

УДК 532.13+546.73'28

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ Co–Si

© 2019 г. А. Л. Бельтюков¹, *, Н. В. Олянина¹, В. И. Ладьянов¹

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия

*E-mail: albeltyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

После доработки 17.11.2017 г.

Принята к печати 13.03.2018 г.

Исследованы температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов системы Co–Si с содержанием кремния до 54 ат. %. Температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают и хорошо описываются уравнением Аррениуса. Концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения имеют немонотонный куполообразный вид с максимальными значениями при содержании кремния от 30 до 40 ат. %.

DOI: 10.1134/S0040364419010289

ВВЕДЕНИЕ

Данное сообщение является продолжением серии работ, посвященных исследованию вязкостных свойств жидких сплавов систем металл–металлоид на основе металлов группы железа [1–4]. Эти системы являются базовыми при производстве аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов, используемых в качестве магнетопроводов при изготовлении широкого спектра изделий, в частности трансформаторов тока, силовых трансформаторов, разнообразных дросселей, прецизионных датчиков тока, магнитных антенн и др. Относительно недавно показана возможность получения на основе данных систем объемно-аморфных сплавов [5, 6], что может существенно расширить область их применения.

Вязкость является одним из наиболее структурно чувствительных свойств расплава [7], 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, например [8, 9]. Наличие надежных экспериментальных данных имеет важное значение для развития теории и модельных представлений жидкого состояния [10, 11], а также процесса аморфизации [12].

Существующие данные по вязкости жидких сплавов системы Co–Si весьма ограничены [13, 14]. В [13] приведены температурные (политермы) и концентрационные (изотермы) зависимости кинематической вязкости, полученные только в режиме охлаждения расплава. В [14] изучено влияние условий эксперимента на результаты измерений вязкости и получены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов с

содержанием кремния 18, 32 и 40% (здесь и далее содержание кремния указано в ат. %) в режимах нагрева и охлаждения.

Температурные зависимости вязкости расплавов Co–Si, полученные в [13, 14], не согласуются между собой. Авторы [13] зафиксировали отклонение политерм вязкости от экспоненциальной аррениусовской зависимости, что отражается на зависимости от температуры энергии активации вязкого течения. Политермы вязкости жидких сплавов Co–Si из [14], напротив, не имеют каких-либо особенностей и хорошо описываются уравнением Аррениуса. Кроме этого, в [14] показано, что появление особенностей на политермах вязкости является следствием влияния на результаты измерения пленочных эффектов, например [15, 16], и/или явлений смачивания [17, 18].

На изотермах вязкости расплавов Co–Si в [13] зафиксированы острые максимумы значений свойства при содержании кремния 33.3 и 50%. Такой сложный вид изотерм вязкости авторы [13] связали с формированием в расплаве микрогруппировок с относительно прочными связями между атомами кобальта и кремния и зависимостью степени микронеоднородности расплава от состава. Согласно литературным данным, некоторые особенности наблюдаются и на концентрационных зависимостях других физических свойств расплавов Co–Si, в частности электросопротивления [19], магнитной восприимчивости [20, 21], поверхностного натяжения [22, 23]. Однако резких изменений значений на изотермах этих свойств не обнаружено, и наблюдаемые особенности проявляются в разных концентрационных интервалах. Например, изотерма электросопротивления, полученная в [19] имеет куполообразный вид с максимальными значениями свойства

при содержании кремния 50%. На концентрационной зависимости магнитной восприимчивости максимумов или минимумов не обнаружено, однако наблюдается резкое снижение ее значений при повышении содержания кремния до 40% [20]. При этом в интервале концентраций Si от 30 до 40% происходит изменение знака с отрицательного на положительный температурного коэффициента магнитной восприимчивости [20, 21], что указывает на переход ионов кобальта в расплаве из магнитного состояния в немагнитное. На изотермах поверхностного натяжения [22, 23] замечен излом в области 30–40% Si. Кроме этого, на изотермах вязкости расплавов близкой и хорошо изученной системы Fe–Si резких максимумов вязкости не наблюдается [1, 2, 24]. Температурные зависимости вязкости жидких сплавов системы Fe–Si имеют монотонный характер и хорошо описываются уравнением Аррениуса [1, 24].

Для разрешения вышеизложенных противоречий в настоящей работе проведены подробные исследования температурных и концентрационных зависимостей вязкости расплавов системы Co–Si с содержанием кремния от 0 до 54% с применением современных методик измерения и обработки данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получены сплавлением кобальта и лигатуры Co–Si, содержащей 54% Si. Лигатура Co–Si выплавлялась в вакуумной печи сопротивления сплавлением кобальта с кремнием в корундовом тигле при давлении 10^{-2} Па, температуре 1550°C и времени выдержки 20 мин. Исходными компонентами служили особо чистый кобальт марки K0 (массовое содержание кобальта – не менее 99.98%; основные примеси: Fe – менее 0.003%; Ni и C – менее 0.005%; Si, Cu, Mg, Zn и Al – до 0.001%; O – менее 0.001%) и монокристаллический кремний. Сплавление образцов выполнялось в печи вискозиметра в стационарной защитной атмосфере гелия марки А (объемная доля гелия $\geq 99.995\%$), который напускался в рабочую камеру установки после предварительного вакуумирования до 10^{-2} Па с прогревом печи до 1000°C. При сплавлении исходная шихта, помещенная в тигель, нагревалась до температуры плавления, выдерживалась в течение 30 мин и охлаждалась до комнатной температуры. Температура плавления шихты определялась по значениям декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом.

