УДК 532.13:54-143:546.62'56

С. Г. Меньшикова, А. Л. Бельтюков, В. И. Ладьянов

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ $Al_{70}Cu_{30}$ И $Al_{65}Cu_{35}$

Ключевые слова: температурная и временные зависимости, кинематическая вязкость, расплав, уравнение Аррениуса, гистерезис.

Исследованы температурные и временные зависимости вязкости расплавов $Al_{100-x}Cu_x$ (где x=30, 35 ат.%) в интервале от ликвидуса до 1200°С. На температурных зависимостях, полученных в режиме нагрева, в области 800-870°С наблюдается уменьшение значений вязкости и гистерезис при последующем охлаждении. В интервале от 870 до 1200°С политермы нагрева и охлаждения совпадают. Вблизи ликвидуса сплавов обнаружено резкое изменение значений вязкости на температурных и временных зависимостях. Наблюдается отклонение политерм вязкости от закона Аррениуса вблизи 870°С.

Keywords: temperature and time dependences, Kinematic viscosity, melt, Arrhenius equation, hysteresis.

The temperature and time dependences of viscosity of $Al_{100-x}Cu_x$ (where x=30, 35 at.%) melts from liquidus temperature to 1200°C have been studied. It was observed a decrease of viscosity values in the interval of 800-870°C on the temperature dependences obtained at heating. The hysteresis of the viscosity polytherms during subsequent cooling has been observed. In the interval from 870 to 1200°C polytherms of heating and cooling coincide. A nonmonotonic behavior of the temperature and time dependence of viscosity near the alloys liquidus temperature has been found. The polytherms of viscosity obtained at cooling deviate from the Arrhenius law near 870°C.

Введение

Сплавы на основе алюминия с содержанием 30-40 ат.% Cu представляют интерес для получения многокомпонентных квазикристаллических композитов [1-5]. Уникальные свойства квазикристаллов: сочетание повышенной твердости, низкого коэффициента трения, повышенной коррозионной стойкости и низкой поверхностной энергии с термической стабильностью, делают их перспективными для применения в различных областях техники. Опыт последних лет показывает, что улучшение свойств сплавов возможно путём воздействия на них в жидком и твёрдом состояниях. Для этого необходимо исследование структурного состояния расплава в широком диапазоне температур и влияния его особенностей на структуру и свойства получаемых при затвердевании сплавов.

Часто при исследовании особенностей состояния жидкой фазы используются косвенные методы, основанные на изучении температурных и концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств, в частности, вязкости. Исследования вязкости жидких сплавов системы Al-Cu проводились в ряде работ [6-17], однако полученные в них данные являются противоречивыми. В частности, В [6] исследованы температурные зависимости вязкости расплавов Al-Cu с содержанием меди 0.2, 5, 17, 20 и 35 ат.% в режиме нагрева от ликвидуса до 1100°С и последующего охлаждения. В [7] представлены температурные зависимости $Cu_{100-x}Al_x$ (x=0-100 ат.%) в режиме нагрева и последующего охлаждения в интервале от ликвидуса до 1100-1450°С, в зависимости от состава. В [6] для сплава с 17 ат.% Cu обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения при температурах ниже 850°С, тогда как в [7] подобного расхождения для этого состава нет. В [6] показано, что для большинства исследованных образцов наблюдаются аномалии в виде точек перегиба при температурах 820 и 920°С, носящие обратимый характер, в [7] обнаружен гистерезис (несовпадение политерм в режиме нагрева и последующего охлаждения) и показано, что с увеличением концентрации алюминия положение точки ветвления политерм постепенно смещается с 1300 к 950-980°С. В [8] для расплава $Al_{80}Cu_{20}$ на температурных зависимостях вязкости обнаружены аномалии в виде увеличения значений вязкости при 780 и 850°С, что не обнаружено в [6, 7]. В [9] сообщается, что вязкость расплавов $Al_{100-x}Cu_x$ (где x=4, 20, 30 масс.%) в интервале от ликвидуса до 1200 К описывается уравнением Аррениуса. По абсолютным значением вязкости результаты [9] хорошо согласуются с данными [10], несколько ниже, чем в работе [11] и выше, чем в работе [12]. В [13] исследована вязкость расплавов Al-Cu в интервале от ликвидуса до 1370 К. Для доэвтектических расплавов $Al_{100-x}Cu_x$ (где x=0, 0.43, 0.85, 1.7, 2.6, 3.56, 5.48, 9.6 ат.% Cu) обнаружены аномалии на политермах вязкости, связанные [13] со структурными изменениями в расплаве, что не обнаружено, например, в [6]. Политермы вязкости расплавов $Al_{82.6}Cu_{17.4}$ и $Al_{77.9}Cu_{22.1}$ без особенностей, описываются уравнением Аррениуса [13]. В [14] политермы вязкости расплавов $Al_{1-x}Cu_x$, где (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 мольные доли) в интервале от 833 до 1600 К описываются аррениусовской зависимостью, однако для составов с x=0.1, 0.5, 0.3 отмечено некоторое отклонение от закона Аррениуса в области $10^4/T$ □ 6 K^{-1}, что авторы [14] связывают с возможной потерей массы образца и др. [15-17].

