

**А. М. Верховлюк, А. А. Беспалый, В. С. Шумихин,  
П. А. Верховлюк, Ю. Н. Левченко**

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

## **ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ И ЛАНТАНА НА МЕЖФАЗНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ**

*Методом лежащей капли изучено влияние магния и лантана на поверхностную энергию ( $\sigma_{жг}$ ) и плотность ( $\rho_{жг}$ ) расплавов системы Zr-Cu-Ni-Al. Представлены температурные зависимости  $\sigma_{жг}$  и  $\rho_{жг}$  сплавов Al-Ni-Y, Al-Ni-La. Установлена взаимосвязь поверхностной энергии с переохлаждением расплава на основе циркония, содержащим различное количество магния при перегреве над линией ликвидуса на 25 К.*

**Ключевые слова:** поверхностная энергия, плотность, магний, лантан, цирконий.

*Методом лежачої краплі вивчено вплив магнію та лантану на поверхневу енергію ( $\sigma_{жг}$ ) і густину ( $\rho_{жг}$ ) розплавів системи Zr-Cu-NiAl. Представлено температурні залежності  $\sigma_{жг}$  та  $\rho_{жг}$  сплавів Al-Ni-Y, Al-Ni-La. Встановлено взаємозв'язок поверхневої енергії з переохладженням розплавів на основі цирконію, які містили різну кількість магнію і були перегріті над лінією ліквідуса на 25 К.*

**Ключові слова:** поверхнева енергія, густина, магній, лантан, цирконій.

*Influence of magnesium and lanthanum on superficial energy ( $\sigma_{l-g}$ ) and density ( $\rho_{l-g}$ ) of Zr-Cu-Ni-Al melts were studied by the sessile drop method. Temperature dependences of  $\sigma_{l-g}$  and  $\rho_{l-g}$  for alloys Al-Ni-Y, Al-Ni-La is presented. Intercommunication between superficial energy and supercooling of Zr-Cu-Ni-Al melt with different content of Mg is set ( $T = T_l + 25$  K).*

**Keywords:** superficial energy, density, magnesium, lanthanum, zirconium.

**Ф**изико-химические свойства сплавов систем Zr-Cu-Ni-Al и Al-Ni-Ln (Ln-лантаноиды), которые объемно аморфизуются, в жидком состоянии систематически не изучались. Многокомпонентные расплавы такого типа, в основном эвтектического состава, имеют сравнительно низкие температуры плавления и характеризуются сильным межчастичным взаимодействием. В них на фоне предпочтительного действия металлических связей достаточно существенными являются локализованные связи. Такое взаимодействие компонентов влияет на свойства расплавов, а именно на межфазную энергию ( $\sigma_{жг}$ ), плотность ( $\rho_{жг}$ ), вязкость ( $\eta$ ), переохлаждение ( $\Delta T$ ) и т. д. Обычно величина переохлаждения для немодифицированных цветных металлов и сплавов составляет 7-10 К. Как правило, при модифицировании в расплаве появляется большое количество центров кристаллизации, в результате чего выделяется теплота кристаллизации и поэтому переохлаждение почти исчезает. Дальнейший рост центров кристаллизации зависит от характера влияния примесей либо физических воздействий на состояние межфазной границы кристалл-расплав [1]. Растворимые и нерастворимые примеси в основном оказывают тормозящее действие на рост кристаллов, при этом механизм торможения роста зависит от природы добавки и механизма их модифицирующего действия. Поэтому рост кристалла, который блокируется поверхностно-активными элементами, может происходить у вершин и выступов его ветвей, где режим питания чистой жидкостью более благоприятен. Например, модифицирование силуминов металлами первой группы (натрий, калий и другие) приводит к

снижению межфазной энергии и образованию зародышей за счет их адсорбции на межфазной границе твердое тело-жидкость, что в конечном итоге затрудняет диффузию и тормозит рост кристаллов кремния. Уменьшение этих характеристик должно снизить переохлаждение. Заметное увеличение  $\Delta T$  при модифицировании данными добавками связывают с изменением структуры расплава, а именно вязкости, которая лимитирует диффузию атомов кристаллизующегося вещества и снижает скорость роста кристаллов кремния.