Кинематическая вязкость ν расплавов измерялась методом затухающих крутильных колебаний в варианте Е.Г. Швидковского [25] на автоматизированной установке [26]. Измерения проводились в атмосфере гелия марки А. В качестве тиглей использовались цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 внутренним диаметром ~ 17 мм и высотой 42 мм. С целью исключения влияния на результаты измерений пленочных эффектов и явлений

смачивания внутрь тигля поверх образца устанавливалась крышка [27]. Крышки изготавливались из цилиндрических стаканчиков из Al_2O_3 внешним диаметром на 0.5–0.8 мм меньше внутреннего диаметра тигля и высотой 12 мм. Роль крышки в процессе измерений подробно рассмотрена в [27, 28]. В ходе измерений крышка плотно прилегала к верхней границе расплава, придавая ей плоскую форму и обеспечивая надежную поверхность трения. Возможность вращения крышки относительно тигля была исключена. Такие условия эксперимента существенно повышают надежность получаемых данных.

Перед проведением измерений образцы подвергались дополнительному переплаву, позволяющему исключить влияние на результаты измерения необратимых процессов, обусловленных сплавлением исходных шихтовых материалов и взаимодействием расплава с материалом тигля [14]. Режим предварительного переплава заключался в перегреве расплава до температуры максимального нагрева, планируемой в цикле измерений, и последующем его охлаждении до завершения процесса кристаллизации без существенного переохлаждения ниже температуры солидуса. В настоящей работе предварительный переплав образца проводился при температуре 1650°C с последующим охлаждением до 1100°C. Самая нижняя точка существования жидкой фазы в системе Co–Si [29] – это температура плавления эвтектики $\epsilon Co + \alpha Co_2Si$, равная 1204°C. При обеих температурах производилась изотермическая выдержка в течение 10 мин. Далее образец нагревался немного выше температуры ликвидуса сплава (до 25°C) и начинался цикл измерений. Температуры ликвидуса сплавов определялись по равновесной диаграмме состояния [29].

Температурные зависимости вязкости измерялись в режиме нагрева до 1700°C и при последующем охлаждении до температуры начала его кристаллизации с шагом 15–25°C. С целью достижения расплавом равновесного состояния перед измерениями при каждой температуре проводились изотермические выдержки не менее 10 мин. Для жидкого кобальта и расплавов некоторых составов в режиме охлаждения вязкость измерялась в переохлажденной области по отношению к их температуре ликвидуса. Начало процесса кристаллизации расплава определялось по резкому снижению значений декремента затухания крутильных колебаний тигля с образцом. Минимальные температуры расплавов, при которых проводилось измерение вязкости и температуры ликвидуса сплавов, приведены в таблице. Здесь t_{liq} – температуры ликвидуса сплавов по данным [29]; t_{min} – минимальные температуры, при которых проводились измерения вязкости в режиме охлаждения; R^2 – коэффициент детерминации (R – коэффициент корреляции).

Параметры аппроксимирующих уравнений политерм вязкости расплавов системы Co–Si

C_{Si} , ат. %	t_{liq} , °C (±5°C)	t_{min} , °C (±5°C)	A , $10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	E_v , кДж/моль	R^2 , %
0	1495	1332	6.58	32.087	0.999
3	1484	1340	7.08	31.203	0.999
5	1466	1340	7.61	30.407	0.999
7	1447	1340	7.42	31.582	0.999
10	1414	1340	7.39	32.332	0.999
13	1382	1309	7.33	32.207	0.999
15	1359	1288	6.63	34.160	0.996
17	1331	1278	6.78	34.062	0.999
18	1319	1255	6.46	34.88	0.999
20	1282	1216	6.32	35.537	0.999
23	1204	1216	5.87	36.889	0.999
25	1233	1236	5.65	37.641	0.999
27	1270	1216	5.46	38.955	0.999
30	1310	1278	4.73	41.631	0.999
32	1330	1314	5.47	38.846	0.999
33.3	1334	1312	5.13	40.014	0.999
36	1330	1312	5.07	39.917	0.999
37	1323	1312	4.78	41.257	0.999
40	1300	1247	4.71	40.645	0.998
43	1394	1257	4.76	40.385	0.998
45	1425	1278	5.40	37.884	0.999
47	1448	1236	4.69	39.355	0.998
50	1460	1319	5.91	36.089	0.995
54	1446	1351	5.89	34.475	0.997

При расчете вязкости с помощью численных методов решалось уравнение [25, 26]

$$f(v) = \text{Re}(L) + \frac{\delta}{2\pi} \text{Im}(L) - 2I \left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0} \right) = 0,$$

где I – момент инерции подвесной системы; δ , τ , δ_0 , τ_0 – декремент затухания и период колебаний подвесной системы с расплавом и без расплава соответственно; $\text{Re}(L)$ и $\text{Im}(L)$ – действительная и мнимая части функции трения, учитывающей наличие двух торцевых поверхностей трения. Для исключения влияния на результаты измерения внешнего трения подвесной системы в инертном газе δ_0 и τ_0 определялись экспериментально при тех же условиях, при которых проводились измерения δ , τ .

