_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532,13+546,62'74

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ– НИКЕЛЬ

© 2022 г. А. Л. Бельтюков^{*a,b,**}, И. В. Стерхова^{*a,b*}, В. И. Ладьянов^{*a*}, Р. М. Хуснутдинов^{*b,a*}, А. В. Мокшин^{*b,a*}

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, Россия ^bКазанский федеральный университет, Казань, Россия *e-mail: albeltyukov@mail.ru Поступила в редакцию 20.01.2022 г. После доработки 02.06.2022 г. Принята к публикации 03.06.2022 г.

Экспериментально получены температурная и концентрационная зависимости вязкости расплавов системы Al—Ni в широких интервалах температур (от ликвидуса до 1700°C) и концентраций (содержание никеля от 0 до 100 ат. %). Температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают, гистерезис отсутствует. Изотермы вязкости имеют немонотонный вид с максимальными значениями при содержании никеля 50–65 ат. % и минимумом при 85 ат. %. Немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов объясняются изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении концентрации.

Ключевые слова: вязкость, политерма, изотерма, расплав, Al–Ni **DOI:** 10.31857/S004445372212007X

Сплавы системы Al-Ni при относительно малом весе обладают уникальными механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью, которые сохраняются при повышенных температурах. Данная бинарная система является основой целого класса материалов, называемых суперсплавами, которые используются при изготовлении изделий, работающих в экстремальных условиях, в частности, лопатки турбинных двигателей. На основе системы Al-Ni получены сплавы с аморфной и квазикристаллической структурой. Для разработки материалов с заданными свойствами необходима информация о структурных особенностях и физико-химических свойствах базовых систем, как в твердом, так и жидком состояниях. При этом жидкая фаза играет решающую роль, поскольку большинство металлических материалов получается при ее непосредственном участии. Это особенно важно применительно к материалам, получаемым непосредственно из жидкого состояния, например литейным сплавам, сплавам, получаемым сверхбыстрым охлаждением расплава (аморфные сплавы), либо методом направленной кристаллизании.

При изучении особенностей структуры расплавов и анализе межчастичного взаимодействия в них часто используются косвенные методы исследования, основанные на измерении температурных, концентрационных и временных зависимостей структурно-чувствительных свойств жидкости, к которым относится вязкость [1]. Кроме этого, наличие надежных экспериментальных данных по вязкости расплавов имеет важное значение для развития теории и моделей жидкого состояния [2—4], а также необходимо при разработке большинства металлургических процессов, связанных с прохождением через жидкую фазу.

Вязкость расплавов Al-Ni достаточно подробно изучена в области богатой алюминием с содержанием никеля до 10% (здесь и далее содержание никеля в сплаве указано в ат. %) [5-9]. Сравнительный анализ этих данных проведен в работе [9]. Экспериментальному изучению вязкости алюминий-никелевых расплавов в широком концентрационном интервале посвящено три работы [10-12]. Однако данные, полученные авторами этих работ, весьма противоречивы. В частности, авторы работ [10, 11] отмечают наличие острого максимума на концентрационной зависимости (изотерме) вязкости вблизи эквиатомного состава, но их данные по абсолютным значениям вязкости существенно различаются. Кроме этого, в работе [11] на изотерме вязкости зафиксирован соответствующий интерметаллиду минимум, Ni₃Al, который отсутствует по данным работы [10]. В более поздней работе [12] наличие острого максимума на изотерме вязкости не наблюдалось. По нашему мнению, одной из основных причин такого существенного различия экспериментальных данных, является влияние на результаты измерений поверхностных эффектов, связанных с образованием вязкой пленки на свободной границе расплава и/или формированием мениска [13].

Температурные зависимости (политермы) вязкости расплавов Al—Ni с содержанием никеля более 10% приведены в работах [11, 12]. Однако в работе [12] политермы получены только в режиме охлаждения, а в работе [11] режимы съемки политерм не указаны. Между тем, для более полного анализа особенностей структурного состояния расплавов необходимо изучение температурных зависимостей свойств в режимах нагрева и последующего охлаждения.

