Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет,
Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, профессор РАЕ,
Астраханский государственный университет,
Семченко В.В., кандидат химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет

О СВЯЗИ ЛИКВАЦИИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ

Аннотация: в статье описано понятие ликвации. В рамках исследования дано определение описываемого понятия. Приведены виды ликвации (зональная и дендритная). Установлено, что ряд параметров, характеризующих процесс ликвации, связаны с характеристической температурой Дебая химического элемента. Рассмотрена взаимосвязь значений эффективного атомного радиуса, интенсивности, а также коэффициента ликвации от температуры Дебая. Описана роль значений параметра максимального переохлаждения от температуры Дебая. Рассмотрена зависимость содержания элементов в междендритных объемах от температуры Дебая. Приведена зависимость химического состава локальных областей от температуры Дебая. Аналогичная тенденция наблюдалась и с значениями вязкости расплавленного металла. Коэффициенты корреляции всегда превышали значение 0,9.

Необходимо отметить, что процесс ликвации неблагоприятно влияет на свойства стали. Это может отражаться на значениях ударной вязкости поперечных образцов. Рассмотренные зависимости параметров процесса могут быть полезны для описания процессов устранения неоднородности сталей. Все это позволит не только улучшить ее свойства, но и более подробно описать процесс устранения химической неоднородности стали. Кроме этого это позволит рассмотреть процесс плавления с изменением объема. Повышенный интерес вызывает содержание элементов в осях дендритов в исходном литом состоянии. Было выяснено, что распределение элементов в осях дендритов в междендритных микрообъемах в структуре штампованной стали не зависит от способа закалки. Для рассмотренной зависимости рассчитаны значения коэффициента корреляции. Приведены основные условия процесса закалки, а также значения содержания элементов в процентах.

Ключевые слова: температура Дебая элемента, эффективный атомный радиус, интенсивность ликвации, коэффициент ликвации, максимальное переохлаждение, содержание элементов в междендритных объемах, изменение объема, температура рекристаллизации, содержание элементов в осях дендритов, химического состава локальных областей, вязкость расплавленного металла

Производство изделий из металла для различных отраслей промышленности является очень важным для машиностроения. Все изделия изготавливаются из стальных слитков достаточно большой массы. В работе приведены результаты исследования связи ликвации с температурой Дебая.

Ликвация – это свойство неоднородность сплава по химическому составу, структуре, образующаяся при его кристаллизации. Процесс ликвации определяется тем, что сплавы металлов, в отличие от чистых металлов, могут кристаллизоваться в определенном интервале температур. При этом образующиеся кристаллы будут отличаться друг от друга по химическому составу. Необходимо отметить следующую закономерность: чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем сильнее развивается ликвация. Ее наличие нежелательно, так как оно способствует ухудшению свойства получаемого.

В литературе выделяют различные типы процесса ликвации. Первый тип – это *внутрикристаллическая (дендритная)* **ликвация – это ликвация, которая проявляется в объеме отдельных зерен. Второй тип – это** *зональная* **ликвация, наблюдаемая во всем объеме отливки сплава, а также** *ликвацию по удельному весу.*

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация – это процесс **ликвации, который обнаруживается в зернах кристаллических фаз переменного состава. При этом м**еханизм кристаллизации может быть как диффузионным, так и избирательным. Изменение составов жидкой и твердой фаз осуществляется за счет диффузионных процессов. При очень медленном охлаждении дендритная ликвация не наблюдается. Это можно объяснить достаточно полным протеканием диффузионных процессов. **Сплав, для которого характерен данный тип ликвации, имеет низкую величину пластичности и стойкости против коррозии. Необходимо отметить, что этот тип ликвации** будет проявляться тем сильнее, чем больше различаются химические составы жидкой и твердой фаз. При этом величина степени развития внутрикристаллической ликвации зависит от скорости охлаждения. Следует отметить следующую зависимость: чем быстрее охлаждается сплав, тем более активно в нем проявляется дендритная ликвация. Для уменьшения внутрикристаллической ликвации сплавы в виде слитков или отливок подвергают диффузионному отжигу (гомогенизации). Металл нагревают до возможно высокой температуры, чтобы только не допустить оплавления, и выдерживают длительное время. При этом в неоднородных по химическому составу зернах твердого раствора дополнительно развиваются процессы диффузии, в результате чего выравнивается их химический состав.