Авторы работы [2] показали, что скандий, титан и цирконий также снижают  $\sigma_{жг}$  и соответственно уменьшают область метастабильного состояния расплавов на основе алюминия. Добавки в расплав скандия или титана до 0,5 и 1,0 % приводят к незначительному уменьшению переохлаждения и увеличению межфазной энергии. Например, добавки 0,2 % Sc уменьшают область метастабильности на 7 К; 0,5 % Ti – на 8 К, а 0,5 % Zr – на 10,5 К. При достижении предела растворимости элемента-модификатора в расплаве наблюдается увеличение переохлаждения. Это, вероятно, связано с ростом энергии активации процесса диффузии основного элемента к поверхности зародыша, который частично блокируется модификатором. Чем больше таких центров, тем при меньшем переохлаждении начинается процесс кристаллизации, а значит, область метастабильности уменьшается. Аналогичные результаты представлены в работах [3-5], где изучали влияние церия на межфазную энергию и переохлаждение жидких железа и алюминиевых сплавов Д16, АМГ6. По данным работы [4], добавка 0,1 % Се или 0,1 % La в железо уменьшает  $\sigma_{жг}$  и  $\Delta T$ , тогда как увеличение концентрации мишметалла вплоть до 2,0 % в расплавах Д16 и АМГ6 способствует увеличению поверхностной энергии.

Таким образом, правильный выбор режимов подготовки расплавов и методов их рафинирования может быть выполнен на основе изучения таких структурно-чувствительных свойств, как плотность, межфазная энергия и их связь с переохлаждением.

В данной работе была сделана попытка установить влияние рафинирования на плотность, межфазную энергию и связь этих характеристик с переохлаждением расплавов на основе алюминия и циркония.

Исследование влияния магния и лантана на плотность и межфазные свойства расплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ , а также температуры на эти характеристики расплавов  $Al_{86}Ni_6Y_8$  и  $Al_{86}Ni_6La_8$  проводили методом лежащей капли на автоматизированной установке [6-9]. Расплавы на основе алюминия изучали в вакууме ( $P = 10^{-2}$  Па), а на основе циркония – в атмосфере гелия высокой чистоты. Значение переохлаждения для данных систем определяли методом дифференциально-термического анализа с точностью  $\pm 2$  К.

На рис. 1, 2 представлены данные по влиянию магния и лантана на межфазную энергию и плотность расплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  при температуре ( $T_l + 25$ ) К. Как и следовало ожидать, увеличение их концентраций привело к уменьшению межфазной энергии. Это связано с тем, что магний и лантан проявляют поверхностную активность по отношению к расплавам на основе циркония ( $\sigma_{жг}$  для магния и лантана составляет 577, 728 мДж/м<sup>2</sup> соответственно

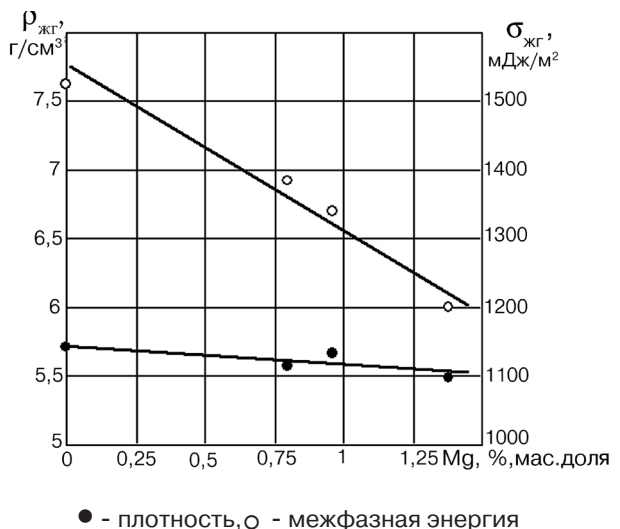


Рис. 1. Влияние магния на плотность и межфазную энергию расплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  ( $T = 1136$  К)

