

УДК 536.426

**А. М. Скребцов, Ю. Д. Кузьмин, В. В. Терзи, А. О. Секачев,
А. С. Качиков**

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

ЛИКВАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛАХ – АНАЛИЗ РАСЧЕТНЫХ ФОРМУЛ, ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Формулы и величины экспериментальной, изотопной ликвации элементов в сплавах приведены к одному значению квазиравновесной ликвации. При затвердевании реальных сплавов равновесные условия никогда не достигаются.

Ключевые слова: металл, сплав, ликвации – экспериментальная, изотопная, квазиравновесная.

Формули та величини експериментальної, ізотопної ліквідації елементів в сплавах приведені до одного значення квазірівноважної ліквідації. При твердінні реальних сплавів рівноважні умови ніколи не досягаються.

Ключові слова: метал, сплав, ліквідації – експериментальна, ізотопна, квазірівноважна.

Formulas and sizes of an experimental, isotope liquation of elements in alloys are brought to one value of a quasiequilibrium liquation. When hardening real alloys equilibrium conditions are never reached.

Keywords: metal, alloy, liquation – experimental, isotope, near-equilibrium.

Неоднородность сплава затвердевшего металла, так называемую ликвацию или сегрегацию различных элементов, открыли в 1866 г. А. С. Лавров и Н. В. Калакуцкий [1]. В настоящее время различают ликвацию в объеме отливки (зональная) и в пределах кристаллических зерен (дендритная) [2]. В статье рассмотрена только дендритная ликвация.

«Причина дендритной ликвации – затвердевание сталей и сплавов в некотором интервале температур. В начале затвердевания образуются оси дендритов первого порядка, обогащенные компонентами, имеющими более высокую температуру затвердевания... В участках, расположенных между осями дендритов, находится жидкость, обогащенная легкоплавкими примесями. Жидкие участки затвердевают последними» [2].

В металлах с развитой дендритной ликвацией элементов «после прокатки иликовки получаются волокна, вытянутые вдоль направления деформации» [3].

В одной из работ производителей [4] отмечается: «Структурная полосчатость деформированного металла является следствием дендритной ликвации в литом металле»; далее, «снизив степень ее развития, можно повысить структурную однородность катаного металла». Отсюда можно уменьшить опасность поломок деталей машин при их эксплуатации.

Дендритная ликвация является трудноудаляемым дефектом металла. В некоторых случаях для устранения этого дефекта в слитках стали используют диффузионный отжиг слитков перед прокаткой, который состоит в длительном нагреве стали при весьма высоких температурах (1000-1200 °С) [3].

В течение длительного времени в металлургической науке провели большое количество работ по дендритной ликвации элементов в сталях и сплавах других элементов [5, 6].

Главное в методике вычисления дендритной ликвации в металле – определение концентрации элементов в осях дендритов C_T , затвердевающих первыми, а также в межосных пространствах осей, то есть в последних объемах затвердевающего жидкого расплава $C_{ж}$. В работе [5] описаны данные методы – механический метод и методы выплавления, микроспектрографический, адсорбционный, рентгенографии и др.

При различных методиках исследования дендритной ликвации элементов в металле разные авторы использовали различные формулы для вычислений коэффициентов ликвации элементов в металле.

И. Н. Голиков проанализировал обширную литературу по ликвации элементов в металле [5]. Многие авторы (Гайес и Чипмен, И. С. Гаев, Р. М. Брикк, К. Г. Трубин, Б. Б. Гуляев и др.) «оценивают склонность к ликвации какой-либо примеси не по ширине температурного интервала ликвидус-солидус, а по разности концентраций жидкой и твердой фаз». Большинство авторов сходятся во мнении, что главная причина ликвации элементов заключается в различных величинах коэффициентов распределения α при затвердевании расплава

$$\alpha_0 = \frac{C_T^0}{C_{ж}^0}, \quad (1)$$

где C_T^0 – равновесная концентрация элемента в твердой фазе при температуре затвердевания; $C_{ж}^0$ – то же в жидкой фазе.