Зональная ликвация – это тип ликвации, характерный для при поперечном сечении слитка. Чаще всего этот тип ликвации проявляется в том случае, когда наружные слои слитка металла по сравнению с центральной зоной обогащены компонентом, повышающим температуру кристаллизации сплава. Этот тип зональной ликвации называется прямой. Ее наличие можно объяснить естественным ходом кристаллизации слитка в изложнице. При этом вначале происходит формирование наружных слоев, а затем внутренних. В сравнении в вышеописанным типом ликвации, обратный тип ликвации, в которой наружные слои слитка обогащены компонентом, понижающим температуру кристаллизации сплава, встречается гораздо реже. Оба рассматриваемых типа процесса ликвации не уничтожаются ни диффузионным отжигом, ни горячей пластической деформацией. Для торможения процесса применяют специальные меры по созданию нужной формы слитка и условий их охлаждения.

Третий тип ликвации – это ликвация по удельному весу или ликвация по высоте отливки. Рассматриваемый тип процесса **проявляется в том, что средний химический состав верха отливки отличается от низа отливки. Это может быть описано отличием структуры верхних и нижних частей. Этот тип процесса наиболее характерен для цветных сплавов. Он развит** сильнее, чем медленнее процесс охлаждения сплава.

Поэтому в рамках данного исследования, на основании вышесказанного весьма интересно рассмотреть, как различные параметры, связанные с ликвацией, тесно связаны с такой важной интегральной характеристикой твердого тела, как температура Дебая.

Например, значения эффективного атомного радиуса, растворенного в решетке компонента $r_э$, для Ga, Ge, As, Nb, Mo, Cd и In [1, с. 87] оказались связанными с температурой Дебая химического элемента [2, с. 229] (рис. 1).

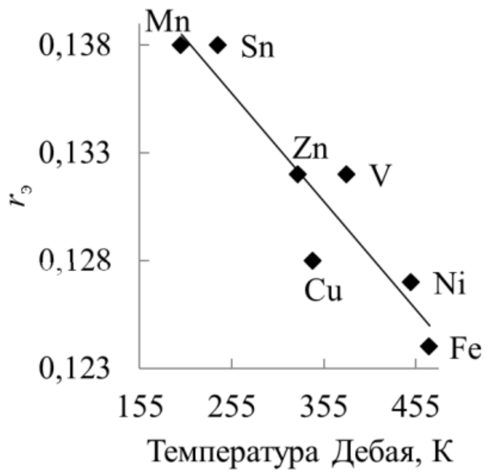

Рис. 1. Зависимость значений эффективного атомного радиуса $r_э$ от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,934

Такое важное понятие как интенсивность ликвации [2, с. 175], также тесно связано с температурой Дебая (рис. 2).

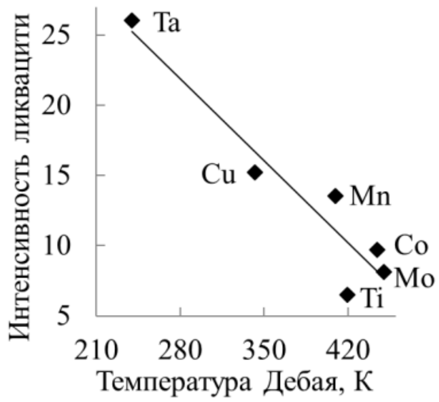

Рис. 2. Зависимость интенсивности ликвации от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,949

Оценка дендритной ликвации в слитках электрошлакового переплава диаметром 100 мм для стали 05Х16Н4Д2Б [3, с. 160] в функции температуры Дебая носит линейный характер.

Для элементов Cr, Si, Cu, и Ni также прослеживается линейная зависимость коэффициента ликвации [3, с. 160] в функции температуры Дебая Θ. Коэффициент ликвации = –0,3704+0,0024Θ. Коэффициент корреляции 0,82.

Для Cr, Si, Cu и Ni (те же образцы) проявляется линейная связь коэффициента ликвации [3, с. 160] с температурой Дебая.

Интересно отметить связь максимального переохлаждения ΔT, полученного методом малых капель [4, с. 28] с температурой Дебая (рис. 3).

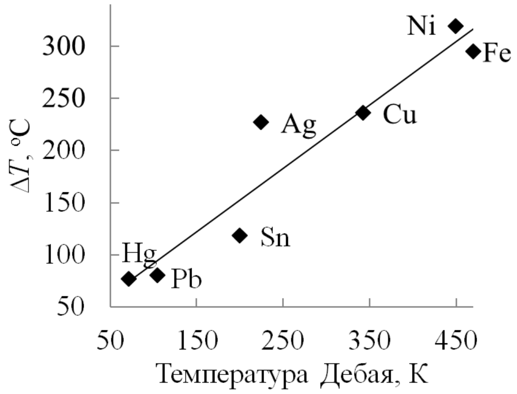

Рис. 3. Зависимость максимального переохлаждения ΔT от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,953

Следует отметить, что содержание элементов в структуре стали 3Х2М2 в исходном литом состоянии в междендритных объемах [1, с. 197] также связано с температурой Дебая (рис. 4).

