

УДК 536.41:669.4

Особенности кристаллизации низкотемпературной эвтектики системы магний–свинец*

С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения от изотопа цезий-137 проведены измерения плотности низкотемпературной эвтектики системы магний–свинец (83,06 ат. % Pb) в интервале температур 293–1000 К твердого и жидкого состояний. Получены аппроксимационные зависимости для плотности и проведено сравнение данных настоящей работы с результатами других авторов. Разработаны таблицы температурных зависимостей термических свойств сплава во всем интервале измерений и оценены их погрешности. Показано, что различия в величинах объемных изменений, полученных при плавлении и кристаллизации, связаны с образованием метастабильной β' -фазы.

Ключевые слова: плотность, эвтектика магний–свинец, кристаллизация, плавление, гамма-метод.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из двух эвтектик, кристаллизующихся в системе магний–свинец (83 ат.% Pb), имеет достаточно низкую температуру затвердевания $T_L = 521,9$ К [1]. Это, а также высокое содержание свинца делает расплавленную эвтектику перспективной для использования в качестве теплоносителя. Как было установлено ранее [2], данный сплав имеет склонность к заметной ликвации компонентов, что приводит к невоспроизводимости в величинах объемных изменений при плавлении и кристаллизации образцов. Однако детально эти процессы не изучались. Целью настоящей работы являлось исследование плотности, фазообразования и распределения компонентов в твердой и жидкой эвтектиках с помощью нового сканирующего гамма-плотномера П-3, оснащенного системой перемешивания расплава [3].

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Измерения проводились методом просвечивания образцов узким пучком гамма-квантов по методике, подробно описанной в [4]. Температура измерялась хромель–алюмелевыми термопарами, которые поверялись по точкам затвердевания чистых металлов. Измерительная ячейка состояла из танталового тигля

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-90416-Укр_ф_а).

с крышкой и танталовой гильзы для термопары погружения. Перед экспериментами высокотемпературная печь вакуумировалась и заполнялась чистым аргоном (99,992 об. %) до давления 0,1 МПа.

Синтез образцов с содержанием свинца 83,06 ат. % Pb проводился непосредственно в экспериментах по определению плотности путем расплавления навесок магния и свинца (чистота не хуже 99,98 %), взятых в требуемом соотношении, и последующего тщательного перемешивания расплава механической мешалкой. Гомогенность жидкого сплава контролировалась по измерениям интенсивности прошедшего излучения при различных расстояниях оси пучка от дна тигля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные результаты измерений приведены на рис. 1. Кристаллизация сплава начиналась из переохлажденного на 2–3 К состояния (рис. 2). Максимальная температура саморазогрева составила $T_L = 524 \pm 3$ К и была принята нами за температуру ликвидус. Величина T_L хорошо воспроизводилась для всех термических циклов и в пределах погрешности совпала со значениями эвтектической температуры [1, 2]: $T_L = 521,9$ и 522 ± 5 К соответственно. Расчет плотности жидкого сплава ρ_m проводился по абсолютному варианту гамма-метода [4]

$$\rho_m(T) = \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\mu l_{293} [1 + \alpha(T)(T - 293)]}. \quad (1)$$

