005004120

Ражабов Ахтам Ахматкулович

ВЯЗКОСТЬ И УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ РАСПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЛИТИЕМ, ЛАНТАНОМ И ЦЕРИЕМ

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

- 1 ДЕК 2011

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» и в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Кононенко Владимир Иванович
Официальные оппоненты:	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Бамбуров Виталий Григорьевич
	кандидат физико-математических наук Ягодин Денис Анатольевич
Ведущая организация	Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Защита состоится 16 декабря 2011 г. в 13^{00} на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии Уральского отделения РАН по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан «14» ноября 2011 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук — Дмитриев А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Требования к материалам нового класса, используемым в авиационно-космической технике и наземных конструкциях, предполагают создание легких и прочных сплавов, способных выдерживать длительные высокотемпературные воздействия. Перспективными являются аморфные сплавы на основе алюминия, в частности сплавы Al-Li (85-90 ат % Al). Более перспективным путем дальнейшего повышения прочности, жаропрочности, коррозионной стойкости и многих других эксплуатационных и технологических характеристик является легирование алюминиевых сплавов РЗМ. Так же среди этих материалов особое значение имеют так называемые энергетические конденсированные системы (ЭКС), применяемые в качестве ракетных топлив или взрывчатых веществ. Как правило, эти же металлические порошки используются в качестве катализаторов в химической и автомобильной отраслях промышленности.

Как известно, наиболее распространенным методом первичного диспергирования этих материалов является распыление расплавов газовой или жидкостной струей. Для проектирования оборудования и разработки технологических режимов этого процесса необходимо изучение свойств расплавов алюминия с литием и РЗМ. Большое значение имеет решение проблемы кристаллизации, что позволит в конечном итоге получать сплавы с заранее заданными свойствами (например, получение порошков заданной формы и размера). В этом случае определяющими свойствами являются вязкость и удельное электросопротивление.

Опыты показывают, что для сплавов на основе алюминия нагрев расплава выше температуры его гомогенизации существенно изменяет кинетику кристаллизации, что ведет к модифицированию структуры, формирующейся в ходе этого процесса. Как известно, вязкость и удельное электросопротивление, являясь структурно-чувствительными свойствами расплавов, позволяют обнаруживать структурные изменения в расплавах. Отмеченные свойства могут быть использованы для оценки физико-химических свойств расплавов теоретическими методами.

Цель работы. Получение прецизионных данных о влиянии присадок лития, лантана, церия и легкоплавких элементов (Ga, In, Pb, Bi, Sn) на вязкость и удельное электросопротивление алюминия в интервале температур от ликвидуса до 1273 К.

Задачи исследования:

1. Синтезировать и аттестовать образцы сплавов алюминия с литием лантаном и церием.
2. Измерить температурные зависимости вязкости и удельного электросопротивления жидких индия, олова, свинца и алюминия (металлов,

вязкость и удельное электросопротивление которых было измерено ранее с высокой точностью) с целью калибрования установки.

3. Изучить температурную зависимость вязкости и удельного электросопротивления жидких сплавов систем Al-Li, Al-Li-La и Al-Li-Ce при содержании лития в бинарной системе Al-Li до 15,9 ат.% Li, в тройной системе Al-Li-La до 15,3 ат.% Li, а в системе Al-Li-Ce до 15,1 ат.% Li и в интервале температур от ликвидуса до 1273 К.

4. Исследовать влияние присадок перечисленных элементов на вязкость и удельное электросопротивление жидкого алюминия и, опираясь на полученные результаты, описать состояние изученных добавок в алюминиевом расплаве.

Научная новизна работы.

1. Изучены температурные зависимости кинематической вязкости и удельного электросопротивления расплавов Al-Li, Al-Li-La и Al-Li-Ce при содержании лития в бинарной системе Al-Li до 15,9% Li и в тройных системах Al-Li-La до 15,3% Li, Al-Li-Ce до 15,1 ат.% Li, в интервале температур от $T_{пл}$ до 1273 К.

2. По полученным данным оценены размеры кластеров, формирующихся в расплаве вокруг иона примеси.

3. Построены линии фазовых равновесий исследованных систем Al-Li, Al-Li-La и Al-Li-Ce, используя результаты вискозиметрических экспериментов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Применением хорошо апробированных и надежных методов измерения вязкости и удельного электросопротивления металлических расплавов.

