

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СПЛАВОВ С ФАЗОВЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ

*М.Н. ИГНАТОВ, доктор техн. наук, профессор
А.М. ИГНАТОВА, канд. техн. наук, ассистент
А.О. АРТЕМОВ, аспирант, ассистент
(ПНИПУ, г. Пермь)
А.Ю. ЧУМАЧЕНКО, аспирант,
Л.И. ШЕВЦОВА, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья получена 2 апреля 2013 года

Артемов А.О. – 614000, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29,
ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
e-mail: artemoff87@mail.ru

Исследуется влияние фазового разделения ликвационного характера на коэффициент термического расширения синтетических минеральных сплавов. Показано явление ликвационной дифференциации, которое возникает, когда одна жидкая фаза (расплав каменного литья) распадается на две несмешивающиеся между собой жидкости. Представлены кривые термического расширения для неоднородных симиналов, содержащих две фазы, на которых выделены две точки перехода в стеклообразное состояние. Определена связь между температурами стеклообразного состояния T_g и состояния размягчения T_d с фазовым составом симиналов.

Ключевые слова: дилатометрия, синтетические минеральные сплавы, фазовый состав, каменное литье, коэффициент термического расширения, ликвация, структурные изменения, стеклообразное состояние, температура дилатометрического размягчения.

Введение

При получении камнелитых отливок из синтетических минеральных сплавов (симиналов) актуальной проблемой является склонность расплава к разделению фаз ликвационного характера [1]. Ликвационное разделение приводит к тому, что симиналы одинакового состава могут иметь не только разное соотношение кристаллических и аморфных фаз, но и различное строение, что неизменно повлияет на величину коэффициента термического расширения (КТР) этого материала [2].

Настоящая работа рассматривает влияние разделения фаз на характер кривой КТР симиналов (каменное литье), температуру перехода в стеклообразное состояние T_g и температуру дилатометрического размягчения T_d .

КТР – это усредненная по объему характеристика материала, свой вклад в него вносит каждая из присутствующих фаз. Образование кристаллов может существенно изменить КТР многокомпонентного материала, если КТР образующихся кристаллов сильно отличается от КТР исходных составляющих. В симиналах разное соотношение кристаллической и аморфной фазы может привести к изменению состава разнородных составляющих и помешать деформации образца при изменении КТР, в результате изменяются величины T_g и T_d . Температура перехода в стеклообразное состояние T_g указывает начало перехода в вязкоупругое состояние, а температура дилатометрического размягчения T_d соответствует началу течения в условиях умеренной нагрузки [3].

1. Материалы и методики исследования

Исследуемый материал базового состава симинала имел следующий состав, %: SiO_2 – 37,0; Al_2O_3 – 14,0; CaO – 11,3; FeO – 5,8; Fe_2O_3 – 9,9; MgO – 10,8; MnO – 0,3; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 1,5; TiO_2 – 0,1. Технология получения симинала включает перегрев, достижение в расплаве ликвации и последующее быстрое охлаждение для фиксации этого строения в твердом состоянии [4].

Явление ликвационной дифференциации возникает, когда одна жидкая фаза (расплав каменного литья) распадается на две несмешивающиеся между собой жидкости (рис. 1).

