

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-34-37

УДК (UDC) 53.082.62

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА Cu – P НА УНИВЕРСАЛЬНОМ ВАКУУМНОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© **Виталий Михайлович Ананьин, Павел Владимирович Морохов,
Борис Александрович Калин, Роман Сергеевич Кузьмин,
Олег Николаевич Севрюков**

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия; e-mail: muzavi36@mail.ru

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

При изучении свойств сплавов при высоких температурах широко применяют методы дифференциального термического анализа (ДТА) и измерения вязкости расплавов. Исследовали образцы сплава Cu – 7,3 % P с помощью специализированной установки, которая в отличие, например, от однонитевого вискозиметра Швидковского включала бифилярный подвес на термопарных проволоках. Система на бифилярном подвесе позволяла использовать термопару в контакте с тиглем, что обеспечивало непосредственное измерение температуры тигля с исследуемым образцом (по аналогии с измерительной кюветой в методе ДТА). В качестве термопары сравнения использовали регулирующую термопару, расположенную вблизи витка бифилярного нагревателя и принудительно поддерживаемую регулятором температуры в режиме нагрева с заданной постоянной скоростью. Поскольку для термического анализа необходим линейный нагрев с постоянной скоростью, а вязкость обычно измеряют в стационарном (равновесном) режиме с длительными выдержками при каждой температуре измерения, выполнили серию определений вязкости в динамическом режиме со скоростями нагрева 1, 2, 3 и 5 °C/мин (причём скорости 1 и 2 °C/мин примерно равны средней скорости нагрева при стационарном режиме с выдержками). Установили, что при измерениях в динамическом режиме со скоростями нагрева до 3 °C/мин кривые вязкости совпадают с данными измерений в стационарном режиме, а результаты термического анализа (экспериментальная установка) полностью согласуются с данными ДТА (установка STA 409). Для исследуемого сплава определяли также логарифмический декремент колебаний. По-видимому, и задержку роста декремента в начале плавления, и резкий спад при кристаллизации можно объяснить эффектом блокировки свободного течения жидкой компоненты расплава твердым остовом с большей температурой плавления.

Ключевые слова: логарифмический декремент; вязкость; плавление; кристаллизация; дифференциальный термический анализ; твердый дендритный каркас.

STUDY OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF Cu – P ALLOY USING A UNIVERSAL VACUUM VISCOMETER AND THERMAL ANALYSIS

© Vitaly M. Ananyin, Pavel V. Morokhov, Boris A. Kalin,
Roman S. Kuzmin, Oleg N. Sevryukov

National Research Nuclear University — MEPhI, Moscow, Russia; e-mail: muzavi36@mail.ru

Submitted November 14, 2017.

Methods of differential thermal analysis (DTA) and measurement of the melt viscosity are widely used in studying the properties of alloys at high temperatures. We have made an attempt to combine those two complementary methods of research. In contrast to the single-stranded Shvidkovskii viscometer, a bifilar suspension on two thermocouple wires is used in the proposed construction of the installation. The system based on the bifilar suspension provides using thermocouple in contact with the crucible with a sample, thus ensuring measurements of the crucible temperature like the measuring cell in DTA. The adjusting thermocouple located near the coil of a bifilar heater is used as a reference thermocouple. Since thermal analysis requires linear heating at a constant rate, and the viscosity is usually measured in a steady-state (steady-state) regime with long exposures at each measurement temperature, a series of dynamic viscosity determinations with a heating rate of 1, 2, 3 and 5 °C/min is carried out, the heating rates of 1 and 2 °C/min being approximately equal to the average heating rate under steady-state conditions. It is shown that when measuring in a dynamic mode at a heating rate up to 3 °C/min, the viscosity curves coincide with the measurement data in a steady-state mode, and the results of the thermal analysis (experimental setup) are consistent with the data of DTA (STA 409 setup). Results of measuring the logarithmic decrement of vibrations for Cu – 7.3% P alloy and data of thermal analysis are presented. Data of thermal analysis obtained on our experimental setup coincide completely with the DTA results obtained on a STA 409 unit. A model experiment carried out to explain the delay of growth of the logarithmic damping decrement at the beginning of melting and sharp decrease at the beginning of crystallization indicates to the effect of blocking free flow of the liquid melt component by the solid skeleton having a higher melting point.