В представленной работе приведены результаты исследований температурных и временных зависимостей кинематической вязкости расплавов $Al_{65}Cu_{35}$ и $Al_{70}Cu_{30}$.

Экспериментальная часть

Лигатура $Al_{70}Cu_{30}$ получена сплавлением металлов в корундовых тиглях в печи Таммана. Исходными компонентами служили элементы с содержанием основного металла: алюминий - 99.999, медь - 99.996 масс. %. Химический анализ лигатуры показал, что содержание основных компонент соответствует заданному составу.

Фазовый состав полученной лигатуры определялся методом РСА на дифрактометре ДРОН-6 в $Co\text{-}K_\alpha$ излучении.

Образцы для исследований $Al_{65}Cu_{35}$ получены сплавлением меди марки М00к и лигатуры $Al_{70}Cu_{30}$ в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1150°С и изотермической выдержке не менее 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Измерения вязкости проводили на автоматизированной установке [18] методом крутильных колебаний [19]. Температурные зависимости вязкости получали в режимах нагрева и последующего охлаждения после изотермических выдержек на каждой температуре не менее 5 минут. Временные зависимости получали в течение длительных изотермических выдержек при заданной температуре.

Измерения проводили в защитной атмосфере гелия в цилиндрических тиглях из Al_2O_3.

С целью исключения неконтролируемого влияния на процесс измерения оксидной пленки, образующейся на поверхности сплава, в тигель поверх образца помещали крышку. Крышка в ходе измерений плотно прилегала к верхней границе расплава, обеспечивая надежную поверхность трения. Возможность вращения крышки относительно тигля была исключена. Тигли и крышки предварительно отжигали в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-2} Па при температуре 1550°С и изотермической выдержке 1 час. Температуру расплава определяли с точностью ± 5°С при помощи вольфрам-рениевой термопары, которая находилась под дном тигля. Показания термопары были откалиброваны по температурам плавления чистых металлов (Al, Cu, Ni, Co, Fe).

При расчете вязкости с помощью численных методов решали уравнение [19]:

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

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; $\mathrm{Re}(L)$ и $\mathrm{Im}(L)$ – действительная и мнимая части функции трения, учитывающей наличие двух торцевых поверхностей трения.

Характерные размеры образцов и параметры колебаний при измерении вязкости: масса исследуемого расплава m ~ 9.5 г; отношение высоты образца к внутреннему радиусу тигля H/R ~ 1.5; период колебаний τ ~ 4.2 с.

Общая относительная погрешность измерения вязкости не превышает 4% при погрешности в единичном эксперименте 2%.

Результаты измерений и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что в состав исходной лигатуры $Al_{70}Cu_{30}$ входят две фазы: Al-твёрдый раствор и алюминид меди Al_2Cu.

На рис. 1 приведены температурные зависимости вязкости исследованных расплавов в интервале от ликвидуса до 1200°С, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения. Для сплава $Al_{70}Cu_{30}$ на температурных зависимостях, полученных в режиме нагрева, в области 800-870°С наблюдается относительно резкое уменьшение значений вязкости и гистерезис при последующем охлаждении. В температурном интервале от 870 до 1200°С политермы, полученные при нагреве и охлаждении, совпадают. Для сплава $Al_{65}Cu_{35}$ наблюдается резкое снижение значений вязкости при нагреве вблизи ликвидуса и гистерезис политерм при охлаждении расплава ниже 800-870°С (рис. 1). При повторном нагреве расплава температурная зависимость его вязкости воспроизводится.

