



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40782 (13) U  
(51) МПК (2009)  
G01N 9/24  
G01N 33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ КЛАСТЕРІВ МЕТАЛЕВОГО РОЗПЛАВУ (СПОСІБ СКРЕБЦОВА О.М.)

1

(21) u200813412  
(22) 20.11.2008  
(24) 27.04.2009  
(46) 27.04.2009, Бюл.№ 8, 2009 р.  
(72) СКРЕБЦОВ ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ, UA  
(73) ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ, UA  
(57) Спосіб визначення температури розупорядкування кластерів металевго розплаву, який включає вимірювання фізичного параметра розплаву

2

при різних температурах його нагрівання, який відрізняється тим, що вимірюють величину тиску насиченої пари (P) металевго розплаву, яка з'являється при його нагріванні в інтервалі температур від T ліквідуса до T кипіння, за отриманими значеннями будують лінійну залежність логарифма тиску (lgP) як функцію температури для підвищених та знижених її значень і точку перетину відрізків отриманих прямих визначають як температуру розупорядкування кластерів.

Корисна модель відноситься до фізики металів, а саме, до процесів проведення термочасової обробки (ТВО) розплавів [1, 2 і ін.], а також до процесів використання при плавці металів явища структурної спадковості (ЯСС) властивостей шихти [3].

В науці відомо, що рідкий метал після його розплавлення є мікрогетерогенною нерівноважною системою [1, 2 і ін.]. В ній є успадковуванні від твердого металу кристалоподібні згущування атомів із зниженою енергією (по термінології різних авторів [4], - сиботакси, комплекси, мікроагрупвання, кластери, планктон, квазікристали і т.п.) і знеміцнена зона атомів з підвищеною енергією. В металургійній науці частіше за все використовується термін "кластер". В теперішній заявці також використовується термін "кластер". Розміри кластерів 2-5нм, час їх життя  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$ с [1, 2 і ін.]. Зона кристалоподібних кластерів і розупорядкована газоподібна зона знаходяться в динамічній рівновазі один з іншим і постійно обмінюються атомами.

Відомий фахівець в галузі рідкого стану металів Д.К. Белашенко в одній з своїх робіт [5] відзначає "те, що мікрогетерогенність" може мати місце не викликає сумнівів (відмінність між атомами в розчині вже є мікрогетерогенність), проте найважливішим є питання про розміри цих областей, про ступінь збагачення компонентами і про температурний інтервал, в якому вони існують".

Для можливості подальшого обговорення предмету заявки необхідне пояснення назв і суті деяких металургійних термінів і процесів.

В рідких металах в інтервалі температур від ліквідуса  $T_L$  до кипіння  $T_K$  відбуваються декілька перетворень структури розплаву [6]. Перше перетворення після  $T_L$  пов'язане з втратою властивості спадковості шихти. Його температура позначається  $T_p$  або  $T_{pm}$ , термін  $T_{pm}$  означає досягнення розплавом «рівноваженої мікронеоднорідності». Незалежно від позначення, при нагріванні розплаву до температури  $T < T_p$  (або  $T_{pm}$ ) в ньому зберігаються «гени» спадкоємності висхідної шихти [3]. Температуру  $T_p$  ( $T_{pm}$ ) різні автори визначають по скачкам або з'явленню аномалій властивостей та ін.), а також по виникненню гістерезису властивостей [1, 2, 7 і ін.].

Термін  $T_p$  ввели в науку школи проф. Б.А. Баума [1, 7 і ін.] і академіка В.І. Архарові [8, 9 і ін.]. Автори враховують, що при  $T_p$  проходить повне розупорядкування кластерів і розплав переходить в газоподібний стан.

