

УДК 532.13:54-143:546.682'87'81

ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ InBi–Pb

© 2020 г. В. В. Филиппов^{1,2,*}, К. Ю. Шуняев^{1,2}, академик РАН Л. И. Леонтьев¹

Поступило 10.07.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принято к публикации 02.09.2020 г.

Исследованы температурные и временные зависимости вязкости расплавов $\text{InBi}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 0, 19, 40, 60, 80, 100$ ат. % Pb) методом затухающих крутильных колебаний. Промежуточные составы данной системы изучены впервые. Установлено, что кривые вязкости и периода колебаний расплавов InBi–Pb с содержанием свинца до 40 ат. %, полученные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают между собой и имеют монотонный характер. В расплаве $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ гистерезис вязкости и периода колебаний подвешной системы с расплавом наблюдается только в первом цикле нагрева–охлаждения, а в $\text{InBi}_{20}\text{Pb}_{80}$ после первого цикла нагрев–охлаждение гистерезис вязкости меняет знак с отрицательного на положительный. По результатам измерений временных зависимостей вязкости расплава $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ при постоянной температуре определено время релаксации, которое уменьшается с увеличением температуры по экспоненциальному закону. Найдена энергия активации процесса гомогенизации расплава. Определенные в данной работе время релаксации и энергия активации процесса гомогенизации значительно превышают значения, известные для других систем. Большое время релаксации вблизи ликвидуса позволяет предположить, что данное неравновесное состояние в расплаве $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ является метастабильным. Установленные условия перехода системы в равновесное состояние необходимо учитывать при возможном использовании сплавов InBi–Pb в качестве теплоносителя.

Ключевые слова: температурные и временные зависимости, вязкость, расплавы InBi–Pb, гистерезис, метастабильное состояние

DOI: 10.31857/S2686953520050052

Эвтектический сплав Pb–Bi (ePbBi), содержащий 55 ат. % Bi, используется с 1950-х годов в ядерной энергетике в качестве теплоносителя в реакторных установках малой мощности типа СВБР (Россия) и в реакторах БМ-40А (ОК-550) для подводных лодок проекта 705(К) “Лира” (СССР). Данный сплав имеет довольно широкий температурный интервал эксплуатации (температура плавления и кипения равны 125.5 и 1670°C соответственно). Более высокие теплофизические характеристики ePbBi по сравнению с другими теплоносителями позволяют получать большую энергоемкость установки, следовательно, уменьшить ее габариты и массу. Однако относительно высокая температура плавления эвтектического сплава Pb–Bi не позволяет широко использовать его в качестве теплоносителя. Поэтому в по-

следние годы ведется поиск перспективного теплоносителя с более низкой температурой плавления. Наиболее перспективными в качестве теплоносителя являются жидкие сплавы In–Bi–Pb. В данной системе имеются четыре тройные эвтектические точки, две из которых находятся на квази-двойных сечениях InBi–Pb и $\text{In}_2\text{Bi–Pb}$ [1–3]. Температура плавления этих эвтектик на 50°C ниже, чем для ePbBi.

Известно, что многие жидкие металлические сплавы после плавления могут находиться в неравновесном состоянии, наследуемом от гетерогенной кристаллической структуры [4–6]. Переход из неравновесного в равновесное состояние проявляется в виде ветвления свойств на температурных зависимостях, полученных при нагреве и последующем охлаждении (явление гистерезиса). В литературе нет единого мнения о природе неравновесного состояния. По предположению Баума Б.А. с сотр. [4, 5] это состояние возникает из-за наследования жидкостью атомных микрогруппировок (кластеров) при плавлении сплава. С другой стороны, Попелем П.С. [6] сформулирована концепция метастабильной микрогетеро-