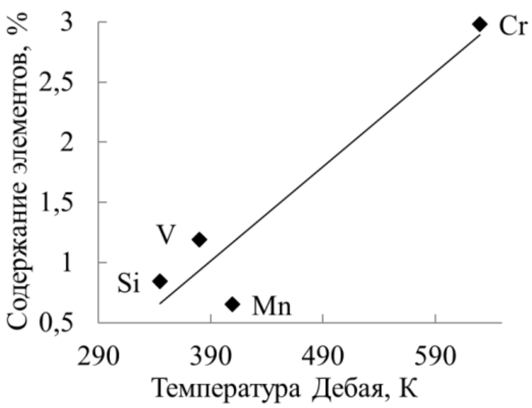

Рис. 4. Зависимость содержания элементов в междендритных объемах (%) от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,944

Температурные режимы обработки металлов также связаны с температурой Дебая. Например, температура рекристаллизации [5, с. 86] для Mo, Ti, Cu и Sn зависит от температуры Дебая (рис. 5).

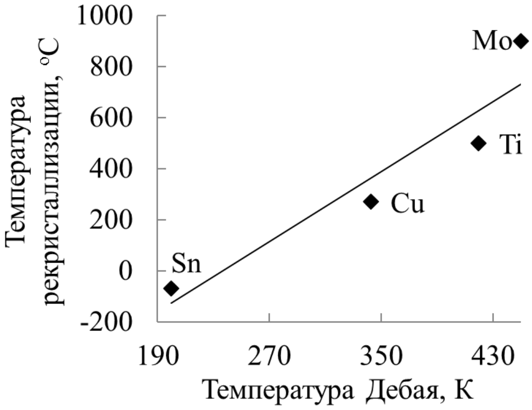

Рис. 5. Зависимость температуры рекристаллизации от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,941

Процесс плавления связан с изменением объема ΔV (экспериментально найденные значения) [1, с. 10]. Повышенный интерес вызывает содержание элементов в осях дендритов в исходном литом состоянии [1, с. 197]. Распределение элементов в осях дендритов в междендритных микрообъемах в структуре штампованной стали 3Х2М2Ф не зависит от способа закалки (табл. 1) [1, с. 197].

Таблица 1

Влияние способа закалки на распределение элементов (С) в междендритных микрообъемах, коэффициент корреляции R

Содержание элементов С (%)	**R**	**Условия закалки**
С = -2,3118+0,0074Θ	0,994	Исходное литое состояние
С = -2,0785+0,0078Θ	0,881	Закалка в охлажденной воде 1150°C в течении 10 часов
С = -2,0785+0,0078Θ	0,880	Закалка в охлажденной воде 1150°C в течении 10 часов; отпуск 700°C, 2 часа

Изменение химического состава локальных областей, которые выделяются в стали 26Х1МФА в процессе нагревания до температуры 810°C, определенные с помощью микрорентгеноспектрального анализа [6, с. 58] в функции температуры Дебая демонстрирует рис. 6.

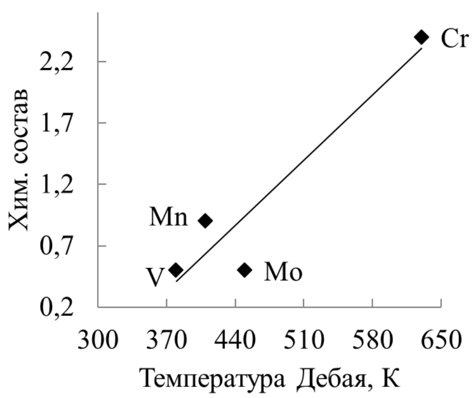

Рис. 6. Зависимость химического состава локальных областей от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,941

Процесс ликвации в значительной степени определяется вязкостью расплавленного металла [1, с. 10], которая в свою очередь связана с температурой Дебая (рис. 7).