В связи с вышеизложенным, в данной работе были проведены исследования температурной зависимости вязкости (здесь и далее, где не указано другое, под вязкостью понимается кинематическая вязкость) в режиме нагрева и охлаждения и концентрационной зависимости вязкости расплавов системы Al—Ni в широком интервале концентраций (содержание никеля от 0 до 100%) с использованием методики, исключающей влияние пленочных эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы чистые алюминий, никель и бинарные сплавы Al—Ni с содержанием никеля 10, 25, 35, 50, 65, 75 и 85%. Образцы для исследований получены сплавлением лигатуры $Al_{75}Ni_{25}$ с алюминием или никелем в печи вискозиметра. Лигатура была получена сплавлением металлов в печи сопротивления при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре 1670°C в течение 30 мин. Исходными компонентами служили особо чистый алюминий (99.999 мас. % Al) и электролитический никель (99.95 мас. % Ni). Содержание никеля в сплавах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре SPECTRO Flame Modula D.

Кинематическую вязкость расплавов измеряли методом крутильных колебаний [14] на автоматизированной установке [15]. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия. С целью исключения влияния на результаты измерений пленочных эффектов и явлений смачивания использовали тигли с плавающей на расплаве крышкой. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al₂O₃ внутренним диаметром 17 мм и высотой 40 мм. Крышки изготавливали из стаканчиков из Al₂O₃ высотой 12 мм и внешним диаметром на 0.4–0.6 мм меньшим внутреннего диаметра тигля. Конструкция тигля с крышкой приведена в работе [16]. Крышка может двигаться вдоль вертикальной оси тигля, компенсируя изменения объема образца. При совершении крутильных колебаний крышка движется вместе с тиглем, создавая дополнительную торцевую поверхность трения с расплавом.

При исследовании концентрационной зависимости свойств системы Al-Ni в области богатой алюминием возникает необходимость высокого перегрева расплавов по отношению к их температурам что обусловлено ликвидуса, существенным различием последних (от 660°С для чистого алюминия до 1638°С для сплава Al₅₀Ni₅₀ [17]). Для чистого алюминия надежные данные по вязкости удалось получить при нагреве до 1400°С. При более высоком нагреве жидкий металл поднимался в зазоре между стенками тигля и крышки, что негативно влияло на результаты измерений. Для жидкого сплава Al₉₀Ni₁₀ измерения вязкости были проведены в режиме нагрева до 1200°С и последующего охлаждения и режиме охлаждения от 1700°С. Для остальных сплавов измерения температурной зависимости проводили в режиме нагрева и охлаждения в интервале температур от ликвидуса до 1700°С с изотермической выдержкой на каждой температуре в течение 15 мин. Перед измерениями бинарные сплавы переплавляли при температуре 1670°С в течение 30 мин с последующим охлаждением до затвердевания расплава. Далее сплав нагревали до температуры плавления и начинали процесс измерений.

Температуры ликвидуса сплавов в вискозиметрическом эксперименте определяли по температурной зависимости декремента затухания свободных крутильных колебаний тигля с образцом. Процесс плавления сплава сопровождается резким ростом значений декремента затухания, который обусловлен увеличением доли жидкой фазы. В режиме нагрева при температуре ликвидуса в "слабовязком" приближении [14], применяемом в нашем эксперименте, резкий рост значений декремента сменяется постепенным снижением.

При расчете вязкости с помощью численных методов решали уравнение [14, 15]:

$$f(\mathbf{v}) = \operatorname{Re}(L) + \frac{\delta}{2\pi} \operatorname{Im}(L) - 2I\left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0}\right), \qquad (1)$$

где δ , τ , δ_0 , τ_0 – декремент затухания и период колебаний подвесной системы соответственно с расплавом и без расплава, I – момент инерции подвесной системы; Re(L) и Im(L) – действительная и мнимая части функции трения

$$L = -2\nu m\beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 4n\pi\rho R^2 \frac{k^2}{\nu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\vartheta_n H}{2}\right)}{\mu_n^2 \vartheta_n^3}.$$
 (2)

В выражении (2) V – кинематическая вязкость расплава, *m*, *R* – масса и радиус образца, $H = \frac{m}{\pi R^2 \rho}$ – высота жидкости в стаканчике, ρ – плотность жидкости, J_1 и J_2 – бесселевы функции первого рода первого и второго порядка соответственно; $\beta = R \sqrt{(\delta + 2\pi i)/\tau v}$, μ_n – характерные числа, определяемые из уравнения $J_1(\mu_n R) = 0$, $\vartheta_n = \sqrt{\mu_n^2 - (\beta/R)^2}$, $k = \frac{\delta}{\tau} + \frac{2\pi i}{\tau}$, $i = \sqrt{-1}$, n = 2 – число торцевых поверхностей трения образца и

