
УДК 532.13:54-143:546.682'87'81

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ InBi–Pb

© 2020 г. В. В. Филиппов^{a, b, *}, К. Ю. Шуняев^{a, b}

^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: vvfilippov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 11.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Исследованы температурные зависимости динамической вязкости расплавов InBi_{100-x}Pb_x (где $x = 19, 40, 60, 80, 100$ ат. %) в интервале от температуры ликвидуса до 1200 К методом затухающих крутильных колебаний. Температурная зависимость вязкости расплавов исследованных составов хорошо описывается уравнением Аррениуса. Вязкость расплавов InBi–Pb при постоянной температуре имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси. Энергия активации вязкого течения имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений с минимумом вблизи 20 ат. % свинца. Проведены расчеты концентрационной зависимости вязкости расплавов данной системы по известным уравнениям, основанным на данных по термодинамическим свойствам. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: температурная зависимость, вязкость, энергия активации вязкого течения, расплавы InBi–Pb

DOI: 10.31857/S0235010620050059

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектический сплав состава Pb₄₅Bi₅₅ (ePbBi) является одним из немногих теплоносителей, которые реально используются в ядерной энергетике. В частности, он используется в реакторах, установленных на ряде подводных лодок. Указанный сплав может использоваться в очень широком интервале температур (более полутора тысяч градусов), поскольку имеет температуру плавления 398.5 К, а температуру кипения 1943 К. Кроме того, он обладает очень хорошими теплофизическими свойствами, что позволяет сконструировать реакторы относительно небольших размеров. Однако имеются и недостатки, которые стимулируют поиск новых составов, подходящих для использования в качестве теплоносителя. Во-первых, сплав ePbBi является достаточно агрессивным по отношению к конструкционным материалам, во-вторых, в мире сложилась устойчивая тенденция, заключающаяся в максимальном отказе от использования свинца, который признан токсичным элементом, в-третьих, температура плавления обсуждаемого сплава, все-таки, относительно высока. Эти обстоятельства стимулируют поиск новых теплоносителей, сочетающих высокие теплофизические свойства, отсутствие или пониженное содержание свинца и относительно низкую температуру плавления. Одними из возможных перспективных теплоносителей могут оказаться эвтектические сплавы системы In–Bi–Pb. В указанной системе имеются четыре тройные эвтектические точки, две из которых находятся на квази-двойных сече-

ниях InBi–Pb и In₂Bi–Pb [1–3]. Температура плавления этих эвтектик на 50 К ниже ePbBi.

Вязкость является одним из наиболее структурно чувствительных свойств расплава, и измерение ее температурных и концентрационных зависимостей зачастую используется в качестве косвенного метода при изучении особенностей строения жидких сплавов и при анализе межчастичного взаимодействия в них. С другой стороны, информация о вязкости теплоносителя очень важна для проектирования и эксплуатации реакторных установок.

В данной работе представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей вязкости расплавов InBi–Pb. Проведены расчеты концентрационной зависимости вязкости расплавов данной системы по известным уравнениям, основанным на данных по термодинамическим свойствам. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вязкость расплавов InBi–Pb, содержащих 19 (эвтектический состав), 40, 60, 80 и 100 ат. % Pb, измерена в режиме охлаждения со скоростью 3 К/мин. Измерения вязкости проводили методом крутильных колебаний на автоматизированной установке по методике, подробно описанной в работе [4]. Образцы были получены сплавлением свинца чистотой 99.9985 мас. % и соединения InBi в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1200 К и изотермической выдержке не менее 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. Соединение InBi приготавливали 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 внутренним диаметром ~10.5 мм и высотой 40 мм. Общая погрешность измерения вязкости не превышает 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb, полученных при охлаждении со скоростью 3 К/мин, приведена на рис. 1. Экспериментальные значения динамической вязкости η исследованных расплавов описаны уравнением Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где η_0 – динамическая вязкость при $T = \infty$, E_a – энергия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Значения коэффициентов η_0 и E_a для расплавов InBi–Pb, определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. В данной таблице также представлены результаты измерений вязкости расплава InBi [5]. Отклонения экспериментальных данных от результатов, полученных с помощью уравнения (1), не превышают 1.5%. Кривые $\eta(T)$, рассчитанные по уравнению Аррениуса, обозначены сплошными линиями на рис. 1.

Концентрационная зависимость вязкости расплавов InBi–Pb при 673 К приведена на рис. 2. По рисунку видно, что вязкость расплавов InBi–Pb имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси

$$\ln \eta_{id} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \quad (2)$$

где x_i и η_i – концентрация и динамическая вязкость i -го компонента сплава.

