

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СЕКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НАУЧНОГО
СОВЕТА ПО МЕТАЛЛУРГИИ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЮ РАН
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

**ТРУДЫ
XIII РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ШЛАКОВЫХ
РАСПЛАВОВ»**



**Том 2
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ И
АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Екатеринбург
2011

УДК 669.01

Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 213 с.

ISBN 978-5-7691-2241-5

Труды XIII Российской конференции дают представление о работах в области физикохимии металлических, полупроводниковых и шлаковых расплавов, металлических систем, квазикристаллов, а также о новых способах обработки расплавов и материалов, выполненных в России и странах СНГ со времени последней Российской конференции по данной тематике (2008 г.).

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-06060-г.

ISBN 978-5-7691-2241-5

© ИМЕТ УрО РАН, 2011

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ МЕТОДОМ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

*Н.В. Олянина**, *А.Л. Бельтюков***, *О.Ю. Гончаров***, *В.И. Ладьянов***,
*О.М. Канунникова***

**НИИ Термофизики новых материалов ГОУВПО УдГУ, г. Ижевск, E-mail: oljanina@mail.ru,*

***Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, E-mail: las@pti.udm.ru*

На температурных зависимостях кинематической вязкости многих металлических расплавов наблюдаются аномалии разного вида: перегибы, скачки, гистерезис (несовпадение кривых нагрева и охлаждения) и др. [1]. Причем, для сплавов одного и того же состава по данным разных авторов возможны аномалии разного вида или вообще их отсутствие [2]. Нет также единого мнения о природе наблюдаемых явлений. Поскольку вязкость является структурно-чувствительным свойством, аномалии на ее политермах часто объясняются структурными превращениями в расплаве [3]. Однако в работах [4-6] отмечается, что наблюдаемые на политермах аномалии могут быть связаны с методическими причинами. В частности, при измерении вязкости методом затухающих колебаний, весьма существенным оказывается влияние поверхностных слоев расплава [7, 8]. На поверхности расплава может формироваться шлаковая пленка сложного состава с участием оксидов, продуктов взаимодействия расплава с материалом тигля и газовой атмосферой. Вязкость шлаковой пленки на много порядков выше вязкости самого расплава и поэтому пленка в пределе может быть рассмотрена как неподвижная. Экспериментальное наблюдение наличия такой пленки в ходе эксперимента практически невозможно, поэтому при обработке опытных данных выбор граничных условий на поверхности расплава является неоднозначным. Отмеченное может привести к неправильным расчетным значениям вязкости, а в некоторых случаях и к появлению методических аномалий на политермах, что было показано ранее экспериментально [4]. В работе [6] на примере расплава $\text{Co}_{70}\text{V}_{30}$ было показано, что для выявления аномалии такого типа на политерме, исследования необходимо проводить с различными граничными условиями на поверхности расплава.

В данной работе проведено исследование вязкости расплава $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ в различных условиях эксперимента (с одной и двумя торцевыми поверхностями) и термодинамическое моделирование состава поверхностных слоев расплава в условиях близких к вискозиметрическому эксперименту.

Вязкость измеряли на автоматизированной установке [9] методом крутильных колебаний [10]. Эксперименты проводили в защитной атмосфере гелия в режиме изотермических выдержек (~20 мин) со ступенчатым изменением температуры. Исследования проводили в тиглях из Al_2O_3 с одной (дно тигля) и двумя торцевыми поверхностями (дно тигля и крышка на поверхности расплава). Для создания второй торцевой поверхности в тигель поверх образца устанавливали крышку из Al_2O_3 с внешним диаметром на 1 мм меньше внутреннего диаметра тигля. Конструкция крышки позволяет ей свободно перемещаться вдоль вертикальной оси тигля и двигаться вместе с ним при возникновении крутильных колебаний подвесной системы.

В методе крутильных колебаний непосредственно измеряемой величиной является декремент затухания (δ) подвесной системы вискозиметра с расплавом, который определяет характер температурных зависимостей вязкости расплава. Поэтому при анализе экспериментальных данных в дальнейшем используются температурные зависимости δ . Типичная температурная зависимость декремента затухания полученная в эксперименте с одной торцевой поверхностью показана на рис. 1а. На политерме в режиме нагрева наблюдаются особенности в виде резкого уменьшения значений δ в интервале 1430-1500°C и

их рост в области 1500-1540°C. В режиме охлаждения от 1700°C значения декремента монотонно возрастают. На рис. 1б показана типичная политерма декремента затухания с двумя торцевыми поверхностями, на которой в режиме нагрева наблюдается одна аномалия в виде возрастания значений δ в интервале 1470-1550°C. В режиме охлаждения наблюдается положительный гистерезис (кривая при охлаждении идет выше кривой при нагреве). Характер политерм хорошо воспроизводится при повторных экспериментах после кристаллизации образца. Отсутствие на температурной зависимости декремента затухания с двумя торцевыми поверхностями аномалии в виде резкого уменьшения значений δ позволяет предположить, что эта особенность связана с изменением состояния поверхности расплава. В эксперименте с одной торцевой поверхностью на свободной поверхности расплава образуется, по-видимому, оксидная пленка, которая играет роль второй торцевой поверхности [6]. Поэтому данные по вязкости в эксперименте с одной торцевой поверхностью от $T_{пл}$ до 1430°C были пересчитаны с учетом второй торцевой поверхности. Полученная в этом случае политерма, показанная на рис. 2а сплошной линией, совпадает с политермой полученной в эксперименте с двумя торцевыми поверхностями (рис.2б), что подтверждает сделанное ранее предположение.