Помилковість такої думки доказана в роботі [10]. Відомо, що рентгенівські промені відображаються від рідини під тими ж кутами, що і від твердого [11]. У порівнянні з твердим зображення від рідини розмиті і фіксується чітко тільки його перший максимум [11]. Звернено вплив на те, що тільки кластери є причиною дифракційних явищ рентгенівського випромінювання, що падає на рідкий метал. Газоподібна розупорядкована зона розплаву рівномірно розсіює рентгенівські промені по всім напрямкам [11]. Автор роботи [10], узагальнивши експериментальні дані різних авторів по диф-

U  
(13)  
40782  
(11)  
UA  
(19)

ракції рентгенівських променів від рідини знайшов, що розміри кластерів зменшуються монотонно від  $T_n$  до  $T_p$  і далі з тією ж швидкістю до більш високих температур. Тому автор роботи [10] вперше зробив висновок про те, що при  $T_p$  проходить не руйнування кластерів, а досягається рівноважна мікронеоднорідність розплаву (позначення температури  $T_{pm}$ ).

Наступне важливе перетворення в рідині, що являється останнім перед температурою кипіння ( $T_k$ ), - це температура повного руйнування кластерів і переходу її атомів в статично упорядкований стан -  $T_{cy}$ . За експериментальними значеннями, що є в літературі, величини  $T_{cy}$  [12, 13] встановлено [10], що при збільшенні  $T_n$  від 300 до 2000 K відношення  $T_{cy}/T_k$  змінюється від  $\sim 0,5$  до  $\sim 0,9$ .

Теоретично існування температури  $T_{cy}$  передбачив В.К. Григорович [14].

При розробці технологічних процесів ТВО розплавів [1, 7 і ін.], а також використання нанотехнологій для отримання виробів з металів [15] необхідно мати данні про значеннях величини  $T_{cy}$ . Кількість експериментальних даних за визначенням  $T_{cy}$  в літературі обмежена. Тому предметом теперішньої корисної моделі є новий спосіб визначення величини  $T_{cy}$ .

Відомо спосіб визначення температури  $T_{cy}$  авторів публікації [12]. В цій роботі виконали вимірювання в'язкості розплавлених Al, Sn, Pb в інтервалі температур близьких до кипіння. Знайдено, що при нагріві розплаву в'язкість спочатку зменшується до мінімуму при температурах 1530°C (Al), 1380°C (Sn) і 1240°C (Pb), а потім для всіх трьох металів зростає. Збільшення в'язкості з зростанням температури характерно для газів. Тому автори роботи [12] зробили висновок про те, що рідкі метали поблизу температури кипіння при мінімумі їх в'язкості та відповідній температурі  $T_{cy}$ , переходять в квазігазовий стан.

Недолік цього способу визначення температури  $T_{cy}$  полягає у тому, що він придатний тільки для легкоплавких металів. Вимірювання в'язкості заліза ( $T_n=1812$  K), молібдену ( $T_n=2895$  K) і інших тугоплавких металів пов'язано з дуже великими труднощами - при підвищених температурах розплави інтенсивно руйнують тигель та спотворюють результати експериментів [16]. Тому для тугоплавких металів описаний спосіб визначення  $T_{cy}$  не придатний.

Відомо спосіб визначення  $T_{cy}$  Є.С. Філіпповим [13]. Цей спосіб прийнято як прототип теперішньої корисної моделі. Автор [13] вимірював при нагріванні розплаву зміни щільності, геометричних параметрів рідкої каплі і інтенсивності світлового випромінювання чистих рідких металів Al, Pb, Ag, Cu, Sn, Bi, Ga, Jn і напівпровідника Ge. Автор підкреслює, що при «плавленні руйнується подаль-

ший порядок, лишається ближній; при переході до с.у. повністю руйнується ближній порядок, металева рідина перетворюється в безструктурну, що являє собою статичну упаковку атомів». По характеру ступінчастого скачка щільності автор роботи [13] відзначає, що перетворення речовини при  $T_{cy}$  можливо віднести як до фазового переходу 1-го роду, так і до 2-го роду. Досягнення робіт автора [13] - висока точність результатів експериментів (наприклад, щільність виміряли з помилкою 1%).