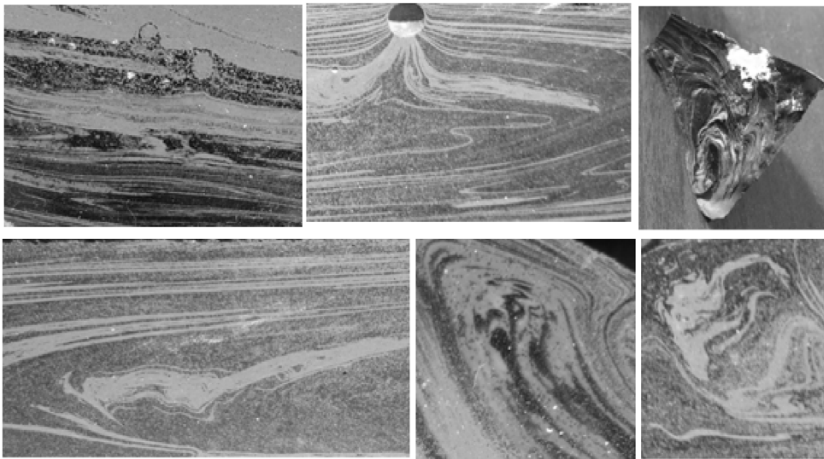


Рис. 1. Структура симинала с ликвационным разделением

Предельный случай полного ликвационного разделения – образование двух несмешивающихся слоев жидкости, различных по составу и свойствам [5]. Состояние ликвационной дифференциации расплава можно проследить на диаграмме состояния.

Дилатометрические испытания проводились в динамической атмосфере He (гелий особой чистоты) со скоростью потока 50 мл/мин, при этом скорость нагрева образца составляла 5 К/мин.

Измеряемый КТР представляет собой средний по объему КТР для двух фаз, присутствующих в структуре симинала. В то же время, ни T_g , ни T_d не являются средними величинами. Любой переход в стеклообразное состояние независимо от других влияет на форму кривой расширения. Таким образом, может быть определена каждая T_g . Поскольку в структуре симинала содержится две фазы с разными физическими свойствами, температура размягчения материала T_d зависит от температуры более легкоплавкой фазы, кото-

рая, в свою очередь, является более вязкой. Более тугоплавкие фазы с увеличением температуры не растворяются в легкоплавкой фазе, а образуют отдельные участки, по форме повторяющие течение расплава.

На рис. 2 показаны кривые термического расширения для неоднородных симиналов, содержащих две фазы. На этих кривых видны две точки перехода в стеклообразное состояние. Такая форма кривой наблюдается в том случае, когда более вязкая фаза является непрерывной, и температура несмешиваемости располагается выше T_g более вязкой фазы. Кривые этого типа характерны для бариевосиликатных систем, где температуры несмешиваемости превышают T_g каждой фазы.

На кривой термического расширения неоднородного образца может быть только одна точка перехода в стеклообразное состояние (см. рис. 2). В этом случае кривая может напоминать соответствующую кривую для гомогенного материала, если более вязкая фаза существует только в виде более мелких обособленных участков, или демонстрировать широкую область постепенного размягчения, если более вязкая фаза изначально обладает связанной морфологией. Первый тип кривой присущ натрий-хромит-силикатным системам, в которых концентрация оксида-модификатора превышает спиновальный предел [6].

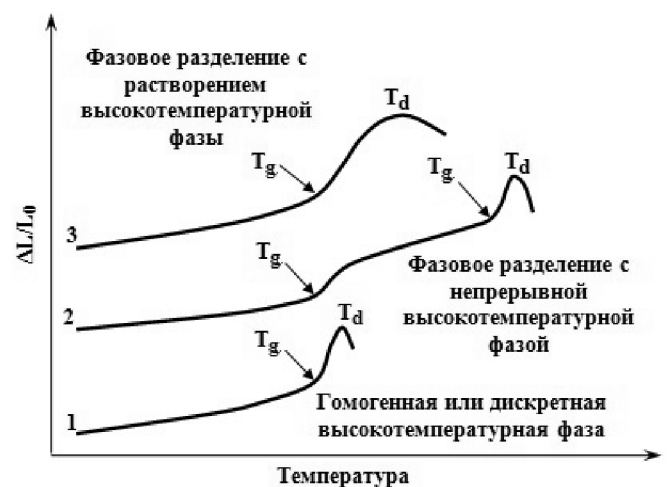


Рис. 2. Влияние фазового разделения на форму кривых термического расширения симиналов (1, 2, 3 – типы кривых)