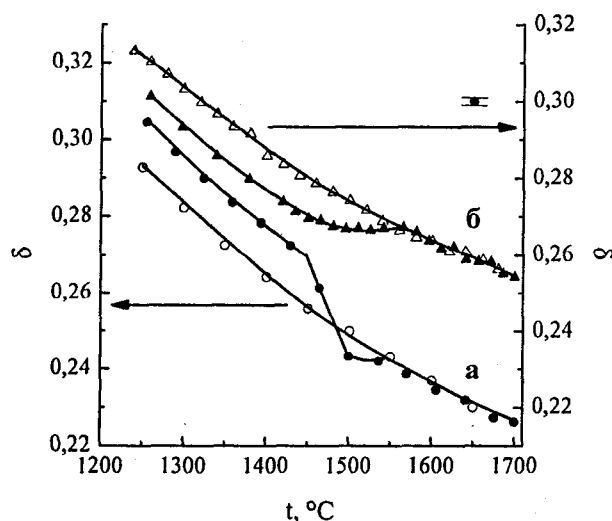


Рисунок 1 – Температурные зависимости декремента затухания подвесной системы а с расплавом в эксперименте с одной (а) и двумя (б) торцевыми поверхностями, где (●, ▲ - нагрев, ○, △ - охлаждение).

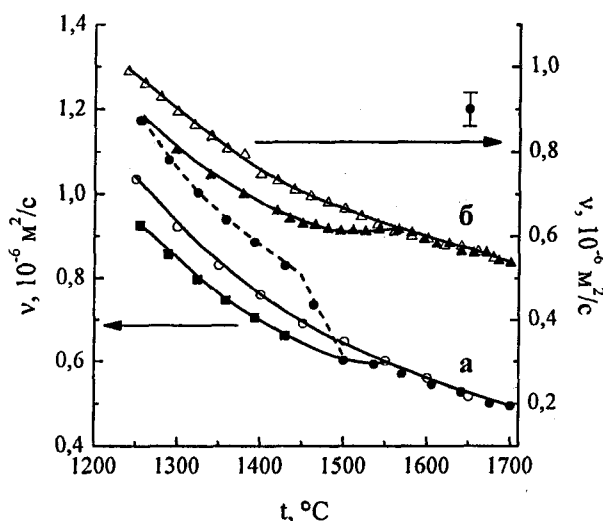


Рисунок 1 – Температурные зависимости вязкости расплава, рассчитанные по данным, представленным на рис.1:

а – эксперимент с одной торцевой поверхностью с перересчетом части ветви нагрева на две торцевые поверхности;

б – эксперимент с двумя торцевыми поверхностями

(●, ▲, ■ - нагрев, ○, △ - охлаждение).

Аномалия в виде возрастания вязкости, наблюдаемая при обоих условиях эксперимента, по-видимому, обусловлена структурным превращением в расплаве. Природа превращения пока не ясна и требует дополнительные исследования.

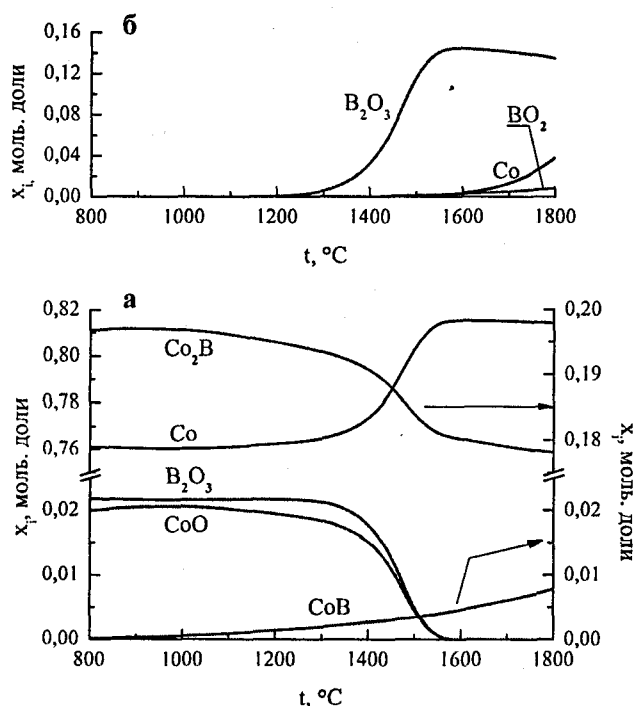


Рисунок 3 – Температурная зависимость содержания компонентов в конденсированной фазе (а) и примесей в газовой фазе (б, содержание N_2 не показано) в системе “ $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ -гелий” с содержанием 0,4 ат% кислорода

