

<https://doi.org/10.15407/plit2023.03.034>

УДК 621.74

А.С. Нурадінов, д-р техн. наук, пров. наук. співроб.;

e-mail: nla_73@ukr.net; ORCID 0000-0002-7286-8648;

О.В. Ноговіцин, д-р техн. наук, зав. відділу;

e-mail: alexey.nogovitsyn@gmail.com; ORCID 0000-0003-2929-5300

В.П. Школяренко, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;

e-mail: hvp@ukr.net; ORCID 0000-000153931077

І.Р. Баранов, канд. техн. наук, наук. співроб.;

e-mail: ntc-technologies@gmail.com; ORCID 0000-0001-5692-5297

І.А. Нурадінов, аспірант; e-mail: inuradinov@gmail.com;

ORCID 0000-0001-8916-5247

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ Україна)

ЗАЛЕЖНОСТІ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ ПЕРЕГРІВУ НА ЗАРОДЖЕННЯ КРИСТАЛІВ У РОЗПЛАВАХ МЕТАЛІВ

Роботу присвячено встановленню закономірностей впливу температури перегріву розплавів металів на переохолодження, при якому в них відбувається зародження кристалів, що зумовлює актуальність таких наукових досліджень. Через непрозорість металів, яка не дозволяє візуально простежити за зародженням і зростанням кристалів у процесі формування литих заготовок із них, це завдання вирішувалося, зокрема, візуальним спостереженням досліджуваних процесів методом фізичного моделювання на прозорих органічних середовищах. Для проведення досліджень було розроблено методику фізичного моделювання та створено спеціальну експериментальну установку. При проведенні досліджень пробірку з модельним середовищем за допомогою касети поміщали в камеру, що термостатується. Із термостата в камеру подавався прозорий теплоносій (вода або спирт), температура якого поступово підвищувалася до заданого рівня (таким чином змінювалася температура перегріву модельного розплаву). Після відповідної витримки розплаву в перегрітому стані починали його охолодження з певною швидкістю шляхом охолодження теплоносія в термостаті за допомогою холодильного агрегату. В експериментах із модельним середовищем (салол товарний) візуальне спостереження процесів, що відбуваються в розплаві (зародження кристалів), здійснювали через прозорі грані. При потребі для більшої наочності через прозорі грані камеру просвічували променем від лампи, а фіксацію процесів, що спостерігаються, проводили за допомогою фото- (відео) камери. Коли модельне середовище було непрозорим (галій технічний), для фіксації температури початку процесу кристалізації в пробірку з дослідним зразком опускали термопару, сигнал від якої виводився на екран ноутбука у вигляді кривої температурного охолодження. За характерними змінами на температурній кривій охолодження модельного середовища (через виділення тепла кристалізації) визначали величину переохолодження розплаву, при якому відбувається зародження кристалів. У ході досліджень виявлено, що вплив перегріву на переохолодження модельних середовищ зумовлений температурною залежністю однорідності випробуваних розплавів через нерівномірність розподілу наявних розчинних домішок. Якщо переносити результати фізичного моделювання на реальні об'єкти, вплив температури перегріву металевих розплавів на переохолодження, у якому відбувається зародження кристалів, найімовірніше, зумовлений зміною їхніх фізико-хімічних властивостей унаслідок розчинення домішок.

Ключові слова: розплав металу, температура перегріву, переохолодження, розчинні домішки, зародження кристалів.

Структура та властивості литого металу визначаються умовами його кристалізації. Для кількісної оцінки процесу кристалізації використовують такі параметри, як швидкість зародження центрів кристалізації I та лінійна швидкість їх зростання R [1]. Зрештою, від співвідношення цих параметрів кристалізації залежить якість литого металу. Щоб свідомо керувати процесом кристалізації металевих систем необхідно розуміти фізичну сутність процесів зародження та зростання кристалів.

Очевидно, що зародження кристалів і швидкість їх зростання значною мірою визначаються величиною переохолодження розплаву металу, що твердіє ΔT , при якому це відбувається. Причому якщо для зародження кристалів, залежно від чистоти металу, потрібне переохолодження в десятки, а іноді навіть сотні градусів, то їх зростання може відбуватися при незначних переохолодженнях, які складають іноді частки градуса [2].