Высота расплава в тигле H вычислялась по формуле

$$H = \frac{m}{\pi R^2 \rho},$$

где m , R – масса и радиус образца; ρ – плотность расплава. Радиус и высота образца определялись с учетом термического коэффициента расширения материала тигля. В интервале от 0 до 2000°C средний линейный коэффициент термического расширения Al_2O_3 $\alpha = 9.14 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [30]. Значения плотности расплавов Co–Si взяты из работы [31].

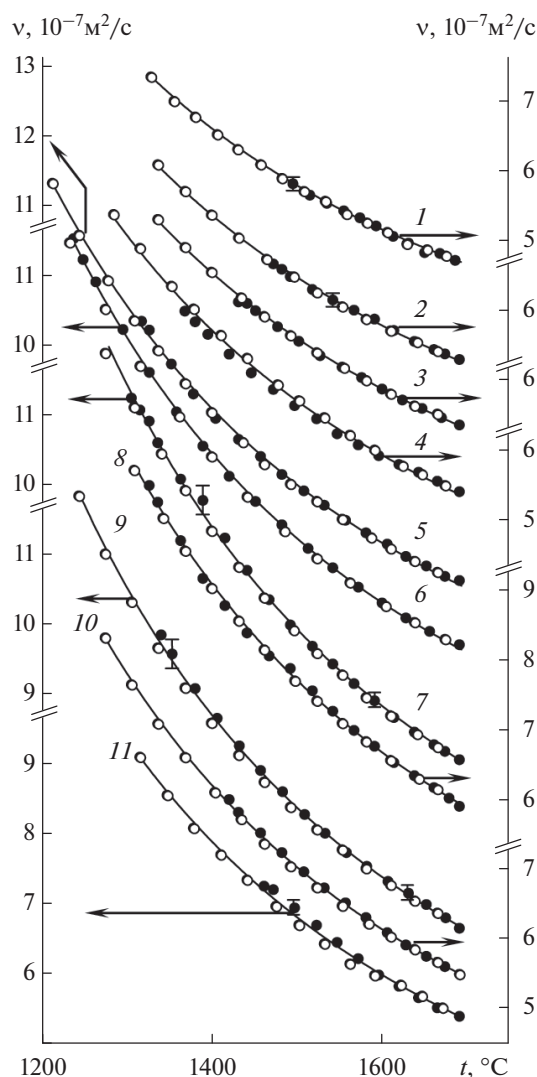


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости жидкого кобальта (1) и расплавов Co–Si с содержанием кремния 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6), 30 (7), 33.3 (8), 40 (9), 45 (10) и 50 ат. % (11).

Расчет погрешности определения вязкости проводился по методике, подробно изложенной в работах [26, 32]. Общая относительная погрешность определения вязкости не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Типичные температурные зависимости кинематической вязкости расплавов системы Co–Si с содержанием кремния до 54% приведены на рис. 1. Здесь и далее на графиках температурных зависимостей вязкости темные точки получены в режиме нагрева, светлые – в режиме охлаждения. На графиках приведена погрешность единичного эксперимента, равная 2%. Вязкость жидких сплавов при повышении температуры монотонно уменьша-

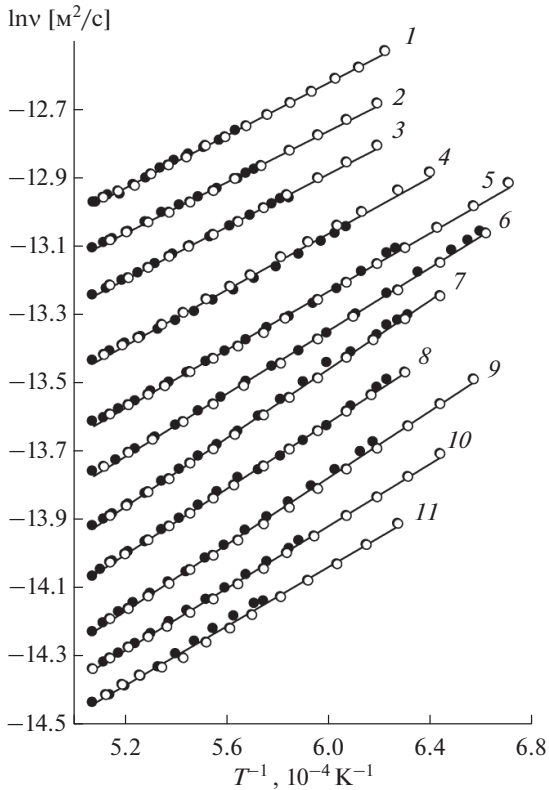


Рис. 2. Политермы вязкости в координатах $\ln v - T^{-1}$ для жидких Co (кривая 1, смещение вверх на 1.6) и сплавов Co-Si: 2 – 5 ат. % Si (смещение вверх на 1.35), 3 – 10 (1.2), 4 – 15 (1.0), 5 – 20 (0.78), 6 – 25 (0.62), 7 – 30 (0.4), 8 – 33.3 (0.28), 9 – 40 (0.16), 10 – 45 (0.08), 11 – 50 (без смещения).