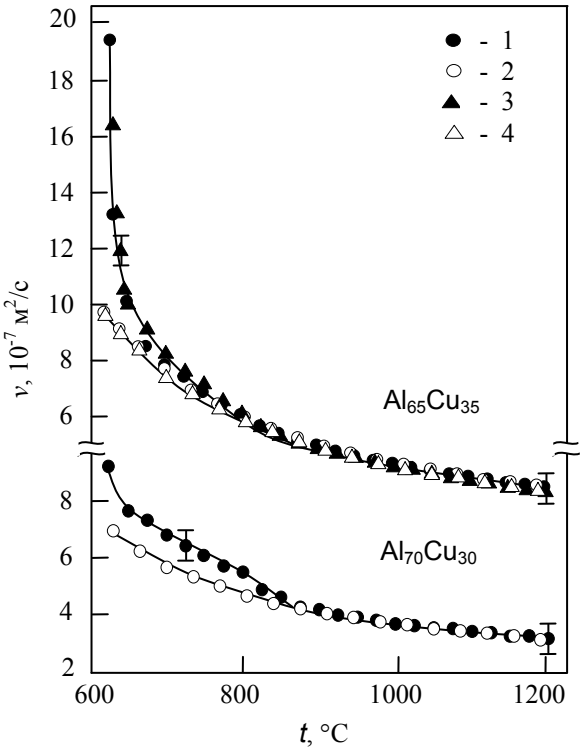


Рис. 1 – Типичные температурные зависимости вязкости расплавов: 1 – нагрев, 2 – охлаждение, 3, 4 – повторные нагрев и охлаждение

При анализе температурных зависимостей вязкости была проведена их аппроксимация уравнением Аррениуса

$$\nu = A \cdot \exp\left(\frac{E_\nu}{RT}\right),$$

где A – коэффициент; E_ν – энергия активации вязкого течения; R – молярная газовая постоянная; T – абсолютная температура. На рис. 2 политермы вязкости расплавов представлены в координатах $\ln\nu \sim f(1/T)$. Из рис. 2 видно, что в температурном интервале от ~ 870 до 1200°С зависимости $\ln\nu \sim f(1/T)$ хорошо описываются линейной функцией, следовательно политермы вязкости в этом температурном интервале описываются уравнением Аррениуса. На политермах в режиме охлаждения в области 870°С наблюдается отклонение политерм вязкости от линейной зависимости (пунктирная линия на рис. 2).