В условиях равновесного затвердевания коэффициент ликвации определяют следующей величиной [5], [7], [8], [9] и др.:

$$K_T^0 = 1 - \alpha = 1 - \frac{C_T^0}{C_{ж}^0} = \frac{C_{ж}^0 - C_T^0}{C_{ж}^0}. \quad (2)$$

Надо отметить, что в реальных условиях никогда не достигаются равновесное затвердевание сплавов и равновесная ликвация элементов. Однако И. Н. Голиков [5] отмечает, что «конечную дендритную химическую неоднородность сплава можно выразить через константу равновесного распределения».

Б. Б. Гуляев [10] показал, что, несмотря на некоторые противоречия уравнений между равновесными и неравновесными процессами, правило фаз выполняется при затвердевании сплавов и образовании ликвации элементов. Поэтому для реальных процессов он предложил модель квазиравновесного процесса, для которого коэффициент ликвации $K_{кр}$ в соответствии с выражением (2) запишется следующим образом:

$$K_{кр} = \frac{C_{ж} - C_T}{C_{ж}}, \quad (3)$$

где $C_{ж}$, C_T – реальные концентрации элементов в межосных пространствах ($C_{ж}$) и в осях дендритов (C_T).

Величину $K_{кр}$ выражают в долях единицы или процентах.

И. Н. Голиков в работе [6] использовал понятие экспериментального коэффициента ликвации $K_{э}$, который выражается следующим отношением:

$$K_{э} = \frac{C_{м.в}}{C_0}, \quad (4)$$

где $C_{м.в}$ – максимальная концентрация элемента в междуветвиях дендритов (последние объемы затвердевшей жидкости); C_0 – концентрация элемента в осях дендритов (начальные объемы затвердевшей жидкости)*.

Фактически величина $C_{м.в}$ в формуле (4) есть значение $C_{ж}$ выражения (3), а $C_0 = C_T$. Таким образом, формула (4) приобретает вид

$$K_{э} = \frac{C_{ж}}{C_T}. \quad (5)$$

Интересно найти зависимость между $K_{кр}$ и $K_{э}$.

Из формулы (5) следует, что

$$\frac{1}{K_{э}} = \frac{C_T}{C_{ж}}. \quad (6)$$

Вычтем из единицы правую и левую части выражения (6)

$$1 - \frac{1}{K_{э}} = 1 - \frac{C_T}{C_{ж}} \quad (7)$$

или

$$\frac{K_{э} - 1}{K_{э}} = \frac{C_{ж} - C_T}{C_{ж}} = K_{кр}, \quad (8)$$

где $K_{э} > 1$.

Путем несложных преобразований из формулы (8) получили

$$K_{э} = \frac{1}{1 - K_{кр}}. \quad (9)$$

Выражения (3), (5), (8) и (9) являются основными для характеристики дендритной ликвации в металлах. Для получения обобщающих данных по ликвации элементов

*Выражение (4) справедливо для положительной ликвации, то есть при условии $C_{м.в} > C_0$. В зависимости от условий затвердевания могут встречаться случаи отрицательной ликвации, когда $C_{м.в} < C_0$. Тогда

$$K_{э} = \frac{C_0}{C_{м.в}}$$

в сплавах экспериментальные данные различных авторов необходимо приводить к виду научно обоснованных формул (3) или (5). Одна из целей этой работы – обратить внимание авторов на этот недостаток при проведении исследований по изучению ликвации элементов в сплавах металлов.

Рассмотрим примеры работ, отличающихся от общепринятых подходов к изучению ликвации элементов.

В работе [4] определяли степень дендритной ликвации углерода по микротвердости светлых участков структуры M_c (межосные промежутки дендритов) и темных участков M_T (оси дендритов). Вычисления проводили по выражению

$$K_{CT} = \frac{M_0 - M_T}{M_T} \cdot 100\% \quad (10)$$

Применительно к величинам формулы (3)

$$K_{CT} = \frac{C_M - C_T}{C_T} \quad (11)$$

Отличие формулы (11) от выражения (3) состоит в том, что в ее знаменателе стоит величина C_T , которая меньше $C_{ж}$. Следовательно, из сравнения формул (3) и (11) следует, что $K_{CT} > K_{кр}$.

