

УДК 532.13+541.12.012.5+536.421.2+669.0 *ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА*

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, И. А. НОВОХАТСКИЙ, В. З. КИСУНЬКО

## К ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРЕННЕЙ АДСОРБЦИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

В работе (<sup>1</sup>) ранее было показано, что структурная микронеоднородность расплава обуславливает формирование в нем и химической микронеоднородности из-за неравномерного распределения примесных атомов между структурными составляющими (кластерами и разупорядоченной зоной). Отмеченное явление, названное в (<sup>1</sup>) внутренней адсорбцией, является косвенным подтверждением, что продолжительность жизни кластеров в расплавленных средах достаточно велика по сравнению с продолжительностью элементарных актов диффузии, вязкого течения и других процессов, определяющих динамические характеристики расплавов. Благодаря такой относительной «долгоживучести» кластеров горофильная примесь (обладающая большей растворимостью в разупорядоченной зоне по сравнению с таковой в кластерах) имеет возможность диффузионным путем распределиться существенно неравномерно между структурными составляющими расплава.

В работах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) было показано, что наиболее удобные для косвенного экспериментального наблюдения проявления внутренней адсорбции в металлических расплавах можно получить на основе бинарных разбавленных растворов. Характерным признаком неравномерного распределения примеси между структурными составляющими жидкого металла могут быть, в частности, отклонения от линейного закона концентрационных зависимостей кинематической вязкости, поскольку в соответствии с квазиполикристаллической моделью расплавов вязкое течение их осуществляется в основном за счет относительного смещения частиц в разупорядоченной зоне (<sup>1</sup>). Таким образом, исследована (<sup>2</sup>) степень горофильности растворенных в расплавленном железе (1600°С) некоторых газов (кислорода, азота и водорода).

Из общей теории механизма формирования химической микронеоднородности в расплавах (<sup>1</sup>) вытекает важное следствие: внутренняя адсорбция, присущая только структурно микронеоднородным жидкостям, у металлов может наблюдаться лишь в определенном интервале температур над температурами их плавления. Хотя указанное следствие имеет принципиальное значение для дальнейшей разработки квазиполикристаллической модели расплавленных сред (<sup>1</sup>), до сих пор оно не было проверено экспериментально. С целью некоторого восполнения отмеченного пробела и было проведено настоящее исследование.

На рис. 1 приведена температурная зависимость кинематической вязкости  $\nu$  жидкого свинца для интервала температур 350—1350°С. Измерения  $\nu$  для Pb<sub>ж</sub> (с точностью  $\pm 3\%$ ) были выполнены нами с помощью метода крутильных колебаний тигля (<sup>3</sup>) в проточной атмосфере водорода. Последнее обстоятельство позволило удерживать содержание кислорода в металле, вносящего большие помехи в измерения  $\nu$  (<sup>2</sup>), на уровне (0,0004—0,0010) вес. %. Отсутствие подобных мер в работах (<sup>3-8</sup>), как можно полагать, и является причиной плохого согласования полученных в них значений вязкости Pb<sub>ж</sub>.

Рассмотрение кривой  $\nu = f(t)$ , представленной на рис. 1, показывает, что экспоненциальная зависимость вязкости Pb<sub>ж</sub> в интервале от  $t_{пл}$  до

750°С смешается линейной при дальнейшем повышении  $t$ . В рамках квазиполикристаллической модели расплав свинца структурно микропериодичен до 750°С и полностью разупорядочен при более высоких температурах. Температура 750°С в данном случае является температурой полного разупорядочения расплава ( $t_{раз}$ ). С помощью экстраполяционного метода, принципиальные основы которого изложены в работе (9), представляется возможным рассчитать относительную долю разупорядоченной зоны ( $\psi_{раз}$ ) с помощью соотношения

$$\psi_{раз} = \nu_{раз} / \nu,$$

в котором  $\nu$  — вязкость расплава для заданной температуры, а  $\nu_{раз}$  — парциальная вязкость разупорядоченной зоны, определяемая линейной экстраполяцией линейного участка кривой рис. 1 в область температур ниже  $t_{раз}$ . Ниже приводятся рассчитанные с помощью указанного соотношения величины  $\psi_{раз}$  и соответственно  $\psi_{кл}$  (относительная доля кластеров), связанные между собой простым уравнением  $\psi_{раз} + \psi_{кл} = 1$ :

$t$ , °С	$t_{пл} = 327,4$	350	450	500	650	750
$\psi_{раз}$ , %	68	71	84	90	98	100
$\psi_{кл}$ , %	32	29	16	10	2	0

Из этих данных видно, что относительная доля кластеров при  $t_{пл}$  у жидкого свинца составляет 32%. С повышением температуры эта доля падает и достигает нуля при  $t_{раз}$ . Интервал разупорядочения ( $t_{раз} - t_{пл}$ ) для  $Pb_{ж}$  составляет  $\sim 420^\circ C$ .