ется. В режиме охлаждения выше температур ликвидуса температурные зависимости вязкости расплавов совпадают с политермами, полученными при нагреве, т.е. гистерезис вязкости отсутствует. При охлаждении расплавов ниже температур ликвидуса характер политерм вязкости не изменяется. При по-

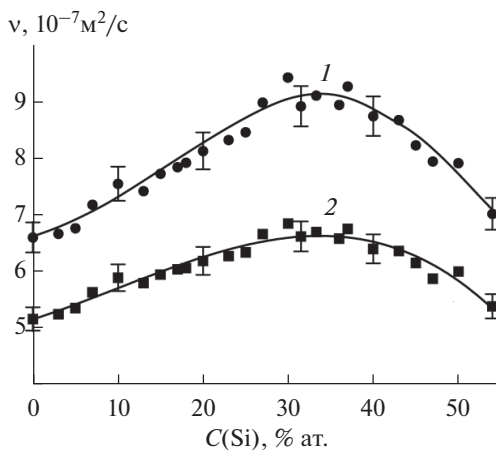


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости расплавов системы Co-Si при температурах 1400 (1) и 1600°C (2).

вторных измерениях политермы воспроизводятся в пределах погрешности эксперимента.

Температурные зависимости вязкости аппроксимировались экспоненциальной зависимостью по уравнению Аррениуса [25]

$$v = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right).$$

Здесь A – постоянная величина, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E_v – энергия активации вязкого течения. Зависимости натурального логарифма вязкости $\ln v$ расплавов от обратной абсолютной температуры T^{-1} приведены на рис. 2. Зависимости $\ln v = f(1/T)$ в пределах погрешности эксперимента аппроксимируются линейным уравнением, следовательно, политермы вязкости в исследованном температурном интервале описываются уравнением Аррениуса. Параметры аппроксимирующих уравнений приведены в таблице.

По политермам были рассчитаны значения вязкости расплавов при температурах 1400 и 1600°C и построены их концентрационные зависимости (рис. 3). На графиках приведена общая погрешность – 4%. При 1400°C расплавы с содержанием кремния $C(\text{Si}) \leq 10\%$ и от 45 до 54% находились в переохлажденном состоянии, и их вязкость определялась по политерме, полученной в режиме охлаждения. Концентрационная зависимость вязкости имеет немонотонный характер. При увеличении содержания кремния до 30% значения вязкости увеличиваются. В области концентраций кремния от 30 до 38% вязкость расплава практически не изменяется. При дальнейшем увеличении содержания кремния до 54% наблюдается уменьшение вязкости. При увеличении температуры вид изотерм вязкости не изменяется, лишь уменьшается эффект влияния кремния.

Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения (рис. 4) по характеру коррелирует с изотермами вязкости. При содер-

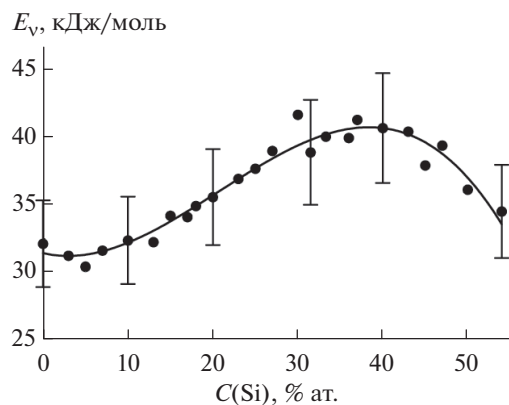


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплавов Co-Si.

жании кремния до 13% значения E_v практически не изменяются. При более высоком содержании кремния изотерма энергии активации имеет куполообразную форму с максимальными значениями в интервале концентраций Si 30–40%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К настоящему времени накоплен большой массив данных по вязкости жидкого чистого кобальта, значительная часть которых представлена в обзорной работе [33]. Некоторые литературные данные по вязкости жидкого кобальта [33–36] приведены на рис. 5 совместно с данными, полученными в [13] и в настоящей работе. Данные [33] получены осреднением массива литературных данных, в который включены работы [34, 36]. При этом среди работ, рассмотренных в [33], данные [34] имеют наиболее высокие значения вязкости, а данные [36] наиболее близки к осредненным. Работы [13, 35] в обзоре [33] не рассматривались. При вычислении кинематической вязкости по данным о динамической вязкости, приведенным в работах [33], [34] и [36], были использованы оригинальные данные по плотности этих же авторов соответственно [33], [37] и [36]. Значения вязкости жидкого кобальта, полученные в [13], существенно выше данных других авторов (рис. 5). Температурная зависимость кинематической вязкости жидкого кобальта, полученная в настоящей работе, близка к политерме, рекомендованной в [33] в качестве справочных данных, и хорошо согласуется с данными авторов [35, 36].