2. Выбором интервала рабочих токов, создающих вращающееся магнитное поле, который соответствовал постоянству отношения квадрата значений среднего тока в катушках статора к углу отклонения подвесной системы.

3. Воспроизводимостью полученных результатов.

Согласием полученных результатов с наиболее достоверными данными других авторов.

Практическая значимость работы. Полученные впервые и уточненные результаты измерения вязкости и удельного электросопротивления разбавленных растворов лития, лантана и церия в жидком алюминии могут быть использованы в качестве справочных данных для оптимизации составов и выбора технологических параметров синтеза исследованных сплавов.

На защиту выносятся.

1. Результаты измерения кинематической вязкости и удельного электросопротивления расплавов Al-Li, Al-Li-La и Al-Li-Ce от $T_л$ до 1273 К.

2. Результаты оценки размеров кластеров в жидком алюминии.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены: на 13 th international Conference on Liquid and amorphous Metals. July 8-14, 2007, Ekaterinburg, Russia; XIII Российской

конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», г. Екатеринбург, 2011 г.

Личный вклад автора заключается в подготовке литературного обзора, постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, анализе и обработке полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано семь работ, в том числе три в рецензируемых журналах.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка цитируемой литературы и приложения. Она изложена на 107 страницах, содержит 14 таблиц и 29 рисунков. Список литературы включает 98 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, ее цель, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен краткий анализ влияния добавок лития и редкоземельных металлов к алюминию на его физико-химические свойства. Показано, что сплавы Al-Li легированные РЗМ, обладают хорошими физико-химическими и механическими свойствами. Сплавы получают в аморфных состояниях в процессе высокоскоростного затвердевания расплавов. Их отличают высокие характеристики прочности и пластичности, жаропрочность, износостойкость, высокая коррозионная стойкость, свариваемость и высокая технологичность. Для обеспечения необходимых высоких скоростей охлаждения при кристаллизации сплавов с содержанием лития или РЗМ расплав распыляется на мелкие капли с образованием порошка. Приводятся некоторые сведения о свойствах металлов, наиболее востребованных в технологии создания энергетических конденсированных систем и материалов с улучшенными механическими свойствами. Обоснован выбор алюминия в качестве основы легких и высокопрочных материалов и металлического горючего. Показана актуальность поиска различных методов воздействия на свойства поверхностного слоя и объема алюминиевых частиц с целью регулирования процесса их горения. Так же этот прием может быть использован и для производства катализаторов важнейших процессов получения углеводородов из CO и водорода, синтеза алюмогидрида натрия и некоторых других процессов.

При введении примеси в жидкий алюминий вокруг примесных атомов обычно образуются кластеры, состоящие из атома примеси и окружающих его атомов матрицы с возмущенным примесью электронным строением. В результате

перераспределения электронов может изменится скорость окисления и полнота сгорания алюминиевого порошка. Об изменении состояния электронной системы под действием примеси можно судить по ее влиянию на удельное электросопротивление жидкого алюминия. Дополнительную информацию о размерах и объемной доле примесных кластеров в расплаве можно извлечь из концентрационных зависимостей вязкости разбавленных растворов примеси в жидком алюминии.

Наряду с проблемой повышения скорости и полноты сгорания металлических топлив и взрывчатых веществ, актуальной проблемой является обеспечение их длительного хранения в диспергированном состоянии с большой удельной поверхностью. Высказывается предположение, что перспективным направлением ее решения могло бы быть легирование алюминия низкоплавкими элементами, такими как Ga, In, Sn, Pb и Bi. Суть идеи состоит в том, что такие элементы вследствие своей высокой поверхностной активности в жидком алюминии могут при диспергировании расплава создавать тонкую пассивирующую пленку на поверхности образующихся частиц, которая может быть удалена химическим путем незадолго до практического применения данного порошка.

Рассмотрены некоторые особенности жидкого состояния и теоретические подходы для анализа структуры расплавов по их кинетическим свойствам, в частности по вязкости и удельному электросопротивлению. Для сравнения проводится анализ применения различных моделей для расчета физико-химических свойств жидкостей. Рассмотрена практическая значимость вязкости и удельного электросопротивления, которые являются важнейшими технологическими параметрами металлургических процессов, в частности, для получения порошков методом распыления.

На основании выше сказанного формулируется цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлена экспериментальная установка, описаны методики измерений и обработки результатов. Приводятся результаты проверочных опытов с жидкими индием, оловом и свинцом.

