

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВАРНОГО ШВА

Ю.П. Аганаев (г. Улан-Удэ, Россия)

Процесс формирования первичной структуры в условиях воздействия высококонцентрированных источников тепла (электрическая дуга, плазма, электронный луч, лазер) представляет интерес для прогнозирования технологических и эксплуатационных свойств материала. Известны результаты непосредственного наблюдения кристаллизации органических сплавов [1], на основе которых предложены модели для описания перехода от плоского к ячеистому росту кристаллов. Однако органические сплавы имеют ряд недостатков. Главным из них видится относительно низкое значение энтальпии фазового перехода, что существенно меняет картину кристаллизации сравнительно с металлами. Так, при кристаллизации органических сплавов не отмечена периодичность перемещения границы раздела фаз.

Одной из особенностей кристаллизации сварного шва является ее периодичность, которая проявляется в виде чешуйчатой поверхности шва. В литературе нет единого мнения о причинах периодического перемещения границы раздела при сварке. Например, это связывают с характером переноса электродного металла, гидродинамикой сварочной ванны и механикой движения электрода. Работ, связывающих рельеф поверхности шва с процессами, протекающими при кристаллизации практически нет. Вероятно, это обусловлено недостатком сведений о процессе кристаллизации в неравновесных условиях и с невозможностью визуального наблюдения процесса кристаллизации при сварке. Поэтому, представляет интерес моделирование сварки на прозрачных расплавах нитратов, удельные значения термодинамических характеристик которых сопоставимы с металлами.

Модельный сплав $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ нанесли на прозрачную подложку, слоем толщиной 2-3 мм. и расплавили точечным источником тепла, ориентированным относительно оптической оси микроскопа. Скорость роста кристаллов регулировали изменением электрической мощности нагревателя или скоростью перемещения подложки и оценивали ее, как перемещение характерных точек межфазной поверхности по отношению к времени, отсчитанного по секундомеру. В зависимости от скорости роста и концентрации растворенного компонента наблюдали плоский,

ячеистый и дендритный рост кристаллов (рисунок 1).

В условиях, соответствующих плоскому росту кристаллов (ряд 1), скорость перемещения межфазной границы практически постоянна. При ячеистом росте кристаллов (область диаграммы, ограниченная рядами 1 и 2) перемещение межфазной поверхности носит периодический характер. Для расчета частоты процесса кристаллизации воспользовались тем, что перемещение ячеистого кристалла за период между остановками равно его длине. В таком случае, частота процесса (f) может быть рассчитана, как отношение средней скорости роста кристалла ($v_{\text{ср}}$) к его длине (1). Зависимость частоты перемещения межфазной поверхности от средней скорости роста ячеистых кристаллов для сплава $\text{NaNO}_3 + 2,5\% \text{KNO}_3$ представлена на рисунке 2. Для дендритного роста характерно увеличение частоты перемещения межфазной поверхности вплоть до значений неизмеримых в условиях данного эксперимента. Отметим, что при плоском росте кристаллов частота перемещения межфазной поверхности близка к нулю, при ячеистой кристаллизации пропорциональна средней скорости роста кристаллов, а при дендритной резко увеличивается.

Влияние скорости роста и содержания компонента на форму кристаллов

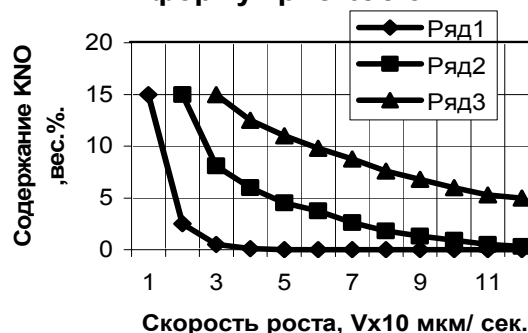


Рисунок 1

По литературным данным [2,3] скорость роста кристаллов зависит от типа межфазной границы (атомно-гладкая, диффузная) и от механизма роста (непрерывный, ступенчатый, двумерным зародышеобразованием, винтовыми дислокациями).

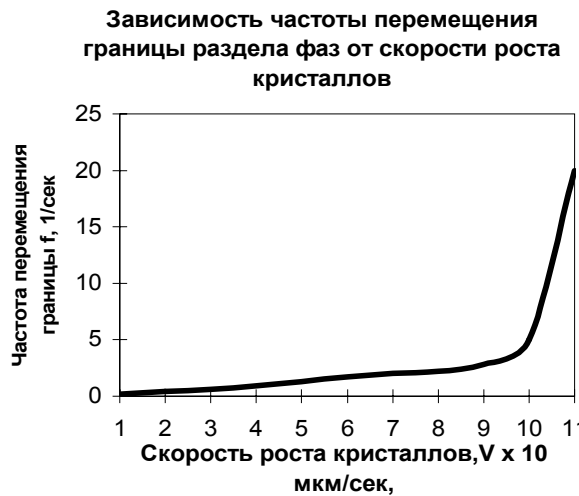


Рисунок 2

При этом скорость роста кристаллов выражена как функция от величины переохлаждения, молярной теплоты плавления и равновесной температуры по оценке величины переохлаждения жидкой фазы.

При разработке физической модели процесса кристаллизации нами принято, что на каждый атом жидкой фазы, находящийся вблизи межфазной границы, действует элементарная сила (F_i), направленная к ней по нормали. Перемещение, необходимое для перехода атома через границу составляет одно межатомное расстояние (d). Тогда, работа элементарных сил по перемещению атомов жидкой фазы через межфазную границу площадью 1 м^2 составит:

$$A = n F_i d, \quad (1)$$

где $n = 1 \text{ м}^2 / d^2$ – количество атомов в единичной площади.