писто горцевали повермноетен треным свразда и тигля. При нахождении радиуса учитывали тепловое расширение материала тигля (в интервале $20-1800^{\circ}$ С линейный коэффициент термического расширения $Al_2O_3 - 9.0 \times 10^{-6}$ град⁻¹ [18]). Значения плотности расплавов определили по экспериментальным данным [19, 20] используя аппроксимацию зависимости плотности от температуры линейным уравнением и зависимости от концентрации полиномом второго порядка (величина достоверности аппроксимации R^2 составляет не менее 0.993).

Общая относительная погрешность определения вязкости [15, 21] не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al—Ni приведены на рис. 1. Для всех изученных сплавов значения вязкости расплава монотонно снижаются при увеличении температуры. При этом политермы, полученные в режимах нагрева и охлаждения, в пределах по-грешности эксперимента совпадают, т.е. гистерезис политерм вязкости отсутствует.

При анализе температурных зависимостей вязкости провели их аппроксимацию уравнением Аррениуса [14]

$$v = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right),\tag{3}$$

где A — постоянная величина, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, E_v — энергия активации вязкого течения. Типичные зависимости логарифма вязкости от обратной температуры приведены на рис. 2. Политермы вязкости всех расплавов за исключением чистого алюминия хорошо описываются уравнением Аррениуса, что подтверждается линейной зависимостью логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры (рис. 2, кривые 2–4).



Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni (закрашенные точки получены в режиме нагрева, не закрашенные – в режиме охлаждения): кривая 1 – чистый Al, 2 – расплав Al₉₀Ni₁₀, 3 – Al₇₅Ni₂₅, 4 – Al₆₅Ni₃₅, 5 – Al₅₀Ni₅₀, 6 – Al₃₅Ni₆₅, 7 – Al₂₅Ni₇₅, 8 – Al₁₅Ni₈₅, 9 – чистый Ni. На данном рисунке сплошные линии на графиках – сплайн-аппроксимация экспериментальных точек.

Для жидкого чистого алюминия (рис. 2, кривая *I*) на зависимости $\ln v = f(1/T)$ наблюдается излом в интервале температур 900–930°С, указывающий на резкое изменение энергии активации вязкого течения. Излом политермы вязкости жидкого алюминия вблизи 910°С подробно обсуждался нами ранее в работах [9, 22, 23] и, пред-



Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры жидкого алюминия (кривая I) и расплавов Al₉₀Ni₁₀ (2), Al₇₅Ni₂₅ (3), Al₂₅Ni₇₅ (4).

положительно, обусловлен структурным превращением в жидком алюминии.

По политермам определены значения вязкости расплавов при фиксированных температурах, которые приведены в табл. 1. Концентрационные зависимости вязкости при фиксированной температуре (изотермы) имеют немонотонный характер (рис. 3, кривая I). В интервале концентраций от 0 до 85% Ni они имеют куполообразный вид с максимальными значениями вязкости при содержании никеля 50—65%. Следует отметить, что уже при относительно небольшом содержании никеля (10%), легирование алюминия нике-



Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni при 1700°С: *1* – результаты настоящей работы, *2* – данные авторов работы [10], *3* – [11], *4* – [12].

лем приводит к резкому росту значений вязкости расплава, которое особенно ярко проявляется при понижении температуры (табл. 1). В области сплавов, богатых никелем, на изотерме наблюдается минимум вязкости, соответствующий расплаву Al₈₅Ni₁₅. При изменении температуры расплава характер изотермы вязкости сохраняется.