Для сравнения температурных зависимостей вязкости жидких бинарных сплавов, полученных в настоящей работе, с литературными данными на рис. 6 представлена зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры жидкого сплава $Co_{82}Si_{18}$ совместно с данными работ [13, 14]. Линии 3 и 4 (рис. 6) построены по данным, полученным в схожих условиях эксперимента: расплав находился в цилиндрическом тигле и имел свободную верхнюю границу. Линии 1 и 2 соответствуют данным, полученным в опытах с крышкой на верхней границе расплава. Температурная зависимость вязкости, представленная в настоящей работе, совпадает с данными [14], полученными в схожих условиях эксперимента. Особенность политерма в виде отклонения от аррениусовской зависимости, зафиксированная в [13], наблюдается при определенных условиях эксперимента – в опытах со свободной верхней границей расплава (кривые 3 и 4). В опыте с крышкой на верхней границе расплава (т.е. при наличии двух торцевых поверхностей трения) данная особенность не наблюдается. Следовательно, особенность политерма вязкости расплава системы Co–Si из [13] может быть результатом влияния пленочных эффектов и/или явлений смачивания. Пленочные эффекты возникают при образовании или исчезновении на свободной

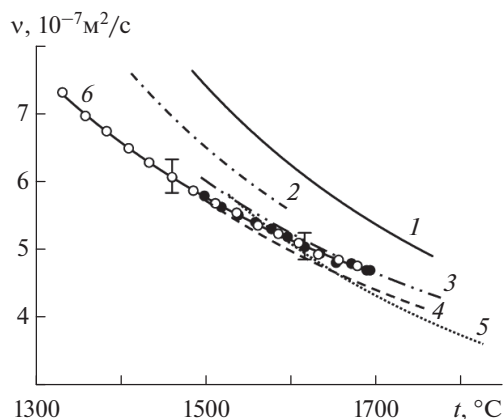


Рис. 5. Температурные зависимости кинематической вязкости жидкого кобальта: 1 – [13], 2 – [34], 3 – [35], 4 – [36], 5 – [33], 6 – данная работа.

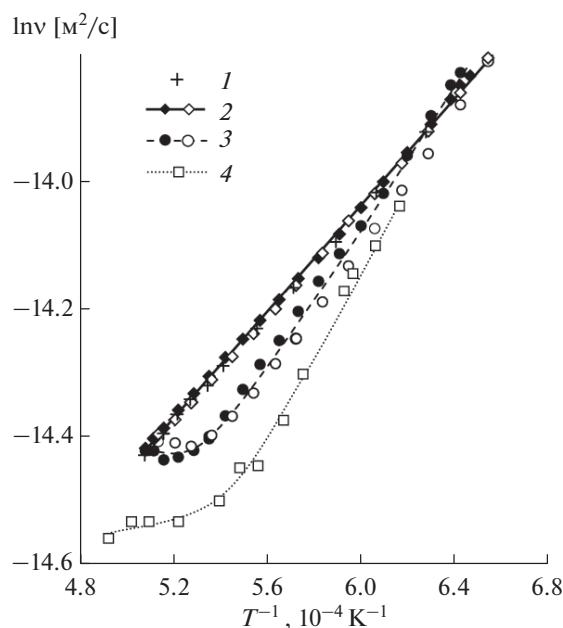


Рис. 6. Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры жидкого сплава $Co_{82}Si_{18}$: 1 – данные настоящей работы; 2 и 3 – данные [14]; 4 – [13].

границе расплава вязкой пленки [15], например оксидной с участием продуктов взаимодействия образца с материалом тигля и газовой атмосферой. Наличие последней приводит к завышению значений вязкости из-за дополнительной диссипации механической энергии колебаний в поверхностных слоях жидкости. Влияние явлений смачивания заключается в искривлении поверхности жидкости у стенок тигля [17, 18] и зависимости угла смачивания и формы мениска от температуры и особенно от состава поверхностных слоев [38, 39]. Для исключения описанных эффектов измерения вязкости следует проводить в условиях эксперимента, при которых исследуемый расплав находится в замкнутом объеме при

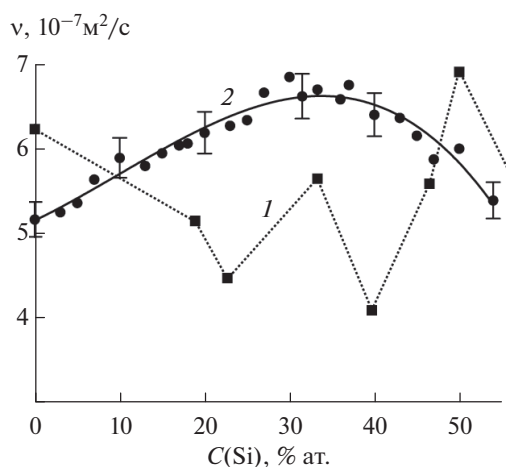


Рис. 7. Изотермы вязкости жидких сплавов Co–Si при 1600°C: 1 – [13]; 2 – данная работа.

