = 0) = t_0. \quad (2.4)$$

Граничні умови, що визначають: температуру рідини у нескінченно віддаленій точці (2.5); температуру на межі тверда фаза-зовнішнє середовище (2.6); температура фронту кристалізації дорівнює рівноважній температурі кристалізації (2.7); кількість теплоти, що відводиться від фронту кристалізації у тверду фазу дорівнює сумі теплоти, що підводиться до нього з рідини та прихованої теплоти кристалізації (1.21):

$$t_1(x \rightarrow \infty, \tau) = t_0, \quad (2.5)$$

$$t_2(x = 0, \tau) = t_{\text{зовн}}, \quad (2.6)$$

$$t_1(x, \tau) = t_2(x, \tau) = t_{\text{кр}} \text{ для } x = \varepsilon(\tau). \quad (2.7)$$

Першим відомим автором рішення диференціального рівняння теплопровідності для одномірного температурного поля, що відповідає граничним умовам тверднення був Франц Нейман [49]. Для цього він використав функцію помилок Гауса для якої  $\text{erf}(0) = 0$ ,  $\text{erf}(\infty) = 1$ ,  $\text{erf}(-x) = -\text{erf}(x)$ :

$$\text{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-x^2} dx. \quad (2.8)$$

Частинними рішеннями рівнянь (2.2) і (2.3), що відповідають граничним умовам (2.5) та (2.6) є

$$t_1(x, \tau) = t_0 - B_1 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}} \right) \right] \text{ при } x > \varepsilon(\tau), \quad (2.9)$$

$$t_2(x, \tau) = t_{\text{зовн}} + B_2 \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}} \right) \text{ при } x < \varepsilon(\tau), \quad (2.10)$$

а гранична умова (1.21) з урахуванням (2.9) та (2.10) приймає вигляд

$$t_0 - B_1 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\varepsilon(\tau)}{2\sqrt{a_1\tau}} \right) \right] = t_{\text{зовн}} + B_2 \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{\varepsilon(\tau)}{2\sqrt{a_2\tau}} \right) = t_{\text{кр}}, \quad (2.11)$$

де  $B_1, B_2$  – довільні сталі, що визначаються з граничних умов задачі.

Ці рівняння повинні відповідати будь-якому моменту часу  $\tau$ . Та оскільки  $B_1$  і  $B_2$  – сталі величини, то  $\operatorname{erf} \left( \frac{\varepsilon(\tau)}{2\sqrt{a_1\tau}} \right)$  та  $\operatorname{erf} \left( \frac{\varepsilon(\tau)}{2\sqrt{a_2\tau}} \right)$  не можуть змінюватися з часом, тобто також є сталими. Це можливо лише за умови  $\varepsilon(\tau) \sim \sqrt{\tau}$ , з якої витікає відомий закон «квадратного кореня»

$$\varepsilon(\tau) = K\sqrt{\tau}, \quad (2.12)$$

де  $K$  – коефіцієнт пропорційності, який дорівнює

$$K = \sqrt{\frac{2\lambda_2(t_{\text{кр}} - t_{\text{зовн}})}{L\rho}}. \quad (2.13)$$

З (2.11) з урахуванням (2.12) знаходимо

$$B_1 = \frac{t_0 - t_{\text{кр}}}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{K}{2\sqrt{a_1}} \right)}, \quad B_2 = \frac{t_{\text{кр}} - t_{\text{зовн}}}{\operatorname{erf} \left( \frac{K}{2\sqrt{a_2}} \right)}. \quad (2.14)$$

Тоді остаточні частинні вирішення приймають вигляд

$$t_1(x, \tau) = t_0 - (t_0 - t_{кр}) \cdot \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{K}{2\sqrt{a_1}}\right)} \text{ при } x > \varepsilon(\tau), \quad (2.15)$$

$$t_2(x, \tau) = t_{зовн} - (t_{кр} - t_{зовн}) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2\tau}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{K}{2\sqrt{a_2}}\right)} \text{ при } x < \varepsilon(\tau), \quad (2.16)$$

Задачу тверднення напівобмеженого тіла можна вирішити також припустивши, що в твердій кірці розподіл температур збігається з розподілом при стаціонарному тепловому стані, а коефіцієнт теплопровідності у твердій фазі  $\lambda_2 = const$ . Результатом вирішення цієї задачі буде отримані вище вирази (2.12) і (2.13).

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976. – 552 с.
2. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1966. – 480 с.
3. Volmer M, Weber A. Zeitschrift Phys. Chem. 119, 1926, P. 227.
4. Becker R., Döring W. Ann. Phys. 24, 1935, P. 719.
5. Чернов Д.К. Исследования относящиеся до структуры литых стальных болванок. В кн.: Избранные труды по металлургии и металловедению / Под редакцией Садовского В.Д. – М.: Наука, 1983.– 448 с..
6. Тамман Г. Металловедение. Химия и физика металлов и их сплавов. Пер. с нем. и ред. А.С. Займовского, Б.Г Лившиц, Я.С. Уманского и В.В. Усова. – М.: ОНТИ, 1935. – 440 с.
7. Webster. An apparatus for the growth metal single crystals. Proc. Roy. Soc., A140, 653 (1933).
8. G. Tamman, Zeit. f. Phys. Chem., 25, 441, (1898).
9. Бунин К.П., Малиночка Я.Н. Введение в металлографию. – М.: Металлургия, 1954. – 192 с.
10. Бочвар А.А. Металловедение. – М.: Металлургия, 1956. – 496 с.
11. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – М.: Государственное издательство технико-технической литературы, 1950. – 383 с.
12. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости. Избранные статьи / Под ред. Г.В. Курдюмова. – К.: Изд-во Академии наук УССР, 1965. – 568 с.
13. Чалмерс Б. Физическое металловедение. Пер. с англ. В.А. Алексеева В.К. Григоровича / Под ред. А.К. Натансона. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии, 1963. – 456 с.
14. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. – М.: Мир, 1967. – 172 с.
15. Скок Ю.Я. Кристаллизация переохлаждённых металлов и сплавов // Проблемы стального слитка. Физико-химические и теплофизические процессы кристаллизации стальных слитков: Труды V конференции по слитку. – М.: Металлургия, 1974. – С. 110-115.