Відповідно до другого закону термодинаміки, будь-який мимовільно плинний процес протікає тоді, коли новий стан стійкіший, тобто має мінімальне значення вільної енергії. Кристалізація металів також підпорядковується цьому закону, і зі зміною зовнішніх умов, наприклад температури, вільна енергія металевої системи змінюється за складним законом, але по-різному для твердого й рідкого станів (рис. 1) [3].

Для початку процесу кристалізації металів необхідно, щоб він був енергетично вигідний, тобто має бути різниця вільних енергій між рідкою (E_p) і твердою (E_t) фазами (ΔE_1 , рис. 1). Ця різниця енергій виступає рушійною силою процесу кристалізації та дорівнює [3]:

$$\Delta E_1 = E_p - E_t. \quad (1)$$

Поява такої різниці вільних енергій можлива лише тоді, коли відбувається кінетичне переохолодження розплаву (ΔT), тобто різниця між рівноважною (T_s) і фактичною (T_1) температурами кристалізації:

$$\Delta T = T_s - T_1. \quad (2)$$

Ступінь переохолодження розплаву, у якому відбувається зародження кристалів, залежить від природи металу, його чистоти, температур перегріву й охолодження тощо. Установлення закономірностей впливу різних зовнішніх термосилових впливів на таке переохолодження є важливим науковим і прикладним завданням.

Непрозорість металів не дозволяє візуально простежити зародження й зростання кристалів у процесі формування литих заготовок із них. Це завдання ми вирішували, зокрема, візуальним спостереженням досліджуваних процесів методом фізичного моделювання на прозорих органічних середовищах. У цій роботі докладно досліджено вплив температури перегріву розплаву на його переохолодження, при якому відбувається зародження кристалів. Для проведення досліджень було розроблено методику фізичного моделювання та створено спеціальну експериментальну установку (рис. 2).

Під час дослідження пробірку 1 з модельним середовищем за допомогою касети 2 поміщали в камеру 3, що термостатується. Із термостата 4 в камеру 3 подавався прозорий теплоносіє (вода або спирт), температура якого поступово підвищувалася до заданого рівня (таким чином змінювалася температура перегріву модельного розплаву). Після відповідної витримки розплаву в перегрітому стані починали його охолодження з певною швидкістю шляхом охолодження теплоносія в термостаті 4

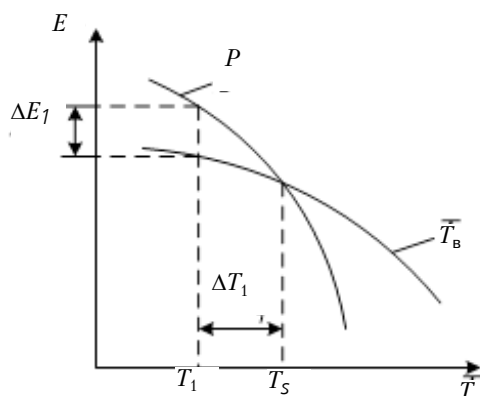


Рис. 1. Графік залежності зміни вільної енергії (E) рідкого (P) й твердого (T_b) металів від температури (T)