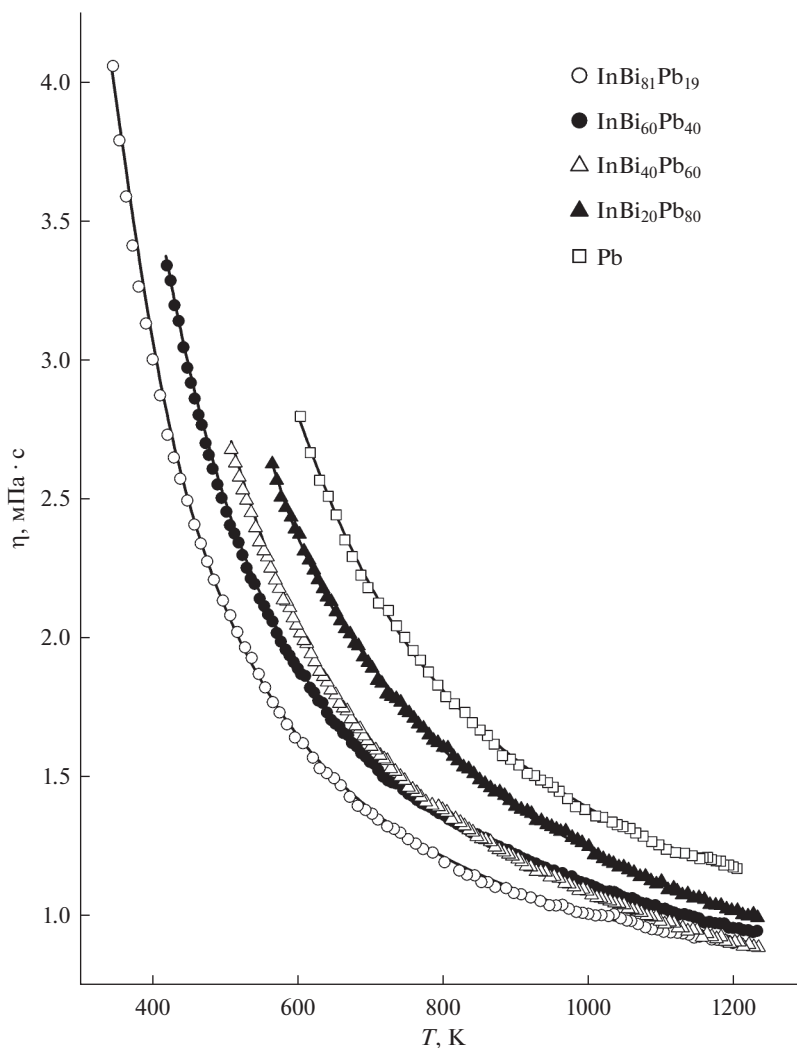


Рис. 1. Температурная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb.

Из уравнений (1) и (2) следует, что для идеальной смеси энергия активации вязкого течения

$$E_a = x_1 E_1 + x_2 E_2, \quad (3)$$

где E_i – энергия активации вязкого течения i -го компонента сплава.

Энергия активации вязкого течения E_a расплавов InBi–Pb в концентрационном интервале 0–60 ат. % Pb (рис. 3) имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений, рассчитанных по формуле (3). При более высоком содержании свинца E_a совпадает с аддитивными значениями.

В настоящее время известно достаточно большое количество уравнений, описывающих концентрационную зависимость вязкости жидких бинарных сплавов, на основании данных по вязкости чистых компонентов и термодинамических свойств систе-

Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса для расплавов InBi–Pb

Сплав, ат. % Pb	η_0 , мПа · с	E_a , кДж · моль ⁻¹	Температурный интервал, К
0	0.415 ± 0.019	6.15 ± 0.22	383–723 [5]
19	0.460 ± 0.003	6.069 ± 0.015	347–1210
40	0.474 ± 0.002	6.912 ± 0.010	425–1235
60	0.414 ± 0.003	7.912 ± 0.020	514–1235
80	0.456 ± 0.005	8.172 ± 0.036	565–1235
100	0.484 ± 0.005	8.777 ± 0.033	601–1200

мы. Рассмотрим некоторые из этих уравнения. Термодинамические свойства системы InBi–Pb взяты из работы [2].

Уравнение Мелвина-Хьюза [6] – первое уравнение, в котором вязкое течение связывается с энергией когезии:

$$\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left(1 - 2 \frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (4)$$

где ΔH – энтальпия смешения расплава заданного состава. Данное уравнение было получено из формулы, определяющей коэффициент взаимной диффузии компонентов в бинарном растворе, с применением формулы Стокса для связи диффузии с динамической вязкостью.