¹ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: vyfilippov@mail.ru

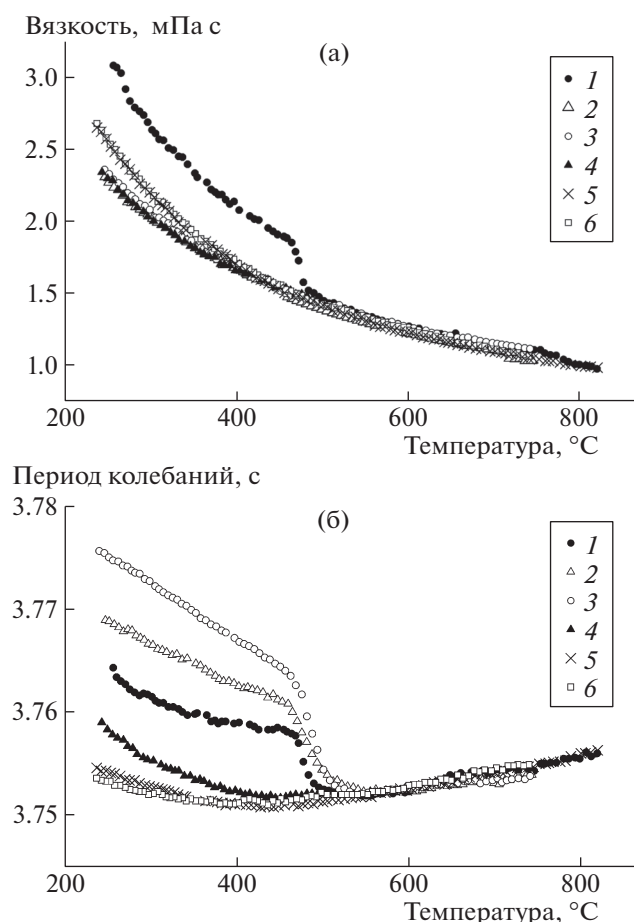


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости (а) и периода колебаний подвесной системы (б) с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ после 4-х циклов нагрев–охлаждение: 1–4 – порядковый номер нагрева, 5 и 6 – первое и третье охлаждение.

генности, согласно которой неоднородность возникает при плавлении двухфазного слитка и обусловлена существованием в расплаве дисперсных частиц. Для исследования особенностей структурного состояния жидких сплавов обычно используются температурные и временные зависимости различных структурно-чувствительных свойств (вязкости [6], скорости распространения ультразвука [7–9] и плотности [6, 8]).

В данной работе представлены результаты исследований температурных и временных зависимостей вязкости и периода колебаний подвесной системы с расплавами InBi–Pb . Температурные зависимости этих свойств получены в режиме термоциклирования в температурном интервале от ликвидуса до 850 °C. Временные зависимости вязкости и периода колебаний подвесной системы с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ получены в результате длительных изотермических выдержек при различных температурах. Данные исследования позволяют получить информацию о необратимых

структурных превращениях, происходящих в расплавах InBi–Pb в процессе нагрева после плавления.

Вязкости расплавов InBi–Pb , содержащих 0, 19 (эвтектический состав), 40, 60, 80 и 100 ат. % Pb , определены в режиме нагрева и последующего охлаждения со скоростью 3 град./мин. Измерения вязкости проводили методом крутильных колебаний на автоматизированной установке по методике, подробно описанной в работе [10]. Образцы были получены сплавлением свинца чистотой 99.9985 мас. % и соединения InBi в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1000 °C и изотермической выдержке не менее 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Соединение InBi готовили сплавлением индия (99.999 мас. %) и висмута (99.996 мас. %) в печи сопротивления в атмосфере высокочистого гелия при температуре 300 °C. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия в цилиндрических тиглях из BeO с внутренним диаметром примерно 10 мм и высотой 40 мм. Высота расплава была в 3 раза больше его диаметра, чтобы исключить влияние кривизны мениска на результаты измерений [10]. Погрешности определения периода колебаний и вязкости не превышают соответственно 0.3 мс и 3%.