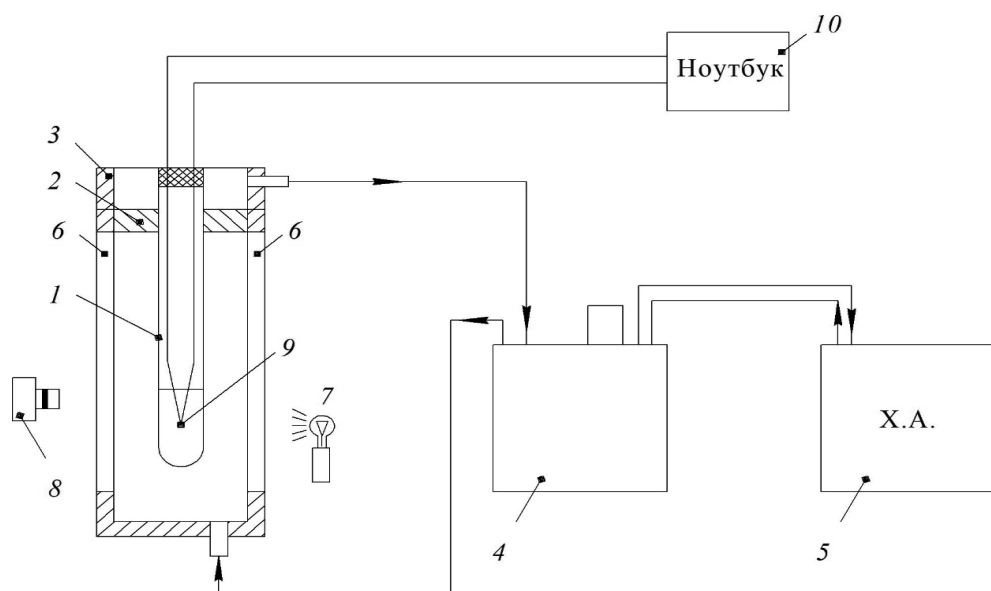


Рис. 2. Загальна схема експериментальної установки

за допомогою холодильного агрегату 5. В експериментах із прозорим модельним середовищем (салол товарний) візуальне спостереження процесів, що відбуваються в розплаві (зародження кристалів), здійснювали через прозорі грані 6. При потребі для більшої наочності спостережуваних процесів камеру 3 через прозорі грані 6 просвічували променем від лампи 7, а фіксацію процесів, що спостерігаються, проводили за допомогою фото- (відео) камери 8. Коли модельне середовище було непрозорим (галій технічний), для фіксації температури початку процесу кристалізації в пробірку 1 із дослідним зразком опускали термопару 9, сигнал від якої виводився на екран ноутбука 10 у вигляді кривої температурного охолодження. За характерними змінами на температурній кривій охолодження модельного середовища (через виділення тепла кристалізації) визначали величину переохолодження розплаву, при якому відбувається зародження кристалів.

Інтерес до проблеми зовнішніх впливів на переохолодження металевого розплаву (ΔT) зумовлений тим, що воно є головним параметром, який визначає швидкість кристалізації і тип кристалічної структури литого металу (тобто його фізико-механічні властивості) [4]. Кристалізація металів, як відомо, відбувається за механізмом нормального зростання кристалів, коли швидкість їх зростання (R) прямо пропорційна переохолодженню розплаву (ΔT) на межі фаз [4]:

$$R = k \cdot \Delta T, \quad (3)$$

де k — кінетичний коефіцієнт, який для металів має значення в межах $(1 \div 40)$ м/с·°С.

Процес утворення центрів кристалізації, зумовлений кінетичним переохолодженням (ΔT), виникає внаслідок перепаду температур при охолодженні перегрітого розплаву металу. Але після зародження кристалів виникає ще й концентраційне переохолодження (ΔT_c), дифузійним розподілом і дифузією домішок у розплаві металу, що твердне, а також термічне переохолодження у вершин кристалів (ΔT_r). Однак процес утворення зародків зумовлений тільки кінетичним переохолодженням на межі фаз, тому далі в тексті йтиметься лише про цей вид переохолодження.

Відомо, що зі збільшенням температури перегріву розплаву металу відбувається підвищення переохолодження, при якому зароджуються кристали (рис. 3). Із цього рисунка видно, що для обох модельних середовищ (салол товарний і галій

технічний) переохолодження, у якому відбувається зародження кристалів, залежить від температур перегрівів їх розплавів. Ця закономірність у літературі пояснюється дезактивацією твердих частинок (підкладок) та розплавленням кристалічної фази в мікропорах на їхніх поверхнях [1, 2]. Результати наших експериментів на цих модельних середовищах показують, що вплив перегріву розплаву на його переохолодження, найімовірніше, спричинений зміною концентрації розчинних домішок. Розчинність таких домішок із підвищенням температури зростає, унаслідок чого змінюються фізико-хімічні властивості розплаву.

У процесі вивчення впливу розчинної домішки на величину переохолодження салолу його розплав насичували парами води (салол дуже гігроскопічне середовище). Унаслідок цього зародження кристалів салолу завжди відбувалося на поверхнях крапель води в обсязі розплаву. При першому охолодженні пересиченого парами води розплаву салолу його переохолодження в 6–7 разів менше, ніж для ненасиченого вологою товарного салолу (рис. 4). У подальших переплавах переохолодження пересиченого вологою розплаву салолу збільшується, а товарного — трохи знижується (рис. 4). Імовірно, це пов'язано з тим, що при повторних перегрівках вміст води в пересиченому розплаві салолу знижується за рахунок випаровування, а в товарному, навпаки, підвищується.

