

Исследование структуры внутренней границы раздела фаз в ячейке реперной точки затвердевания индия

А. Г. ИВАНОВА, А. И. ПОХОДУН, С. Ф. ГЕРАСИМОВ, В. М. ФУКСОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, Россия, e-mail: A.G.Ivanova@vniim.ru, S.F.Gerasimov@vniim.ru

Рассмотрены методы инициирования внутренней границы раздела между жидкой и твердой фазами металла. Исследована зависимость структуры и температуры в ячейке реперной точки индия от метода инициирования. Получены оценки плотности тепловых потоков при разных способах инициирования внутренней границы. Определены оптимальные условия инициирования для исключения нежелательных тепловых связей между термометровым каналом и стенками ячейки.

Ключевые слова: реперная точка, граница раздела, твердая — жидкая фаза, кристаллизация.

The influence of the initiation method of inner liquid-solid interface in a cell of In fixed point on interface structure and the measured value of freezing temperature have been studied. The estimations of heat flux density of the inner liquid-solid interface initiation corresponding to different methods are received by numerical modelling of heat exchange process. Conditions of the optimum initiation for the exception of undesirable thermal communications between the thermometer well and cell walls are defined.

Key words: fixed point, interface, liquid-solid, crystallization.

Реализация международной температурной шкалы МТШ-90 основана на воспроизведении температуры фазовых переходов в чистых веществах — реперных точках. Основные условия воспроизведения: чистота используемых веществ — не менее 99,9999 %; давление в процессе фазового перехода — 101,325 кПа; тепловое равновесие между фазами вещества и термометром при измерениях соответствуют определению температуры реперных точек [1].

Оптимальный метод воспроизведения реперных точек затвердевания металлов, широко применяемый на практике национальными метрологическими институтами, содержит дополнительные условия проведения процесса кристаллизации [2, 3]. К ним относится образование двух границ раздела твердой и жидкой фаз металла: наружной, возникающей на стенках ячейки при понижении температуры

печи, и внутренней, появляющейся в термометровом канале из-за кратковременного введения в него холодных стержней после переохлаждения расплавленного металла. Внутренняя граница необходима для исключения медленного процесса рекалесценции после переохлаждения металла и уменьшения теплового сопротивления между границей раздела фаз и термометром. Она формируется при погружении на несколько минут одного или двух холодных кварцевых стержней в термометровый канал ячейки после зарегистрированного начала рекалесценции в металле. Например, для индия рекомендовано введение двух стержней, каждый на 3 мин [2].

Модель процесса кристаллизации металла в ячейке с двумя границами представлена в [3] в виде образования в канале неизменяющегося ровного слоя твердого металла и растущего от стенок ячейки слоя затвердевающего металла. Слои разделены жидким металлом. Температура, близкая к температуре ликвидус вещества и являющаяся оптимальным результатом измерений, достигается в течение первых 25 % времени кристаллизации металла. Эту модель используют для оценки неопределенности результатов измерений температуры, обусловленных влиянием примесей в металле и тепловым равновесием между фазами.

Для оценки достоверности принятой модели кристаллизации металла авторы получили фотографии структуры внутренней границы раздела фаз после инициирования в ячейке точки затвердевания индия [4]. Выбор этой точки обусловлен тем, что её температура позволяет извлекать термометр термометрового канала на разных этапах затвердевания и фиксировать вид внутренней границы. Из визуального наблюдения внутренней границы непосредственно после инициирования в соответствии с рекомендованной методикой следует, что вместо образования плоской границы в термометровом канале выросло большое количество дендритов, проникающих в жидкий металл, которые на отдельных участках достигают стенок ячейки (рис. 1). Зафиксированные