С другой стороны, элементарную силу можно представить в виде:

$$F_i = m \ddot{x}, \quad (2)$$

где m – масса атома, \ddot{x} – ускорение межфазной границы.

С учетом (2) из выражения (1) имеем:

$$A = (m \ddot{x}) / d. \quad (3)$$

Работа элементарных сил направлена на преодоление действия теплового движения атомов, характеристикой которого является величина свободной энергии системы (G). Вместе с тем, применение термодинамических характеристик для анализа неравно-

весных процессов наталкивается на обоснованные возражения. Действительно, значения их получены в условиях малых градиентов температур и концентраций, за длительное время. Однако, если воспользоваться значениями изобарного потенциала отнесенными к отдельной частице, появляется возможность учета влияния его составляющих на кинетику процесса. Так, при выделении скрытой теплоты кристаллизации в ограниченном объеме жидкой фазы, прилегающей к межфазной границе, удельное значение энтальпии многократно возрастает и становится сопоставимым с удельным количеством тепла от внешнего источника.

Количество атомов в объеме жидкой фазы, где происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации составит:

$$n' = (1 \text{ м}^2 / d^3) x, \quad (4)$$

где x – протяженность зоны тепловыделения.

Приведя изобарный потенциал к доле, приходящейся на один атом, можем записать:

$$\begin{aligned} m \ddot{x} / d &= - M G x / m d^3 \text{ или} \\ \ddot{x} + (G / M d^2) x &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где M – масса моля вещества.

Решение дифференциального уравнения (5) приводит к выражению:

$$X = L \sin (Wt + f_0), \quad (6)$$

здесь $W = (G/M d^2)^{0.5}$ – угловая частота, L и f_0 – произвольные величины, соответственно линейная и угловая.

Дифференцируя выражение (6), при $f_0 = 0$ и приняв за L длину ячеистого кристалла, получим скорость перемещения межфазной поверхности (V):

$$V = L W \cos (W t). \quad (7)$$

Таким образом, получено выражение, которое описывает перемещение межфазной поверхности.

Для использования выражения (7) в практических расчетах скорости перемещения межфазной поверхности необходимо учитывать факторы, влияющие на угловую частоту при различных формах роста кристаллов.

Согласно выражения (6) угловая частота W зависит от значения изобарного потенциа-

ла. Рассмотрим структуру изобарного потенциала, без учета поверхностной энергии:

$$\Delta G = \Delta H + S \Delta T + \mu \Delta N, \quad (8)$$

где ΔG – изменение изобарного потенциала,

ΔH – изменение энтальпии,

S – энтропия системы,

ΔT – изменение температуры

μ – химический потенциал,

ΔN – изменение количества молей вещества.

Вклад, составляющих в свободную энергию или изменение изобарного потенциала в условиях неравновесной кристаллизации, будет зависеть от условий кристаллизации.

По данным рисунка 1 плоский рост имеет место при малых концентрациях растворенного вещества и скорости роста кристаллов. Отметим, что кристаллизация идет в условиях предельного теплонасыщения системы. Это означает, что энтропийная составляющая выражения (8) равна нулю. Для чистого вещества или при малых концентрациях растворенного компонента можно пренебречь химическим потенциалом. Таким образом, в условиях плоского роста изменение изобарного потенциала сопоставимо с энтальпией системы или выделению скрытой теплоты кристаллизации.

Область ячеистого роста кристаллов характеризуется более высоким содержанием растворенного компонента. При этом невозможно пренебрегать вкладом химического потенциала в изменение изобарного потенциала. Тогда, для случая ячеистого роста выражение (8) примет вид:

$$\Delta G = \Delta H - \mu \Delta N. \quad (9)$$

Здесь, знак минус перед вторым членом выражения обусловлен тем, что введение в систему компонента приводит к уменьшению свободной энергии.

Изменение изобарного потенциала на межфазной границе при ячеистой кристаллизации лимитируется двумя процессами. С одной стороны отводом тепла и с другой массопереносом, темп изменения которых соотносятся примерно, как отношения коэф-

фициентов температуропроводности и диффузии.

Согласно предлагаемой модели угловая частота зависит также от межатомного расстояния d . Это означает, что выделение скрытой теплоты кристаллизации сосредоточено на поверхности раздела фаз. Видимо это справедливо для плоского роста кристаллов. При ячеистом росте выделение скрытой теплоты кристаллизации происходит в зоне, определяемой взаимодействием температурных (энтальпийных) и концентрационных полей. Полагая, что габитус кристаллов отражает это взаимодействие, примем за величину зоны тепловыделения длину ячеистых кристаллов S с учетом сказанного, выражение (7) можно использовать для расчета результирующей скорости перемещения межфазной границы при ячеистой кристаллизации сплавов.

Выводы:

1. На оптически прозрачных модельных сплавах установлено, что периодичность перемещения межфазной поверхности обусловлена внутренними процессами, протекающими непосредственно в системе.

2. Предложенная модель кристаллизации сплавов показывает, что периодичность перемещения межфазной границы может быть вызвана локальным выделением теплоты кристаллизации на границе фаз при плоском росте, изменением изобарного потенциала в результате взаимодействия температурного и концентрационного полей при ячеистом росте кристаллов.

3. При переходе от плоского к ячеистому росту кристаллов возможен расчет результирующей скорости перемещения межфазной границы, с учетом взаимодействия температурных и концентрационных полей, а также увеличения зоны выделения теплоты кристаллизации до микрообъемов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morris L.R., Winegard W.S.J., Crystal Growth, 6, 61(1969).
2. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания. – М.: Металлургия, 1968.