

СКЛАДНА ЕВТЕКТИКА ЯК РОБОЧА РЕЧОВИНА РЕПЕРА ТЕМПЕРАТУРИ

© Прохоренко Сергій¹, Прохоренко Віктор^{1,2}, Борисюк Анатолій¹, 2005

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, Україна

²Ряшівська політехніка, кафедра метрології та вимірювальних систем,
Ряшів, вул. В. Поля, 2, 35-959, Польща

Виконано калориметричні дослідження та порівняльний диференціальний термічний аналіз процесів топлення-кристалізації евтектики In-In₂Bi та ферромагнітних суспензій на її основі. Показано, що суспензія 2мас%Со у евтектичному стоні In-In₂Bi сприяє формуванню дрібнодисперсної структури, а відтак — забезпечує стабільне плато топлення робочої речовини репера.

Выполнены калориметрические исследования и сравнительный дифференциальный термический анализ процессов плавления-кристаллизации евтектики In-In₂Bi и ферромагнитных суспензий на её основе. Показано, что суспензия 2вес%Со в евтектическом расплаве In-In₂Bi содействует формированию мелкодисперсионной структуры, а, следовательно, — содействует формированию стабильного плато плавления рабочего вещества температурного репера.

Calorimetric researches and comparative differential thermal analysis of melting-crystallization processes of In-In₂Bi eutectics and ferromagnetic suspenze on its basis are conducted. Shown, that suspenzion of 2mass%Со in eutectic alloys In-In₂Bi assists to forming of short-dispersion structure, and, consequently, - assists to forming of stable plateau of melting at the working matter of temperature reference point.

Вступ та опис проблеми. Щільне заповнення температурної шкали евтектичними реперами, безперечно, актуалізується в умовах інтенсифікації та зростання вимог до прецизійності виробничих процесів, зокрема, - у атомній енергетиці. Сьогодні розроблено теплофізичні засади стабілізації температури під час кристалізації евтектичних стопів, зокрема з використанням енергетичного впливу у області фазового переходу (ФП) [1]. Проте запропоновані методи стабілізації ФП стосуються простих евтектик (коли співіснуючі фази являють собою чисті компоненти або тверді розчини на їх основі).

Досліджених простих двокомпонентних евтектик, технологічно придатних до використання у якості РР для РтГ — недостатньо. Незрівнянно більше існує складних евтектик, у котрих одна з співіснуючих фаз являє собою хімічну сполуку (інтерметалід). Проте у такому разі процеси використовуваного ФП набагато складніші, оскільки фазоутворення інтерметалідів проходить складний інкубаційний період ще у рідкому стані. Поетапність формування хімічної сполуки може спотворити плато кристалізації. Окрім того, у результаті повільної кристалізації (котра завжди відзначається у температурному репері) зерна інтерметаліду мають дендритну будову та доволі значні розміри.

Останнє, своєю чергою, негативно вплине на стабільність та відтворюваність плато топлення. У результаті виникає доволі суперечлива задача: при дотриманні умови максимального подовження реалізації у часі використовуваного ФП уникнути переохолодження та зумовленого ним дендритного фазоутворення. У простих евтектиках це реалізується збільшенням внутрішньої енергії розтопу у передкристалізаційний період. Для складних евтектик цього може виявитися недостатньо, що негативно впливатиме на стабільність ФП. У цій роботі здійснена спроба уникнути переохолодження евтектики (а, відповідно, уникнути умов формування невластивої структури) — шляхом введення у розтоп нерозчинних дрібнодисперсних порошоків Fe та Со, що відіграватимуть роль додаткових центрів кристалізації і таким чином запобігатимуть росту небажаних нам конгломератів та дендритоутворення.