Для сопоставления данных, полученных в настоящей работе, с литературными на рис. 3 дополнительно приведены концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al—Ni при температуре 1700°С по данным работ [10–12]. Значения вязкости на кривых 2 u 3 (рис. 3) определены, соответственно, по графикам концентрационной [10] и температурных зависимостей [11] кинематической вязкости. Значения на кривой 4 рассчитаны по уравнениям политерм динамической вязкости и плотности, представленным в работе [12]. Из рис. 3 видно, что резуль-

<i>x</i> (Ni), ат. %	900°C	1100°C	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C
0	3.44	3.10	2.88	2.79	2.71*	2.65*	2.59*
10	6.42	4.73	3.75	3.45	3.26	3.13	3.05
25	—	9.97	6.90	6.03	5.37	4.83	4.37
35	_	—	—	—	6.37	5.68	5.05
50	_	—	—	—	—	6.48*	5.52
65	_	_	—	—	7.41	6.32	5.53
75	_	—	—	7.10	6.03	5.30	4.63
85	—	—	—	—	5.06	4.43	3.89
100	—	—	—	—	5.68	4.99	4.40

Таблица 1. Значения кинематической вязкости расплавов ($v \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$) при фиксированных температурах

* Определены аппроксимацией политермы вязкости уравнением Аррениуса (3) с последующей интерполяцией уравнения до заданной температуры. таты наших исследований по характеру концентрационной зависимости вязкости хорошо согласуются с данными работы [12]. Острый максимум вязкости вблизи эквиатомного состава, наблюдаемый ранее авторами работ [10, 11], не подтверждается. В областях концентраций, богатых алюминием либо никелем (содержание второго элемента до 25%), по абсолютным значениям вязкости данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными работ [11, 12], особенно [12]. В области концентраций с содержанием обоих компонентов более 30% (вблизи эквиатомного состава) значения вязкости, полученные нами, оказываются меньше, чем значения из работы [12]. Это может быть обусловлено тем, что авторы работы [12] при вычислении вязкости использовали значения плотности, рассчитанные в [24], которые заметно отличаются от известных в литературе экспериментальных данных [19, 20]. Значения вязкости, полученные авторами работы [10], существенно завышены по сравнению с данными других авторов, как для жидких бинарных сплавов, так и чистого никеля и, вероятнее всего, являются ошибочными.

Несовпадение экспериментальных данных по вязкости расплавов, особенно чистых металлов, полученных разными авторами, обычно объясняется различиями в чистоте исследуемых материалов, применением разных методов исследования и условий эксперимента. Применительно к системе Al–Ni все известные экспериментальные данные [10–12] получены методом затухающих крутильных колебаний в вариантах Швидковского [10, 11] и Роско [12] на образцах, выплавленных с использованием металлов высокой чистоты.

В варианте Швидковского [14] в "слабовязком" приближении ($y = 2\pi R^2/\tau v \ge 100$) вычисляется кинематическая вязкость расплава по формуле

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left(\frac{I}{mR} \right)^2 \frac{\left(\delta - (\delta_0 / \tau_0) \tau \right)^2}{\tau \sigma^2}, \tag{4}$$

где $\sigma = 1 - \frac{3}{2}x - \frac{3}{8}x^2 - a + \left(\frac{2nR}{H}\right)(b - cx), a = 3/\sqrt{2y},$ $x = \delta/2\pi, b$ и c – коэффициенты, зависящие от параметра *y* [14].

По методу Роско [25] рассчитывается динамическая вязкость расплава

$$\eta = \left(\frac{I\delta}{\pi R^3 HZ}\right)^2 \frac{1}{\pi \rho \tau},\tag{5}$$

где η – динамическая вязкость расплава, $\eta = v\rho$;

$$Z = \left(1 + \frac{nR}{4H}\right)a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4nR}{\pi H}\right)\frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9nR}{4H}\right)\frac{a_2}{2p^2} - \left(\frac{63}{128} - \frac{45nR}{64H}\right)\frac{a_4}{4p^4} + \Lambda,$$

Таблица 2.	Результаты вычислени	ия вязкости расплава
Al ₇₅ Ni ₂₅ с ис	спользованием различн	ых расчетных формул

Расчетная формула	$v \times 10^{-7},$ m^2/c	$\frac{\Delta v}{v}, \%$
Численное решение уравнения (1)	4.368	_
Формула Швидковского (4)	4.403	0.80
Формула Роско (5) с учетом δ_0 $\delta^* = (\delta - \delta_0)$	4.397	0.66
Формула Роско без учета δ_0	5.287	21.04

Примечание. Параметры, используемые при вычислении: $t = 1702^{\circ}$ С, $\delta = 0.08257$, $\tau = 4.229$ с, $I = 3.1451 \times 10^{-6}$ кг м², $R = 8.527 \times 10^{-3}$ м, $m = 11.36 \times 10^{-3}$ кг, $\delta_0 = 0.0055$, $\tau_0 = 4.1528$ с, $\rho = 3456$ кг/м³; $\frac{\Delta v}{v}$ – относительное отклонение.