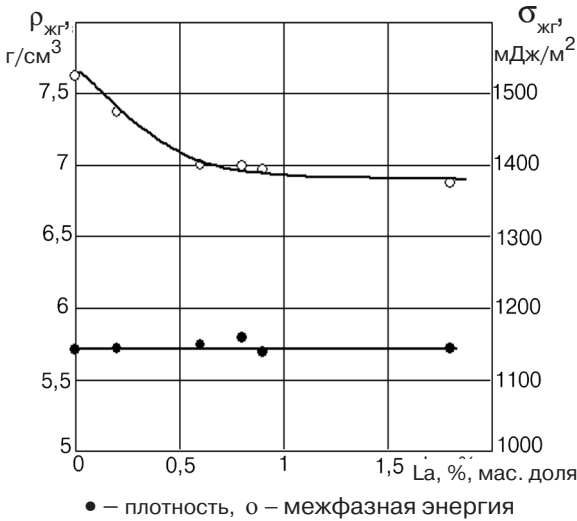


Рис. 2. Влияние лантана на плотность и межфазную энергию расплава  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  ( $T = 1136$  К)

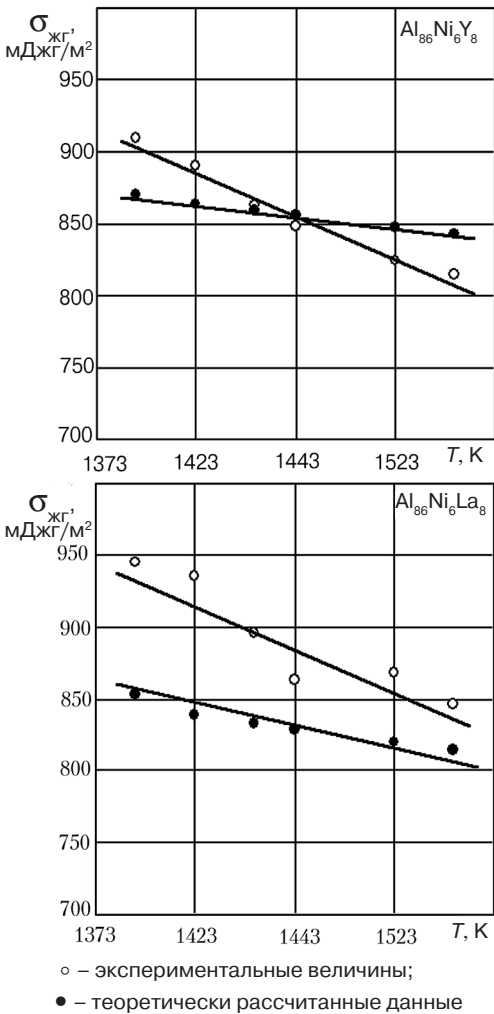


Рис. 3. Изменение температуры межфазной энергии расплавов на основе алюминия ( $P = 10^{-2}$  Па) от температуры

[10]) и, кроме того, эти элементы легко растворяются в расплаве, и, вероятно, изменяют существующий порядок взаимодействия атомов в системе. Данные изменения происходят за счет образования микроскопических областей с другой структурой и блокирования возникновения новых центров кристаллизации. При этом плотность почти не изменяется и равна  $5,75 \text{ г/см}^3$ .

Исследования межфазных свойств расплавов  $Al_{86}Ni_6Y_8$  и  $Al_{86}Ni_6La_8$  показали, что для получения этих систем в аморфном состоянии их необходимо предварительно существенно перегреть. Это подтверждают данные, которые представлены на рис. 3. Видно, что для обеих систем наблюдается постепенное уменьшение межфазной энергии с увеличением температуры перегрева. Оптимальная температура перегрева над температурой плавления данных расплавов составляет  $200 \pm 10$  К. При таком перегреве переохлаждение для сплава  $Al_{86}Ni_6Y_8$  составляет около 3 К, а для  $Al_{86}Ni_6La_8$  – 15 К. Аналогичные результаты получены и при температуре перегрева 550 К.