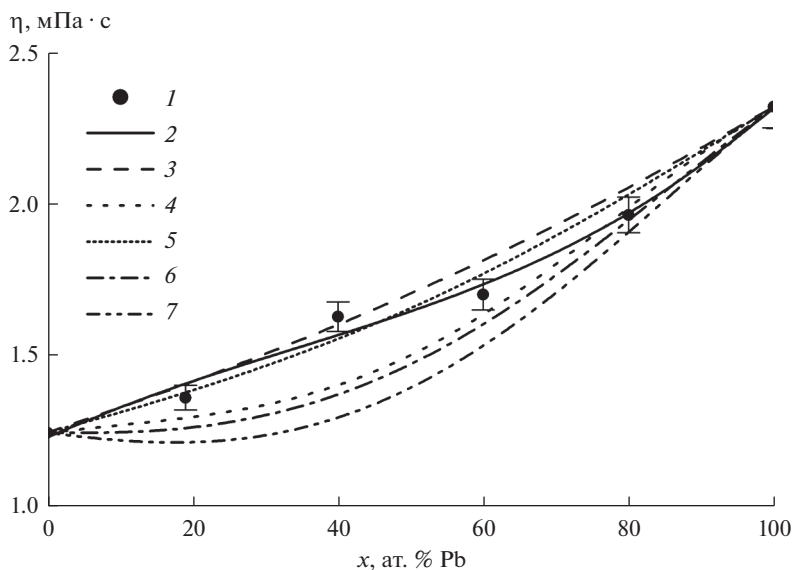


Рис. 2. Концентрационная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb при 673 К: 1 – эксперимент; 2 – результат аппроксимации экспериментальных данных. Результаты расчетов вязкости по моделям вязкости идеальной смеси (3), Мелвина-Хьюза (4), Козлова–Романова–Петрова (5), Gaşior–Moser (6) и Gaşior (7).

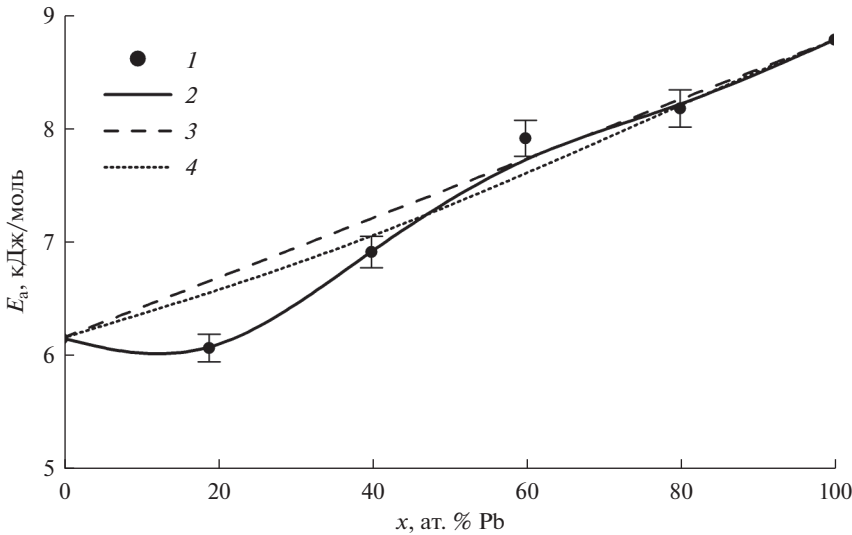


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения E_a расплавов InBi–Pb: 1 – эксперимент; 2 – результат аппроксимации экспериментальных данных. Результаты расчетов E_a по моделям вязкости идеальной смеси (3) и Козлова–Романова–Петрова (4).

Уравнение Козлова–Романова–Петрова [7] связывает отклонение вязкости от идеального поведения с энтальпией смешения расплава:

$$\ln \eta = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 - \frac{\Delta H}{3RT}. \quad (5)$$

Из равнений (2), (3) и (5) следует, что в данной модели энергия активации вязкого течения

$$E_a = x_1 E_1 + x_2 E_2 - \frac{\Delta H}{3}. \quad (6)$$

Уравнения Gaşior–Moser (7) и Gaşior (8), которые впоследствии были названы “энтропийными моделями” [8], являются модификациями уравнения (4):

$$\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left(1 - k_s \cdot \frac{\Delta S^E}{RT} \right), \quad (7)$$

$$\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left(1 - 2 \cdot \frac{\Delta S^E}{RT} \right). \quad (8)$$

В уравнении (7) $k_s = 1 + 2 \cdot \frac{(\eta_1 - \eta_2)^2}{(\eta_1 + \eta_2)^2}$. По мнению авторов этих уравнений, для прогнозирования вязкости жидких сплавов лучше подходит избыточная энтропия смешения расплава (ΔS^E), а не энтальпия смешения (ΔH).