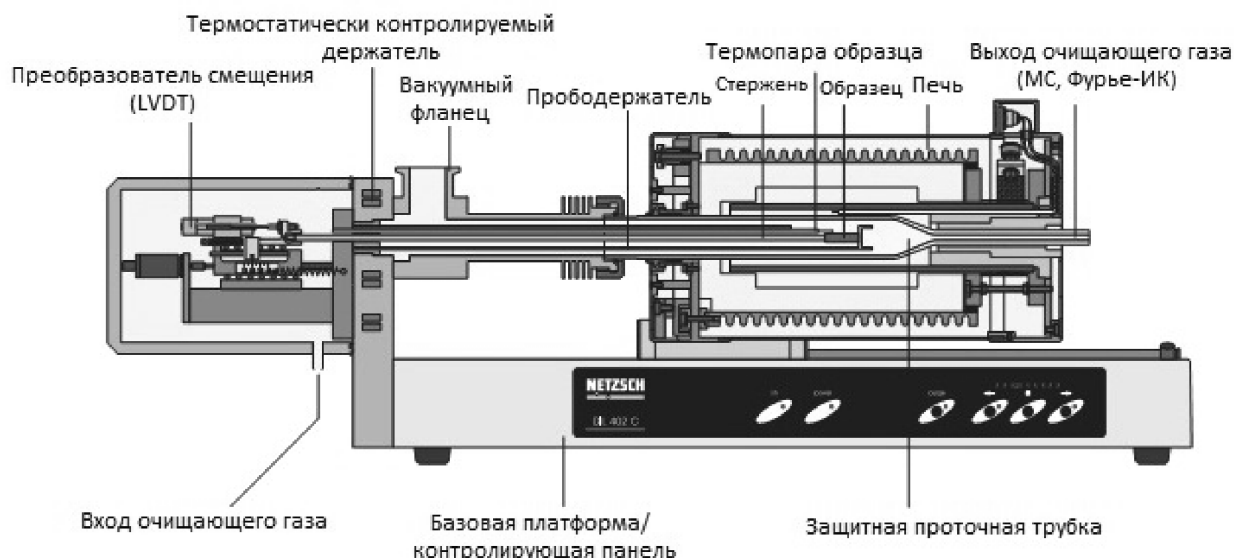


Рис. 3. Схема двойного дифференциального dilatометра марки ETZSCH DIL 402C

Кривые второго типа появляются в тех случаях, когда растущая температура образца проходит предел несмешиваемости или спинодаль до того, как достигается температура T_g , соответствующая этой фазе. Таким образом, исчезает связность высоковязкой фазы. Кривые такого типа характерны для натрий-хромит-силикатных систем с невысоким содержанием щелочного оксида. В общем случае, если разность между T_g и T_d более ~ 50 К, исследуемый образец, скорее всего, неоднородный с непрерывной более вязкой фазой. Если разность между T_d и T_g составляет менее 40 К, образец или гомогенный, или более вязкая фаза существует только в виде небольших участков.

Третий тип кривой соответствует системам, с растворением высокотемпературной фазы при разделении расплава.

КТР симинала с разделением были установлены экспериментально при измерениях, выполненных на дифференциальном dilatометре марки NETZSCH DIL 402C [7]. Dilatометр (рис. 3) состоит из цилиндра, сделанного из материала с известным КТР, который закреплен одним концом и помещен в нагреватель. В конце цилиндра располагается образец. Напротив образца устанавливается стержень, сделанный из того же материала, что и цилиндр. Другой конец стержня соединяется с устройством, способным фиксировать даже очень малое изменение своего положения. Данная система имеет чрезвычайно маленький дрейф, поэтому измерения выполняются с высокой воспроизводимостью и

точностью. Предел допускаемой относительной погрешности измерений линейных приращений составляет ± 3 %.