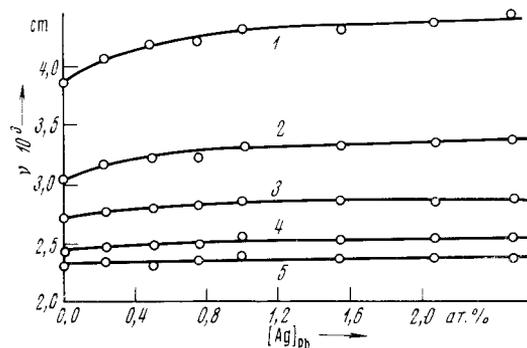


Рис. 2. Зависимость влияния содержания серебра на вязкость жидкого свинца при различной температуре: 1 — 350°С; 2 — 500; 3 — 650; 4 — 850; 5 — 1050°С

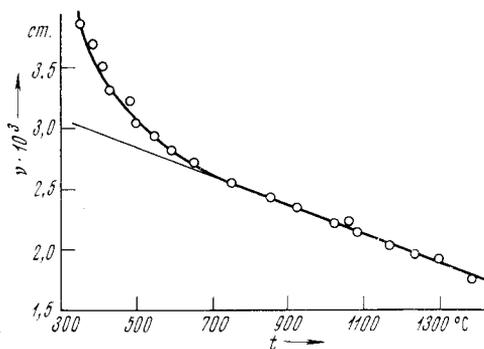


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости  $\nu$  жидкого свинца от температуры

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости  $\nu$  свинца с добавками серебра (от 0,25 до 2,5 ат.%) при различных температурах. Изотермы  $\nu$  для 350 и 500°С имеют типичный для внутренней адсорбции характер; значительное изменение объемного структурно-чувствительного свойства при первых малых добавках примесного компонента и незначительное изменение его с дальнейшим ростом концентрации.

Это дает основание отнести серебро к горофильным примесям в расплавленном свинце. Относительно слабо выраженная при этом горофильность Ag может быть объяснена как большим разупорядочением свинца даже при умеренных перегревах (71% при 350°С), так, по-видимому, и небольшим различием межчастичного взаимодействия в соединениях  $Pb - Ag$  по сравнению с таковым для  $Pb - Pb$ . Адсорбционное насыщение  $Pb_{ж}$  в интервале 350—500°С достигается приблизительно при 1,0 ат.% серебра. Изотерма вязкости свинца для 650°С имеет небольшое отклоне-

ние от линейного хода, а изотермы для 850 и 1050°С — прямые линии (см. рис. 2).

Совместное рассмотрение данных по термическому разупорядочению жидкого свинца (см. выше) и изотерм концентрационных зависимостей влияния добавок серебра на его вязкость (см. рис. 2) позволяет заключить, что адсорбционный ход изотерм наблюдается только в той температурной области, в которой расплав существенно структурно-микронеоднороден\*. В этом случае малые добавки примеси сосредоточены преимущественно в разупорядоченной зоне, внося значительные изменения в процессе вязкого течения в ней. Именно этим и объясняется сравнительно интенсивное изменение  $\nu$  в этой области концентраций примесного элемента  $C_{пр}$ . По достижении определенной (насыщающей, для  $Pb_{ж}$  это  $\sim 1,0$  ат.%) концентрации примеси в разупорядоченной зоне в расплаве при дальнейшем повышении  $C_{пр}$  появляются, наряду с кластерами растворителя, по-видимому, и кластеры, состоящие в основном из атомов примесного элемента (для простых эвтектических систем типа  $Pb - Ag$ ) или химического соединения (для систем, в которых они образуются). Такое предположение хорошо согласуется с наблюдаемым экспериментально появлением адсорбционного насыщения на кривых  $\nu = f(C_{пр})$ . Повышение  $C_{пр}$  по достижении адсорбционного насыщения разупорядоченной зоны сопровождается увеличением числа кластеров примеси. Поскольку доля последних еще очень мала, состав разупорядоченной зоны при этом мало изменяется, вязкость расплава оказывается мало чувствительной к общей концентрации второго компонента.

В области полного разупорядочения расплава (выше  $t_{раз}$ ) примесной компонент при всех его концентрациях распределяется в жидкости статистически равномерно. В этом случае его влияние на вязкость расплава квазиаддитивно, в связи с чем соответствующие изотермы прямолинейны (см. рис. 2, кривые 4, 5). Поскольку при 650°С в  $Pb_{ж}$  лишь около 2% атомов связаны в кластерах, изотерма  $\nu = f(C_{Ag})$  также почти прямолинейна (см. рис. 2, 3).

Таким образом, полученный в настоящем исследовании экспериментальный материал позволяет заключить, что температурная зависимость внутренней адсорбции в металлических расплавах определяется в основном процессом их термического разупорядочения.

Донецкий физико-технический институт  
Академии наук УССР

Поступило  
28 XII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). <sup>2</sup> И. А. Новохатский, В. И. Архаров и др., ДАН, 194, № 4, 827 (1970). <sup>3</sup> Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, 1955. <sup>4</sup> В. И. Кононенко, С. П. Яценко, Изв. АН СССР, Металлы, № 6, 52 (1967). <sup>5</sup> Жидкометаллические теплоносители (под ред. А. Е. Шейндлина), ИЛ, 1958, стр. 330. <sup>6</sup> Д. Ф. Эллот, М. Глейзер, В. Рамакришна, Термохимия сталеплавильных процессов, 1969, стр. 233. <sup>7</sup> H. J. Saxton, O. D. Sherby, Trans. Metallurg. Soc. AIME, 233, № 1, 79 (1965). <sup>8</sup> Л. И. Гвоздева, А. П. Любимов, Укр. физ. журн., 12, № 2, 207 (1967). <sup>9</sup> И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Физ. мет. и металловед., 31, № 6, 1263 (1971).

\* При этом предполагается, что исследованные добавки серебра несущественно изменяют величины  $t_{раз}$  и  $\Psi_{раз}$  для разбавленного раствора  $Pb - Ag$  по сравнению с таковыми для  $Pb_{ж}$ .