

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 52.334.4:669.35-404

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Al–In

© 2021 г. О. А. Чикова^{a,b}, Н. И. Синицин^{a,*}, В. В. Вьюхин^a

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^b Уральский педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

*e-mail: n.i.sinitin@urfu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Приведены оригинальные экспериментальные данные о вязкости жидких сплавов Al–In. Результаты измерений обсуждены в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. На основе данных эксперимента сделан вывод о закономерностях эволюции микрогетерогенности при изменении температуры расплава и проведена численная оценка параметров микрогетерогенной структуры жидких сплавов Al–In, в частности, размеров дисперсных частиц.

Ключевые слова: жидкие сплавы Al–In, вязкость, микрогетерогенность, структурный переход “жидкость–жидкость”, перегрев расплава, теория абсолютных скоростей реакций, свободный объем, молярная вязкость

DOI: 10.31857/S0044453721050083

Сплавы Al–In имеют диаграмму состояния монотектического типа, что затрудняет получение однородных по составу материалов вследствие обогащения тяжелым компонентом нижней части слитка [1–4]. Известно, что быстрое затвердевание, добавление эффективного инокулянта для зарождения капель неосновной фазы и приложение внешних полей могут способствовать образованию однородных слитков со структурой “замороженной эмульсии”. Ряд двух- и трехкомпонентных композитов Al, Sn и/или In были механически подготовлены для генерации водорода [5]. Сплавы Al–40 мас. % In и Al–70 мас. % In были термически обработаны в космосе. Обработка включала гомогенизацию при температуре выше интервала смешиваемости и быстрое охлаждение через интервал смешиваемости с последующим полным затвердеванием. Получены неожиданные результаты – вместо тонких однородных структур сплавы состояли из макроскопически измеренной центральной области, обогащенной алюминием, окруженной металлом, богатым индием [6]. Однако последние опыты в космосе по направленной кристаллизации сплава Al–Bi–Sn дали обнадеживающий результат: получена однородная микроструктура, несмотря на оседание Стокса и конвекцию расплава [7]. Результаты рентгенографического исследования в реальном времени процесса разделения жидких фаз в расплаве Al–10 ат. % In показали определяющую роль гидродинамической неустойчивости вслед-

ствие большого различия плотностей дисперсной и матричной фаз [8]. Изучена эволюция микроструктуры сплава Al–Bi во время разложения жидкость–жидкость и показано, что добавление в сплав Al–Bi поверхностно-активного элемента (олова) позволяет контролировать процесс затвердевания благодаря снижению энергетического барьера нуклеации и скорости конвекции Маронгони Bi-богатых капель [9]. Сплавы Al–In с однородной структурой “замороженной эмульсии” были изготовлены методом быстрого затвердевания и характеризовались однородным распределением очень мелких частиц In, введенных в Al-матрицу. При одинаковой скорости охлаждения средний размер частиц In увеличивается с ростом содержания In. При одинаковом элементном составе сплава средний размер частиц In уменьшался с увеличением скорости охлаждения; скорость охлаждения, удельная межфазная свободная энергия и механизм роста оказали существенное влияние на микроструктуру [10–13].

Известен способ получения сплавов Al–In монотектического состава со структурой “замороженной эмульсии”, предполагающий перегрев расплава выше определенной для каждого состава температуры [14, 15]. В мировой практике используется термин “Melt Superheating Treatment (MST)” [16]. MST понимается как высокотемпературная обработка расплава с последующим быстрым охлаждением до температуры заливки и

выдержкой в течение короткого времени перед заливкой. Изучено влияние MST на формирование структуры ядро–оболочка сплава $Al_{75}Bi_9Sn_{16}$ и показано: 1) структура ядро–оболочка с ядром, обогащенным Sn–Bi, и оболочкой, обогащенной Al, может быть сформирована в обычных условиях литья, 2) MST может способствовать образованию структуры ядро–оболочка за счет увеличения времени затвердевания и уменьшения средней скорости затвердевания и вязкости [16]. Изучено влияние MST сплавов Cu–Pb–Sn на морфологию и размер частиц вторичной фазы сплавов, обогащенных Pb, в частности, установлено, что повышение температуры литья приводит к увеличению размера частиц [17]. Тем не менее, точный механизм MST до сих пор полностью не понят, и есть расхождения в предложенных объяснениях.