Температурные зависимости вязкости расплавов InBi с 0, 19 и 40 ат. % Pb , полученные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают между собой и имеют монотонный характер. В отличие от сплавов с содержанием свинца до 40 ат. %, в расплавах $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ и $\text{InBi}_{20}\text{Pb}_{80}$ наблюдался гистерезис вязкости и периода колебаний подвесной системы с расплавом, заключающийся в том, что результаты, полученные в режиме нагрева и охлаждения, не совпадают между собой.

В расплаве $\text{InBi}_{20}\text{Pb}_{80}$ гистерезис вязкости и периода колебаний наблюдался только при первоначальном нагреве и последующем охлаждении. При повторном нагреве расплава после кристаллизации температурные зависимости вязкости и периода колебаний в пределах ошибок измерений совпали с кривыми, полученными в режиме охлаждения. Учитывая вышесказанное, исследования расплава $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ проводили до воспроизводимости кривых нагрева для вязкости и периода колебаний тигля с расплавом в повторных циклах нагрев–охлаждение в интервале от комнатной температуры до 850 °C. Всего было проведено 5 циклов нагрев–охлаждение. Результаты измерений вязкости и периода колебаний тигля с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ для первых четырех циклов представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что на кривых температурной зависимости вязкости при первом нагреве наблюдался отрицательный гистерезис вязкости, т.е. ветвь охлаждения находится ниже ветви на-

грева. Последующие нагревы приводят к положительному гистерезису вязкости (ветвь охлаждения располагается выше ветви нагрева), а температурные зависимости вязкости совпали между собой в пределах точности измерения. С другой стороны, воспроизводимость кривых нагрева для периода колебаний тигля с расплавом достигается только после трех циклов нагрев–охлаждение. При этом все кривые охлаждения для вязкости и периода колебаний совпали между собой. Температура ветвления при последовательных нагревах уменьшалась от 500 до 450°C. Можно предположить, что вблизи точки ветвления температурных зависимостей свойств происходит необратимый переход расплава из микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора (гомогенизация расплава).

Дополнительно были проведены исследования временных зависимостей вязкости и периода колебаний подвесной системы с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ при температурах 250, 285, 350, 400, 415 и 445°C в интервале от температуры ликвидуса до температуры гомогенизации. В этих опытах твердый образец нагревали до заданной температуры со скоростью 5–7 град./мин и проводили изотермическую выдержку в течение 200–300 мин.

На рис. 2 представлены временные зависимости вязкости и периода колебаний подвесной системы с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$.

Из рисунка видно, что при изотермической выдержке расплава при 250, 285 и 350°C значения вязкости η и периода колебаний τ изменялись в течение 50–100 мин, а затем выходили на постоянные значения. Причем значения η и τ , полученные после длительной выдержки, значительно отличаются от своих равновесных значений η_p и τ_p . Величины $(\eta - \eta_p)$ и $(\tau - \tau_p)$ максимальны по абсолютной величине вблизи температуры ликвидуса и уменьшаются с повышением температуры. При температурах близких к температуре гомогенизации вязкость и период колебаний непрерывно изменялись, приближаясь асимптотически к равновесным значениям.

Величина обратная времени релаксации характеризует скорость, с которой происходит процесс гомогенизации расплава. Время релаксации t_r может быть определено из уравнения

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})e^{-t/t_r}, \quad (1)$$

где η_0 и η_{∞} – начальное и предельное значения вязкости при постоянной температуре, t – время. С помощью уравнения (1) для временных зависимостей вязкости при температурах 400, 415 и 445°C определено время релаксации, которое уменьшается от 323 до 129 мин с повышением температуры.