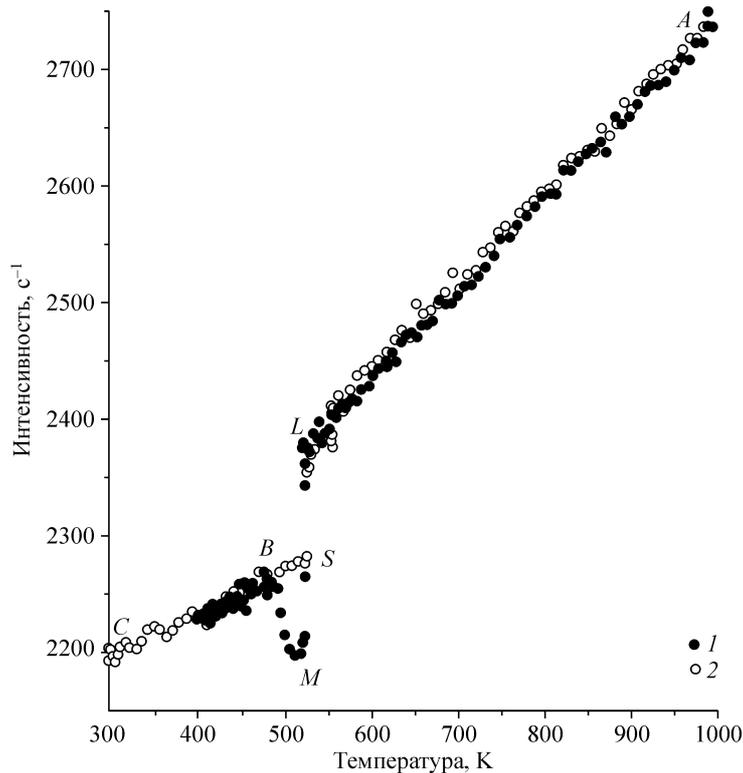


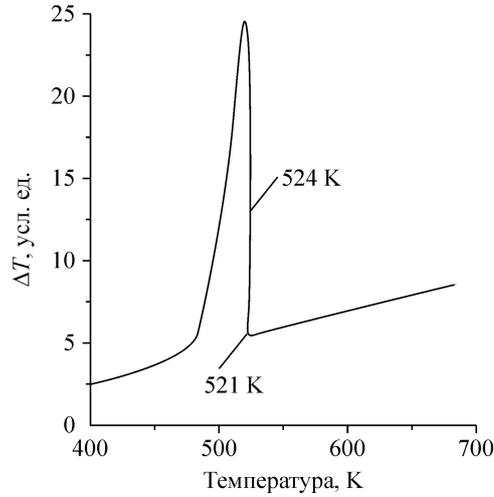
Рис. 1. Типичные результаты измерений температурной зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец эвтектики $\text{Pb}_{83,061}\text{Mg}_{6,94}$.

1 — охлаждение, 2 — последующий нагрев. *AL* — жидкое состояние, *LM* — кристаллизация в метастабильную β' -фазу, *MB* — распад β' -фазы, *CB* и *CS* — твердое состояние, *SL* — плавление. Пояснения в тексте.

Рис. 2. Дифференциальная термограмма, полученная при охлаждении и кристаллизации расплава эвтектики.

ΔT — разница между температурами образца и печи в условных единицах.

Здесь $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку, соответственно, T — температура в К, $\bar{\alpha}(T)$ и l_{293} — средний линейный коэффициент теплового расширения материала тигля и его внутренний диаметр при 293 К, μ — массовый коэффициент ослабления излучения сплава, который рассчитывается через концентрации и массовые коэффициенты ослабления излучения для компонентов [4].



Плотность твердой эвтектики ρ_c рассчитывалась по формуле

$$\rho_c(T) = \rho_0 \left\{ \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_0)/J(T_0)]} \right\}^{3/2}, \quad (2)$$

где в качестве опорной плотности ρ_0 бралась плотность сплава в точке B (см. рис. 1). Значение ρ_0 рассчитывалось по формуле для жидкого состояния (1), т. к. диаметр твердого образца в этой точке совпадал с внутренним диаметром тигля. Совместная обработка данных для всех термических циклов дала уравнение для температурной зависимости плотности расплава

$$\rho_m(T) = 9563 - 1,1893(T - 524), \text{ кг/м}^3. \quad (3)$$

Случайные погрешности плотности и коэффициента теплового расширения (КТР) при температуре ликвидус составили, соответственно, 0,03 % и 0,9 % (для доверительной вероятности 95 %). Общая погрешность, включающая доверительные границы неучтенных систематических погрешностей, существенно выше — 0,28 % и 1,8 %.

Как видно из рис. 1, объемные изменения при кристаллизации заметно отличаются от таковых при плавлении как по абсолютной величине, так и по характеру температурной зависимости. После затвердевания образцов, уже в твердом состоянии, плотность сплава скачкообразно уменьшалась на 1,0–1,3 % (см. участок MB , рис. 1), хотя при нагреве аномального изменения $\rho_c(T)$ не наблюдалось. Чтобы понять причины такого поведения сплава обратимся к фазовой диаграмме системы $Mg-Pb$. В работе [5] подтверждено, что общепринятая фазовая диаграмма этой системы [1] содержит неточности в области существования интерметаллического соединения Mg_2Pb . Поэтому следует использовать альтернативную фазовую диаграмму из работы [6], согласно которой интерметаллическое соединение Mg_2Pb не плавится конгруэнтно, а испытывает перитектический распад. Конгруэнтное плавление наблюдается для неизвестного ранее соединения (β' -фаза), состав которого незначительно отличается от Mg_2Pb (рис. 3). Согласно [6], в состав низкотемпературной эвтектики входят промежуточное соединение Mg_2Pb и γ -фаза (твердый