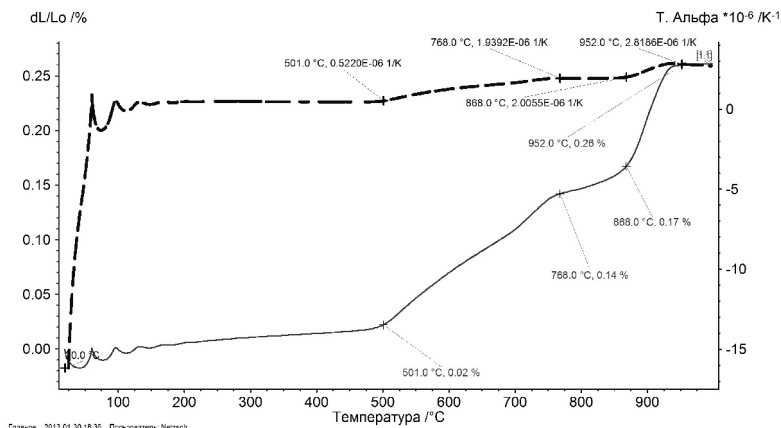
Нагревание пространства вокруг образца вызывает его расширение, а также расширение цилиндра. Если КТР образца отличается от КТР материала аппаратуры, то конец стержня сместится на расстояние, зависящее от длины образца и разницы КТР образца и материала аппаратуры. Для определения истинного КЛТР образца необходимо вводить коррекцию на расширение материала аппаратуры.

Образец, который помещается против плоской стенки измерительной системы, при нагревании перемещается в горизонтальном направлении пружинным толкателем. Это перемещение образца относительно либо цилиндра системы, либо второго стержня-толкателя измеряется с помощью LVDT (линейный датчик дифференциальной переменной).

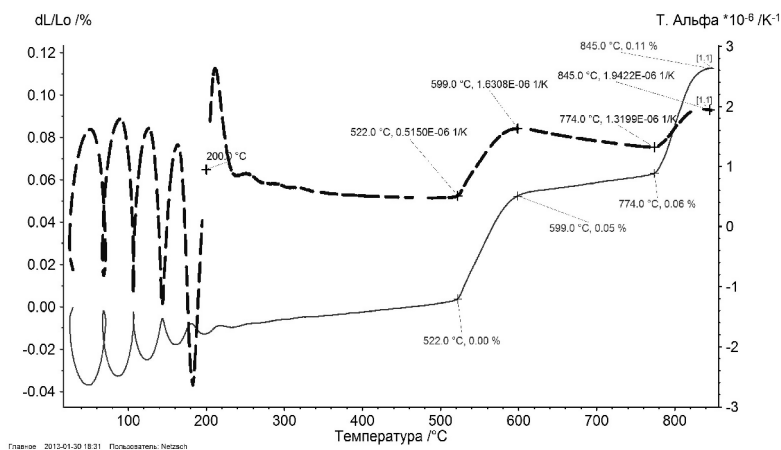
2. Результаты и обсуждения

Кривые, полученные на dilatометре для образцов симинала с разделением фаз и без их разделения, представлены на рис. 4. Dilатометрическая кривая (рис. 4, б) характерна для образцов с фазовым разделением с растворением высокотемпературной фазы.

Независимо от общей формы кривой термического расширения более низкое или единственное наблюдаемое значение относится к менее вязкой фазе. Следовательно, если обнаружены



а



б

Рис. 4. Результаты дилатометрических исследований:

- а – образец симинала без разделения фаз;
 б – образец симинала с разделением фаз

две температуры перехода в стеклообразное состояние, то более низкая отвечает менее вязкой фазе, а более высокая — более вязкой фазе.

Наличие колебаний на дилатометрической кривой и кривой изменения температур в диапазоне от 20 до 200 °C (рис. 4) обусловлено выходом дилатометра на заданный режим, и при анализе не учитывалось.

Связь между T_g и составом менее вязкой фазы говорит о том, что изменение температурного расширения можно использовать для определения положения линий, обозначающих участок ликвационного разделения в двойных и тройных системах, имеющих области фазового разделения. Все системы, составы которых лежат в одной такой области, содержат одинаковые по составу фазы, поэтому системы с суммарными составами, лежащими в рамках одной области разделения, обладают одинаковыми значениями T_g .

Доказано, что в области фазового разделения тройной системы определение положения линий постоянных значений T_g является наилучшим методом определения линий, объединяющих участки ликвации. Те же данные могут быть использованы для определения границ несмешиваемости по конечным точкам линий границ участков ликвации, в которых T_g перестает быть постоянной.

Выводы

1. Фазовое разделение оказывает влияние на КТР симиалов, величина КТР симиалов с разделением находится в диапазоне 1,0...2,8, что отличается от величины КТР симинала такого же симинала без фазового разделения.