Низкие значения  $\sigma_{жг}$  расплавов повышают их жидкотекучесть и способствуют более легкому их диспергированию при охлаждении. Представленные результаты подтверждаются предварительными исследованиями [7, 9], где показано, что симметричная капля расплава  $Al_{86}Ni_6Y_8$  образуется в интервале температур от 1423 до 1473 К. В соответствии с тройной диаграммой состояния Al-Ni-Y [12] и экспериментами, которые были выполнены методом дифференциально-термического анализа, температура плавления для данного сплава составляет 913 К. При этой температуре фазовый переход фиксируется, но жидкий металл находится в оксидном каркасе. Высокая прочность поверхностной пленки и наличие интерметаллидов на межфазных границах не позволяют качественно провести исследования при температурах, близких к температурам плавления. В связи с этим сплавы на основе алюминия исследовали с высоким перегревом.

На рис. 4 показано влияние переохлаждения  $\Delta T$  на величину межфазной энергии  $\sigma_{жг}$  на 25 К. Видно, что с увеличением концентрации добавки и переохлаждения межфазная энергия уменьшается. Известно, что  $\Delta T$  существенно зависит от структуры расплава и, как следствие, его перегрева. Касательно эвтектических систем при незначительном перегреве над линией ликвидуса (20-40 К) на температурных зависимостях  $\sigma_{жг}$  не обнаружены какие-либо отклонения от линейности [11]. Из теории Гиббса следует, что при гомогенной кристаллизации в результате фазового перехода первого рода происходит уменьшение межфазной энергии и увеличение переохлаждения, что, по-видимому, препятствует образованию зародышей кристаллизации и уменьшению их размера.

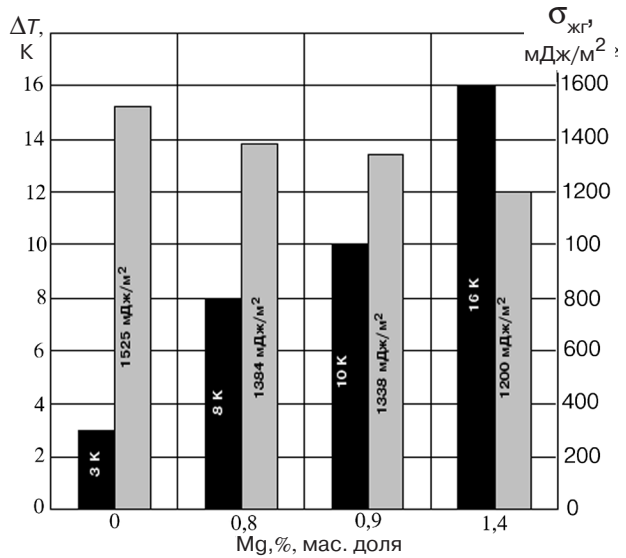


Рис. 4. Изменение межфазной энергии и переохлаждения расплава  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$  от содержания магния ( $T_{нагр} = T_l + 25$  К)

Таким образом, представленные результаты по влиянию магния на межфазную энергию и переохлаждение показали, что сравнительно легко должен аморфизоваться расплав  $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ , содержащий 1,38 % Mg. Полученные результаты были подтверждены технологическими экспериментами по получению объемно-аморфизованных образцов методом вакуумного всасывания.