Використані об'єкти та технології. Зручним модельним об'єктом складної евтектики є система In-In₂Bi, перш за все — завдяки низькій температурі топлення. Нами було показано [2], що навіть без уточнення пропонованого у літературі хімічного складу, температуру топлення стопу можна істотно стабілізувати завдяки попередньому енергетичному

модифікуванні на вібростенді. Зрозуміло, цей метод не можна вважати цілком придатним для метрологічних засобів типу реперів температури, тому у цій роботі ми пропонуємо новий технологічний підхід на підставі власного досвіду роботи з феромагнітними суспензіями Fe та Co на евтектичній основі [3]. Досліджували евтектичний стоп системи In-Vi, що містить 66,7%In, 33,3%Vi та магнітні суспензії кобальту і заліза на його основі. Магнітні суспензії кобальту одержували введенням дисперсних частинок електролітичного кобальту $d_{cp}=1$ мкм в евтектичний розтоп In-Vi. Суспензії заліза одержували двома методами: введенням дисперсних частинок заліза в розтоп In-Vi та електролітичним осадженням на рідкий катод-розтоп In-Vi [4]. Магнітні властивості суспензій та їх температурні залежності вимірювали з допомогою вібраційного магнітометра [5].

Застосовані ультрадисперсні порошки Fe з середнім діаметром $d_{mid}=50$ нм були отримані за плазмохімічною технологією шляхом термолізу пентакарбонату заліза. Термоліз здійснювався у реакторі струменевого типу з використанням електродугової плазми.

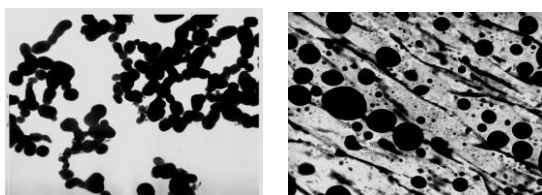


Рис. 1. Порошок Fe, отриманий за плазмохімічною технологією: а – до внесення у розтоп ($\times 75'000$); б – закристалізований у евтектиці In_2Bi-In ($\times 100'000$)

Електронно-мікроскопічні дослідження закристалізованих суспензій показали, що одержані таким методом порошки складаються зі сферичних частинок та характеризуються доволі високою монодисперсністю (рис.1). Близкість значень коерцитивної сили (H_C) закристалізованих у магнітному полі зразків, виміряної в паралельному ($H_C^+ = 26$ кА·м⁻¹) та перпендикулярно-му ($H_C^- = 24$ кА·м⁻¹) щодо магнітного поля напрямках також свідчить про досить низький ступінь анізотропії частинок. Середній їх розмір (визначений за діаграмою Люборського "H_C / розміри") становить 50÷60 нм, узгоджуючись з результатами електронномікроскопічних досліджень.

Щоб запобігти дендритному зростанню частинок заліза та забезпечити рівномірний розподіл їх у розтопі

у процесі електроосадження, - рідкому віброуючому катодові (рис.2) надавали вертикальних коливань частотою 79 Гц з амплітудою 0,5 мм (густина струму становила 500 А·м⁻²). Отримані з використанням такої методики магнітні суспензії заліза визначаються меншим усередненим перетином частинок — 10 нм (за наявного значного розкиду розмірів частинок). Коерцитивна сила зразків, закристалізованих при 72°C, становила 45 кА·м⁻¹. При кристалізації у магнітному полі з ($H_{кр} = 800$ кА·м⁻¹), становить відповідно: (H_C^+ ; $H_C^- = 61$; 38 кА·м⁻¹).

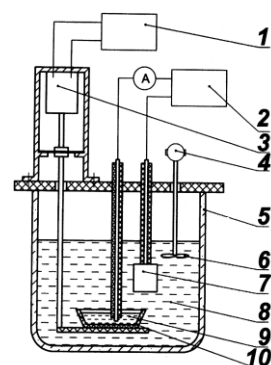


Рис. 2. Електролізер для отримання магнітних суспензій електролізом водних розчинів солей на розтопленій віброуючій катод: 1 – джерело змінного струму заданої частоти; 2 – джерело постійного струму; 3 – вібратор електродинамічного типу; 4 – електродвигун; 5 – ємкість термостійка; 6 – мішалка; 7 – анод залізний; 8 – розчин солі заліза; 9 – розтопленій катод; 10 – віброуюча комірка

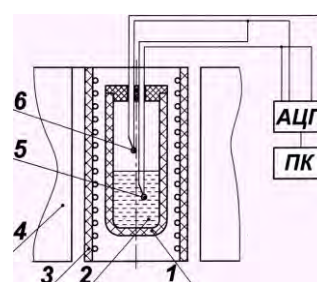


Рис. 3. Схема комірки для термічного аналізу легкоплавких стопів у магнітному полі