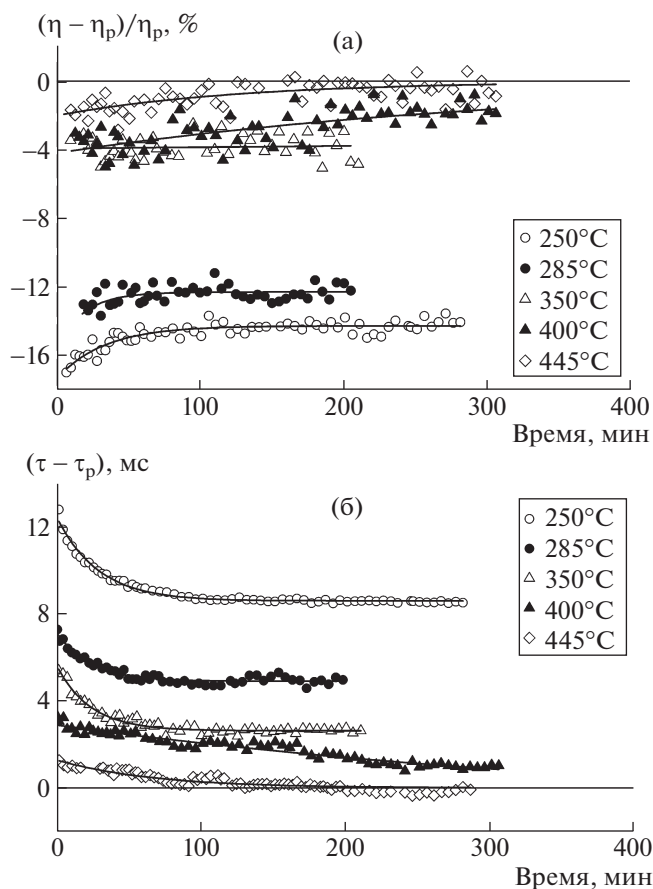


Рис. 2. Временные зависимости вязкости η (а) и периода колебаний τ подвесной системы (б) с расплавом $\text{InBi}_{40}\text{Pb}_{60}$ при различных температурах. Величины η_p и τ_p соответствуют равновесным значениям вязкости и периода колебаний.

Вблизи температуры гомогенизации зависимость $\ln t_r = f(1/T)$ выражается прямой линией. Следовательно, релаксационный процесс связан с преодолением активационного барьера E_a и время релаксации изменяется с температурой T по экспоненциальному закону:

$$t_r = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (равен времени релаксации при $T \rightarrow \infty$), R – универсальная газовая постоянная. Энергия активации этого процесса, определенная с помощью уравнения (2), составляет 83 кДж/моль.

Оценка времени релаксации процесса гомогенизации для температур близких к ликвидусу по временным зависимостям вязкости или периода колебаний невозможна, т.к. эти кривые практически не изменялись при временных выдержках более 100 мин (см. кривые вязкости и периода колебаний для температур 250, 285 и 350°C на рис. 2). Оценка времени релаксации при температуре

ликвидуса с помощью уравнения (2) дает практически бесконечную величину (34000 мин, или 23 дня). Это позволяет предположить, что неравновесное состояние в расплавах InBi–Pb вблизи ликвидуса является метастабильным.

Определенные в данной работе времена релаксации и энергия активации процесса гомогенизации значительно превышают значения, известные из литературы для других систем. В системе Al–Ni–(La/Y/Ce) время релаксации вблизи температуры ликвидуса равно примерно 200 мин, а $E_a = 45$ кДж/моль [11]. В расслаивающихся системах Ga–Sn–Bi [12] и Ga–Bi [13] времена релаксации вблизи температуры ликвидуса равны 150 и 740 мин соответственно, а энергия активации составляет 11–15 кДж/моль.

Более высокие значения периода колебаний тигля с расплавом InBi₄₀Pb₆₀ в неравновесном состоянии по сравнению с равновесным можно объяснить, если предположить существование в неравновесном расплаве дисперсной фазы, содержащей преимущественно свинец. Вращательно-колебательное движение тигля с расплавом приводит к смещению частиц более тяжелой дисперсной фазы к стенкам тигля под действием центробежной силы. Это ведет к увеличению момента инерции и, соответственно, периода колебаний. С одной стороны, эти частицы должны быть достаточно большими, чтобы центробежная сила могла сместить их к стенкам тигля. С другой стороны, согласно работе [14], их размер не должен превышать нескольких микрон. При большем размере происходит быстрая седиментация (осаждение) этих частиц.