Измерения кинематической вязкости по затуханию крутильных колебаний тигля с исследуемым образцом (методика Е. Гебхардта) и удельного электросопротивления по углу закручивания тигля с образцом во вращающемся магнитном поле (методика В. Браунбека) проводились на совмещенной установке, схема которой представлена на рис. 1.

Для устранения влияния магнитного поля нагревателя на результаты измерений применена бифилярная намотка нагревателя.

Кроме того, для повышения вакуума и чистоты рабочего объема отказались от использования диффузионного масляного насоса, заменив его безмасляным марки НОРД-100 с водяным охлаждением. В результате был поучен более чистый и глубокий вакуум порядка 10^{-4} Па.

Существенное внимание было обращено на оптимизацию режимов работы установки. В частности, рабочие токи, создающие вращающееся магнитное поле, выбрали, исходя из результатов калибрования установки. За рабочий интервал

токов принимался такой интервал, где отношение квадрата значений среднего тока в катушках статора к углу отклонения подвесной системы было постоянным.

Полученные результаты были обработаны с использованием программного продукта Mathcad.

Погрешность результатов измерений составляла 2%.

Для проверки работоспособности установки и методики проведения измерений исследовали температурные зависимости вязкости и удельного электросопротивления жидких индия, олова и свинца, свойства которых были измерены ранее с высокой точностью. Результаты представлены на табл.1.

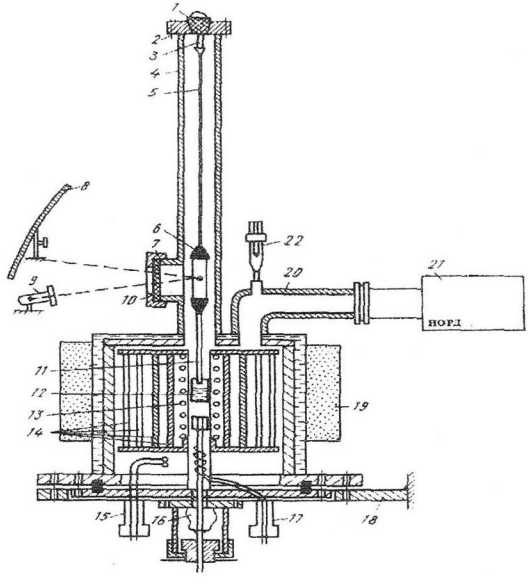

Рис.1. Схема установки. 1-конический шлиф; 2-верхний фланец; 3-цанговый зажим; 4-корпус с трубой; 5-вольфрамовая нить; 6-цанговый зажим с зеркальцем; 7-фланец с отверстием; 8-отсчетная шкала; 9-осветитель; 10-окно; 11-алундовый держатель; 12-тигель с расплавом; 13-нагреватель; 14-набор металлических и кварцевых экранов; 15-высоковакуумный токоввод; 16-сильфонное устройство для перемещения термопар; 17-высоковакуумный термопарный ввод; 18-станина; 19-статорная обмотка (магнитное поле), 20-вакуумпровод, 21-газоразрядный насос Норд-100, 22-лампа вакуумметрическая.

Таблица 1

Вязкость и удельное электросопротивление олова, индия и свинца

Sn			In			Pb		
T, K	$\nu \cdot 10^{-8}$, $м^2/с$	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м	T, K	$\nu \cdot 10^{-8}$, $м^2/с$	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м	T, K	$\nu \cdot 10^{-8}$, $м^2/с$	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м
506	28	47	430	22	31	601	21	98
608	22	50	495	19	33	700	16,2	103
710	18,3	54	594	17,6	36	750	14,5	105,5
812	16	57,3	676	16,7	38,5	800	13,1	108
914	14,5	61	758	16	41	850	12	111
1016	14	65	840	15,4	43,6	900	11	113,4
1118	13,5	69	922	14,8	46	950	10	116
1220	13,4	72	1000	14,3	48	1000	9,4	118

В третьей главе приводятся результаты исследования температурных и концентрационных зависимостей вязкости и удельного электросопротивления жидкого алюминия и сплавов на его основе Al-Li (La, Ce, Ga, In, Sn, Pb, Bi) и Al-Li-La(Ce). Предлагается использовать результаты вискозиметрических исследований для построения линий фазовых равновесий.