Процеси топлення та кристалізації евтектичного стопу системи In-Vi та магнітних суспензій на його основі досліджували методом диференційного термічного аналізу. Схема комірки для термічного аналізу зображена на рис.3. Тигель 3-1 зі зразком 3-2 поміщали в пічку електроопору 3-3, котра забезпечувала нагрівання та охолодження стопу із заданою швидкістю при

достатній зоні рівномірного розподілу температури. Для вивчення впливу магнітного поля на процеси топлення та кристалізації пічку встановлювали між полюсами електромагніта 3-4 з максимальною напруженістю магнітного поля $1600 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$. Вимірювання температури зразка здійснювали термопарою 3-5, а температуру печі – термопарою 3-6. Застосовували градуйовані хромель – алюмелеві термопари з відкритим спаєм діаметром 0,2 мм, що забезпечувало мінімальне спотворення температурних полів.

Отримані результати Криві нагрівання та охолодження евтектичного стопу In-Bi та суспензій кобальту в евтектичному стопі In-Bi без магнітного поля наведені відповідно на рис.4, рис. 5.

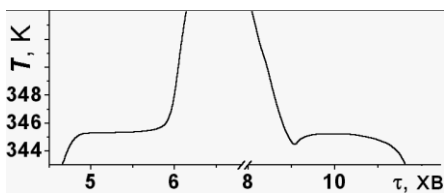


Рис. 4. Криві нагрівання та охолодження евтектичного стопу In-Bi

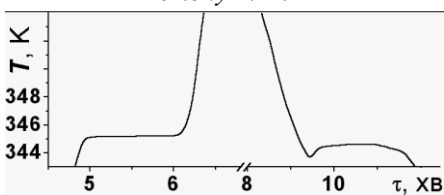


Рис. 5. Криві нагрівання та охолодження суспензій кобальту в евтектичному стопі In-Bi

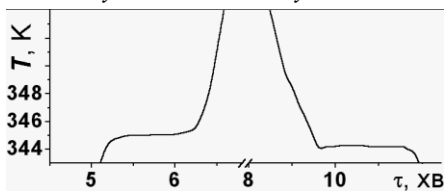


Рис. 6. Криві нагрівання та охолодження евтектичного стопу In-Bi, виміряні в процесі топлення та кристалізації в магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА}/\text{м}$

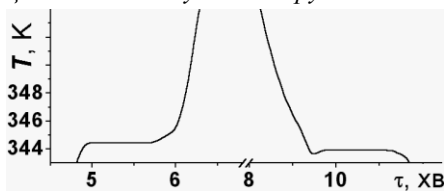


Рис. 7. Криві нагрівання та охолодження суспензій кобальту в евтектичному стопі In-Bi, виміряні під час топлення та кристалізації в магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА}/\text{м}$

Аналіз кривих нагрівання та охолодження показує, що при ідентичних умовах нагрівання та охолодження ($V_{\text{НАГРІВ}}=20 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$, $V_{\text{ОХОЛОДЖ}}=15 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$) переохолодження при кристалізації евтектичного розтопу становить $\Delta T_p=1\text{К}$, а для суспензії кобальту $\Delta T_c=0,2\text{К}$. Значна різниця у величині переохолодження, очевидно, викликана тим, що дисперсні частинки кобальту є центрами кристалізації і для початку кристалізації достатньо менших значень переохолодження. На кривій охолодження суспензій при 348-349 К спостерігається характерний перегин.

Криві нагрівання та охолодження евтектичного стопу In-Bi та суспензій кобальту в евтектичному стопі In-Bi в магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА}/\text{м}$ наведені відповідно на рис.6, рис.7. Помітного впливу прикладеного в процесі кристалізації магнітного поля на величину переохолодження розтопу та суспензій не відзначено. Наявний також перегин при 349 К на кривих охолодження суспензій, що є свідченням немонотонної трансформації структури на початку кристалізації.

При порівняльному аналізі кривих охолодження суспензій кобальту в евтектичному стопі In-Bi визначено дуже незначне зниження температури топлення та кристалізації під впливом магнітного поля (від 0,2 К до 0,4 К). Оскільки величина співмірна з похибкою вимірювання, для остаточних висновків необхідні уточнюючі дослідження із застосуванням високопрецизійних методик та апаратури реєстрації температури.