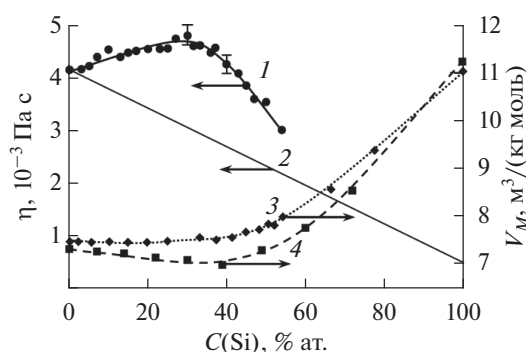


Рис. 8. Концентрационные зависимости динамической вязкости (1) при 1600°C и мольного объема (3 – [40], 4 – [31]) при 1500°C жидких сплавов Co–Si; 2 – аддитивная зависимость вязкости.

полном смачивании внутренних стенок тигля [18, 28], в частности при использовании тигля с крышкой, расположенной поверх расплава внутри тигля.

Основываясь на результатах сопоставления полученных данных с литературными (рис. 5 и 6) и учитывая более детальную проработку методики исследований, связанную с исключением влияния на результаты измерений условий эксперимента [14], можно утверждать, что данные, полученные в настоящей работе, являются более надежными по сравнению с [13]. Наблюдаемые в [13] острые максимумы вязкости вблизи 33.3 и 50% кремния не подтверждаются (рис. 7).

По данным кинематической вязкости, полученным авторами, и плотности [31] была рассчитана концентрационная зависимость динамической вязкости η расплавов Co–Si при 1600°C (рис. 8). Изотерма η так же немонотонна: при $C(\text{Si}) = 30\text{--}35\%$ слабый рост динамической вязкости меняется на интенсивное снижение. Область концентраций, соответствующая перегибу изотермы вязкости, согласуется с концентрациями, при которых наблюдаются особенности изо-

терм других свойств расплавов Co–Si. В частности, в этом же концентрационном интервале наблюдаются изменение характера изотерм мольного объема с небольшого снижения на существенный рост (3, 4 на рис. 8) [31, 40], изломы на изотермах поверхностного натяжения [22, 40], а также изменение с отрицательного на положительный знака температурного коэффициента магнитной восприимчивости [20, 21].

Концентрационная зависимость динамической вязкости характеризуется существенным положительным отклонением от аддитивной зависимости $\eta = x_{\text{Co}}\eta_{\text{Co}} + x_{\text{Si}}\eta_{\text{Si}}$ (линия 2 на рис. 8), где η_{Co} , η_{Si} – значения вязкости жидких кобальта и кремния при 1600°C ($\eta_{\text{Si}} = (0.513 \pm 0.015) \times 10^{-3}$ Па с [41]), x_{Co} и x_{Si} – их мольные доли в сплаве. Такое поведение изотерм вязкости характерно для систем с сильным взаимодействием между атомами разного сорта [42]. Концентрация с максимальным значением “избыточной положительной вязкости” соответствует составу, при котором межатомные связи и степень ассоциации атомов достигают максимума [42]. Применительно к системе Co–Si эта концентрация близка к составу, соответствующему соединению Co_2Si .

О сильном взаимодействии между атомами разного сорта в жидких сплавах Co–Si также свидетельствуют отрицательные отклонения активностей компонентов от закона Рауля во всей области концентраций [43] и существенная (до 30%) компрессия мольных объемов [31, 40]. Согласно результатам дифракционных исследований и анализа локальной структуры трехмерных моделей расплава, построенных обратным методом Монте-Карло [44, 45], жидкие сплавы Co–Si с содержанием кремния до 40% имеют плотную упаковку атомов и характеризуются существенно укороченными межатомными расстояниями в координациях Co–Si и Si–Si, указывающих на сохранение в них связи ковалентного типа.

Таким образом, рост значений вязкости и энергии активации вязкого течения при увеличении содержания кремния до 30–35% является следствием роста средней энергии межатомных взаимодействий в расплаве за счет формирования сравнительно прочных связей между атомами Co и Si. Резкое уменьшение значений вязкости при увеличении содержания кремния свыше 40% коррелирует с началом интенсивного роста мольного объема (рис. 8) и, по-видимому, связано с “разрыхлением” структуры расплава, т.е. увеличением свободного объема.