Существование в неравновесных эвтектических и монотектических расплавах выше кривой ликвидуса дисперсных частиц подтвердили эксперименты по изучению малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) и скорости распространения ультразвука. В жидком эвтектическом сплаве Sn–26.1 ат. % Pb с помощью SANS обнаружены частицы размером 1–80 нм, отличающиеся по плотности от окружающего расплава [6]. В расплавах Ga–Pb [7], Ga–Bi [8] и Bi–Pb [9] в широком интервале температур над ликвидусом обнаружена зависимость скорости ультразвука от расстояния до дна тигля, которую можно объяснить седиментацией дисперсных частиц, обогащенных более тяжелым компонентом, в поле естественной гравитации. Предположив их больцмановское распределение по высоте, для расплава Ga₄₀Pb₆₀ радиус этих частиц был оценен как 30–40 нм [7].

Для анализа полученных результатов рассмотрим диаграмму состояния системы InBi–Pb, которая относится к диаграммам эвтектического типа. Сплав эвтектического состава содержит 19 ат. % Pb и плавится при температуре 76°C [2]. Предельная растворимость InBi в свинце при эв-

тектической температуре составляет 30 ат. %. С понижением температуры растворимость InBi в свинце уменьшается, и при комнатной температуре твердый раствор содержит около 25 ат. % InBi. Растворимость свинца в InBi практически отсутствует. Таким образом, структура сплавов, содержащих 40 и 60 ат. % Pb, в твердом состоянии состоит из эвтектики, первичных кристаллов твердого раствора на основе свинца и небольшого количества вторичных кристаллов InBi, выделяющихся из твердого раствора. Сплав InBi₂₀Pb₈₀ кристаллизуется как твердый раствор на основе свинца. Однако, в реальном процессе кристаллизации заэвтектических сплавов InBi–Pb из-за низкой скорости диффузии в твердофазной фазе происходит дендритная ликвация. В результате фактическая линия солидуса оказывается ниже равновесной, а эвтектика может образоваться при содержании свинца в сплаве более 70%.

Мы предполагаем, что неоднородность возникает при плавлении двухфазного слитка и обусловлена существованием в расплаве дисперсных частиц, обогащенных свинцом. Отсутствие воспроизводимости кривых нагрева для вязкости и периода колебаний сплавов InBi₄₀Pb₆₀ и InBi₂₀Pb₈₀ наводит на предположение, что после первой кристаллизации структура этих сплавов сильно отличается от равновесной. Последовательные нагревы и охлаждения данных сплавов приводят к уменьшению степени дендритной ликвации. Например, структура сплава InBi₂₀Pb₈₀ после первой кристаллизации, по-видимому, содержит небольшое количество неравновесной эвтектики. При повторном охлаждении сплав кристаллизуется как твердый раствор. Поэтому гистерезис вязкости и периода колебаний наблюдается в расплаве InBi₂₀Pb₈₀ только при первом нагреве и последующем охлаждении и не воспроизводится при повторном нагреве.