Недолік прототипу: а) експерименти проведені при не дуже високих температурах плавлення металу (наприклад,  $T_n$  для Ag і Cu складають, відповідно, 1234 K і 1356 K); при більш високих температурах плавлення металів (Cr - 2073 K; Mo - 2895 K; W - 3653 K) є труднощі з руйнуванням тигля рідким розплавом; б) інтервал температур в експериментах ніколи не досягав температури кипіння розплаву  $T_k$ ; в) дуже складна апаратура для проведення дослідів, - ніхто ці експерименти не зміг повторити.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб визначення температури розупорядкування кластерів металевого розплаву, в якому за рахунок зміни умов експерименту досягається експериментальне спрощення способу при тієї ж точності, визначення температури  $T_{cy}$  переходу рідини в статично упорядкований газоподібний стан.

Для розв'язання поставленої задачі в спосіб визначення температури розупорядкування кластерів, що містить вимірювання фізичного параметру розплаву при різних температурах його нагрівання, відповідно до корисної моделі вимірюють величину тиску насиченого пару розплаву (P), що утворюється при його нагріванні в інтервалі температур від  $T_n$  ліквідуса до  $T_k$  кипіння, за отриманими значеннями будують лінійну залежність логарифму тиску (lgP) як функцію температури T для підвищених та знижених її значень і точку перетину відрізків прямих що отримали, визначають як температуру розупорядкування кластерів.

Суть корисної моделі і приклад конкретного виконання представлені на графіках, де Фіг.1 - залежність логарифму тиску пару рідкого молібдену при різній температурі; Фіг.2 - співвідношення величин  $T_{cy}/T_n$ , за літературними джерелами, і  $T_{cy}/T_n$ , що отримані нами способом, який пропонується, в залежності від відношення  $T_k/T_n$ .

Спосіб здійснюється наступним чином. У якості середовища, що досліджується аналізували зміни тиску пару рідкого молібдену в інтервалі температур від 3375 K ( $T_n=1883$  K) до температури кипіння 5277 K. Отримані дані представлені в табл.1.

Таблиця 1

Тиск пару P і логарифм тиску lgP рідкого молібдену в залежності від температури T, K

P, мм. рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
lg P	0	0,70	1,00	1,30	1,60	1,78	2,00	2,3	2,6	2,88
T, K	3375	3666	3808	3963	4132	4237	4382	4595	4826	5277

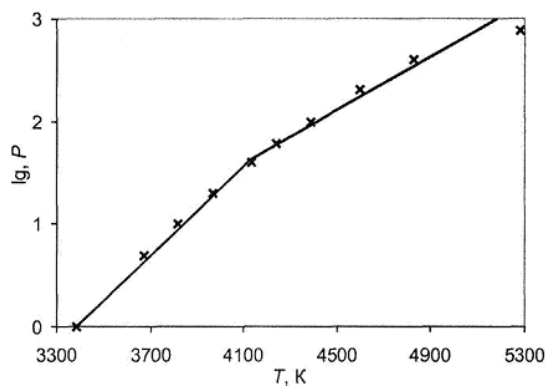
За даними, що отримано, будували графіки лінійної залежності логарифму тиску ( $\lg P$ ) як функцію температури (Фіг.1).

З Фіг.1 видно, що перетин відрізків прямих проходить при температурі 4120 К, яка і являється температурою розупорядкування кластерів розплаву  $T_{\text{суп}}$  або переходу його до газоподібного стану.