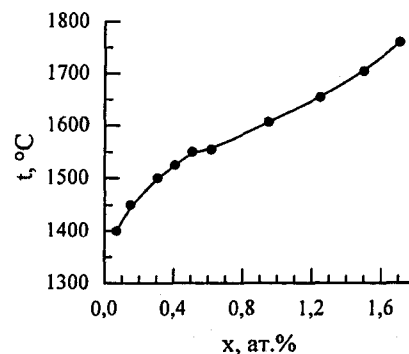


Рисунок 4 – Зависимость температуры “исчезновения” CoO в конденсированной фазе от содержания кислорода в гелии

Для определения состава поверхностных слоев расплава были проведены термодинамические расчеты равновесных концентраций компонентов в системе « $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ -газ» с помощью программного комплекса АСТРА¹ по методике [11]. В реальном эксперименте гелий, используемый в качестве защитной атмосферы, может содержать разные примеси, наличие которых зависит от степени очистки инертного газа, остаточного давления паров вакуумного насоса, растворенных в сплаве примесей, наличия адсорбированных газов и паров воды на стенках установки и ряда других факторов. В связи с этим при моделировании использовали газовую фазу, состоящую из гелия и воздуха, содержание которого варьировалось и по кислороду составляло от 0,07 до 1,7 ат.%. Согласно термодинамической модели многослойных структур [12] оксидная пленка на поверхности расплава представляет собой набор слоев, параллельных поверхности и различающихся по составу. Предполагается, что в пределах слоя концентрация элементов не изменяется, а от слоя к слою в пленке устанавливается линейная зависимость концентрации элементов от глубины пленки. Слои рассматриваются в качестве локально равновесных подсистем с собственными равновесными параметрами. Соответственно, для каждой такой подсистемы можно провести независимые расчеты методами равновесной термодинамики. Расчеты проводили для оксидного слоя содержащего 45% $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ и 55% газа, общее давление атмосферы задавалось 0,1 МПа, диапазон температур от 800 °C до 1800 °C. Предполагалось образование двух идеальных твердых растворов: первый из компонентов сплава (Co , V , CoV , Co_2V), второй из продуктов взаимодействия сплава с газовой средой (CoO , Co_3O_4 ,

¹ Автор Б.Г. Трусов (МГТУ им. Баумана)

B_2O_3). Необходимые для проведения расчетов термодинамические величины брали из [13-17].

На рис. 3 представлены результаты термодинамического анализа системы « $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ -гелий» с содержанием 0,4ат.% кислорода в гелии. Из температурной зависимости содержания компонентов следует, что на поверхности сплава, как в твердом, так и в жидком состоянии образуются Co , Co_2B , CoB . Содержание на поверхности образца B_2O_3 и CoO до температуры $\sim 1400^\circ\text{C}$ практически постоянно. В диапазоне температур ~ 1400 - 1550°C оксидные компоненты с поверхности расплава исчезают, что связано с диссоциацией оксида кобальта и, как следует из состава газовой фазы над расплавом (рис. 3б), с испарением B_2O_3 выше 1550°C .

Анализ системы « $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ – гелий» с различным содержанием примесей кислорода позволил оценить температурные зависимости растворения оксида кобальта (рис. 4). Увеличение содержания кислорода стабилизирует существование CoO и повышает температуру его растворения.

Таким образом, на поверхности расплава $\text{Co}_{83}\text{B}_{17}$ в условиях вискозиметрического эксперимента может образовываться оксидная пленка, состоящая из CoO и B_2O_3 . С увеличением температуры в связи с диссоциацией оксида кобальта и испарением B_2O_3 оксидные компоненты с поверхности расплава исчезают. Это, по-видимому, приводит к резкому уменьшению значений декремента затухания и возможности появления методической аномалии на политерме вязкости.

1. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984, 208с.
2. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988, 304с.
3. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978, 248с.
4. Арсентьев П.П., Полякова К.И. Изв. АН СССР, Металлы, 1977, №2, с. 65-70.
5. Туровский Б.М., Иванова И.И. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1974, т. 10, №12, с. 2108-2111.
6. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Олянина Н.В. Расплавы, 2009, №6, с. 19-27.
7. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. Расплавы, 1990, № 6, с. 3-8.
8. Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Щека А.И. Расплавы, 1990, № 6, с. 9-16.
9. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. ПТЭ, 2008, №2, с. 155-161.
10. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов, 1955, М.: Гостехиздат.
11. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусков Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994, 352с.
12. Гончаров О.Ю. Неорганические материалы, 2004, т.40, № 12, с.1-7.
13. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. М.: Наука, 1978-1982.
14. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J. Journal of Phase Equilibria, 2003, v. 24, № 3, pp. 212-227.
15. Niessen A.K., Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R. Physica B+C, 1988, v.151, №3, pp. 401-432.
16. Сирота Н. Н., Соломенник В. Д., Новиков В. В. и др. Журнал Физ. химии, 1999, т.73, № 4, с. 617-619.
17. Михайловский Б. В., Горячева В. И., Куценко И. Б. Журнал Физ. химии, 1999, т.73, № 4, с. 763-765.