16. Флемингс М. Процессы затвердевания. Пер. с англ. В.Н. Виноградова и др. – М.: Мир, 1977. – 424 с.
17. Френкель Я.И., Sow, Phys. 1, 498, 1932.
18. Шмрга Л. Затвердевание и кристаллизация стальных слитков. Пер. с чешск. В.М. Побегайло / Под ред. В.И. Кашина. – М.: Metallurgia, 1985. – 248 с.
19. Духин А.А. Кристаллизация металлов и сплавов в малых объемах // Проблемы металловедения и физики металлов: VI сб. трудов. – М.: Metallurgizdat, 1959. – С. 9-33.
20. J.H. Hollomon and D. Turnbull. Progress in Metals Physics / ed. B. Chalmers, Vol. IV, London. – 1953. – P. 356.
21. Turnbull D., Cech R.E. Journal of applied physics, Vol. 21, August 1950. – P. 804-810.
22. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. – М.: Metallurgia, 1986. – 272 с.
23. W. Richards, J. Amer. Chem. Soc., 54, 479, (1933).
24. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Metallurgia, 1968.– 288 с.
25. Roginski, Sena U, Zeldowitsch, Sow. Phys., 1, 630 (1932).
26. Оно А. Затвердевание металлов. Пер. с англ. Э.В. Захарченко / Под ред. В.А. Ефимов. – М.: Metallurgia, 1980. – 152 с.
27. Mullins W.W., Sekerka R.F., J. Appl. Phys., 34, 323 (1963); 35, 444 (1964).
28. Rutter J.W. Liquid Metals and Solidification, Cleveland, 1958, P. 243. (Перевод в сб. «Жидкие металлы и их затвердевание». – М., 1962, С. 272.).
29. Papapetrou A., Z. Krist., A92, 89 (1935).
30. Keith H.D., Padden F.J., Jr., J. Appl. Phys., 34, 2409 (1963).
31. Cahn J.W., в книге: Crystal Growth, Pergamon Press, New York, 1967, p. 681; русский перевод : сб. «Проблемы роста кристаллов», Мир, 1968, С. 127.
32. Davies G.J. Solidification and casting. – London: Applied Science Pub., 1973.
33. Ефимов В.А. Состояние и перспективы развития исследовательских работ в области усовершенствования процессов разлива стали и улучшения качества стальных слитков // Проблемы стального слитка. Физико-химические и теплофизические процессы кристаллизации стальных слитков. Труды IV конференции по слитку. – М.: Metallurgia, 1969. – С. 3–24.

34. Саратовкин Д.Д. Дендритная кристаллизация. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 127 с.
35. Совер А., Кривобок В. Образование дендритов в железе и стали. // Уральский техник. – 1929. – №5. – С. 387-388.
36. Kattamis T.Z., Coughlin J., Flemings M.C., Trans. Met. Soc. AIME, 239, 1504 (1967).
37. Чернов А.А., Кристаллография, 1, вып. 5, 583 (1956).
38. Клия М.О., Кристаллография, 1, вып. 5, 577 (1956).
39. Kahlweit M., Scripta Met., 2, 251 (1968).
40. Адамс С.М. Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Metallurgia, 1962. – 434 с.
41. Афанасьев К.И., Иванцов Г.П. Моделирование разливки непрерывного слитка // Сталь. – 1958. – №7. – С. 599–603.
42. Исследование вынужденных и свободных циркуляционных потоков жидкого металла в непрерывном слитке на водяных моделях / А.Д. Акименко, А.А. Скворцов, А.И. Гуськов // Непрерывное литьё стали. Тематический отраслевой сборник №3. – М.: Metallurgia, 1976. – С. 48–53.
43. Genders R. Journal Inst. Metals, 1926, 35, 256.
44. Bilony H., Chalmers B. Journal Aust. Inst. Metals, 1963, № 8, 255.
45. Jackson K.A., Hunt Y.D., Uhlmann D.R., Seward T.P. Trans. Met. Soc. AIME, 1966, 236, 149.
46. Southin R.T. Trans. Met. Soc. AIME. 1967, 239, 220.
47. Ohno A., Motegi T., Soda H. Trans. ISIJ, 1971, 18.
48. Румянцев В.Д. Теория тепло- и массообмена: Учебное пособие. – Днепропетровск: Пороги, 2006. – 532 с.
49. Карлслю Г. И Егер Д. Теплопроводность твёрдых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.