Keywords: logarithmic decrement; viscosity; melting; crystallization; differential thermal analysis; solid dendrite skeleton.

Для изучения процессов, протекающих при плавлении и кристаллизации металлов и сплавов, широко применяют метод дифференциального термического анализа (DTA), основанный на измерении разности температур двух кювет, одна из которых с исследуемым сплавом, а вторая — образец для сравнения. Результат использования DTA — температурные интервалы полиморфных превращений и плавления-кристаллизации.

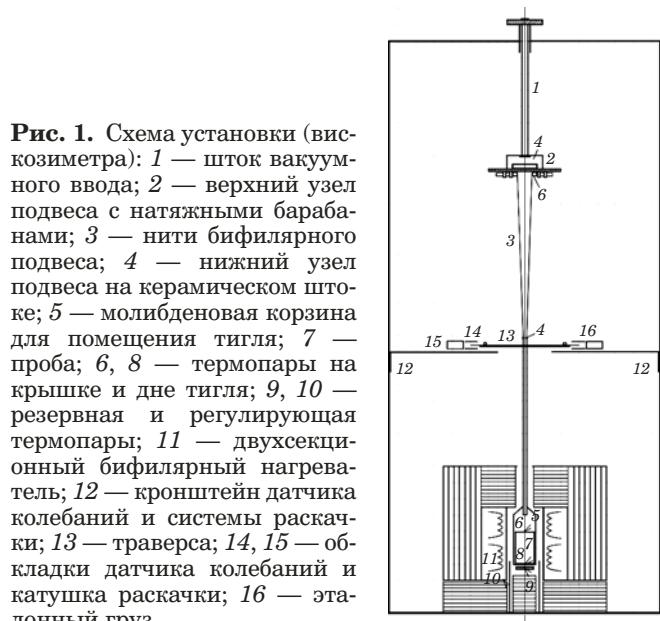
Принципиально иной подход, чувствительный к переходу твердое тело — жидкость и, следовательно, позволяющий изучать процессы плавления и кристаллизации, — метод затухающих крутильных колебаний тигля с анализируемым сплавом (метод измерения вязкости). Затухание колебаний тигля зависит от массы жидкости при плавлении образца, что дает возможность наблюдать процесс плавления вплоть до полного его завершения по увеличению вязкости (или логарифмического декремента) [1].

Цель работы — измерение вязкости расплава с одновременным проведением термического анализа образца.

Использовали установку (рис. 1), которая в отличие от вискозиметра Швидковского [2] включала бифилярный подвес, состоящий из двух термопарных проволок ВР-5/20 диаметром 0,1 мм [3, 4]. Прибор калибровали по вязкости дистил-

лированной воды и ацетона подбором параметров подвеса и коэффициента усиления ёмкостного датчика крутильных колебаний.

Бифилярный подвес позволял использовать термопару в контакте с тиглем, что обеспечивало измерение температуры дна тигля с исследуемым образцом (по аналогии с измерительной



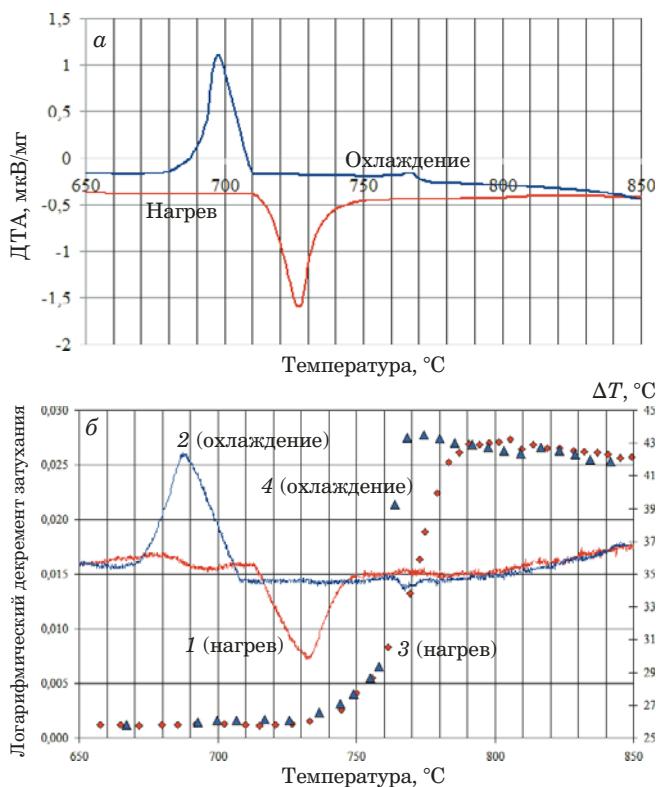


Рис. 2. Результат ДТА (а) и температурные зависимости логарифмического декремента и ΔT (б) для образцов доэвтектического сплава Cu – 7,3 % Р