### Список литературы

1. Современная кристаллография / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. – М.: Наука, 1980. – Т. 3. – 407 с.
2. Низкочастотная кавитационная обработка алюминиевых расплавов / Н. А. Ватолин, Э. А. Попова, Э. А. Пастухов и др. // Высокотемпературные расплавы. – 1995. – № 1. – С. 14-20.
3. Крещановский Н. С., Сидоренко М. Ф. Модифицирование стали. – М.: Металлургия, 1970. – 296 с.
4. Браун М. Н., Скок Ю. Я. Влияние редкоземельных металлов на кристаллизацию стали // Литейн. пр-во. – 1966. – № 12. – С. 108-113.
5. Влияние малых добавок цериевого мшметалла на поверхностное натяжение технических алюминиевых сплавов Д16 и АМГ6 / В. В. Торокин, С. А. Бибанаева, В. Г. Шевченко, В. И. Кононенко // Расплавы. – 2008. – № 2. – С. 81-84.
6. Межфазное взаимодействие монокристаллов ниобия и железа с легкоплавкими металлами и сплавами / А. М. Верховлюк, А. А. Щерецкий, В. Т. Витусевич и др. // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7-8. – С. 86-91.
7. Межфазное взаимодействие в системе огнеупор-расплав  $Al_{86}Ni_6Y_8$  / А. М. Верховлюк, А. А. Беспалый, В. С. Шумихин, П. А. Верховлюк // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т. 6, вып. 1. – С. 251-256.
8. Миронова Е. В., Затуловский С. С., Верховлюк А. М. Смачивание металлических и неметаллических материалов алюминиевым сплавом АЛ 25 // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29, № 10. – С. 1407-1414.

9. Верховлюк А. М., Беспалый А. А. Влияние легирующих элементов на смачивание огнеупоров расплавами на основе циркония и алюминия // *Металлы*. – 2008. – № 3. – С. 11-17.
10. Keene B. J. Review of data for the surface tension of pure metals // *International Materials Reviews*. – 993. – Vol. 38, № 4. – P. 157-191.
11. Силаев А. Ф., Фишман Б. Д. Диспергирование жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 144 с.
12. Petrow G., Effenberg G. Ternary alloys (aluminium-nickel-yttrium) // *ASM International. USA. MSI. VCH*. – 2005. – V. 8. – P. 58-61.

Поступила 29.07.2010

УДК 669.162.6

**Б. Г. Гусейнов, М. Б. Бабанлы, Ф. С. Исмаилов**

Азербайджанский технический университет, Баку

### **ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ЧУГУНА ВЗАМЕН ЧУГУНА «НИРЕЗИСТ»**

*Рассмотрена возможность применения синтетического чугуна взамен чугуна «нирезист» при изготовлении деталей погружных насосов для откачки пластовой жидкости из нефтяных скважин. Показано соответствие синтетического чугуна с высокой плотностью всем требованиям, предъявляемым к «нирезисту». Установлено, что срок службы изделий из синтетического чугуна больше, чем из «нирезиста». Результаты исследования внедрены в производство.*

**Ключевые слова:** синтетический чугун, «нирезист», погружные насосы, пластовая жидкость.

*Розглянуто можливість застосування синтетичного чавуну замість чавуну „нірезист” при виготовленні деталей занурених насосів для відкачування пластової рідини із нафтових свердловин. Показано відповідність синтетичного чавуну з високою густиною всім вимогам, які пред’являють до «нірезисту». Встановлено, що строк виробів з синтетичного чавуну більший, ніж «нірезиста». Результати дослідження впроваджено у виробництво.*

**Ключові слова:** синтетичний чавун, чавун „нірезист”, занурені насоси, пластова рідина.

*The possibilities of synthetic iron instead of cast iron “nirezist”, which is used for production in oil pumps for pumping out formation fluid from oil wells. It is noted that the synthetic iron with a high density corresponds to all the parameters of cast iron – “nirezist”. The service life of synthetic iron passes the original. Results of the study are introduced into production.*

**Keywords:** synthetic iron, cast iron “nirezist”, oil pumps, formation fluid.

**В** литейном цехе Бакинского экспериментального производственного предприятия по производству и ремонту погружных насосов проведены научно-исследовательские работы с целью снижения себестоимости деталей типа «аппарат направляющий», используемых в насосах, предназначенных для откачки пластовой жидкости из нефтяных скважин.

Согласно существующей технологии, деталь «аппарат направляющий», предназначенная для работы в условиях абразивного износа в малоагрессивной среде, отли-