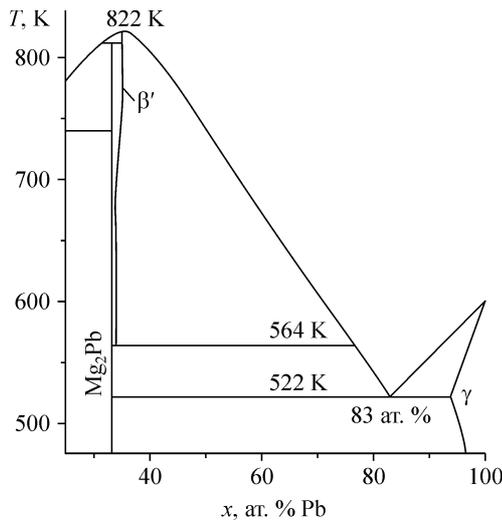


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы магний–свинец по данным [6].

раствор магния в свинце). Однако нижняя температура существования β' -фазы (564 К) достаточно близка к равновесной температуре затвердевания эвтектики (524 К), в связи с чем появляется вероятность ее возникновения при кристаллизации эвтектики. На это, в частности, указывают наши данные работы [5], где распад β' -фазы наблюдался при 542 К, а также большой разброс температуры реакции: расплав + $\beta' \rightarrow$ расплав + Mg_2Pb в экспериментах работы [6]. Это, по-видимому, обусловлено кинетическими причинами, а именно — затрудненным образованием зародышей Mg_2Pb -фазы. Наши измерения [5] показали, что плотность β' -фазы по крайней мере на 4 % больше, чем соединения Mg_2Pb . Поэтому наблюдаемая картина объемных изменений при плавлении–кристаллизации эвтектики может быть объяснена возникновением, при затвердевании расплава, метастабильной β' -фазы и последующим ее распадом при более низкой температуре по схеме: $\beta' + \gamma \rightarrow \text{Mg}_2\text{Pb} + \gamma$ (см. участок *MB*, рис. 1). Следует отметить, что фазовый состав твердой фазы, которая возникает при кристаллизации, отличается от такового при плавлении, тем не менее, температуры начала плавления и затвердевания совпадают в пределах 1 К (см. точки *S* и *L*, рис. 1).

После перехода в равновесное состояние данные по плотности твердых образцов, полученные при нагревах и охлаждениях, совпадают между собой. Это свидетельствует о практически полном превращении метастабильной фазы в Mg_2Pb . Сканирование образцов при комнатной температуре показало их достаточно высокую однородность (рис. 4). Максимальный разброс в значениях линейного коэффициента ослабления излучения $\mu\rho$ составил 0,5 – 0,75 %, а усредненные по высоте величины $\langle \mu\rho \rangle$ для обоих образцов совпали в пределах 0,01 %. На рис. 5 приведены результаты измерений плотности твердой эвтектики, полученные при нагревах двух образцов. Аппроксимация данных методом наименьших квадратов дала уравнение

$$\rho_c(T) = 9899 - 0,82175(T - 293), \text{ кг/м}^3. \quad (4)$$

Рис. 4. Зависимость линейного коэффициента ослабления излучения от расстояния до низа образца. Измерения при 293 К. 1 — образец № 1, 2 — образец № 2. Точки — результаты измерений, сплошная линия — среднее значение.