Для однозначнішого аналізу теплових процесів у області кристалізації нами виконано калориметричний аналіз на мікрокалориметрі Perkin-Elmer. На рис.8. наведено калориметричну криву залежності теплового потоку від температури у області фазового переходу, на котрій спостерігається формаксимум, що свідчить про наявність фазового чи структурного переходу у безпосередньому наближенні до топлення. Розділення теплових потоків для двох проходів топлення з різною потужністю теплового потоку показало, що при істотній зміні форми основного максимуму, - формаксимум залишається практично незмінним, що є додатковим свідченням на користь його фазового, а не структурного походження. Саме тому нами було застосовано не чистий стоп In-Bi, а суспензії на його основі, що давало змогу спробувати згладити ефекти цього переходу, шкідливого нам при моделюванні реперів температури.

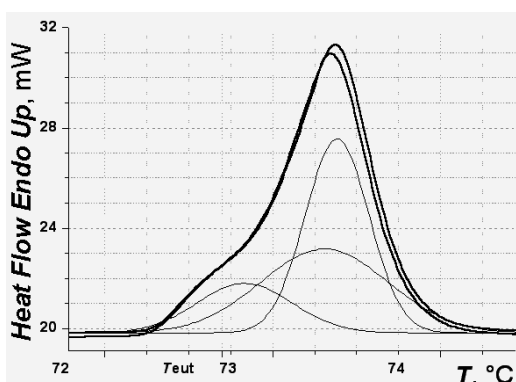


Рис. 8. Потік тепла (з виділеними складовими піків), зареєстрованого при розігріванні (2 проходи) досліджуваного зразка (In-Vi евтектики) у околі декларованого фазового переходу топлення

Відзначимо, що розчинність кобальту та заліза у евтектичному розтопі In-In₂Vi — незначна навіть до температур 400 К, про що свідчать магнітні вимірювання, проведені нами після тривалої витримки суспензій [3]. Тому з огляду на той факт, що температурний репер розраховано для експлуатацій за температур, що не перевищуватимуть 350 К, - впливом розчинення колоїдних частинок (див. рис. 1, б) на форму плато ми можемо знехтувати. Навпаки, ініціювання пришвидщеної кристалізації суспензій зумовлює формування дрібнодисперсної, монозернистої структури, найбільш оптимальної для одержання стабільного плато топлення.

Висновки. Наведені у статті результати дослідів вказують на те, що спостерігається потенційна

можливість покращання форми температурного плато топлення евтектичного стопу системи In-Vi, що містить 66,7%In, 33,3%Vi, за рахунок впровадження у нього нерозчинних при експлуатаційних температурах магнітних порошоків кобальту і заліза. Для подальшої перевірки цього припущення запланований цикл проведення експериментів з вимірювальною апаратурою вищого класу.

1. Прохоренко С.В. Теплофізичні засади стабілізації процесів топлення-кристалізації евтектичних стопів для створення реперних точок температури. – Автореф. ...д-ра техн. наук. – Львів, 2005. 2. Прохоренко С., Панас А., Стадник Б. Попередні результати апробації температурного репера на базі In-Vi евтектики // Вимірювальна техніка та метрологія. - 2004. – Вип. 65. - С.59-62. 3. Борисюк А.К., Прохоренко В.Я., Прохоренко С.В., Філоненко С.Ф. Феромагнітні колоїди на рідкометалевій основі: магнітні та акустичні вимірювання // Вимірювальна техніка та метрологія. - 1998. - №53. - С.59-61. 5. Паздрій І.П., Прохоренко В.Я., Борисюк А.К., Швачко С.Г. Температурно-часові залежності властивостей магнітних суспензій на основі евтектичного розплаву системи Ga-In-Sn. // Машиностроение и техносфера XXI века. /Сборник трудов XII международной научно-технической конференции в г. Севастополе 12–17 сентября 2005 г. В 4 т. — Донецк, 2005. Т. 3. — С. 42–45. 5. Кондир А.І., Борисюк А.К., Паздрій І.П., Швачко С.Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів. // Вибрації в техніці та технологіях. — 2004. — № 2, (34).— С. 41–43.