$$a_{0} = (1 - \Delta)\sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^{2} + 1}}{2}} - (1 + \Delta)\sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^{2} - 1}}{2}},$$
$$a_{2} = \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^{2} + 1}}{2}} - \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^{2} - 1}}{2}},$$
$$a_{4} = \frac{a_{2}}{\sqrt{1 + \Delta^{2}}}, \quad p = R\sqrt{\frac{\pi\rho}{\eta\tau}}, \quad \Delta = \frac{\delta}{2\pi}.$$

Обозначения величин в формулах (4) и (5) совпадает с обозначениями в выражениях (1) и (2).

Для сравнения методов расчета были проведены вычисления вязкости расплавов по формулам (1), (4) и (5). Результаты расчетов для одной экспериментальной точки (расплав Al₇₅Ni₂₅ при температуре 1702°С) приведены в табл. 2. Применение при вычислении вязкости различных расчетных уравнений, в частности, численное решение уравнения (1), уравнения Швидковского для слабовязких жидкостей (4) (применено авторами работ [10, 11]) и уравнения Роско (5) при условии учета декремента затухания пустой подвесной системы (использовано в [12]), не оказывает существенного влияния на получаемые результаты. Относительные отклонения значений вязкости полученных с использованием уравнений Швидковского и Роско по отношению к значениям вязкости, найденным численным решением уравнения (1) ($\Delta v / v$), составляют 0.8% и 0.7% соответственно (табл. 2). Применение формулы Роско без учета нулевого декремента затухания ожидаемо приводит к завышению значений вязкости.

По нашему мнению, основными причинами значительного разброса данных разных авторов, представленных на рис. 3, являются пленочные эффекты и явления смачивания, существенное влияние которых на результаты измерений вязкости было показано ранее на примере чистого Al [26] и сплавов на основе Со [27] и Fe [28]. Пленочные эффекты связаны с образованием на свобод-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 12 2022



Рис. 4. Концентрационная зависимость динамической вязкости расплавов Al–Ni при 1700°С: *1* – результаты настоящей работы, *2* – аддитивная зависимость, рассчитанная по формуле (6).

ной границе расплава вязкой оксидной пленки, наличие которой приводит к завышению измеряемых в эксперименте значений декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом и соответственно рассчитываемой вязкости. Влияние явлений смачивания заключается в возможности образования мениска на границе расплава и боковой стенки тигля в результате высокой либо низкой степени смачивания расплавом тигля. В частности, образование мениска вогнутой формы приводит к завышению эффективной высоты расплава (увеличению площади контакта расплава с боковой стенкой тигля), что отражается на увеличении значений декремента затухания и вязкости расплава. Образование мениска выпуклой формы, напротив, сопровождается занижением получаемых в эксперименте значений вязкости.

Исследования, проведенные в настоящей работе, принципиально отличаются от представленных в литературе [10–12] использованием при измерении вязкости тигля с плавающей крышкой. Наличие на верхней границе расплава плавающей крышки исключает влияние пленочных эффектов и явлений смачивания, поскольку исследуемый образец со всех сторон контактирует с тиглем и имеет цилиндрическую форму. Тщательная проработка методики исследования и постановка эксперимента позволяют получить надежные и достоверные данные вязкости жидких сплавов.

При дальнейшем анализе концентрационной зависимости вязкости воспользуемся методологией физико-химического анализа жидких систем и растворов, которая заключается в сопоставлении изотерм свойств с изотермой "идеальной" системы, построенной в предположении отсутствия химического взаимодействия между атомами разного сорта, например [29]. Изотерму вязкости такой идеальной системы можно определить из условия аддитивности логарифма вязкости по формуле [29]