Недостаток работы [4] заключается в том, что по сравнению с научно обоснованной формулой (3) она показывает повышенные значения коэффициентов ликвации элементов. Этот недостаток нельзя исправить, так как авторы не привели численных значений концентрации элементов или пропорциональных ей величин (например, микротвердости) в осях дендритов (M_T) или в межосных пространствах (M_c). Поэтому результаты проведенной работы нельзя использовать при получении обобщающих данных по ликвации элементов в металле.

В работе [11] изучали ликвацию элементов в металле с помощью радиоактивных изотопов методом микроавтордиографии: в жидкий металл вводили изотоп какого-либо элемента (сера – 35, вольфрам – 185 и др.) Из затвердевшего металла отбирали пробы, шлифовали, а затем накладывали на них светочувствительную фотопленку. После экспозиции потемнение пленки регистрировали микрофотометром. Считали, чем больше потемнение фотоматериала (от осей дендритов или межосных пространств), тем больше в нем концентрация введенного элемента.

Ошибка авторов такой методики заключается в том, что они не учитывали размытие изображения на радиограмме из-за рассеяния ядерных излучений [12]. Этот эффект приводит к ложной видимости повышенного содержания элемента на каком-то участке пробы.

По методике, описанной в работе [11], провели работу [13] с большим набором радиоактивных изотопов: молибдена, хрома, серы, фосфора, углерода, кремния, вольфрама, никеля. Коэффициент ликвации определяли по формуле из работы [11]

$$K_{л} = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{cp}} \cdot 100\% \quad (12)$$

где C_{\max} , C_{\min} – соответственно максимальное и минимальное потемнение фотоматериала от шлифа металла с изотопом (и содержание элемента); C_{\max} , C_{cp} – среднее потемнение фотоматериала (и содержание элемента).

В выражении (12) можно идентифицировать C_{\max} и C_{\min} как величин $C_{ж}$ и C_T

формулы (3). Недостаток уравнения (10), по сравнению с научно обоснованной формулой (3), заключается в том, что в знаменателе поставлена величина C_{cp} , которая меньше, чем C_{max} .

Таким образом, недостаток изучения ликвации элементов в металлах методом радиоактивных изотопов заключается в повышенных ее значениях из-за следующих двух причин: научно не обоснована расчетная формула величины ликвации; не учтено при микроавтордиографии увеличение потемнения фотоматериала из-за рассеянного ядерного излучения радиоактивных изотопов (β -частицы, γ -кванты и др.) [12].

Обобщение данных по определению коэффициентов ликвации элементов в металлах разными способами

Разные авторы при различных способах исследования процессов ликвации элементов в сплавах и, самое главное, при различных способах обработки экспериментальных данных приводят значения коэффициентов ликвации элементов от 10-20 до 600-850 %. За основу нашего обобщения экспериментальных данных приняли научно обоснованную формулу (3), вытекающую из фундаментальных работ [5, 6]. Из выражения (3) видно, что поскольку $C_{ж} - C_{т}$ всегда меньше $C_{ж}$, то коэффициенты ликвации по этой формуле должны быть меньше 100 %. Если в расчетах значение $K_{т}$ больше 100 %, то это может быть связано либо с ошибками эксперимента, либо с разными способами обработки экспериментальных данных.

На рис. 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных работ с вычислением теоретического $K_{т}$ и квазитероретического коэффициента ликвации $K_{кр}$ по формуле (3). На рисунке по оси ординат расположены символы химических элементов в порядке уменьшения их ликвационной способности по данным работы [5], а также нанесены экспериментальные данные для различных элементов по величине равновесных (линия 1) и точек квазиравновесных коэффициентов ликвации, вычисленных в соответствии с выражением (3). Приведены также коэффициенты ликвации элементов, полученные с помощью радиоактивных изотопов [11, 13], вычисленных по экспериментальным данным по формуле (3), то есть они также являются квазиравновесными. Оказалось, что значения $K_{кр}$ в опытах с радио-