Одно из наиболее распространенных объяснений влияния MST на микроструктуру сплавов – структурный переход в жидких металлических сплавах с монотектическим превращением “гетерогенная жидкость – гомогенная жидкость” при нагреве до определенной температуры [18, 19]. Известно, что разрушение микрогетерогенной структуры монотектического расплава и перевод его в однородное состояние на атомном уровне при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростями $\sim 1–10$ К/с приводят к увеличению переохлаждения на фронте кристаллизации и, как следствие, к формированию структуры “замороженной эмульсии” [20]. Температуру, при нагреве до которой микрогетерогенность разрушается, определяют по точке ветвления температурных зависимостей структурно чувствительных свойств расплава (вязкости, плотности, электросопротивления и т.д.) и из дифракционных данных [21].

Цель настоящей работы – изучение температурных зависимостей вязкости расплавов Al–In для определения температур перегрева расплава (MST), когда микрогетерогенность разрушается, и расплав переходит в гомогенное на атомном уровне состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Al–In с содержанием индия 10, 20, 30, 40, 50, 80 и 90 мас. % синтезировали в лабораторных условиях в инертной атмосфере. Сплавление исходных материалов – алюминия марки А999 по ГОСТ 11069-74 ($\sim 99.999\%$ Al) и индия марки In-000 по ГОСТ 10297-94 ($\sim 99.9995\%$) – по особой методике, позволяющей противодействовать разделению металла по удельной массе. В тигли из BeO загружали сначала Al и подвергали его вакуумированию при 1270 К в динамическом вакууме ниже 1 Па в течение 40–60 мин с целью удаления оксидной пленки. Затем образец кри-

сталлизовали, загружали In и в вакууме нагревали до 520 К, после чего с целью подавления испарения металла в установку запускали высокочистый гелий под давлением $> 3 \times 10^5$ Па. В специальных опытах установлено, что в этих условиях интенсивное испарение индия начиналось лишь при температурах, превышающих 1770 К.

Кинематическую вязкость ν жидких сплавов Al–In измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом [22–24]. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Температуру измеряли с помощью термпары ВР-5/20. Измерение вязкости проводили с шагом по температуре 50 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. При каждой температуре производили не менее 10 последовательных отсчетов. Значения вязкости считали стабилизировавшимися, если их среднеквадратичный разброс не превышал случайной погрешности измерений. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом. Систематическая погрешность измерения ν 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 вязкости сплавов Al–In с содержанием In 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 90 мас. % в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов приведены на рис. 1. Полученные данные согласуются с результатами измерения вязкости [25, 26] и других структурно чувствительных свойств расплавов Al–In: электросопротивления [27], поверхностного натяжения [28, 29]. В режиме нагрева до T_0 обнаружена неустойчивость значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. При нагреве расплава до температуры T_0 начинается разрушение микрогетерогенного состояния. Неустойчивость значений вязкости выше случайной погрешности измерений (1.5%), определяющей разброс точек в ходе одного опыта, сохранялась и далее в ходе нагрева до температуры T^* , при которой заканчивается разрушение микрогетерогенного состояния. При температурах выше T^* , а при последующем охлаждении и ниже этого значения, вплоть до купола расслоения T_m , фиксируются стабильные значения вязкости. В двухфазной области наблюдается существенный разброс значений кинематической вязкости, свидетельствующий о распаде системы на две жидкости. Отмеченная неустойчивость значений вязкости при нагреве связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости (при нагреве выше T_m) система пере-