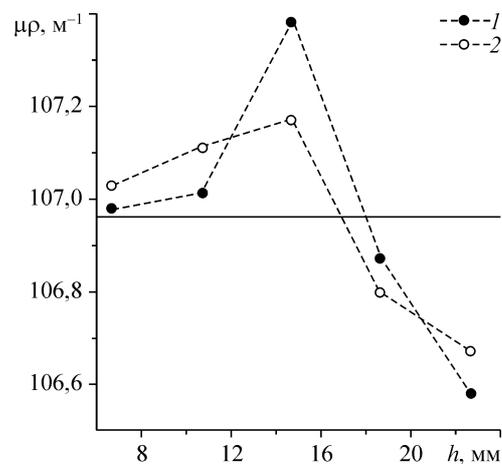
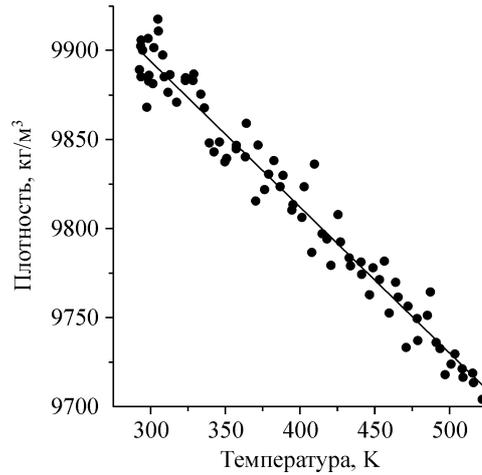


Рис. 5. Результаты измерений плотности твердой эвтектики.

Точки — экспериментальные данные, линия — уравнение (4).



Случайные погрешности плотности и коэффициента теплового расширения для доверительной вероятности 95 % составили, соответственно, 0,04 % и 4 %. Хорошая воспроизводимость результатов измерений для обоих термических циклов (табл. 1) указывает на достаточно высокую надежность данных для твердого состояния.

Рассчитанный по уравнениям (3), (4) относительный скачок плотности при плавлении эвтектики $\delta\rho_f$ составил

$$\delta\rho_f = \frac{\rho_c(T_L) - \rho_m(T_L)}{\rho_c(T_L)} = (1,50 \pm 0,15) \% . \quad (5)$$

В табл. 2 приведена рекомендуемая температурная зависимость плотности эвтектики в твердом и жидком состояниях вместе с оцениваемыми погрешностями.

Таблица 1

Результаты измерений термических свойств твердой эвтектики

Образец	Режим	$\rho_c(293)$, кг/м ³	$\beta_c(293)$, 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	$\delta\rho_{RS}$, %
1	Нагрев	9902 ± 7	8,26 ± 0,60	1,908 ± 0,12
2	Нагрев	9897 ± 5	8,33 ± 0,39	1,924 ± 0,08
Средневзвешенное		9899 ± 34	8,31 ± 0,50	1,919 ± 0,15

Для измеренных величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая. Доверительная вероятность составляет 95 %. β_c — объемный коэффициент теплового расширения твердой эвтектики, $\delta\rho_{RS} = \frac{\rho_c(293) - \rho_c(T_L)}{\rho_c(293)}$.

Таблица 2

Термические свойства сплава Pb_{83,06}Mg_{16,94} в твердом и жидком состояниях

Состояние	T, К	ρ , кг/м ³	β , 10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	Погрешность, %	
				ρ	β
Твердое	293	9899	8,30	0,35	6,0
	300	9893	8,31	0,35	6,0
	350	9852	8,34	0,34	6,0
	400	9811	8,38	0,33	6,0
	450	9770	8,41	0,32	6,0
	500	9729	8,45	0,31	6,0
	524	9709	8,46	0,30	6,0
	Расплав	524	9563	11,70	0,28
550		9534	11,74	0,28	1,8
600		9478	11,81	0,28	1,7
650		9422	11,88	0,28	1,7
700		9366	11,95	0,28	1,6
750		9310	12,02	0,28	1,6
800		9254	12,09	0,28	1,6
850		9198	12,16	0,28	1,7
900		9142	12,24	0,28	1,7
950		9086	12,31	0,28	1,8
1000		9030	12,39	0,28	1,9

Таблица 3

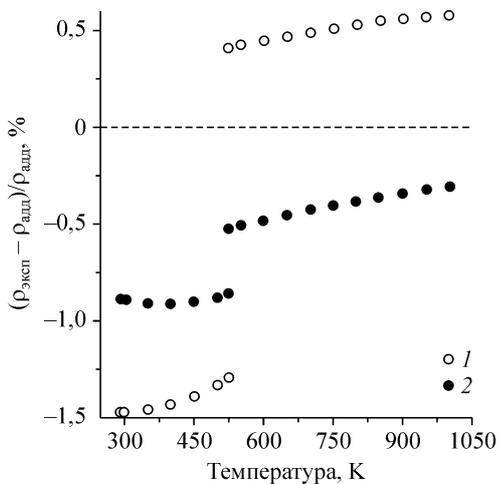
Сопоставление результатов настоящего исследования и работы [2]