Така поведінка домішки води зумовлена тим, що зі збільшенням температури перегріву розплаву салолу розчинність крапель води в ньому підвищується, і при подальшому охолодженні розплаву необхідне для зародження кристалів переохолодження більше, ніж для менш нагрітого розплаву (рис. 4, криві 3 і 4). Це, на нашу думку, пов'язане з підвищенням дисперсності цієї емульсійної системи внаслідок часткового розчинення води, що призводить до зменшення кількості адсорбованих острівців затверділого салолу на поверхнях крапель води. Тому для подальшого виділення домішки у вигляді крапель або частинок твердої фази необхідне більше переохолодження, чим і пояснюється залежність переохолодження розплаву від його перегріву.

Коректність гіпотези про те, що залежність переохолодження розплаву від температури його перегріву зумовлена зміною концентрації розчинних домішок, доводить такий експеримент. Три однакові за обсягом зразки галію ($V = 10^{-7} \text{ м}^3$), перегріті до 80°C , за інших рівних умов переохолоджувалися однаково до $\Delta T = 35^\circ\text{C}$. При об'єднанні всіх трьох зразків в одну пробірку переохолодження знижується до $\Delta T = 30^\circ\text{C}$. Зроблено припущення, що зменшення переохолодження пов'язане з попаданням у досліджуваний зразок

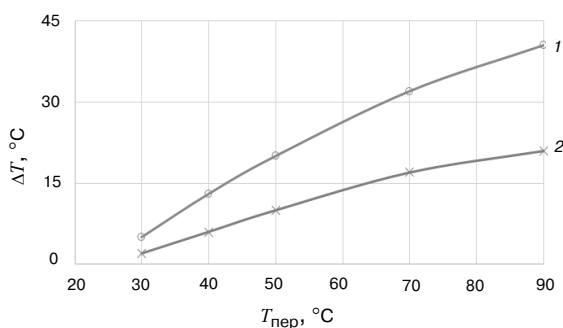


Рис. 3. Графік залежності переохолодження модельних середовищ від температури перегріву розплавів: 1 — салол товарний; 2 — галій технічний

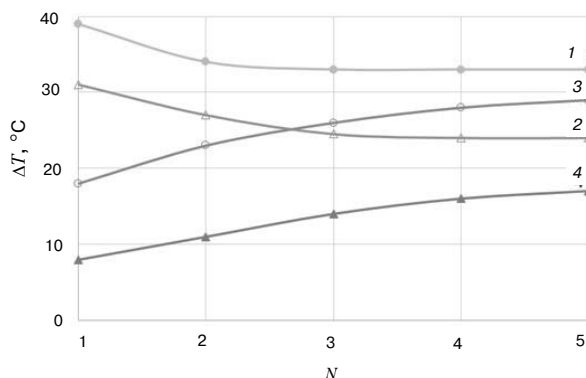


Рис. 4. Графік залежності переохолодження зразків із чистого салолу (1, 2) та з домішкою води (3, 4) від числа повторних переплавів при температурах перегріву 55°C (2, 4) і 85°C (1, 3)

Кристалізація та структуроутворення сплавів

галію активних аерозольних частинок з атмосфери. Однак коли цей самий зразок (об'ємом $V = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$) розділили на три рівні частини й визначили переохолодження, то воно знову виявилось рівним $\Delta T = 35^\circ \text{C}$. Якби в цьому процесі вирішальну роль грали нерозчинні домішки, то хоча б в одному з трьох зразків мала б залишитися ця активна частка і призвести до меншого переохолодження ($\Delta T = 30^\circ \text{C}$). Але в жодному з аналогічних експериментів цього зафіксовано не було.

Проведені експерименти з розподілом та об'єднанням дослідного зразка переконливо показують, що збільшення переохолодження галію, при якому відбувається зародження його кристалів, зумовлений не дезактивацією твердих підкладок у розплаві, а пов'язаний зі зміною концентрації розчинних домішок. У такому разі величина переохолодження повинна залежати від швидкості розігріву дослідного зразка, оскільки для дифузійного вирівнювання концентрації розчинних домішок по всьому його обсягу потрібен час, що підтвердив проведений експеримент, який показав, що переохолодження галію дуже залежить від величини швидкості розігріву за інших однакових умов (рис. 5).