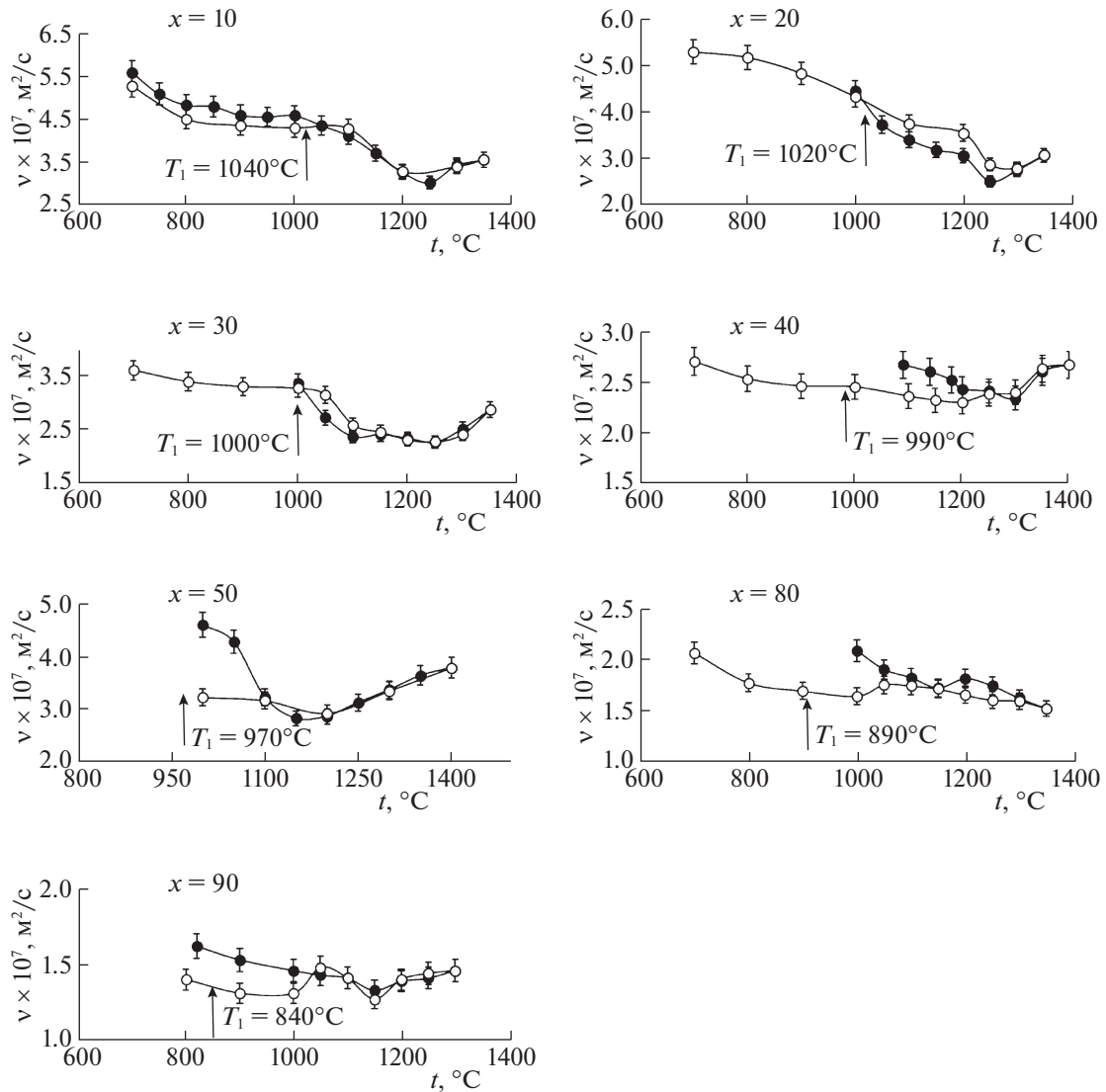


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al – x мас. % In: ● – нагрев, ○ – охлаждение; T_1 – расчетные температуры.

ходит из макроскопически расслоенного в микрогетерогенное состояние типа микроэмульсии, которая разрушается в интервале температур от T_0 до T^* . Ранее в работах [14, 15] описано, что при нагреве расплавов Al–In замонотектических составов ниже T^* после кристаллизации фиксируется граница раздела фаз, обогащенных различными компонентами. По мере роста температуры расплава и ее приближения к T^* эта граница размывается, а затем при нагреве до температуры T^* происходит полное подавление макрорасслоения слитков. Структура в этом случае состоит из равномерно распределенных по всему объему алюминиевой матрицы капель индиевой фазы размером 5–6 мкм и аналогична квазиэвтектической. Комплексное воздействие перегрева расплава и высокоскоростной кристаллизации при-

водит к сдвигу монотектической точки в область больших концентраций индия. Разрушение микрогетерогенности при последующем охлаждении и кристаллизации способствует переохлаждению расплава и обуславливает формирование сферолитных форм роста кристаллов твердой фазы. Следует также отметить аномальное повышение вязкости расплавов Al–In при нагреве выше T^* , что может быть интерпретировано как свидетельство перехода расплава в квазигазовое состояние.

Рассмотрим отдельно результат измерения кинематической вязкости расплава Al–10 мас. % In домонотектического состава (рис. 1). Ветвления, т.е. несовпадения температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис), не обнаружено. Анализ температурных

Таблица 1. Параметры вязкого течения энергия активации вязкого течения и объем структурной единицы вязкого течения v для расплавов Al–xIn (в режиме охлаждения)

x , мас. %	Интервал	$\varepsilon \times 10^{-20}$, Дж/К	$v \times 10^{-30}$, м ³
20	$T_m - T_0$	1674.39	1.39
	$T_0 - T^\#$	3866.25	4.80
30	$T_m - T_0$	557.19	0.89
	$T_0 - T^\#$	4273.79	7.37
40	$T_m - T_0$	308.65	0.92
	$T_0 - T^\#$	4596.46	1.01