Немонотонный характер концентрационных зависимостей ν и E_ν жидких сплавов Co–Si является косвенным подтверждением структурных изменений, происходящих в расплаве при варьировании содержания кремния. Поскольку наиболее прочными межатомными связями характеризуются расплавы с содержанием кремния, близ-

ким к стехиометрическому составу Co_2Si (33.3% Si), можно полагать, что в интервале концентраций Si 30–35% в жидких сплавах преимущественно реализуется ближнее упорядочение типа соединения Co_2Si . При содержании кремния менее 30% и более 35% расплавы, по-видимому, имеют микронеоднородную структуру, содержащую относительно устойчивые микрогруппировки из атомов кобальта и кремния. Объемная доля и химический состав этих микрогруппировок зависят от содержания кремния. В частности, в расплавах с $C(\text{Si}) < 30\%$ присутствуют микрогруппировки типа соединения Co_2Si и области, обедненные кремнием (преимущественно состоящие из атомов кобальта). При $C(\text{Si}) > 35\%$ в расплаве кроме микрогруппировок типа Co_2Si образуются микрогруппировки с большим содержанием кремния, например типа соединения CoSi . Предположение о наличии в жидких сплавах Co-Si соединений Co_2Si и CoSi выдвигалось ранее на основе анализа активностей компонентов и изотерм физико-химических свойств [40], причем соединение Co_2Si более устойчиво по сравнению с CoSi .

Монотонный экспоненциальный характер температурных зависимостей вязкости и отсутствие гистерезиса значений вязкости, полученных при нагреве и последующем охлаждении, а также сохранение вида концентрационной зависимости вязкости при нагреве указывают на отсутствие существенных изменений структуры расплавов при нагреве. Можно полагать, что атомные микрогруппировки типа силицидов кобальта сохраняются в расплаве при температурах всего исследованного интервала. Уменьшение влияния кремния на изотермах вязкости при нагреве расплава обусловлено его тепловым расширением и уменьшением объемной доли атомных микрогруппировок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании вязкости жидких сплавов бинарной системы Co-Si с содержанием кремния до 54% установлено:

- температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают (гистерезис отсутствует) и удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса;

- при переохлаждении расплавов ниже температуры ликвидуса характер температурной зависимости вязкости не изменяется;

- концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов имеют немонотонный куполообразный вид с максимальными значениями при содержании кремния от 30 до 40%;

- с увеличением температуры расплава вид изотермы вязкости не изменяется, лишь уменьшается влияние кремния.

Рост значений вязкости и энергии активации вязкого течения при увеличении содержания кремния до 30% является следствием усиления средней энергии межатомных взаимодействий в расплаве за счет формирования сравнительно прочных связей между атомами кобальта и кремния. Резкое снижение значений вязкости при увеличении содержания кремния свыше 40% коррелирует с началом интенсивного роста мольного объема и обусловлено “разрыхлением” структуры расплава.

Немонотонный характер концентрационных зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения жидких сплавов Co-Si является косвенным подтверждением структурных изменений, происходящих в расплаве при варьировании содержания кремния. По-видимому, в интервале концентраций Si 30–35% в жидких сплавах преимущественно реализуется ближнее упорядочение типа соединения Co_2Si . При концентрации кремния менее 30% и более 35% расплавы имеют микронеоднородную структуру, содержащую кроме микрогруппировок типа соединения Co_2Si области, состоящие преимущественно из атомов кобальта (при $C(\text{Si}) < 30\%$), либо микрогруппировки с более высоким содержанием кремния ($>35\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00622 мол_а) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-6-2-40).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Шишмарин А.И. Вязкость расплавов Fe–Si с содержанием кремния до 45 ат. % // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 205.
2. Bel'tyukov A.L., Lad'yanov V.I., Shishmarin A.I., Mentshikova S.G. Viscosity of Liquid Amorphizing Alloy of Iron with Boron and Silicon // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 245.
3. Бельтюков А.Л., Шишмарин А.И., Ладьянов В.И. Вязкость расплавов $\text{Fe}_{90}\text{B}_x\text{Si}_{(10-x)}$ // ТВТ. 2015. Т. 53. № 2. С. 315.
4. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Вязкость расплавов системы Co-B // Расплавы. 2016. № 2. С. 165.
5. Inoue A., Chen B. Soft Magnetic Bulk Glassy Fe–B–Si–Nb Alloys with High Saturation Magnetization above 1.5 T // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 4. P. 766.
6. Zhu C.L., Wang Q., Wang Y.M., Qiang J.B., Dong C. Co–B–Si–Ta Bulk Metallic Glasses Designed Using Cluster Line and Alloying // J. Alloys Compd. 2010. V. 504S. P. S34.
7. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. М.: Наука, 1982. 320 с.
8. Константинова Н.Ю., Попель П.С., Ягодин Д.А. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь–алюминий // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 354.
9. Стерхова И.В., Камаева Л.В., Ладьянов В.И. Исследование вязкости расплавов Fe–Cr в области от 2 до 40 ат. % хрома // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 836.

10. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Thermophysical Properties of Metallic Liquids. Oxford: University Press, 2015. 640 p.
11. *Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С.* Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973. 288 с.
12. *Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б.* Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. М.: МИСИС, 2006. 328 с.
13. *Баум Б.А., Кочеров П.В.* Кинематическая вязкость расплавов систем Co–Si и Ni–Si // Изв. вузов. Цвет. металлы. 1968. № 6. С. 84.
14. *Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.* Особенности измерения вязкости жидких сплавов Co–Si // Расплавы. 2017. № 6. С. 470.
15. *Бескачко В.П., Вяткин Г.П., Писарев Н.М., Шека А.И.* Влияние поверхностных пленок на результаты измерения вязкости по методу Швидковского. II. Численные эксперименты // Расплавы. 1990. № 6. С. 9.
16. *Гончаров О.Ю., Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.* Влияние температуры и примесей в газовой фазе на состав поверхностных слоев сплавов системы Co–В // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 5. С. 842.
17. *Nunes V.M.B., Lourenco M.J.V., Santos F.J.V., Nieto de Castro C.A.* The Meniscus Effect in Viscosity Determinations by the Oscillating-Cup Method // High Temp.–High Press. 2003–2004. V. 35–36. № 1. P. 75.
18. *Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И.* Особенности измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний // Расплавы. 2016. № 2. С. 176.
19. *Баум Б.А., Тягунов Г.В.* Электросопротивление сплавов кобальта с кремнием // Изв. вузов. Физика. 1969. № 7. С. 151.
20. *Ishida K., Ohno S., Okada T.* Magnetic Properties of Liquid 3d Transition Metal–Si Alloys // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 3089.
21. *Dovgopol S.P., Antropov V.A., Radovskii I.Z., Geld P.V.* Magnetic Susceptibility and Electronic Structure of Co–Si and Co–Ge Alloys at High Temperatures // Phys. Status Solidi B. 1975. V. 70. P. 439.
22. *Еременко В.Н., Василиу М.И.* Поверхностное натяжение сплавов системы кобальт–кремний // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. № 6. С. 557.
23. *Монта В.К., Suto H.* Experimental Studies on the Surface Tension of Molten Metals and Alloys // Trans. Jpn. Inst. Met. 1960. V. 1. № 2. P. 69.
24. *Sato Y.* Representation of the Viscosity of Molten Alloy as a Function of the Composition and Temperature // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. № 11. P. 11RD01.
25. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: ГИТТЛ, 1955. 208 с.
26. *Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И.* Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // ПТЭ. 2008. № 2. С. 155.
27. *Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И.* Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава Co₈₃В₁₇ методом крутильных колебаний // Расплавы. 2012. № 2. С. 83.
28. *Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Олянина Н.В.* Об особенностях измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний // Расплавы. 2009. № 6. С. 19.
29. *Ishida K., Nichizawa T., Schlesinger M.E.* The Co–Si (Cobalt–Silicon) System // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. № 5. P. 578.
30. *Физико-химические свойства окислов.* Спр. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
31. *Гельд П.В., Гертман Ю.М.* Плотности жидких сплавов кремния с кобальтом и никелем // ФММ. 1961. Т. 12. № 1. С. 47.
32. *Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И.* Вязкость легированных железом заэвтектических расплавов на основе алюминия // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 517.
33. *Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J., Stankus S.V., Wu J., Wakeham W.A.* Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. № 3. P. 033101.
34. *Sato Y., Sugisawa K., Aoki D., Yamamura T.* Viscosities of Fe–Ni, Fe–Co, and Ni–Co Binary Melts // Meas. Sci. Technol. 2005. № 16. P. 363.
35. *Островский О.И., Вьюнов В.М., Григорян В.А.* Исследование вязкости жидких железа, кобальта и никеля // Изв. вузов. Черн. металлы. 1982. № 3. С. 1.
36. *Watanabe S.* Densities and Viscosities of Iron, Cobalt and Fe–Co Alloy in Liquid State // Trans. Jpn. Inst. Met. 1971. V. 12. P. 17.
37. *Sato Y., Nishizuka T., Takamizawa T., Sugisawa K., Yamamura T.* Density and Viscosity of Molten Fe, Ni, and Co // 16th Europ. Conf. on Thermophysical Properties. London, 2002. (CD-ROM).
38. *Филонов М.Р., Аникин Д.Ю., Печеркин К.А.* Закономерности взаимодействия расплавов Co–В и Fe–В с керамическими материалами // Изв. вузов. Цвет. металлы. 2003. № 1. С. 64.
39. *Sobczak N., Singh M., Asthana R.* High-Temperature Wettability Measurements in Metal/Ceramic Systems – Some Methodological Issues // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2005. № 9. P. 241.
40. *Шергин Л.М., Попель С.И., Царевский Б.В.* Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов кобальт–кремний и никель–кремний. В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Ч. 3. Свердловск: Ин-т металлургии УНЦ АН СССР, 1971. С. 52.
41. *Sato Y., Kameda Y., Nagasawa T., Sakamoto T., Moriguchi S., Yamamura T., Waseda Y.* Viscosity of Molten Silicon and the Factors Affecting Measurement // J. Cryst. Growth. 2003. V. 249. P. 404.
42. *Вилсон Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
43. *Novakovic R., Giuranno D., Caccia M., Amore S., Nowak R., Sobczak N., Narciso J., Ricci E.* Thermophysical Properties of Liquid Co–Si Alloys // J. Mol. Liq. 2016. V. 221. P. 346.
44. *Роик А.С., Сокольский В.Э., Казимиров В.П.* Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Co–Si // Расплавы. 2003. № 6. С. 69.
45. *Казимиров В.П., Роик А.С., Сокольский В.Э.* Особенности структуры расплавов Co–Si, Co–Ge, Co–Sn // Расплавы. 2008. № 1. С. 13.