$$\ln \eta_{id} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \tag{6}$$

где η_{id} – динамическая вязкость идеальной системы, η_1 и η_2 – значения динамической вязкости компонентов смеси (чистых алюминия и никеля), x_1 и x_2 – их мольные доли.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость динамической вязкости при температуре 1700°С, рассчитанная по полученной в настоящей работе изотерме кинематической вязкости с использованием экспериментальных данных по плотности [19, 20], совместно с изотермой идеальной системы, вычисленной по формуле (6). Из рис. 4 видно, что в интервале концентраций до 80% Ni наблюдается существенное положительное отклонение изотермы вязкости, полученной экспериментально, от изотермы вязкости идеальной системы. Концентрационная зависимость разности данных изотерм приведена на рис. 5. В области концентраций, богатой алюминием, существенный рост значений вязкости (по сравнению с идеальной системой) наблюдается уже при относительно небольшом содержании никеля, что согласуется с результатами исследований концентрационной зависимости вязкости расплавов Al-Ni с малым содержанием никеля [7–9]. Отклонение изотермы вязкости, полученной в эксперименте, от изотермы идеальной системы имеет максимальные значения при содержании никеля 50-65%. В области богатой никелем, в частности, для жидкого сплава Al₁₅Ni₈₅ значения динамической вязкости близки к вязкости идеальной системы при соответствующей концентрации никеля.

Существенное положительное отклонение изотермы вязкости от аддитивной зависимости характерно для систем с сильным химическим взаимодействием между компонентами расплава и является дополнительным подтверждением реализации в расплаве химического ближнего порядка. При этом следует ожидать, что максимальное отклонение экспериментальной изотермы вязкости от изотермы идеальной системы соответствует расплаву с наибольшей степенью упорядочения. Наличие в расплавах системы Al-Ni химического ближнего порядка отмечалось ранее в ряде работ, например [30-33]. Кроме этого, в жидких сплавах Al-Ni отмечается сохранение среднего порядка [31-33], который реализуется за счет образования атомных кластеров из атомов алюминия и никеля упорядоченных по типу интерметаллических соединений. О наличии в расплаве алюминий-никелевых кластеров свидетельствует предпик на дифракционных кривых в области малых углов рассеяния [32, 33].

Таким образом, немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов системы Al-Ni можно объяснить изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении состава. При содержании никеля до 80% в расплаве, по-видимому, существуют атомные микрогруппировки (кластеры) с химическим ближним упорядочением близким интерметаллическим соединениям. к Наибольшая степень упорядочения характерна для расплавов с содержанием никеля 50-65%, что соответствует максимальному отклонению изотермы вязкости реального расплава от идеального. Учитывая близость положения данного максимума к стехиометрическому составу соединения AlNi, можно полагать, что в этом интервале концентраций в расплаве реализуется ближнее упорядочение типа соединения AlNi. Некоторое смещение максимума в область более высоких содержаний никеля можно объяснить широким концентрационным интервалом гомогенности соединения AlNi [17]. Кроме этого в расплаве помимо кластеров типа соединения AlNi могут присутствовать кластеры с большим содержанием никеля, например, кластеры типа соединения Al₃Ni₅. Последнее предположение основано на результатах термолинамического моделирования системы Al-Ni, проведенного в работе [34], согласно которым в расплаве в рассматриваемом концентрационном интервале присутствуют ассоциаты типа соединений AlNi и Al₃Ni₅, суммарная объемная доля которых максимальна при содержании никеля 60%.

В области богатой алюминием кластеры типа интерметаллических соединений (предположительно Al₃Ni) образуются уже при относительно небольшом содержании никеля, о чем свидетельствует существенно более интенсивный рост значений вязкости при увеличении концентрации Ni по сравнению с изотермой идеального расплава (рис. 4). Это согласуется с результатами исследований структуры [35] и изотерм вязкости [8] расплавов Al-Ni с малым содержанием никеля. В расплавах богатых никелем (содержание никеля более 80%), по-видимому, реализуется ближнее упорядочение атомов по типу твердого раствора алюминия в никеле (с хаотическим расположением атомов алюминия), на что указывает близость значений вязкости жидкого сплава Al₁₅Ni₈₅ к вязкости идеальной системы при соответствующей концентрации никеля (рис. 4). Данное предположение соответствует относительно высокой предельной растворимости алюминия в твердом никеле (при 1385°С составляет 22.2% [17]).

Таким образом, в работе изучены температурные зависимости кинематической вязкости жидких сплавов Al–Ni в широком концентрацион-



Рис. 5. Концентрационная зависимость абсолютного отклонения динамической вязкости расплава ($\Delta\eta$) от изотермы вязкости идеальной системы (аддитивной зависимости логарифма вязкости).