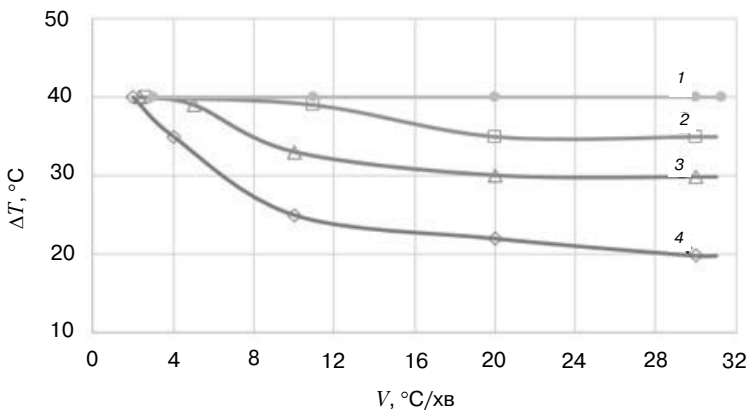


Рис. 5. Графік залежності переохолодження галію від швидкості розігріву дослідного зразка: 1 — $\tau_v = 30 \text{ хв}$; 2 — $\tau_v = 20 \text{ хв}$; 3 — $\tau_v = 10 \text{ хв}$; 4 — $\tau_v = 2 \text{ хв}$

Видно, що залежність переохолодження від швидкості розігріву тим значніша, чим менший час витримки розплаву галію в перегрітому стані ($T_n = 80^\circ \text{C}$). Наприклад, при витримці протягом 2 хв величина переохолодження розплаву галію (ΔT), залежно від швидкості розігріву, може змінюватися до двох разів (рис. 5, крива 4). Ці результати важко пояснити інакше, як різною концентрацією розчинних домішок у розплаві галію. Розчинення домішок у розплаві галію відбувається внаслідок дифузії, що є відносно тривалим у часі процесом. Отже, для забезпечення однорідності розплаву галію необхідно забезпечити тривалішу його витримку в перегрітому стані. Справді, зі збільшенням часу витримки розплаву галію в перегрітому стані від 2 до 30 хв залежність його переохолодження від швидкості розігріву взагалі зникає (рис. 5, пряма 1).

Ще одним наочним підтвердженням вирішальної ролі розчинних домішок в залежності від переохолодження галію від температури перегріву є наведені результати досліджень (рис. 6). Уведення в галій кварцового порошку (діаметр частинок $\sim 25 \text{ мкм}$) в кількості, що дорівнює обсягу розплаву, замість зменшення величини його переохолодження, навпаки, збільшує її. Якби вплив перегріву на переохолодження розплаву був би зумовлений впливом твердих частинок, то після активації, побувавши в затверділому галії, вони мали зменшити переохолодження. Але в жодному з багаторазово повторених дослідів такого не відбувалося. Навпаки, присутність у випробуваному зразку галію порошку кварцу, гадаємо, ускладнює

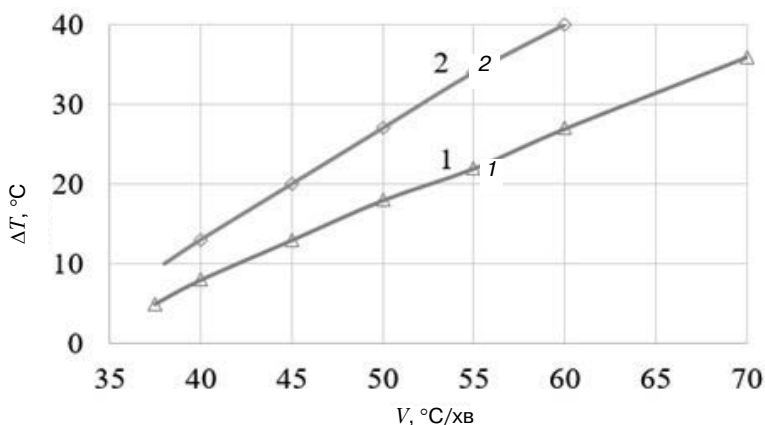


Рис. 6. Графік залежності переохолодження галію від температури його перегріву: 1 — контрольний зразок; 2 — зразок із кварцовим порошком

дифузію домішок як у процесі розігріву, так і при його охолодженні. І при охолодженні однорідного розплаву галію з рівномірно розчиненими домішками потрібно більше часу для їх дифузії до крапель, що залишилися в розплаві. За рахунок підвищення цього часу відбувається глибше охолодження розплаву і, як наслідок, збільшення його переохолодження ΔT .

Висновки

1. Виявлено, що вплив перегріву на переохолодження модельних середовищ зумовлений температурною залежністю однорідності випробуваних розплавів через нерівномірність розподілу наявних розчинних домішок.