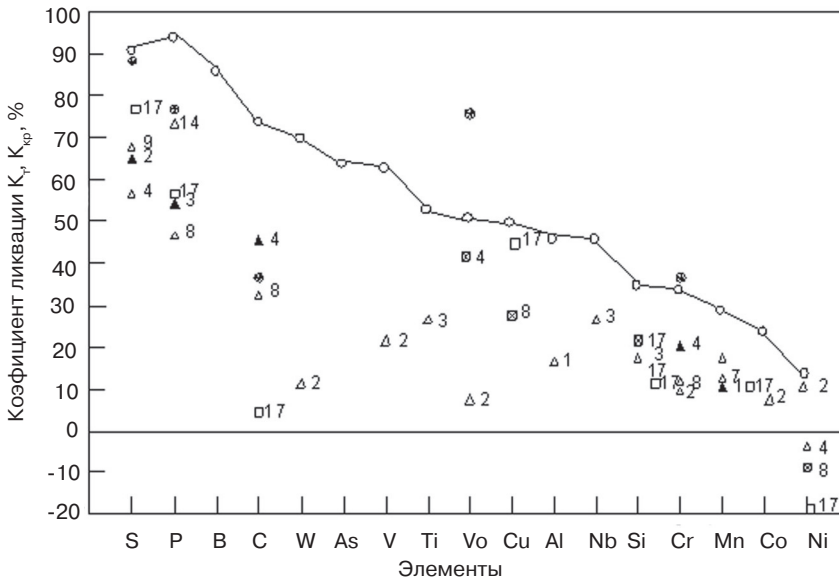


Рис. 1. Равновесная $K_{т}$ и квазиравновесная ликвации элементов в стали по данным различных авторов в зависимости от их ликвационной способности по И. Н. Голикову; цифры у значков – количество опытов; равновесная ликвация: о – [5]; квазиравновесная ликвация: Δ – [5, 6]; \blacktriangle – [5]; \square – [16]; \boxtimes – [14]; \otimes – [13]

Кристаллизация и структурообразование сплавов

изотопами завышены по сравнению с $K_{кр}$. Как видно из рис. 1, квазиравновесные коэффициенты ликвации элементов в сплавах (за исключением радиоизотопных) значительно меньше равновесных. Следовательно, в условиях затвердевания реальных сплавов равновесные условия практически никогда не достигаются.

По литературным данным с помощью формулы (9) вычислили значение K_3 в зависимости от $K_{кр}$ – рис. 2. Эту зависимость описали следующим выражением [15]:

$$K_3 = 0,918 \cdot e^{K_{кр}}, \quad R^2 = 0,864. \quad (13)$$

Из формулы (13) и кривой на рис. 2 видно, что зависимость между величинами экспоненциальная.