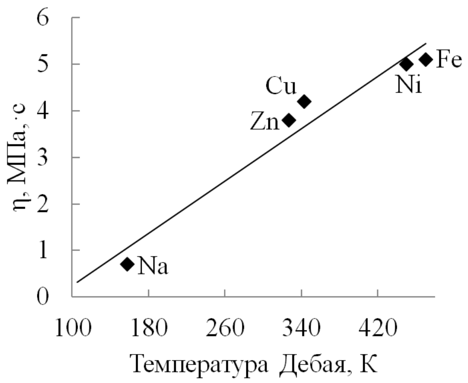

Рис. 7. Зависимость вязкости расплавленного метала η от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,972

Таким образом, процесс ликвации непосредственно связан с температурой Дебая металлического элемента.

Литература

1. Ершов Г.С. Позняк Л.Ф. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1985. 214 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
3. Левков Л. Я. Теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими и теплофизическими процессами при электрошлаковом переплаве, определяющие качество ответственных изделий. Дисс… докт. техн. наук. Москва, 2015.
4. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Пер с англ. О.В. Абрамова, под ред. Я.С. Уманского. М.: Мир, 1967. 170 с.
5. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение: Учебник дл вузов. Изд 4-е, перераб. и доп. СПб: Химиздат, 2007. 784 с.
6. Мусихин С.А. Влияние химической неоднородности среднеуглеродистых низколигированных сталей на формирование структуры и комплекса свойств при термическом воздействии. Дисс…канд. техн. наук. Екатериненбург, 2015.

References

1. Ershov G.S. Poznyak L.F. Mikroneodnorodnost' metallov i splavov. M.: Metallurgiya, 1985. 214 s.
2. Kittel' CH. Vvedenie v fiziku tverdogo tela. M.: Nauka, 1978. 791 c.
3. Levkov L. YA. Teoreticheskie predposylki i prakticheskie metody upravleniya fiziko-himicheskimi i teplofizicheskimi processami pri ehlektroshlakovom pereplave, opredelyayushchie kachestvo otvetstvennyh izdelij. Diss… dokt. tekhn. nauk. Moskva, 2015.
4. Vajngard U. Vvedenie v fiziku kristallizacii metallov. Per s angl. O.V. Abramova, pod red. YA.S. Umanskogo. M.: Mir, 1967. 170 s.
5. Solncev YU.P., Pryahin E.I. Materialovedenie: Uchebnik dl vuzov. Izd 4-e, pererab. i dop. SPb: Himizdat, 2007. 784 s.
6. Musihin S.A. Vliyanie himicheskoj neodnorodnosti sredneuglerodistyh nizkoligirovannyh stalej na formirovanie struktury i kompleksa svojstv pri termicheskom vozdejstvii. Diss…kand. tekhn. nauk. Ekaterinenburg, 2015.

Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
South-Russian State Polytechnical University,
Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Professor of RANS,
Astrakhan State University,
Semchenko V.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Professor,
South-Russian State Polytechnical University

ABOUT CONNECTION OF LIQUACTION WITH THE DEBYE TEMPERATURE

Abstract: the article describes the concept of liquation. Within the framework of the research, the definition of the concept described is given. The types of liquation (zonal and dendritic) are given. It is established that a number of parameters characterizing the segregation process are related to the characteristic Debye temperature of a chemical element. The interrelation between the values of the effective atomic radius, intensity, and also the liquation coefficient from the Debye temperature is considered. The role of the values of the maximum supercooling parameter on the Debye temperature is described. The dependence of the content of elements in interdendritic volumes on the Debye temperature is considered. The dependence of the chemical composition of local regions on the Debye temperature is given. A similar trend was observed with the values of the viscosity of the molten metal. The correlation coefficients always exceeded 0.9.

It should be noted that the liquation process adversely affects the steel properties. This can affect the values of the toughness of transverse specimens. The considered dependences of the process parameters can be useful for describing the processes of eliminating the heterogeneity of steels. All this will not only improve its properties, but also describe in more detail the process of eliminating the chemical heterogeneity of steel. In addition, this will allow us considering the melting process with a change in volume. Increased interest causes the content of elements in the axes of the dendrites in the initial cast state. It was found that the distribution of elements in the axes of dendrites in interdendritic microvolumes in the structure of the pressed steel does not depend on the quenching method. For the dependence considered, the values of the correlation coefficient are calculated. The main conditions of the quenching process as well as the content of the elements in percent are given.

Keywords: the element Debye temperature, the effective atomic radius, the intensity of liquation, liquation coefficient, the maximum hypothermia, the content of elements in midentity volumes, change volume, recrystallization temperature, the content of elements in the axes of dendrites, the chemical composition of local areas, the viscosity of the molten metal