куветой в установках для ДТА). Термопарой сравнения служила регулирующая термопара, расположенная вблизи витка бифилярного нагревателя.

Исследовали образцы сплава Cu – 7,3 % Р. При термическом анализе необходим линейный (с постоянной скоростью) нагрев образца, вязкость обычно измеряют в стационарном (равновесном) режиме с длительными выдержками при каждой температуре измерения. Это требует приведения пробы в состояние термодинамического равновесия, а также ее большой массы (10 г и более). Выполнили серию измерений вязкости со скоростями нагрева 1, 2, 3 и 5 °С/мин (причем скорости 1 и 2 °С/мин примерно равны средней скорости нагрева при стационарном режиме). Получили, что при измерениях в динамике со скоростями до 3 °С/мин кривые вязкости совпадают с результатами по классическому способу. Результаты обрабатывали с использованием специального программного обеспечения [4, 5].

Так как плавление и кристаллизация предполагают одновременное существование твердой и жидкой фаз (масса жидкости в каждый момент неизвестна, известна только полная масса пробы), расчет вязкости на начальном этапе плавления некорректен, поэтому определяли логарифмический декремент затухающих колебаний.

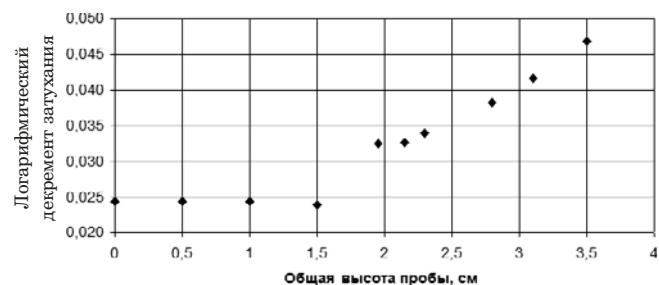


Рис. 3. Зависимость логарифмического декремента затухания колебаний от общей высоты пробы (вязкость воды соответствует табличному значению при данных условиях)

На рис. 2 представлены результаты ДТА (установка STA 409, масса образца — 0,024 г, скорость нагрева/охлаждения — 20 °С/мин), температурные зависимости логарифмического декремента затухания колебаний (кривые 3, 4) и разности температур тигля и регулирующей термопары (кривые 1, 2) (экспериментальная установка, масса образца — 5,83 г, скорости нагрева/охлаждения — 2/3 °С/мин).

Видно, что в случае ДТА (см. рис. 2, а) начало плавления эвтектической составляющей приходится примерно на 710 °С. Вместе с тем окончание плавления избыточного твердого раствора медь – фосфор явно не прослеживается. На кривой охлаждения хорошо видно начало кристаллизации твердого раствора (~772,5 °С) и эвтектики (709,8 °С).

На графиках декремента затухания колебаний тигля и разности температур (см. рис. 2, б) начала плавления и кристаллизации (ΔT) несколько смешены относительно результата по ДТА. Отметим, что их среднее значение совпадает с контрольным, а смещение обусловлено, скорее всего, большой массой образца. В остальном разность температур ведет себя аналогично классическому ДТА, причем при полном расплавлении пробы (судя по максимуму декремента) наклон кривой ΔT меняется.

Главное в температурном поведении зависимостей ΔT и декремента — начало роста декремента отстает от начала плавления, определяемого по графику ΔT . Изменение декремента затухания колебаний тигля целиком определяется наличием жидкой фазы. Колебания тигля приводят к межслойному трению в жидкости и соответствующей диссипации энергии крутильных колебаний. Чем больше жидкости, тем больше потери энергии и больше декремент затухания, что и наблюдаем при плавлении. Жидкость, находящаяся в междендритных промежутках, не приводит к диссипации энергии. Межслойное трение характерно только для «свободной» жидкости, что тре-

бует накопления определенного количества жидкой фазы и вызывает соответствующую задержку роста декремента затухания.