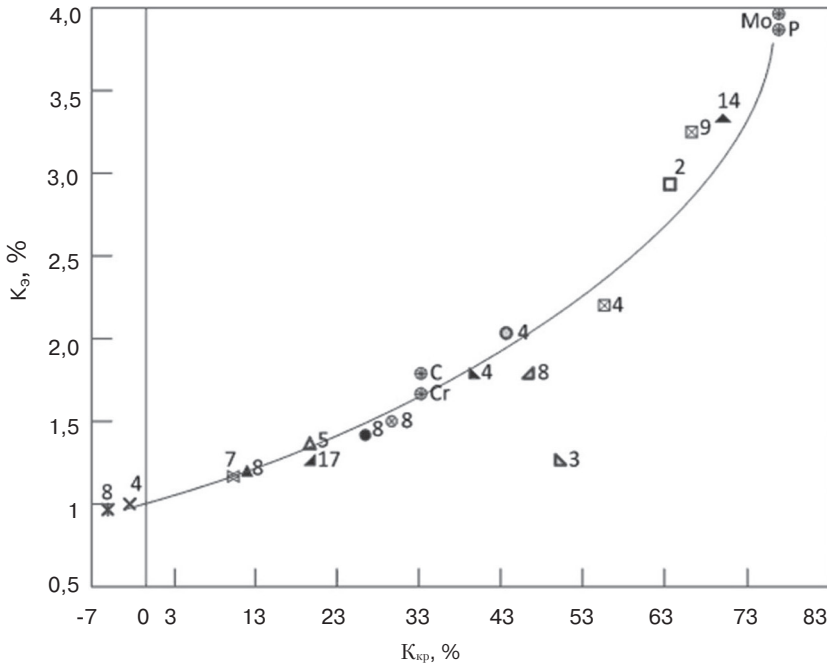


Рис. 2. Значение экспериментального коэффициента ликвации элементов в стали K_3 в зависимости от квазиравновесного $K_{кр}$; элементы, литература: C – о – табл.17 [5], ⊕ – табл. 8 [5]; Cr – Δ – табл.17 [5], ▲ – табл.11 [5]; S – □ – табл.17 [5], ⊗ – табл. 9 [5]; P – ⊖ – табл.17 [5], ▽ – табл.16 [5], ▲ – табл.11 [5]; Ni – × – табл.14 [5], ж – [14]; Mn – ⊗ – табл.12 [5]; Cu – • – [14]; Mo – ▲ [14]; Si – ▲ [14]; ⊕ – [13]

Выводы

- Проанализированы разные способы выражения ликвации элементов в металле по значениям их концентрации в осях дендритов и междуосных пространствах (экспериментальный коэффициент распределения И. Н. Голикова K_3 , равновесный коэффициент K_r , квазиравновесный $K_{кр}$). Предложена формула для перехода от коэффициентов K_3 к квазиравновесному коэффициенту $K_{кр}$.

- Детально проанализирована методика изучения ликвации элементов в металлах с помощью радиоактивных изотопов. С помощью этой методики получены завышенные, по сравнению с другими методами, коэффициенты ликвации элементов, поэтому исследования ликвации элементов с помощью изотопов требуют нового анализа и современной трактовки.

- Выполнено обобщение экспериментальных данных по квазиравновесным коэф-

фициентам ликвации элементов в сплавах на основе железа. В большинстве случаев они оказались меньше равновесных. Следовательно, в условиях затвердевания реальных сплавов равновесные условия никогда не достигаются.

- Найдены формула и график величины экспериментального коэффициента ликвации K_z в зависимости от квазиравновесного $K_{кр}$.



Список литературы

1. Саратовкин А. А. Дендритная кристаллизация. – М.: Металлургиздат, 1953. – 95 с.
2. Дефекты стали / Под ред. С. М. Новокщеной, М. И. Виноград; Справочник. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
3. Гуляев А. П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
4. Мизинзон Р. Д., Вульфович М. С., Мошкевич Е. И. Исследование степени дендритной ликвации шарикоподшипниковой стали // Проблемы стального слитка. – М.: Металлургия, 1969. – С.168-170.
5. Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали. – М.: Металлургия, 1958. – 206 с.
6. Голиков И. Н., Масленков С. Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1977. – 224 с.
7. Нехендзи Ю. А. Стальное литье. – М.: Металлургиздат, 1948. – 766 с.
8. Качество слитка спокойной стали / М. И. Колосов, А. И. Строганов, Ю. Д. Смирнов и др. – М.: Металлургия, 1973. – 408 с.
9. Гуляев Б. Б. Литейные процессы. – М.; Л.: Машгиз, 1960. – 416 с.
10. Гуляев Б. Б. Физико-химические процессы синтеза сплавов. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1980. – 192 с.
11. Лонгинов М. Ф. Количественная оценка дендритной ликвации в стали методом автордиографии без применения эталонов // Металлургия и металловедение. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 407-410.
12. Скребцов А. М. Об автордиографическом методе изучения распределения элементов между фазами чугуна // Металловедение и терм. обраб. металлов. – 1982. – № 9. – С. 47-49.
13. Студниц М. А., Миркин И. Л. Природа межзеренного излома литой и перегретой стали // Металлургия и металловедение. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 372-381.
14. Марцинив Б. Ф., Яценко А. И., Репина Н. И. Дендритная ликвация в легированных железных сплавах // Структура и свойства стали и чугуна. – М.: Металлургия, 1970. – С. 5-15.
15. Блох Л. С. Практическая номография. – М.: Высш. шк., 1971. – 328 с.
16. Скобло С. Я., Казачков Е. А. Слитки для крупных поковок. – М.: Металлургия. 1973. – 248 с.

Поступила 09.07.2013