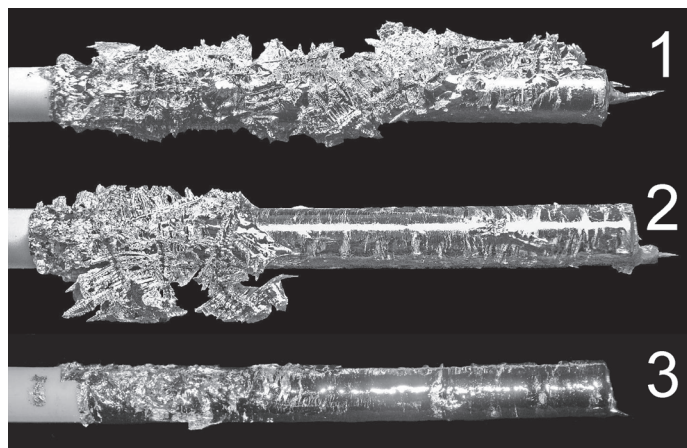


Рис. 1. Структуры внутренней границы раздела фаз, полученные иницированием в течение 1 мин медным (1), кварцевым (2) стержнями и термометром сопротивления (3), после переохлаждения индия

на фото отклонения структуры границы от общепринятой модели выявили необходимость исследования влияния способа инициирования на процесс образования границы и результат измерений.

В общем случае процесс гетерогенного образования твёрдой фазы металла в объёме представляют двумя формами границы раздела фаз в зависимости от соотношения температур твёрдой и жидкой фаз и условий теплообмена [5]. Если температура жидкого металла на некотором расстоянии от образующейся границы раздела фаз выше температуры твёрдого металла, то получается ровная, плоская граница. Когда жидкий металл на некотором расстоянии от границы переохлаждён, кристаллизация сопровождается ростом дендритов в жидкую фазу. Гладкий фронт раздела фаз характерен для малой скорости кристаллизации веществ с небольшим содержанием примесей. По мере увеличения скорости кристаллизации с поверхности раздела фаз в жидкую фазу могут прорасти дендриты. Возможно прорастание тонких дендритов с высокой скоростью формирования и сравнительно медленное прорастание дендритов большего диаметра в переохлажденную жидкую фазу. Из общего качественного представления процессов в объёме ячейки трудно сделать вывод о формировании границы раздела фаз при реализации реперных точек затвердевания металлов.

Из результатов экспериментов следует, что вид образующейся внутренней границы и её непрерывность на стенках канала зависят от метода инициирования и в большинстве случаев не соответствуют принятой модели [4, 6]. Более того, не удалось обнаружить полной аналогии между условиями образования границ раздела фаз в ячейке реперной точки с кристаллизацией в больших объёмах. В проведённых экспериментах при температуре жидкого металла, превышающей температуру затвердевания на 0,25 К, происходили образование и рост дендритов. Следовательно, при инициировании необходимо обеспечить медленную кристаллизацию металла на термометровом канале [5]. Скорость кристаллизации зависит от интенсивности и продолжительности отвода теплоты охлаждающими стержнями. Выбор этих параметров определяется свойствами металла, конструкцией ячейки, поэтому параметры не могут быть представлены в обобщённом виде.

Степень влияния интенсивности и продолжительности инициирования на структуру внутренней границы анализировали с помощью численного моделирования этого процесса для точки затвердевания индия. Выбор точки обусловлен возможностью сопоставления полученных оценок с результатами эксперимента. Расчёты выполнены для трёх уровней интенсивности инициирования при использовании в качестве охлаждающего тела платинового термометра сопротивления, кварцевого и медного стержней, имеющих разную суммарную теплоёмкость.

Тепловую модель стержней с учётом их осевой симметрии свели к двумерной нестационарной задаче теплопроводности, учитывающей условия теплообмена в канале в цилиндрической системе координат.

В модели приняты следующие допущения: материалы стержня и ячейки изотропны; ширина воздушного зазора между стержнем и стенкой канала постоянна; конвекция в воздушном зазоре отсутствует; для расчётов принята эффективная теплопроводность с учётом теплообмена излучением; температуры стенки термометрового канала и затвердевания металла совпадают. Размеры ячеек в численных расчётах и экспериментальных исследованиях одинаковы.