2. Доведено, що, якщо переносити результати фізичного моделювання на реальні об'єкти, вплив температури перегріву металевих розплавів на переохолодження, у якому відбувається зародження кристалів, найімовірніше, зумовлений зміною їхніх фізико-хімічних властивостей унаслідок розчинення домішок.

Список літератури

- 1 Борисов В. Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. Москва: Metallurgy, 1987. 224 с.
- 2 Овсиенко Д. Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава. Киев: Наукова думка, 1994. 256 с.
- 3 Лахитин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: учебник для втузов. 6-е изд. Москва: Альянс, 2011. 528 с.
- 4 Ефимов В. А., Эльдарханов А. С. Технологии современной металлургии. Москва: Новые технологии, 2004. 784 с.

Ндійшла 22.05.2023

References

- 1 Borisov V. T. Theory of a two-phase zone of a metal ingot. Moskva: Metallurgy, 1987. 224 p. [in Russian].
- 2 Ovsienko D. E. Origin and growth of crystals from the melt. Kyiv: Naukova dumka, 1994. 256 p. [in Ukrainian].
- 3 Yu. M.V. P. Materials science: a textbook for technical colleges. 6th ed. Moscow: Alliance, 2011. 528 p. [in Russian].

- 4 Efimov V. A., Eldarkhanov A. S. Technologies of modern metallurgy. Moskva: New technologies, 2004. 784 p. [in Russian].

Received 22.05.2023

A.S. Nuradinov, Dr. Sci. (Engin), Leading Research Scientist;

e-mail: nla_73@ukr.net; ORCID 0000-0002-7286-8648

O.V. Nogovitsyn, Dr. Sci. (Engin.), Head of Department;

e-mail: alexey.nogovitsyn@gmail.com; ORCID 0000-0003-2929-5300

V.P. Shkolyarenko, Ph.D. (Engin), Senior Research Scientist,

e-mail: hvp@ukr.net; ORCID 0000-0001-5393-1077

I.R. Baranov, Ph.D. (Engin), Research Scientist;

e-mail: ntc-technologies@gmail.com; ORCID: 0000-0001-5692-5297

I.A. Nuradinov, Leading Research; e-mail: inuradinov@gmail.com;

ORCID 0000-0001-8916-5247

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

DEPENDENCES OF THE INFLUENCE OF OVERHEATING TEMPERATURE ON CRYSTAL GENERATION IN METAL MELTS

The work is devoted to establishing the regularities of the influence of the temperature of overheating of metal melts on supercooling, during which crystals nucleate in them, which determines the relevance of such scientific research. Due to the opacity of metals, which does not allow to visually trace the nucleation and growth of crystals in the process of forming cast blanks from them, this task was solved, in particular, by visual observation of the studied processes by the method of physical modeling on transparent organic media. For conducting research, a physical modeling technique was developed and a special experimental setup was created. When conducting research, a test tube with a model medium was placed in a thermostatically controlled chamber using a cassette. A transparent heat carrier (water or alcohol) was fed into the chamber from the thermostat, the temperature of which was gradually raised to a given level (in this way, the overheating temperature of the model melt changed). After the appropriate exposure of the melt in an overheated state, its cooling began at a certain speed by cooling the heat carrier in the thermostat with the help of a refrigerating unit. In experiments with a transparent model medium (commercial salol), visual observation of processes occurring in the melt (nucleation of crystals) was carried out through transparent faces. If necessary, for greater visibility of the observed processes, the camera was illuminated by a beam from a lamp through transparent faces, and the observed processes were recorded using a photo (video) camera. When the model medium was opaque (technical gallium), in order to fix the temperature of the beginning of the crystallization process, a thermocouple was lowered into the tube with the test sample, the signal from which was displayed on the laptop screen in the form of a temperature cooling curve. According to the characteristic changes in the temperature curve of the cooling of the model environment (due to the release of the heat of crystallization), the amount of supercooling of the melt, at which the nucleation of crystals occurs, was determined. In the course of the conducted research, it was found that the influence of overheating on supercooling of model environments is caused by the temperature dependence of the homogeneity of the tested melts due to the uneven distribution of the available soluble impurities. If we transfer the results of physical modeling to real objects, the influence of the temperature of overheating of metal melts on the subcooling, in which the nucleation of crystals occurs, is most likely caused by a change in their physical and chemical properties due to the dissolution of impurities.

Keywords: metal melt, superheat temperature, supercooling, soluble impurities, crystal nucleation.