Величина	Размерность	Работа [2]		Настоящая работа		Отличие, %
		Значение	φ , %	Значение	φ , %	
$\rho_c(293)$	кг/м ³	10120	0,20	9899	0,35	2,2
$\rho_m(T_L)$	кг/м ³	9807	0,35	9563	0,28	2,5
$\beta_c(293)$	10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	7,58	9	8,30	6	-9,5
$\beta_m(T_L)$	10 ⁻⁵ ·К ⁻¹	11,8	6	11,70	1,8	0,85
$\delta\rho_{RS}$	%	1,74	0,20	1,92	0,15	-0,18
$\delta\rho_f$	%	1,37	0,15	1,50	0,15	-0,13

β_m — объемный коэффициент теплового расширения жидкой эвтектики, φ — общая погрешность значения свойства для доверительной вероятности 95 %.

Сопоставление полученных данных с результатами исследований [2] приведено в табл. 3. Видно, что для всех величин, за исключением абсолютных значений плотности, наблюдается прекрасное согласование. В целом, политерма плотности [2] эквидистантно сдвинута относительно наших результатов на 2,2–2,5 %. Анализ результатов [2] показал, что в этой работе не проводилось измерений абсолютной плотности расплава. Данные по ρ_m получены привязкой к плотности при комнатной температуре с использованием КТР твердой эвтектики и относительного скачка плотности при плавлении. Определение $\rho_c(293)$ в [2] проводилось на образцах, полученных при кристаллизации расплава с более высокими скоростями, чем в настоящей работе. По этой причине в них могло остаться заметное количество метастабильной β' -фазы. Более высокая ее плотность по сравнению с Mg_2Pb и приводила к завышенным значениям $\rho_c(293)$ и, следовательно, ρ_m .

На рис. 6 приведены результаты расчета плотности эвтектики на основе аддитивного приближения, когда в качестве компонентов рассматриваются либо магний и свинец (см. 1, рис. 6), либо Mg_2Pb и γ -фаза (см. 2, рис. 6). Данные по плотности чистых металлов взяты из работ [3, 7]. Видно, что первом случае расчетные значения плотности в твердом состоянии больше экспериментальных, а в жидком — наоборот. Использование в качестве компонентов промежуточного



соединения Mg_2Pb и твердого раствора приближает результаты расчета к эксперименту, однако различия для твердого состояния все же заметно превышают погрешности измерений.

Рис. 6. Относительная разница между экспериментальными ($\rho_{\text{эксп}}$) и рассчитанными в приближении аддитивности ($\rho_{\text{адд}}$) значениями плотности эвтектики в твердом и жидком состояниях.

Компоненты: магний и свинец (1), Mg_2Pb и твердый раствор магния в свинце (2). Пояснения в тексте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые данные по температурным и межфазным изменениям плотности низкотемпературной эвтектики системы магний–свинец в твердом и жидком состояниях. Установлены аномалии изменения плотности в области плавления–кристаллизации, которые объяснены образованием метастабильной кристаллической фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B.** The Mg-Pb (Magnesium-Lead) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1985. Vol. 6. P. 56–66.
2. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В.** Термические свойства и кристаллизация эвтектики в системе свинец–магний // Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т. 11, № 1. С. 153–159.
3. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Плотность сплавов системы олово–свинец в твердом и жидком состояниях // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44, № 3. С. 393–400.
4. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Багинский А.В.** Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8, № 2. С. 317–327.
5. **Stankus S.V., Khairulin R.A.** Density and phase diagram of the magnesium–lead system in the region of Mg₂Pb intermetallic compound // Thermochemica Acta. 2008. Vol. 474. P. 52–56.
6. **Eldridge J.M., Miller E., Komarek K.L.** Magnesium-Lead Phase Diagram and the Activity of Magnesium of Liquid Magnesium-Lead Alloys // Trans. AIME. 1965. Vol. 233. P. 1304–1308.
7. **Станкус С.В., Хайрулин Р.А.** Температурные и межфазные изменения плотности магния в твердом и жидком состояниях // Цветные металлы. 1990. № 9. С. 65–67.

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2009 г.