Начальные условия решаемой задачи: температуры стержня (или термометра) комнатная (20 °С); температуры индия и термометрового канала 156,9 °С. Граничные условия: температура наружной поверхности тигля постоянная; на дне и в верхней части тигля заданы параметры конвективного теплообмена; тепловое сопротивление между стержнем и термометровым каналом соответствует толщине воздушного зазора между ними; тепловой контакт между стенками тигля и металлом идеален.

Результаты численного моделирования процесса инициирования представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Изменение температуры платинового термометра, кварцевого и медного стержней после погружения в термометровый канал

Время, с	Температура, °С		
	платинового термометра	кварцевого термометра	медного стержня
0	20,00	20,00	20,00
3	35,75	28,48	24,00
5	44,13	31,47	26,36
10	61,43	37,49	31,65
20	86,67	47,86	40,71
30	104,26	56,87	48,70
40	116,09	64,80	55,69
50	125,14	71,72	62,32
60	132,11	77,86	68,45
90	145,75	93,48	83,79
120	151,96	105,50	96,41
150	154,70	115,16	106,86
180	155,95	123,12	115,54

Таблица 2

Изменение температуры стенки термометрового канала после погружения разных стержней

Время, с	Температура, °С		
	после платинового термометра	после кварцевого стержня	после медного стержня
0	156,92	156,91	156,89
3	149,58	145,93	136,02
5	147,98	142,82	130,46
10	146,04	138,59	123,01
20	145,71	135,01	118,29
30	147,08	134,60	118,15
40	148,80	135,48	119,73
50	150,35	136,75	121,57
60	151,64	138,06	123,60
90	154,29	141,60	129,14
120	155,56	144,50	133,85
150	156,14	146,92	137,78
180	156,42	148,74	141,23

Платиновый термометр сопротивления имеет наименьший показатель тепловой инерции по сравнению с кварцевым и медным стержнями. Продолжительность его нагрева в канале до температуры затвердевания индия и, следовательно, продолжительность охлаждения термометрового канала ячейки, составляет примерно 3 мин (см. табл. 1). Это вызывает кратковременное, приблизительно в течение двух мин, понижение температуры прилегающей к нему стенки термометрового канала с максимальным ее изменением приблизительно на 10 °С (см. табл. 2). Нагрев обоих стерж-

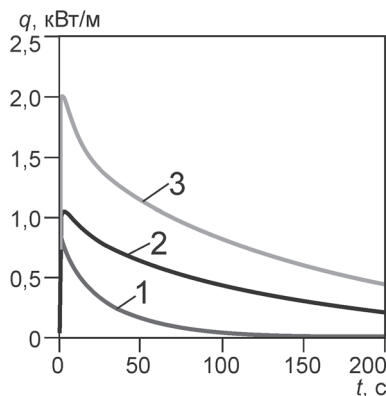


Рис. 2. Изменения удельной плотности тепловых потоков на поверхности термометрового канала в процессе инициирования: 1 — платиновым термометром; 2, 3 — кварцевым и медным стержнями, соответственно

ней до температуры затвердевания индия продолжается больше 5 мин и обеспечивает более длительное и заметное понижение температуры стенки канала — приблизительно на 20 и 45 °С в случаях кварцевого и медного стержней, соответственно. При выборе времени инициирования следует учитывать, что минимальное охлаждение стенки канала достигается через 15 с после введения термометра и приблизительно через 30 с после введения стержней.

Влияние интенсивности инициирования на структуру внутренней границы раздела фаз, полученной экспериментально, представлено на рис. 1. Границы образованы на термометровом канале ячейки с индием при одинаковых начальных условиях после переохлаждения металла продолжительностью 1 мин. Изображения границ, созданных иницированием различной продолжительности (5, 20 и 60 с) с помощью медного стержня при одинаковых начальных условиях (температуре индия на 0,25 мК выше температуры затвердевания, аналогичны, показанным на рис. 1. Полученные фотографии являются экспериментальным подтверждением того, что образование и рост дендритов происходит и при иницировании границы до переохлаждения при температуре жидкого металла, превышающей температуру затвердевания на 0,25 К. Структуры границ, выполненные иницированием медным стержнем в течение 1 мин, как после переохлаждения индия (см. рис. 1), так и при температуре индия на 0,25 мК выше реперной точки, указывают на образование дендритов. Это является экспериментальным подтверждением того, что образование и рост дендритов происходит и при иницировании границы до переохлаждения при температуре жидкого металла, несколько (на 0,25 мК) превышающей температуру затвердевания.