зависимостей кинематической вязкости расплавов Al–In в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций позволяет оценить численные значения характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергии активации вязкого течения ε и энтропийного множителя A в уравнении Аррениуса–Френкеля–Эйринга [30]:

$$v = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, зависимость вязкости жидкости от температуры описывается уравнением [29]:

$$v = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

где h – постоянная планка, N_A – число Авогадро, ΔG^\ddagger – свободная энергия активации вязкого течения, μ – молярная масса, ΔH^\ddagger – энтальпия активации вязкого течения, ΔS^\ddagger – энтропия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная.

Из сопоставления уравнений (1) и (2) можно заключить, что энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^\ddagger :

$$A = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right). \quad (3)$$

Согласно работе [31], где изучается переход “жидкость–жидкость” в металлических расплавах, энтропийный множитель A в уравнении (1) можно представить в виде зависимости от v (объ-

ема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер)) и ρ (плотности расплава):

$$A = \frac{h}{v\rho}. \quad (4)$$

На основании анализа экспериментальных данных о кинематической вязкости расплавов Al–In оценены величины энергии активации вязкого течения ε и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v (табл. 1).

Обнаружено, что большие значения энергии активации ε и объема структурной единицы вязкого течения v соответствуют температурному интервалу от T_0 до $T^\#$, а меньшие – от T_m до T_0 . В режиме нагрева до T_0 для сплавов замонаотектических составов обнаружена нестабильность значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. Качественный анализ температурных зависимостей кинематической вязкости как расплава домонаотектического состава Al–10 мас. % In, так и расплавов замонаотектических составов при $x = 20, 30$ и 40 мас. % In позволяет определить температуры T_0 и $T^\#$ (табл. 1), при нагреве до которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава. Увеличение объема структурной единицы вязкого течения в интервале температур от T_0 до $T^\#$ является косвенным свидетельством “разрыхления” расплава и подготовки к переходу расплава в “квазигазовое” состояние. Таким образом, можно сделать предположение о смене режима вязкого течения при нагреве расплава до температуры T_0 и структурном переходе “жидкость–жидкость” в расплаве. Микрогетерогенный расплав можно представить совокупностью 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 [30]. Величина объема структурной единицы вязкого течения при температуре выше T_0 отвечает размеру атома.

Следует отметить аномальный ход политерм кинематической вязкости – монотонное возрастание вязкости с ростом температуры при нагреве выше температуры $T^\#$. С целью объяснения указанной аномалии авторы применили представления о “квазигазовом” поведении расплава. Известно, что строение жидких металлов – промежуточное между кристаллическим и газообразным. Для жидкости характерно наличие как поступательного, так и колебательного видов движения ее частиц. Вклад первого возрастает с повышением температуры, усиливая сходство жидкости с газом, а вклад колебательного движения частиц вблизи временных центров равновесия, свойственного кристаллу, значителен в области низких темпера-

тур жидкой системы. Следовательно, в первом случае возникновение внутреннего трения в жидкости можно объяснить так же, как в газах. Результирующий поток импульса также можно представить в виде двух вкладов, соответствующих двум различным механизмам трения: жидкости и газа. Для расчета “квазигазовой” составляющей динамической вязкости жидких металлов $\eta = 1/\nu$ используют кинетическую теорию газов [32]:

$$\eta = \left(\frac{1}{\pi \sigma^2} \right) \left(\frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где σ – диаметр твердой сферы, m – масса, T – температура.

Таким образом, по результатам вискозиметрического исследования расплавов Al–In определены три характерные температуры: T_0 , T^* , $T^\#$ и глубина переохлаждения гомогенного расплава $\Delta T = T_0 - T_m$ (табл. 2).

Выполнен теоретический расчет вязкости жидких сплавов Al–In для интервала температур 700–1500°C. Авторы решали задачу теоретического определения значения температуры T^* , при которой вязкость гетерогенного жидкого сплава Al–In становится равной вязкости раствора индия в алюминии с однородным распределением атомов. Предложена модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору индия в алюминии при нагреве расплава до T^* . Сплав Al–In как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого индия и кластеров атомов алюминия. Система Al–In имеет диаграмму состояния монотектического типа и характеризуется расслоением в жидком состоянии. Монотектическая реакция наблюдается при 637°C, и область несмешиваемости простирается от 12–21 до 88–94 мас. % In при монотектической температуре. Эвтектическая точка со стороны индия отвечает концентрации 99.95 мас. % при 155°C. Согласно экспериментальным данным, диаграмма состояния характеризуется наличием монотектической реакции при содержании 5 ат. % In. Растворимость In в Al составляет 0.085 мас. % In при температуре 560°C и 0.17 мас. % In при монотектической температуре [2]. Авторы предположили, что жидкий сплав Al–In как гетерогенная система состоит из кластеров (включений) жидкого алюминия в матрице (среде) жидкого индия. Вязкость жидкого сплава Al–In как гетерогенной системы рассчитывали тремя способами:

1) по выражению, полученному Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки для геометрической модели изолированных включений с

Таблица 2. Характерные температуры T^* , T_1 и $T^\#$, при нагреве до которых изменяются характеристики вязкого течения расплавов Al–xIn

x , мас. %	T_m , °C [24]	T_0 , °C	$\Delta T = T_0 - T_m$, °C	T^* , °C	$T^\#$, °C
10	–	–	–	–	1250
20	700	1000	300	1200	1250
30	750	1000	300	1300	1250
40	820	1100	400	1400	1300
50	850	1000	–	1480	1150
80	880	1000	300	1450	–
90	820	820	120	1300	–

комбинированным дроблением изотермически и адиабатическими плоскостями [33]:

$$\Theta = \eta_{\text{In}} \times \left(1 - \frac{m_2}{(1-\nu)^{-1} + (1+m_2)(1-m_2^{2/3})(1+m_2^{1/3})} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где η_{In} – динамическая вязкость матрицы (среды); $\nu = \frac{\eta_{\text{In}}}{\eta_{\text{Al}}}$ – отношение вязкости среды к вязкости кластера (включения); m_2 – объемная доля кластеров (включений), определяемая из выражения:

$$m_2 = \frac{X/\rho_{\text{кл}}}{X/\rho_{\text{кл}} + (1-X)/\rho_{\text{м}}}, \quad (7)$$

где X – массовая доля кластеров (включений), $\rho_{\text{кл}}$ – плотность включений, $\rho_{\text{м}}$ – плотность матрицы (среды);

2) по уравнению, полученному Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки для геометрической модели взаимопроникающих включений с комбинированным дроблением изотермически и адиабатическими плоскостями [33]:

$$\xi = \eta_{\text{In}} \frac{1}{[c^2 + \nu(1-c)^2 + \frac{2c(1-c)}{(c - c\nu^{-1} + \nu^{-1})}], \quad (8)$$

где c – решение уравнения $m_2 = 2c^3 - 3c^2 + 1$;

3) по формуле Тейлора для вязкости эмульсии [34]:

$$\mu = \eta_{\text{In}} \left[(1 + 2.5m_2) \left(\frac{\eta_{\text{Al}} + \frac{2}{5}\eta_{\text{In}}}{\eta_{\text{Al}} + \eta_{\text{In}}} \right) \right], \quad (9)$$

где η_{Al} и η_{In} – вязкость дисперсной и сплошной фаз соответственно, m_2 – объемная доля дисперс-

Таблица 3. Температуры перехода между различными моделями вязкого течения для расплавов Al–xIn

x, мас. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$T_5, ^\circ\text{C}$
10	1040	–	–	–	–
20	1020	1710	–	1390	–
30	1000	1260	–	1020	–
40	990	900	–	760	–
50	970	–	1140	–	920
60	950	–	–	–	1530
70	920	–	–	–	–
80	890	–	–	–	–
90	840	–	–	–	–

ной фазы. Из формул (6), (8), (9) следует, что вязкость дисперсной системы не зависит от размера частиц. В действительности при уменьшении размера частиц вязкость увеличивается. Это объясняется изменением свойств дисперсионной среды вблизи поверхности дисперсной фазы [34].