ном интервале (содержание никеля от 0 до 100%) при нагреве от ликвидуса до 1700°С и последующем охлаждении. Для всех исследованных расплавов температурные зависимости вязкости имеют монотонный характер. Политермы, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают.

Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al—Ni имеют немонотонный характер с максимальными значениями вязкости при содержании никеля 50—65% и локальным минимумом при 85% Ni. Острый максимум изотермы вязкости вблизи эквиатомного состава, наблюдаемый ранее авторами работ [10, 11], не подтверждается.

Показано существенное отклонение изотермы динамической вязкости расплавов системы Al– Ni в интервале концентраций от 10 до 80% Ni от изотермы для идеального расплава, вычисленной из условия аддитивности логарифма вязкости, с максимумом отклонения при 50–65% Ni. В области богатой никелем (содержание Ni выше 85%) значения вязкости близки к аддитивной зависимости.

Немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов системы Al—Ni объясняются изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении концентрации. При содержании никеля до 80% в расплаве существуют атомные микрогруппировки (кластеры) с химическим ближним упорядочением близким к интерметаллическим соединениям. В интервале концентраций 50–65% расплав имеет наибольшую степень упорядочения. В расплавах богатых никелем (содержание никеля более 80%) реализуется ближнее упорядочение атомов по типу твердого раствора алюминия в никеле. Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00022).

При выполнении работ было использовано оборудование Центра коллективного пользования "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бродова И.Г., Попель П.С., Бардин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
- Shi R., Avey T., Luo A.A. // J. Mol. Liq. 2019. V. 291. P. 111271.
- Khusnutdinoff R.M., Khairullina R.R., Beltyukov A.L. et al. // J. Phys.: Condens. Matter 2021. V. 33. P. 104006.
- Хуснутдинов Р.М., Хайрулина Р.Р., Бельтюков А.Л. и др. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 693.
- 5. Jones W.R., Bartlett W.L. // J. of the Institute of Metals. 1952–1953. V. 81. P. 145.
- 6. Кофанов С.А., Чикова О.А., Попель П.С. // Расплавы. 2004. № 3. С. 30.
- Mudry S., Sklyarchuk V., Yakymovych A. // J. of Physical Studies. 2008. V. 12. P. 1601.
- Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Korepanov A.U. // Phys. Chem. Liq. 2014. V. 52. P. 46.
- Beltyukov A., Sterkhova I., Ladyanov V. // J. Mol. Liq. 2019. V. 296. P. 111764.
- 10. Вертман А.А., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо. 1961. № 3. С. 159.
- Петрушевский М.С., Левин Е.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3035.
- Kehr M., Schick M., Hoyer W., Egry I. // High Temp.-High Pressures. 2008. V. 37. P. 361.
- Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И. // Расплавы. 2016. № 2. С. 176.
- 14. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.
- 15. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // ПТЭ. 2008. № 2. С. 155.

- Гончаров О.Ю., Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 842.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л.: Энергия, 1973. 336 с.
- 19. *Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 11. С. 2756.
- Plevachuk Y., Egry I., Brillo J. et al. // Int. J. Mat. Res. 2007. V. 98. P. 107.
- Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Шишмарин А.И. // ТВТ. 2014. Т.52. № 2. С. 205.
- 22. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И., Корепанов А.Ю. // ТВТ. Т. 54. № 5. С. 707.
- Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Ladyanov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 1.
- 24. *Lide D. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. 88th Ed, CRC Press, 2007.
- 25. Rosco By.R. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 576.
- 26. Арсентьев П.П., Полякова К.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 2. С. 65.
- Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 1. С. 55.
- Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1706.
- 29. *Фиалков Ю.Я.* Физико-химический анализ жидких систем и растворов. Киев: Наукова думка, 1992. 245 с.
- Brillo J., Bytchkov A., Egry I. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 4008.
- Pasturel A., Jakse N. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 425. P. 176.
- 32. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P., Sokolskii V.E. // J. Mol. Liq. 2009. V. 145. P. 129.
- Поляков А.А., Керн Е.М., Ватолин Н.А. // Расплавы. 1996. № 1. С. 16.
- Куликова Т.В., Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Шуняев К.Ю. // Там же. 2007. № 6. С. 24.
- Li M., Du S., Liu R. et al. // J. Mol. Liq. 2014. V. 200. P. 168.