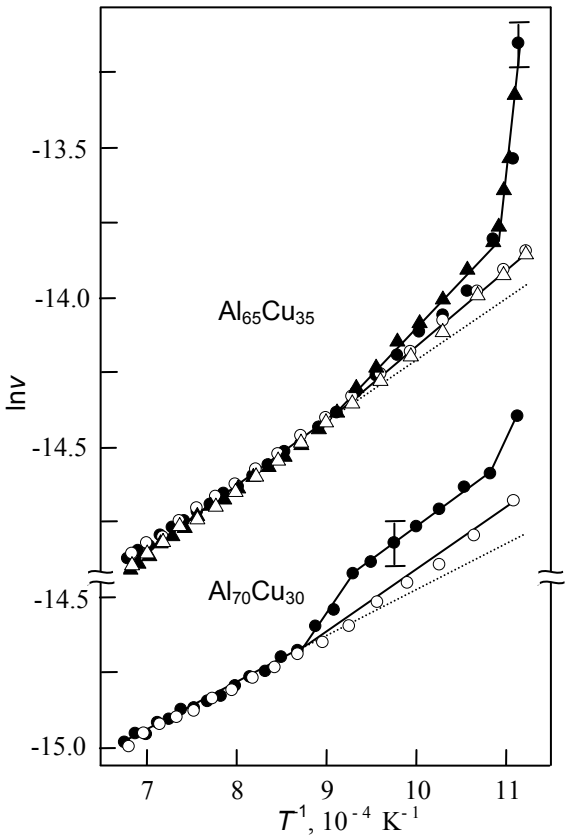


Рис. 2 – Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры

Далее проведены исследования временных зависимостей вязкости расплавов, полученных в результате длительных изотермических выдержек при различных температурах. Для $Al_{65}Cu_{35}$ временные зависимости вязкости получены последовательно при температурах 630, 900, 1150, 900 и 630°C, для $Al_{70}Cu_{30}$ - при температурах 680, 900, 1100, 900 и 680°C (рис. 3). На временных зависимостях вязкости жидких сплавов, полученных после нагрева от комнатной температуры, вблизи их температур ликвидуса наблюдается уменьшение значений вязкости, затем значения стабилизируются. При других температурах значения вязкости в ходе изотермической выдержки не изменяются. Значения вязкости, полученные на временных зависимостях, совпадают со значениями, полученными на политермах при соответствующих температурах (рис. 1). Кроме этого следует отметить, что значения вязкости расплавов, снятые при 900°C, полученные после нагрева и охлаждения, совпадают. При температурах, близких к ликвидусу, значения вязкости, полученные после охлаждения расплава, ниже значений, полученных после его нагрева (рис. 3).

Согласно данным дифракционных исследований [20-22] жидкие сплавы Al-Cu имеют микронеоднородное строение. В расплавах Al-Cu существуют микрогруппировки (кластеры) с сильным взаимодействием между атомами разного сорта. Тип кластеров зависит от концентрации в расплаве легирующего элемента.

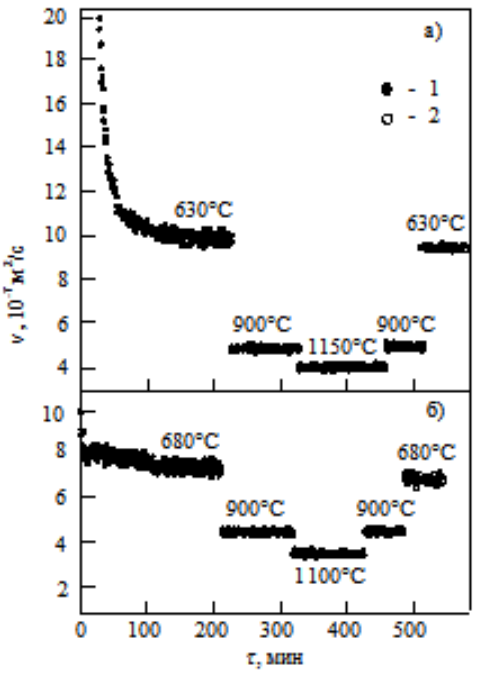


Рис. 3 – Временные зависимости вязкости расплавов $Al_{65}Cu_{35}$ (а) и $Al_{70}Cu_{30}$ (б): *1* – при нагреве, *2* – при охлаждении. Температуры изотермических выдержек указаны на рисунке

В [20, 21] сообщается о возможности существования в расплавах микрогруппировок атомов, соответствующих стехиометрическому соединению Al_2Cu. Согласно данным термодинамических исследований [5] в расплавах Al-Cu в широком температурном диапазоне возможно существование ассоциированных комплексов двух видов AlCu и $AlCu_2$, причём комплексы $AlCu_2$ являются значительно более устойчивыми, по сравнению с AlCu.

Гистерезис температурных зависимостей вязкости исследованных расплавов указывает на необратимое изменение их структуры при нагреве и последующем охлаждении. По-видимому, при нагреве происходит разрушение неравновесного микронеоднородного состояния, которое может возникать вследствие наследования при плавлении атомных микрогруппировок, упорядоченных по типу тугоплавких интерметаллических соединений, в частности, Al_2Cu.

Для выяснения природы наблюдаемых на политермах вязкости расплавов особенностей, в частности, резкое снижений значений вязкости жидкого сплава $Al_{70}Cu_{30}$ в области 800-870°C в режиме нагрева, и отклонение политерм от закона Аррениуса требуются дальнейшие исследования.

Заключение

В работе исследованы температурные и временные зависимости кинематической вязкости расплавов $Al_{70}Cu_{30}$ и $Al_{65}Cu_{35}$.

