_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА __ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 52-334.4:669.35-404

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Си-Ni

© 2019 г. О. А. Чикова^{*a*,*}, Г. А. Ткачук^{*a*,**}, В. В. Вьюхин^{*a*,***}

^aУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия * e-mail: chik63@mail.ru ** e-mail: g.a.tkachuk@urfu.ru *** e-mail: v.v.vvukhin@urfu.ru

Поступила в редакцию 18.03.2018 г.

Проведено измерение кинематической вязкости расплавов системы Cu—Ni с содержанием никеля 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 ат. %. Кинематическую вязкость измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме охлаждения образцов. Результаты измерений обсуждены в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций. В результате анализа температурных зависимостей кинематической вязкости определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава. Исследование посвящено изучению закономерностей перехода "жидкость—жидкость" в металлических расплавах системы Cu—Ni, образующих при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов.

Ключевые слова: расплавы Cu–Ni, вязкость, теория абсолютных скоростей реакций, переход "жидкость–жидкость", уравнение Аррениуса, энергия активации вязкого течения **DOI:** 10.1134/S0044453719020067

Представления о многокомпонентных металлических расплавах как микронеоднородных системах в широком интервале температур выше ликвидуса сформировались в результате проведения многочисленных экспериментов [1-7]. В соответствии с этими представлениями разрушение микронеоднородного состояния происходит при нагреве до определенной для каждого состава температуры или иных энергетических воздействиях на расплав. В ряде работ разрушение микронеоднородностей в многокомпонентных металлических расплавах описывается как переход "жидкость-жидкость" [8-19]. Выяснение условий перехода "жидкость-жидкость" для сплавов с различным типом диаграмм состояния является актуальной задачей физической химии металлических материалов и поддерживается потребностями современной инженерии материалов. В настоящее время происходит активное накопление опытных данных об условиях и закономерностях перехода "жидкость-жидкость" в многокомпонентных металлических расплавах. Измеряются такие физико-химические характеристики расплавов, как вязкость, удельное электросопротивление, плотность и поверхностное натяжение, анализ температурных зависимостей этих свойств позволяет получить свидетельства структурного перехода "жидкость-жидкость".

Физические характеристики перехода "жидкость-жидкость" (TI-LLST), как правило, подтверждаются рентгеновской дифракцией, измерениями электросопротивления расплавов [8, 13-15, 19]. При анализе результатов физико-химического эксперимента применяются как аналитические, так и численные методы расчета коэффициентов переноса в неоднородных средах. Однако до сих пор нет общепринятой теории перехода "жидкость-жидкость", не разработана микронеоднородного универсальная модель строения многокомпонентных металлических расплавов. На основе обобщения многочисленных данных эксперимента предложена модель микронеоднородного строения металлических расплавов, компоненты которых взаимодействуют эвтектически и монотектически, модель микрогетерогенного состояния [1, 2, 7]. Микрогетерогенность расплава имеет наследственный характер; дисперсные частицы характеризуются отличным элементным составом от остального расплава и сушествуют благодаря наличию избыточной свободной энергии на их границе. Для необратимого разрушения микрогетерогенного состояния нужны перегревы расплава над линией ликвидуса до определенной для каждого состава температуры или иные энергетические воздействия на расплав. После необратимого разрушения микрогетерогенности расплав переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла, а именно, увеличивается переохлаждение на границе раздела фаз. Увеличение глубины переохлаждения приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента.

Экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры металлических расплавов эвтектических и монотектических систем обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей их свойств, в частности, вязкости [1, 4, 6, 7, 13]. В частности, обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава, соответствующим режимам нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис). Температуру, соответствующую разрушению микрогетерогенного состояния расплава, определяли по началу высокотемпературного совпалаюшего участка температурных зависимостей кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения. В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов получены и прямые свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности при нагреве расплавов Al-Si эвтектического и заэвтектического состава до определенных для каждого состава температур [2, 20].