Результаты расчетов концентрационной зависимости вязкости расплавов InBi–Pb по приведенным выше уравнениям представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что среди приведенных уравнений наилучшее согласие с экспериментальными данными дает уравнение Козлова–Романова–Петрова. Вязкости, рассчитанные по уравнениям Мелвина-Хьюза, Gaşior–Moser и Gaşior имеют большие отрицательные отклонения

от экспериментальных данных. Энергия активации вязкого течения в модели Козлова–Романова–Петрова имеет небольшие отрицательные отклонения от аддитивных значений. Модель Козлова–Романова–Петрова не может предсказать асимметричный вид концентрационных зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов InBi–Pb. Очевидно, что вязкость расплавов в феноменологических моделях нельзя сформулировать только с точки зрения термодинамических свойств. Различия в атомных размерах и атомной массе компонентов также должны быть учтены.

ВЫВОДЫ

Температурная зависимость вязкости расплавов InBi–Pb в интервале от температуры ликвидуса до 1200 К хорошо описывается уравнением Аррениуса. Вязкость расплавов InBi–Pb при постоянной температуре имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси. Подобное поведение концентрационной зависимости вязкости, а также небольшие значения энтальпии смешения указывают на то, что система InBi–Pb в жидком состоянии близка к идеальной. Энергия активации вязкого течения E_a имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений с минимумом вблизи 20 ат. % свинца.

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. Boa D., Ansara I. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi–In–Pb // *Thermochim. Acta*. 1998. **314**. P. 79–86.
3. Živkovic D., Manasijevic D., Živkovic Ž. Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // *Thermochim. Acta*. 2004. **417**. P. 119–125.
4. 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.
5. Walsdorfer H., Apshofen I., Predel B. Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand flüssiger Legierungen der Systeme In–Sn und In–Bi // *Z. Metallkd.* 1988. **79**. № 8. P. 503–512.
6. Мелвин-Хьюз Э.А. *Физическая химия: в 2 кн., книга 2 / под ред. Герасимова Я.И.* / М.: Изд-во ИЛ, 1962.
7. Козлов Л.Я., Романов Л.М., Петров Н.Н. Прогнозирование вязкости многокомпонентных металлических расплавов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1983. № 3. С. 7–11.
8. Gasior W. Viscosity modeling of binary alloys: comparative studies // *Calphad*. 2014. **44**. P. 119–128.

VISCOSITY OF InBi–Pb MELTS

V. V. Filippov^{1, 2}, K. Yu. Shunyaev^{1, 2}

¹*Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The temperature dependences of the dynamic viscosity of InBi_{100-x}Pb_x melts (where $x = 19, 40, 60, 80, 100$ at. %) in the range from the liquidus temperature to 1200 K are studied by the method of damped torsional oscillations. The temperature dependence of the viscosity of investigated melts is well described by the Arrhenius equation. The viscosity of InBi–Pb melts at a constant temperature has small negative deviations from the viscosity of an ideal mixture. The activation energy of a viscous flow has negative deviations from additive values with a minimum near 20 at. % lead. The concentration dependence of the viscosity of the melts of this system was calculated using well-known equations based on data on thermodynamic properties. The results obtained are compared with experimental data.

Keywords: temperature dependence, viscosity, viscous flow activation energy, InBi–Pb melts

REFERENCES

1. Il'ves V.G., Filippov V.V., Yatsenko S. P. Fazovye ravnovesiya v sisteme In–Bi–Pb [Phase equilibria in the In–Bi–Pb system] // *Metally*. 1992. № 5. P. 166–168 [in Russian].
2. Boa D., Ansara I. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi–In–Pb // *Thermochim. Acta*. 1998. **314**. P. 79–86.
3. Živkovic D., Manasijevic D., Živkovic Ž. Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // *Thermochim. Acta*. 2004. **417**. P. 119–125.
4. Filippov V.V., Uporov S.A., Bykov V.A., Shunyaev K.Yu., Gelchinsky B. R. An automated setup for measuring the viscosity of metal melts // *Instrum. Exp. Tech.* 2016. **59**. P. 305–311.
5. Walsdorfer H., Apshofen I., Predel B. Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand flüssiger Legierungen der Systeme In–Sn und In–Bi [Viscosity and specific electrical resistance of liquid alloys of the In–Sn and In–Bi systems] // *Z. Metallkd.* 1988. **79**. № 8. P. 503–512. [In German].
6. Moelwyn-Hughes E.A. *Physical chemistry*. 2d rev. ed. London–New York–Paris: Pergamon Press, 1961.
7. Kozlov L.Ya., Romanov L.M., Petrov N.N. Prognozirovaniye vyazkosti mnogokomponentnykh metallicheskikh rasplavov [Prediction of viscosity of multicomponent metal melts] // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*. 1983. № 3. P. 7–11. [In Russian].
8. Gasior W. Viscosity modeling of binary alloys: comparative studies // *Calphad*. 2014. **44**. P. 119–128.