На Фіг.2 по осі ординат приведені відношення величин  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}}$  за літературними джерелами [12, 13], а по осі абсцис, - температура кипіння розплаву по відношенню до температури його ліквідує  $T_{\text{л}}$ , тобто  $T_{\text{к}}/T_{\text{л}}$ . На Фіг.2 нанесені також наші визначення  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}}$ , де величина  $T_{\text{суп}}$  означає визначення температури розупорядкування кластерів або статичного упорядкування атомів в рідині по тиску пару. З фігури видно, що дослідні точки величин  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}}$  і  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}} / T_{\text{л}}$  дуже добре узгоджуються один з одним, що свідчить про надійність запропонованого в корисній моделі способу визначення температури розупорядкування кластерів металевого розплаву. Крім того, з Фіг.2 можна встановити, що температури кипіння  $T_{\text{к}}$  і розупорядкування кластерів  $T_{\text{суп}}$ , тобто досягнення розплавом статистичного упорядкування атомів, тісно взаємопов'язані. Цю залежність можна виразити рівнянням виду  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}}$  (або  $T_{\text{суп}}/T_{\text{л}} = 0,78 (T_{\text{к}}/T_{\text{л}})$  з коефіцієнтом надійності зв'язку близьким до одиниці.

Перелік посилань

1. Жидкая сталь /Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. - М.: Металлургия, 1984. - 208 с.
2. Скребцов А.М. Затвердевание и свойства литейных сплавов. - Мариуполь: ПГТУ, 2004. 202с.
3. Никитин В.И. Наследственность и технологии генной инженерии в литых сплавах // Литейное производство. - 2002. - № 10. - С. 8 - 10.
4. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. - М.: Металлургия. - 1978. - 248 с.
5. Белашенко Д.К. О границах применения понятия микрогетерогенности в растворах // Физическая химия металлургических процессов и систем. МИСиС, сб. №41. - М.: Металлургия, 1966.-С. 44-51.



Фіг.1

6. Филиппов Е.С. Строение, физика и химия металлургических расплавов. - М.: Металлургия. - 1995.-304 с.

7. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. - М.: ИКЦ, Академкнига, 2002. - С. 214-228.

8. Ладьянов В.И., Архаров В.И., Новохатский И.А., Кисунько В.З. Структурные микронеоднородности расплавов кадмия, висмута, индия, олова и свинца // Физика металлов и металловедение. - 1972. - Т.34. - Вып. 5. - С. 1060 - 1065.

9. Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Кузьминых Е.В. Термодинамический метод оценки степени микронеоднородности жидких металлов // Металлы. - 1997.-№1.— С. 17-23.

10. Скребцов А.М. Поведение кластеров металлического расплава при его нагреве до высоких температур. Сб.: Научные проблемы современной металлургии. - ПГТУ. - 2007. - С. 36-55.

11. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. - М.: Металлургия. - 1976.-376 с.

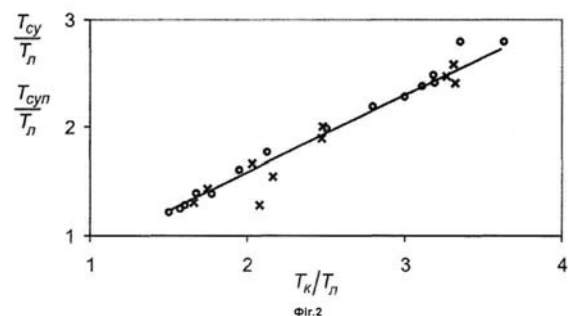
12. Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И. О вязком течении металлических расплавов при больших перегревах // ДАН СССР. - 1979. - Т. 247.-№4. - С. 849-851.

13. Филиппов Е.С. Явление перехода к бесструктурной жидкости в чистых металлах и полупроводниках // Изв. вузов. Чер. металлургия. - 1972. — №11. - С. 122-127.

14. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. - М.:Наука. -1966. -288 с.

15. Молотиллов Б.В. Нанотехнологии - новое направление в прецизионной металлургии //Сталь. - 2005. - №1. - С. 97-100.

16. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников и др. - М.: Металлургия. - 1988. - 511 с.



Фіг.2