Аналогичный эффект имеет место и на криевых охлаждения. В переохлажденной жидкости начинается спонтанная кристаллизация избыточного твердого раствора медь – фосфор, что приводит к образованию связанной дендритной решетки, которая блокирует межслойное движение эвтектической жидкости. Соответственно, декремент резко уменьшается без какой-либо задержки относительно ΔT , фиксируя момент начала кристаллизации. Таким образом, количество эвтектической жидкости не меняется, но ее проявление блокирует образующийся твердый дендритный каркас.

Поведение декремента при нагреве обусловлено конкуренцией двух процессов: увеличением количества жидкой фазы (основной вклад в затухание) и снижением вязкости расплава вследствие нагрева. По завершении плавления остается только температурное снижение вязкости и, соответственно, декремента затухания, т.е. перегиб на кривой декремента с выходом на экспоненциальную зависимость указывает на температуру ликвидуса данного сплава.

Далее провели модельный опыт. В стеклянный цилиндрический тигель добавили пробу сухого песка высотой 1,6 см (масса 7,86 г), на дно тигля с помощью шприца — воду отдельными порциями. На рис. 3 приведены зависимости декремента колебаний от общей высоты пробы. Видно, что при добавлении воды декремент не увеличивается вплоть до полного смачивания песка по всей толще. Затем он растет пропорционально толщине слоя воды над песком.

Таким образом, проведенные исследования показали, что существует принципиальная возможность проведения термического анализа одновременно с измерением вязкости на одной установке. Установили, что основные этапы плавления и кристаллизации доэвтектического сплава Cu – P (по кривым ΔT и логарифмическо-

го декремента затухания) взаимосвязаны. Наблюдаемую задержку роста логарифмического декремента затухания колебаний в начале плавления и резкий спад в начале кристаллизации, вероятно, можно объяснить эффектом блокировки свободного течения жидкой компоненты расплава твердым остовом с большей температурой плавления.

ЛИТЕРАТУРА

- Мороков П. В., Ананыин В. М., Иванников А. А., Севрюков О. Н., Сучков А. Н. Эффект объемного расслоения расплава и его проявления в вискозиметрии и дифференциальному термическому анализе / Цветные металлы. 2014. № 12. С. 38 – 43.
- Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. — М.: Гостехиздат, 1955. — 206 с.
- Пат. № 158198 РФ, МПК GOIN 11/00 (2006.01). Вакуумный высокотемпературный вискозиметр / Ананыин В. М., Мороков П. В., Севрюков О. Н. и др.; заявитель и патентообладатель ООО «МИФИ-АМЕТО», Национальный исследовательский ядерный университет — МИФИ. — № 2015142136; заявл. 05.10.2015; опубл. 20.12.2015. Бюл. № 35.
- Корчагин О. Н., Калин Б. А., Ананыин В. М. Аппаратно-программный комплекс для измерения характеристик затухающих колебаний / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 12. С. 38 – 42.
- Boettinger W. J., Kattner U. R., Moon K. W., Perepezko J. H. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. — Washington, 2001. — 90 p.

REFERENCES

- Morokhov P. V., Anan'in V. M., Ivannikov A. A., Sevryukov O. N., Suchkov A. N. Gravity-induced macro-segregation of melt and its effect on viscosity and differential thermal analysis / Tsvet. Met. 2014. N 12. P. 38 – 43 [in Russian].
- Shvidkovsky E. G. Some questions of viscosity of the fused metals. — Moscow: Gostechizdat, 1955. — 206 p. [in Russian].
- RF Pat. N 158198, MPK GOIN 11/00 (2006.01). Vacuum high-temperature viscometer / Anan'in V. M., Morokhov P. V., Sevryukov O. N., et al; applicant and owner LLC «MEPhI-AMETO», National Research Nuclear University — MEPhI. — N 2015142136; appl. 05.10.2015; publ. 20.12.2015. Bull. N 35 [in Russian].
- Korchagin O. N., Kalin B. A., Anan'in V. M. Hardware-software complex for measurement of characteristics of fading fluctuations / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 12. P. 38 – 42 [in Russian].
- Boettinger W. J., Kattner U. R., Moon K. W., Perepezko J. H. DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing. — Washington, 2001. — 90 p.