На рис. 2 приведены оценки плотностей тепловых потоков, отводимых от металла охлаждающими стержнями в процессе инициирования, в зависимости от времени. Из результатов расчетов следует, что интенсивность отвода тепла от металла медным стержнем приблизительно в 4 раза выше, чем платиновым термометром, и в 2 раза больше, чем кварцевым стержнем.

Полученные оценки плотности тепловых потоков позволяют рассчитать количество затвердевающего индия после инициирования с заданной продолжительностью выбранным охлаждающим стержнем. Например, при иницирова-

нии по рекомендованной методике с помощью двух кварцевых стержней по 3 мин каждый, количество отведенной теплоты соответствует затвердеванию порядка 0,4 кг индия, с погрешностью оценки 10—15 %, т. е. практически половине металла, содержащегося в ячейке (см. рис. 1).

Выводы. Экспериментальное исследование и анализ рекомендованных [2] способов иницирования внутренней границы раздела фаз в ячейке с индием показали, что высокая интенсивность и продолжительность процедуры приводят к образованию границы с прорастающими в жидкий металл дендритами, которые могут достигать стенок ячейки и образовывать нежелательные тепловые связи с термометровым каналом и термометром. Это служит дополнительным источником неопределённости измерения температуры реперной точки. Результаты подтверждены фотографиями полученных опытным путём границ раздела фаз. Продолжительность иницирования мало влияет на структуру границы, что также нашло экспериментальное подтверждение.

Показано, что образование и рост дендритов в ячейке происходит как при иницировании границы после или в процессе переохлаждения металла, так и при температуре жидкого металла, превышающей температуру его затвердевания на 0,25 К. Основным фактором, вызывающим появление и рост дендритов, является интенсивность иницирования, которая определяет скорость кристаллизации на стенках термометрового канала.

Численное моделирование процесса можно использовать для выбора значений интенсивности и продолжительности иницирования с учётом конструкции ячейки для получения плоской внутренней границы раздела фаз.

Литература

1. **Preston-Thomas H.** Int. Temp. Scal.1990 (ITS-90) // Metrologia. 1990. V. 27. P. 3—10.
2. **Mangum B. W., Blombergen P., Chattle M., Fellmuth B., Marcarino P., Pokhodun A. I.** Optimal realization of the defining fixed points of the ITS-90 that are used for contact thermometry. // CCT Document 2000-13. Paris, 2000.
3. **Mangum B. W., Blombergen P., Chattle M., Fellmuth B., Marcarino P., Pokhodun A. I.** On the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) Part 11: Recommended techniques for comparisons, at the highest level of accuracy, of fixed-point cells used for contact thermometry // Metrologia. 1999. V. 36. P. 79—88.
4. **Ivanova A. G., Abasov M. Yu., Gerasimov S. F., Pokhodun A. I.** Measurement of In Freezing Point Temperature: Effect of the Liquid-Solid Interface Structure. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry // Proc. Ninth Int. Temp. Symp., Los Angeles, 2012. V. 8. P. 243—248. (AIP Conf. Proc. 1552, 243 (2013)).
5. **Pfann E. G.** Zone melting. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1966.
6. **Abasov M. Y., Gerasimov S. F., Ivanova A. G., Pokhodun A. I., Shulgat O. S.** Measurement of Al freezing-point temperature: effect of initiation process. Int. J. Thermophys. 2010. V. 31. P. 1663—1675. DOI 10.1007/s10765-010-0815-8.

Дата принятия 19.06.2015 г.