В данной работе с целью изучения условий и закономерностей перехода "жидкость-жидкость" в расплавах с неограниченной смешиваемостью компонентов проведено экспериментальное изучение температурных зависимостей кинематической вязкости жидких сплавов Си-Ni. Лиаграмма состояния системы Cu-Ni характеризуется непрерывным рядом твердых растворов [21]. В рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций проведен анализ температурных зависимостей вязкости расплавов Cu-Ni и определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава. В частности, на основе анализа температурных зависимостей вязкости расплавов получены данные о размере структурных единиц вязкого течения [22, 23]. Результаты исследования актуальны и для современной инженерии материалов. Измерение и анализ температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Си-Ni позволяет определить условия смешиваемости компонентов в максимально широкой области составов и температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематическую вязкость v расплавов Cu—Ni измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме изотермических выдержек 20 мин, со ступенчатыми изменениями температуры – 40°С. Измерения кинематической вязкости проводились в режиме охлаждения в интервале температур от 1650°С до температуры ликвидус. Исследованы расплавы Си-Ni с содержанием никеля от 10 до 90 ат. % с шагом в 10 ат. % Ni. Шихтовыми материалами при приготовлении образцов служили медь Мк00, никель Н-1. В опытах использованы тигли из ВеО. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10⁵ Па. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1°C с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фоторегистрации колебаний. Метоизмерений кинематической вязкости лика расплавов ранее подробно описана в работах [24- Систематическая погрешность измерения v составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности p = 0.95 не превышала 1.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения кинематической вязкости расплавов Cu—Ni с содержанием никеля 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 ат. % представлены на рис. 1. Результаты измерений кинематической вязкости расплавов Cu—Ni согласуются с литературными данными [28, 29].

Для всех изученных расплавов системы Cu—Ni обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости v(t).

С целью качественного анализа характера аномалий температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Cu—Ni v(t) дополнительно построены зависимости ln v(1/T) (рис. 2) и концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов (рис. 3).

Определены характерные температуры T_1 и T_2 , при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава — энергии активации вязкого течения ε и энтропийного множителя A в уравнении Аррениуса [24]:

$$v = A \exp(\varepsilon/kT), \tag{1}$$

где, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Значения температур T_1 и T_2 приведены в табл. 1.

Согласно теории Эйринга температурная зависимость вязкости жидкости описывается уравнением [23]:

$$v = hN_{\rm A}/\mu \exp(\Delta G^{*}/RT) =$$

$$= hN_{\rm A}/\mu \exp(-\Delta S^{*}/R)\exp(\Delta H^{*}/RT),$$
(2)



Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Cu-Ni.

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, ΔG^{\neq} — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, ΔH^{\neq} — энтальпия активации вязкого течения, ΔS^{\neq} — энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная. Из сравнения уравнения Аррениуса (1) и уравнения Эйринга (2), следует, что энтропийный множитель А в уравнении Аррениуса определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^{\neq} :

$$A = hN_{\rm A}/\mu\exp(-\Delta S^{\neq}/R). \tag{3}$$

В данной работе аналогично работе [12], где исследуется переход "жидкость—жидкость" в металлических расплавах, энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса (1) представлен в виде зависимости от v — объема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер):

$$\mathbf{A} = h/(vp). \tag{4}$$

Тогда, объем, приходящийся на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер), будет равен:

$$v = h/(A\rho), \tag{5}$$

где *р* – плотность расплава.

Таблица 1. Характерные температуры изменения характеристик вязкого течения расплавов Cu-Ni

[Ni], ат. %	<i>T</i> ₁ , °C	<i>T</i> ₂ , °C
10	1185	1424
20	1204	1353
30	1237	1443
40	1295	1505
50	1265	1534
60	1296	1475
70	1325	1414
80	1415	1536
90	1385	1504

184

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 93 № 2 2019



Рис. 2. Зависимости $\ln v(1/T)$ расплавов Cu-Ni.

Полученные в результате вычислений для расплавов Cu–Ni значения энергии активации вязкого течения ε и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v, приведены в табл. 2. Вычисление ε и v выполнено отдельно для трех интервалов температур: 1 – от температуры T_2 до температуры 1650°С, 2 – от T_1 до T_2 , 3 – от температуры ликвидус до T_1 .

Значение энергии активации вязкого течения и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, от участка 1 к участку 3 повышается для всех исследованных расплавов Cu—Ni. Так как объем на структурную единицу расплава v от участка 1 к участку 3 увеличивается, можно сде-



Рис. 3. Изотермы кинематической вязкости расплавов Cu-Ni.

лать вывод о том, что структура расплава перед кристаллизацией становится более рыхлой. Энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса (1) ведет себя противоположным образом объему на структурную единицу расплава v (4), также ведет себя и энтропия активации вязкого течения

 ΔS^{\neq} (3). Из анализа данных эксперимента можно предположить, что смена режима вязкого течения начинается при охлаждении расплава от T_2 и заканчивается при достижении T_1 . В данном случае идет речь не о разрушении микронеоднородностей наследственного характера, а об изменении характерного размера структурных единиц вязкого течения — кластеров. Известно, что нагрев связан с повышением энтропии, при этом вещество, как правило, переходит в модификацию, обладающую более высокой разупорядоченностью структуры. Охлаждение расплава, напротив, связано с понижением энтропии и повышением упорядоченности структуры.

В рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций $v_f - \phi$ луктационный свободный объем связан с объемом на структурную единицу расплава v: если d означает эффективный диаметр каждой молекулы, то $v_f = 8(v^{1/3} - d)^3$ [23]. Микрогетерогенный расплав, компоненты которого взаимодействуют эвтектически или монотектически, представляет собой совокупность дисперсных частиц, которые и являются структурными единицами вязкого течения. При переходе расплава в однородное на атомном уровне состояние структурными единицами вязкого течения становятся отдельные атомы [24]. Изменение объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v для расплавов Cu—Ni с измене-

нием температуры не носят столь радикальный характер: при переходе от участка 1 к участкам 2 и 3 величина *v* отвечает размеру атома (табл. 2).

Известны экспериментальные свидетельства микронеоднородного строения расплавов Cu-Ni; речь идет об образовании в расплаве кластеров или ассоциатов атомов [30-33]. Денситометрические исследования показали. что расплавы Cu-Ni характеризуются отрицательным избыточным объемом [30]. Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей для жидкого сплава Cu70Ni30 при температурах выше и ниже его ликвидуса (1230°С) обнаружили различие между структурами жидкого и переохлажденного расплава через размеры кластеров. В интервале температур 1250-1400°С корреляционный радиус кластера оказался равен 1.125 нм, атомный номер кластера составил 403, в состоянии переохлажденной жидкости (1200°С) - 1.3 нм и 704 соответственно. Структура жидкого сплава Cu70Ni30 определена авторами [31] как ГЦК-подобная. Для идентификации структурного перехода в переохлажденных расплавах Cu-Ni изучено поведение удельного сопротивления [32]. Во всем диапазоне концентраций обнаружено линейное поудельного сопротивления веление температурой в переохлажденных жидких сплавах Cu-Ni. Авторы [32] сделали вывод, что образование икосаэдрического порядка может не влиять на рассеяние электронов в переохлажденных жидких сплавах Cu-Ni. Иной результат получен авторами [33] при изучении электросопротивления переохлажденных жидких сплавов Cu-Ni разных составов. Для сплавов богатых никелем, т.е. для жидких сплавов Cu20Ni80 и Cu40Ni60, температурная зависимость удельного электросопротивления имеет типичный линейный характер во всем диапазоне температур. Значительное отклонение от линейного поведения обнаружено для жилкого сплава Cu60Ni40 и. также менее отчетливо, для жидкого сплава Cu80Ni20. Авторы это объясняют образованием в расплаве ассоциатов атомов никеля, которые влияют на сечение рассеяния электронов проводимости.

О неоднородности распределения разносортных атомов в расплавах Cu—Ni, также свидетельствует отклонение концентрационных зависимостей вязкости расплавов, отвечающих режиму охлаждения металла, от идеальных изотерм и их немонотонный характер (рис. 3). Ранее аналогичный результат был получен при изучении концентрационных зависимостей кинематической вязкости расплавов Cu—Pb, отвечающих режиму охлаждения, что авторы [7] интерпретировали в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов. В рамках квазихимического приближения теории нерегулярных растворов по концентрационным зависимостям вязкости расплавов возможна даже оценка парамет-

Таблица 2. Значения энергии активации вязкого течения є и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, *v* для расплавов Cu–Ni

Состав		$\varepsilon \times 10^{-20}$,	$v \times 10^{-30}$,
		Дж/К	м ³
Си – 10 ат. % Ni	1	3.549	1.275
	2	3.906	1.542
	3	5.331	3.335
Си – 20 ат. % Ni	1	2.684	0.712
	2	4.252	1.456
	3	4.726	1.859
Си – 30 ат. % Ni	1	0.731	0.296
	2	2.526	0.592
	3	4.62	1.612
Си – 40 ат. % Ni	1	8.66	6.416
	2	2.702	0.497
	3	4.215	1.219
Си – 50 ат. % Ni	1	1.133	0.429
	2	4.066	1.463
	3	5.025	2.272
Си – 60 ат. % Ni	1	1.863	0.485
	2	3.978	1.168
	3	4.473	1.5
Си – 70 ат % Ni	1	4.404	1.341
	2	2.541	0.603
	3	3.274	0.832
Си – 80 ат. % Ni	1	1.967	0.411
	2	10.215	11.996
	3	2.051	0.349
Си – 90 ат. % Ni	1	4.259	1.131
	2	4.626	1.32
	3	4.890	1.477

Примечание. Вычисление є и v выполнено отдельно для трех интервалов температур: 1 – от температуры T_2 до температуры 1650°С, 2 – от T_1 до T_2 , 3 – от температуры ликвидуса до T_1 .