Авторы предположили, что при нагреве жидкого сплава Al–In до определенной температуры T^* произойдет структурный переход от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору алюминия в индии. Расчет вязкости однородного на атомном уровне раствора алюминия в индии (γ) проводили по аддитивной зависимости с использованием литературных данных о динамической вязкости индия $\eta_{\text{In}}(T)$ и алюминия $\eta_{\text{Al}}(T)$ [35]. Установлено значение температуры T_1 , при которой вязкость гетерогенной системы с изолированными включениями Θ , рассчитанная по формуле (6), становится равной вязкости раствора алюминия в индии со статистическим распределением атомов γ (табл. 3). Температуру T_1 определяли по нулевому значению величины $(\Theta - \gamma)$ (рис. 2). Определена температура T_2 , при которой вязкость эмульсии μ , рассчитанная по формуле Тейлора (9), становится равной вязкости раствора алюминия в индии со статистическим распределением атомов γ (например, для сплава Al – 40 мас. % In значение $T_2 = 900^\circ\text{C}$). Оценена температура T_3 , при нагреве до которой вязкость гетерогенной системы со взаимопроницаемыми включениями ξ , рассчитанная по формуле (8), становится равной вязкости смеси со статистическим распределением атомов γ (например, для сплава Al – 50 мас. % In значение $T_3 = 1140^\circ\text{C}$). Определены также температура T_4 , при которой вязкость эмульсии μ становится равной вязкости смеси со взаимопроницаемыми включениями ξ (например, для сплава Al – 30 мас. % In $T_4 = 1020^\circ\text{C}$); и температура T_5 , при которой вязкость системы с изолированными включениями Θ становится равной вязкости системы со взаи-

мопроницаемыми включениями ξ (например, для сплава Al – 50 мас. % In $T_5 = 920^\circ\text{C}$).

Авторы интерпретируют полученный результат как модель структурного перехода от гетерогенной системы к раствору алюминия в индии со статистическим распределением атомов при нагреве до T_1 (рис. 2). Отметим, что значение температуры $T_1 \sim 1000^\circ\text{C}$, определенное расчетным путем (табл. 3), соответствует значению $T_0 \sim 1000^\circ\text{C}$, определенному опытным путем (табл. 2). На рис. 1 обозначены температуры T_1 из табл. 3, т.е. определенные расчетным путем.

Значения вязкости расплавов Al–In, определенные по аддитивной зависимости, согласуются с экспериментальными данными авторов, полученными в режиме охлаждения (рис. 1). Обсуждение результатов измерения вязкости расплавов Al–In в рамках теории абсолютных скоростей реакций позволили определить температуру T_0 , при нагреве до которой происходит изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения ϵ и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v , а значит, и структурного состояния расплава. При нагреве расплава Al–In до T_0 происходит структурный переход “жидкость–жидкость”, выражающийся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава. Температурная зависимость вязкости расплава Al–In при T_0 обнаруживает аномалию – излом. Теоретические представления о соотношении структуры и вязкости металлических расплавов [36–38] позволяют трактовать данную аномалию как свидетельство перехода от среднего порядка (MRO) к ближнему порядку (SRO) в расплаве при нагреве до температуры T_0 .

Традиционно при обсуждении структуры жидких металлических сплавов выделяют структурные порядки, которые отвечают различным масштабам длины. Автор [39] предложил рассматривать три смежные шкалы: ближний порядок (SRO), отвечающий диапазону 2–5 Å; средний порядок (MRO) – диапазону 5–20 Å и дальний порядок (LRO) – диапазону более 20 Å. Авторы [40] обнаружили, что при малых углах рассеяния существует специальный максимум, высота которого зависит от химического состава расплава. Отсюда возникло предположение о структурах MRO: группировки атомов соответствующего данному максимуму химического состава существуют в широком диапазоне концентраций и в расплавленном состоянии. Авторы [41] для жидкого эвтектического сплава Au₇₂Ge₂₈ обнаружили как этот специальный максимум существовал до 1273 К и уменьшался с повышением температуры, что указывает на наличие структуры MRO при температуре на 650 К выше точки плавления. В итоге многочисленных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей или рассеянию