В заключение отметим, что неравновесное состояние в системе InBi–Pb наблюдается в довольно узком концентрационном интервале и наиболее ярко проявляется в расплаве InBi₄₀Pb₆₀. В расплавах InBi–Pb неоднородность возникает при плавлении двухфазного слитка и обусловлена существованием в расплаве дисперсных частиц. Мы предполагаем, что в расплаве InBi₄₀Pb₆₀ вблизи температуры ликвидуса реализуется метастабильное состояние, которое при температуре гомогенизации быстро разрушается. Указанные необратимые превращения в расплавах InBi–Pb сопровождаются существенными изменениями вязкости, особенно вблизи температуры ликвидуса. Поэтому данная информация будет полезна в случае использования их в качестве теплоносителя.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19–03–00770–а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильвес В.Г., Филиппов В.В., Яценко С.П. Фазовые равновесия в системе In–Bi–Pb // *Металлы*. 1992. № 5. С. 166–168.
2. Voa D., Ansara I. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi–In–Pb // *Thermochim. Acta*. 1998. V. 314. P. 79–86.
3. Živković D., Manasijević D., Živković Ž. Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // *Thermochim. Acta*. 2004. V. 417. P. 119–125.
4. Баум Б.А. О взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний // *Расплавы*. 1988. № 2. С. 18–32.
5. Замятин В.М., Баум Б.А. Неравновесность металлического расплава и другие факторы, определяющие качество металлопродукции // *Расплавы*. 2010. № 3. С. 12–20.
6. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // *Расплавы*. 2005. № 1. С. 22–48.
7. Filippov V., Popel P. Investigation of microheterogeneities in Ga–Pb melts by acoustic methods // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. № 32–40. P. 3269–3273.
8. Yagodin D., Popel P., Filippov V. Metastable microheterogeneity of melts in the Ga–Bi system with limited solubility of components in liquid state // *J. Mater. Sci*. 2010. V. 45. P. 2035–2041.
9. Борисенко А.В., Ягодин Д.А., Филиппов В.В., Попель П.С., Мозговой А.Г. Температурные зависимости скорости ультразвука в жидких висмуте, свинце и их сплавах // *Расплавы*. 2011. № 6. С. 62–71.
10. Филиппов В.В., Упоров С.А., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Гельчинский Б.Р. Автоматизированная установка для измерения вязкости металлических расплавов // *Приборы и техника эксперимента*. 2016. № 2. С. 139–145.
11. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Васин М.Г., Ладьянов В.И., Корепанов А.Ю. Релаксационные процессы в жидких сплавах Al–Ni–(La/Y/Ce) // *Расплавы*. 2015. № 1. С. 3–16.
12. Wang Z., Sun Z., Jiang S., Wang X. Electrical resistivity study on homogenization process of liquid immiscible Bi–Ga–Sn alloy in melting process // *J. Mol. Liq*. 2017. V. 237. P. 10–13.
13. Wang Z.M., Geng H.R., Zhou G.R., Guo Z.Q., Teng X.Y. Metastable microheterogeneity in liquid monotectic Bi–Ga alloys // *Int. J. Cast Metals Res*. 2011. V. 24. № 2. P. 65–69.
14. Filippov V., Yagodin D., Popel P. Investigation of the kinetics of Ga–Pb melt separation using an acoustic method // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. № 32–40. P. 3260–3263.

TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF THE VISCOSITY OF InBi–Pb MELTS

V. V. Filippov^{a,b,#}, K. Yu. Shunyaev^{a,b}, and Academician of the RAS L. I. Leont'ev^a

^a Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

^b Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: vvfilippov@mail.ru

The temperature and time dependences of viscosity of InBi_{100–x}Pb_x melts ($x = 0, 19, 40, 60, 80, 100$ at. %) were studied by the method of damped torsional oscillations. The intermediate compositions of this system have been studied for the first time. It was established that the curves of viscosity and the period of oscillation of InBi–Pb melts with lead contents up to 40 at. % obtained in the heating and cooling regimes coincide and are monotonous. In the InBi₄₀Pb₆₀ melt, the hysteresis of the viscosity and the oscillation period of the suspension system with the melt is observed only in the first heating–cooling cycle, and in InBi₂₀Pb₈₀, after the first heating–cooling cycle, the viscosity hysteresis changes sign from negative to positive. From the results of measurements of the time dependences of the viscosity of the InBi₄₀Pb₆₀ melt at a constant temperature, the relaxation time is determined, which decreases exponentially with increasing temperature. The activation energy of the melt homogenization process is found. The relaxation time and activation energy of the homogenization process determined in this work significantly exceed the values obtained in the literature for other systems. The long relaxation time near the liquidus suggests that this nonequilibrium state in the InBi₄₀Pb₆₀ melt is metastable. The established conditions for the transition of the system to an equilibrium state for InBi–Pb alloys used as a coolant must be taken into account.

Keywords: viscosity, temperature and time dependences, InBi–Pb melts, hysteresis, metastable state