ра ближнего порядка и интегральной энтальпии смешения.

Таким образом, изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Cu—Ni с содержанием никеля 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 ат. % в интервале температур от ликвидуса до 1650°С. Измерения вязкости проведены в режиме охлаждения. Построены температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости. Результаты авторы интерпретируют в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций. В результате анализа температурных зависимостей кинематической вязкости определены температуры T_1 и T_2 , при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава. Исследование позволило выявить новые закономерности перехода "жидкость—жидкость" в металлических расплавах системы Cu—Ni, образующих при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов. Результаты исследования также могут быть использованы при разработке режимов литья технически важных сплавов Cu90Ni10 и Cu70Ni30, коррозионностойких по отношению к морской воде, предполагающем нагрев расплава до температур выше T_1 и ниже T_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. // High Temperature Materials and Processes. V. 14. № 4. 1995. P. 219.
- Popel P.S., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U. // J. Non-Cryst. Solids. V. 353. 2007. P. 3243.
- 3. Чикова О.А. // Расплавы. 2008. № 9. С. 65.
- 4. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г. // Металлургия машиностроения. 2010. № 2. С. 12.
- Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I. // High Temperature. 2015. V. 53. № 4. P. 491.
- Chikova O.A., Nikitin K.V., Moskovskikh O.P., Tsepelev V.S. // Acta Metallurgica Slovaca. 2016. V. 22. № 3. P. 153.
- Чикова О.А., Московских О.П., Цепелев В.С. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 555.
- 8. *Xianfen Li, Fangqiu Zu, Lanjun Liu et al.* // J. of Alloys and Compounds. 2008. V. 453. P. 508.
- 9. Schaffer P.L., Mathiesen R.H., Arnberg L. et al. // New J. Physik. 2008. № 10. 053001.
- 10. *Chen J., Zu F., Li X. et al.* // Metals and Materials Int. 2008. V. 14. № 5. P. 569.
- Li X., Zhang F., Zu F. et al. // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 505. P. 472.
- Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al. // Metallurg. and Mater. Transactions A: Phys. Metall. Mater. Sci. 2012. V. 43. P. 4023.
- Mudry S., Korolyshyn A., Vus V., Yakymovych A. // J. of Molecular Liquids. 2013. V. 179 P. 94.
- 14. Yakymovych A., Shtablavyi I., Mudry S. // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 610. P. 438.
- Zu F. // A Brief Review on the New Physical Phenomenon / Metals. 2015. V. 5. P.395.

- Li X. F., Zhao X. M., Zhang F. et al. // Kovove Mater. 2016. V. 54. P. 205.
- Li M., Zhang Y., Wu C., Geng H. // Appl. Phys. A. 2016.
 V. 122. P. 171.
- 18. Zhao X., Wang C., Zheng H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 15962.
- He Y., Li J., Wang J. et al. // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. P. 391.
- 20. *Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 550. № 15. P. 9.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
- 22. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1981. 172 с.
- Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. Под ред. акад. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова. М.: Гос. из-во ин. лит-ры. 1948. 583 с.
- 24. Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 925.
- 25. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
- Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н. // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919.
- Поводатор А.М., Конашков В.В., Вьюхин В.В., Цепелев В.С. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов: Пат. № 2386948 РФ // Б. И. 2010. № 11.
- Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справ. изд. / Под ред. Н.А. Ватолина. М.: Металлургия, 1995. 649 с.
- Белоусов А.А., Бахвалов С.Г., Алешина С.Н. и др. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов. Справочник. Екатеринбург: УрОРАН, 1997. 124 с.
- Brillo J., Egry I. // Zeitschrift fuer Metallkunde /Materials Research and Advanced Techniques. V. 95. № 8. 2004. P. 691.
- Tian X., Chen X., Ilinsky A.G. // Science in China, Series A: Mathematics, Physics, Astronomy. 2000. V. 43. № 12. P. 1301.
- 32. *Guo F., Lu T., Qin J. et al.* // Physica B: Condensed Matter. V. 407. № 21. 2012. P. 4108.
- Richardsen T., Lohöfer G., Egry L. // Int. J. Thermophysics. 2002. V. 23. № 5. P. 1207.