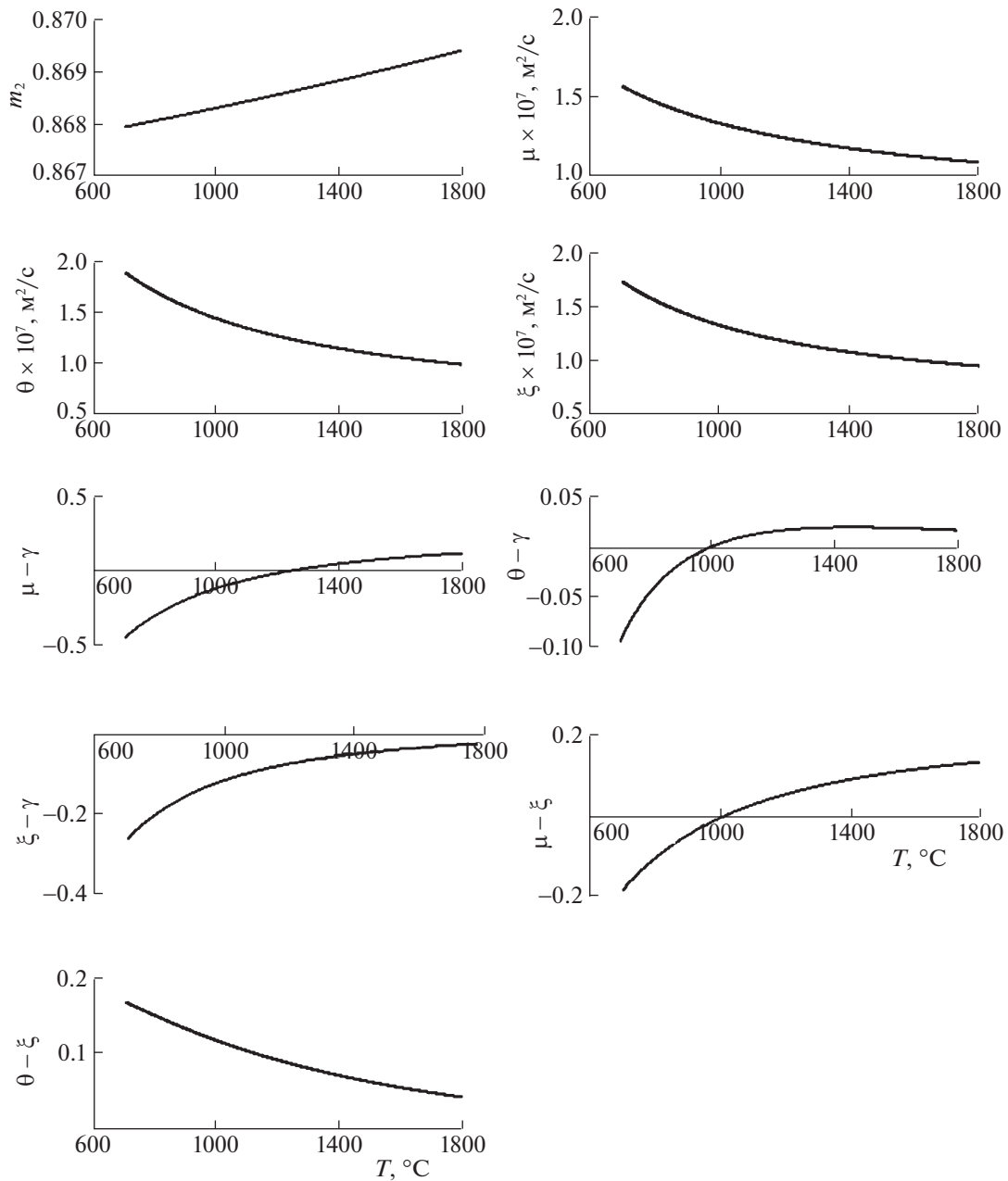


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости сплава Al–30 мас. % In в жидком состоянии, определенные теоретически по формулам (6)–(9), объемной доли кластеров m_2 , величин $(\mu - \gamma)$, $(\xi - \gamma)$, $(\theta - \gamma)$ и $(\theta - \xi)$.

нейтронов было признано [42], что дополнительный пик перед первым пиком структурного фактора показывает наличие структуры среднего порядка в расплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–In с содержанием In 10, 20, 30, 40, 50, 80 и 90 мас. % в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Ре-

зультаты измерения обсуждены в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Определена температура T_0 , при нагреве до которой происходит изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения ϵ и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v , а значит, и структурного состояния расплава. Обнаружено уменьшение объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплавов Al–In до температуры T_0 , свидетельствующее о структурном переходе “жидкость–жидкость”,

выражающемся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава. Отмечено аномальное повышение вязкости при нагреве расплава выше $T^{\#}$. В режиме нагрева до T_0 обнаружена нестабильность значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. Нестабильность значений вязкости выше случайной погрешности измерений (1.5%), определяющей разброс точек в ходе одного опыта, сохранялась в ходе нагрева до характерных для каждого состава температур T^* . При температурах выше T^* , а при последующем охлаждении и ниже этого значения, вплоть до купола расслоения T_m , фиксируются стабильные значения вязкости. Нестабильность значений вязкости связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости система переходит из макроскопически расслоенного в микрогетерогенное состояние типа микроэмульсии, которая разрушается после нагрева в интервале температур от T_0 до T^* .