2. Температуры перехода в стеклообразное состояние и дилатометрического размягчения составляют 520 и 600 °C соответственно для образца симинала с фазовым разделением; 500 и 760 °C – для образца симинала без фазового разделения.

3. Установлено, что величина и интервал между T_g и T_d зависят в большей степени не от состава, а от структуры материала, которая, в свою очередь, зависит от технологических параметров. Следовательно, этими характеристиками материала можно управлять на уровне изменения структуры.

Список литературы

- Игнатова А.М., Игнатов М.Н. Роль ликвационных явлений в структурообразовании синтетических минеральных сплавов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. № 2. – С. 169-179.
- Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. – М.: Изд-во: Мир. – 2006. – 288 с.
- Arun K. Varshneya *Fundamentals of Inorganic Glasses*. – Gulf Professional Publishing, 1994. – 570 p.
- Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Ханов А.М. Использование ликвационных явлений для достижения декоративной текстуры синтетических минеральных сплавов // *Дизайн. Теория и практика*. – 2011. – № 8. – С. 15–24.

5. Игнатова А.М., Ханов А.М., Чернов В.П. Ликвация расплава как неотъемлемый этап структурообразования синтетических минеральных сплавов // Сб. науч. тр. Sworld по материалам международной науч.-практ. конф. – 2011. – Т. 3. – № 2. – С. 67–71.

6. Игнатова А.М. Правила управления структурой и свойствами материала каменного литья // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12. – № 3. – С. 94–102.

7. Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В., Корниенко Е.Е., Чумаченко А.Ю. Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100...1000 °С // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2012. – № 3. – С. 116–119.

Coefficient of thermal expansion of synthetic mineral alloys with phase separation

¹M. N. Ignatov, ¹A.M. Ignatova, ¹A.O. Artemov,
²A.J. Chumachenko, ²L.I. Shevtsova

¹Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky Av. 29,
Perm, 614990, Russian Federation

²Novosibirsk State Technical University, Karl Marx avenue, 20,
Novosibirsk, 630073, Russian Federation

Abstract

The influence of the phase separation of liquation character on the coefficient of thermal expansion of synthetic mineral alloys is studied. The phenomenon of segregation of liquation differentiation, which occurs when one liquid phase (melt stone casting) splits into two immiscible liquids together is showed. The curves of thermal expansion for inhomogeneous synthetic mineral alloys containing two phases, in which two points of the glass transition are marked, are presented. A relation between the temperatures of the glassy state T_g and the state of softening T_d with the phase composition synthetic mineral alloys is defined.

Keywords: dilatometry, synthetic mineral alloys, phase composition, stone casting, thermal expansion coefficient, segregation, structural change, glassy state, temperature of dilatometric softening.

References

1. Ignatova A.M., Ignatov M.N. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2012, vol. 9, no. 2, pp. 169-179.
2. Shelbi Dzh. *Struktura, svojstva i tehnologija stekla* (The structure and properties of Glass Processing). Mir, 2006. 288 p.
3. Arun K. Varshneya *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Gulf Professional Publishing, 1994. 570 p.
4. Ignatova A.M., Ignatov M.N., Hanov A.M. *Dizajn. Teorija i praktika*, 2011, no. 8, pp. 15-24.
5. Ignatova A.M., Hanov A.M., and Chernov V.P. *Likvacija rasplava kak неотъемлемый этап структурообразования синтетических минеральных сплавов: Сборник научных трудов Sworld по материалам международной научно-практической конференции* (Melt liquation as an integral phase of structure formation of synthetic mineral alloys: Collection of scientific papers based on international scientific-practical conference Sworld), 2011, vol. 3, No. 2, pp. 67-71.
6. Ignatova A.M. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politehnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 94-102.
7. Ignatov M.N., Ignatova A.M., Naumov S.V., Kornienko E.E., Chumachenko A.Ju. *Obrabotka metallov: tehnologija, oborudovanie, instrumenty*, 2012, no. 3, pp. 116-119.