Обнаружено резкое уменьшение значений вязкости расплава $Al_{70}Cu_{30}$ в режиме нагрева.

Обнаружено отклонение политерм вязкости жидких сплавов $Al_{70}Cu_{30}$ и $Al_{65}Cu_{35}$ от уравнения Аррениуса сплавов при охлаждении ниже 800-870°С.

Обнаружен гистерезис политерм, полученных при нагреве и последующем охлаждении жидких сплавов $Al_{70}Cu_{30}$ и $Al_{65}Cu_{35}$, обусловленный разрушением исходного неравновесного микронеоднородного состояния расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-32-50207 мол_нр.

Литература

1. Ю.Х. Векилов, М.А. Черников, *Успехи физических наук*, **180**, 6, 561-586 (2010).
2. A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1505-L1507 (1987).
3. W. Steurer, *Acta Crystallography A* **61**, 28-38 (2005).
4. E. Huttunen-Saarivirta, *Journal of Alloys and Compounds*, **363**, 150 – 174 (2004).
5. А.И. Зайцев, Р.Ю. Шимко, Н.А. Аратюнян и С.Ф. Дунаев, *Физ. химии*, *Доклады Академии наук,* **414**, 3, 352-356 (2007).
6. Д.К. Лыкасов, О.А. Чикова, *Расплавы*, 4, 31-36 (2007).
7. Н.Ю. Константинова, П.С. Попель, Д.А. Ягодин, *ТВТ*, **47**, 3, 354- 359 (2009).
8. Sun Minhua, Bian Xiufang, *Materials Letters*, **56**, 620-623 (2002).
9. Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, S. Eckert, B. Willers, and K. Eigenfeld, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **39A**, 340-3045 (2008).
10. M.J. Assael, K. Kakosimos, R.M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P.N. Quested, K.C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato, and W.A. Wakeham: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1, 285-300 (2006).
11. L. Battezzati, A.L. Greer, *Acta Metall.*, **37**, 1791-1802 (1989).
12. D. Wang, R.A. Overflelt, *Int. J. Thermophys.*, **23**, 4, 1063-1076 (2002).
13. В.М. Замятин, Я.А. Насыйров, Н.И. Классен, Ю.А. Базин, Б.А. Баум, *Журнал физ. химии*, **60**, 1 (1986).
14. M. Schick, J. Brillo, I. Egry, B. Hallstedt, *J. Mater Science*, **47**, 8145-8152 (2012).
15. S. Genesan, R. Speiser, D.R. Poirier, *Metall. Trans.*, **18B**, 421-426 (1987).
16. E. Gebhardt, M. Becher, M. Doner, *Aluminium*, 1955, V.31, P.315.
17. F. Lihl, E. Nachtigall, A. Schwaiger, *Z. Metallkunde*, **59**, 213-219 (1968).
18. А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, *ПТЭ*, 2, 155-161 (2008).
19. Е.Г. Швидковский, *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов*. Гостехиздат, Москва, 1955. 208 с.
20. S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shcherba, *Materials Science and Engineering*, **34**, 1 14-18 (2008).
21. J. Brillo, A. Bytchkov, I. Egry, L. Hennet, G. Mathiak, I. Pozdnyakova, D.L. Price, D. Thiaudiere, D. Zanghi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** 4008–4012 (2006).
22. B. Xiufang, P. Xuemin, Q. Xubo, J. Minhua, *Science in China (Series E)*, **45**, 2, 113-119 (2002).

© **С. Г. Меньшикова**, к.ф.-м.н., научный сотрудник, отдел структурно-фазовых превращений, ФГБУН Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, svetlmensh@mail.ru; **А. Л. Бельтюков**, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, отдел структурно-фазовых превращений, ФГБУН Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, albeltyukov@mail.ru; **В. И. Ладьянов**, д.ф.-м.н., директор, ФГБУН Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук, direct@ftiudm.ru.

© **S. G. Menshikova**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D), Researcher, Department of structural phase transformations, Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; **A. L. Bel`tyukov**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D), Senior Researcher, Department of structural phase transformations, Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; **V. I. Lad`yanov**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences (Sc.D.), Director, Physical-Technical Institute of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.