Таким образом, определена температура структурного фазового перехода в жидких сплавах Al–In на основе анализа температурных зависимостей вязкости T^* . Структурный переход авторы понимают как фазовый переход “гетерогенная жидкость–гомогенная жидкость” между двумя жидкими фазами, отличающимися физической характеристикой (вязкость). Проведен теоретический расчет эффективной вязкости сплавов Al–In в жидком состоянии как гетерогенной системы, в которой кластеры атомов алюминия распределены в среде атомов индия. Установлены значения температуры, при которой вязкость гетерогенной системы становится равной вязкости раствора алюминия в индии с однородным распределением атомов. Авторы интерпретируют обнаруженную закономерность как модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному раствору алюминия в индии при нагреве до T_1 . Полученные расчетным путем значения температуры T_1 близки к определенным по результатам измерения вязкости сплавов Al–In в жидком состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaubey S.* // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2007. V. 60. № 6. P. 559.
2. *Murray J.L.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. № 3. P. 271.
3. *Ratke L., Diefenbach S.* // Materials Science and Engineering R. 1995. V. 15. № 7–8. P. 263.
4. *Zhao J., Jiang H., Sun Q. et al.* // Materials China. 2017. V. 36. № 4. P. 252.
5. *du Preez S.P., Bessarabov D.G.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 46. P. 21398.
6. *Gelles S.H., Markworth A.J.* // AIAA Journal. 1978. V. 16. № 5. P. 431.
7. *Li W., Jiang H., Zhang L. et al.* // Scripta Materialia. 2019. V. 162. P. 42–431.
8. *Imhoff S.D., Gibbs P.J., Katz M.R. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 153. P. 93.
9. *Li W., Sun Q., Jiang H., Zhao J.* // JinshuXuebao/Acta Metallurgica Sinica. 2019. V. 55. № 7. P. 831.
10. *Liu Y., Guo J., Jia J. et al.* // Ibid. 2000. V. 36. № 12. P. 1233.
11. *Liu, Y., Guo, J., Jia, J. et al.* // 2001. V. 37. № 9. P. 917.
12. *Liu, Y., Guo, J.J., Su, Y.Q. et al.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2001. V. 11. № 1. P. 84.
13. *Liu Y., Guo J., Su Y. et al.* // Journal of Materials Science and Technology. 2002. V. 18. № 5. P. 407.
14. *Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В.* // Физика металлов и металловедение. 1992. № 9. С.111.
15. *Бродова И.Г., Попель П.С., Поленц И.В. и др.* Способ получения сплавов монотектического типа на основе алюминия. Патент SU 1 767 005 A1. 1992.10.07. 4 с.
16. *Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R. et al.* // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 232. P. 457–461.
17. *Dong B.W., Jie J.C., Dong Z.Z. et al.* // Ibid. 2019. V. 292. Art. 111336.
18. *Zu F.-Q.* // Metals. 2015. V. 5. P. 395.
19. *Чикова О.А.* // Расплавы. 2009. № 1. С. 18.
20. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Попель П.С. и др.* // Литейное производство. 1996. № 6. С. 6–8.
21. *Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S.* // Springer Series in Materials Science. 2018. V. 273. P. 277.
22. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гос. изд-во. технико-теоретической лит-ры, 1955. 206 с.
23. *Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др.* Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 511 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
25. *Herwig F., Hoyer W.* // Materials Research and Advanced Techniques. 1994. V. 85. № 6. P. 388.
26. *Herwig F., Hoyer W.* // Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 1995. V. 190. № 1–2. P. 5.
27. *Bakhtiyarov S.I., Overfelt R.A., Teodorescu S.G.* // Materials Science and Technology. 2003. V. 19. № 3. P. 322.
28. *Kaban I., Curiotto S., Chatain D., Hoyer W.* // Acta Materialia. 2010. V. 58. № 9. P. 3406–3414.
29. *Alchagirov B.B., Chocheva A.M., Bekulov V.B., Khokonov Kh.B.* // High Temperature. 2003. V. 41. № 4. P. 472.
30. *Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 925.

31. Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2012. 43 (11). P. 4023–4027.
32. Тюнина Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 557.
33. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
34. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л.: ЛГУ, 1981. 172 с.
35. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справочник / Под ред. акад. Н.А. Ватолина. М.: Metallurgia, 1995. 649 с.
36. Cheng S.J., Bian X.F., Zhang J.X. et al. // Materials Letters. 2003. V. 57. P. 4191.
37. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. // Ibid. 2003. V. 57. P. 2001.
38. Jia P., Zhang J. // J. Mol. Liquids 2018. V. 251. P. 185.
39. Elliott S.R. // Nature. 1991. V. 354. P. 445
40. Steeb S., Entress H. // Z. Metallkunde. 1966. V. 57. P. 803.
41. Hoyer W., Jödicke R. // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 192. P. 102.
42. Alblas B.P. et al. // J. Physics F: Metal Physics. 1983. V. 13. № 12. P. 2465.