Полученные нами значения вязкости и электросопротивления алюминия хорошо согласуются с результатами некоторых авторов, но существенно расходятся с другими (рис. 2, 3). В связи с тем, что во многих работах других авторов детали измерений либо не указаны, либо приведены лаконично, то для оценки их достоверности возникла необходимость выбора критерия оценки качества различных экспериментов. В качестве токового мы предлагаем использовать согласованность полученных значений вязкости с данными по плотности и поверхностному натяжению жидких металлов, которые должны быть связаны между собой на основе уравнений Борна-Грина-Боголюбова и Фаулера.

$$\nu = 1.067 \cdot \sigma \cdot (V/M) \cdot (m/kT)^{1/2}, \qquad (1)$$

где ν – кинематическая вязкость, η – динамическая вязкость, d – плотность, σ – поверхностное натяжение, M – молярная масса, V – атомный объем, T – температура, m – масса.

Мы обратили внимание на отсутствие особенностей на температурных зависимостях свойств жидкого алюминия, поскольку в работах некоторых авторов такие особенности были обнаружены. Аномалии на температурных зависимостях вязкости нами не обнаружены (рис. 2)

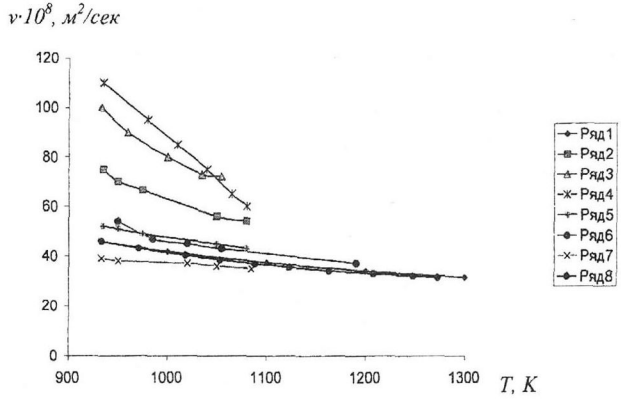

Рис.2. Температурная зависимость вязкости жидкого алюминия, по данным разных авторов: 1-Рябина, 2,5-Швидковский, 3,7-Мануэль, 6-Гебхард, 4-Коледов, 8-наши данные.

Электросопротивление алюминия возрастает с ростом температуры по линейному закону, не обнаруживая аномалий во всем изученном интервале температур (рис. 3.).

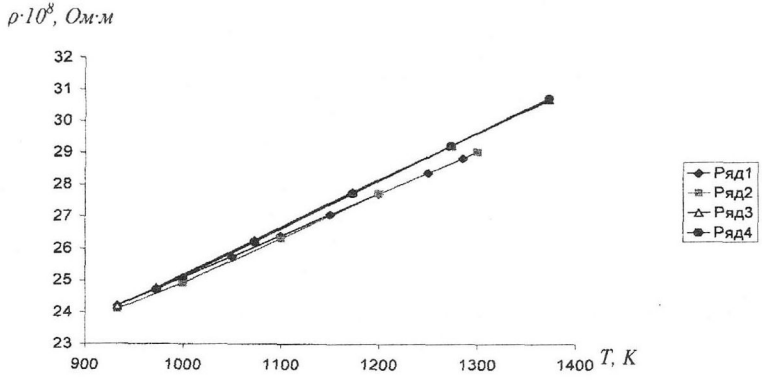

Рис.3. Температурная зависимость удельного электросопротивления жидкого алюминия: 1-Наши данные, 2-Рябина, 3-Ролл, 4-Регель

Для исследования и сравнения влияния небольшого количества Li, La, Ce, Ga, In, Sn, Pb, Bi на вязкость и удельное электросопротивление алюминия, охвачены интервалы составов до 2 ат.% компонентов в алюминии. Исследуемый расплав во всех экспериментах находился в предварительно вакуумированной и запаянной ампуле.

Результаты в виде зависимости изменений вязкости и удельного электросопротивления жидкого алюминия от концентрации введенных в него при

1273 К добавок представлены на рис. 4, 5. Как видно из рис. 4, легкоплавкие металлы снижают, а Li, La и Ce повышают вязкость алюминия, хотя и незначительно. Удельное электросопротивление алюминия при введение в него этих же количеств всех исследованных металлов увеличивается.

Снижение вязкости при введении в жидкий алюминий легкоплавких элементов согласуется с использованием нами критерием корректности полученных данных: эти же элементы снижают и поверхностное натяжение жидкого алюминия. С технологической точки зрения важно, что в обоих случаях при легировании не происходит существенное изменение вязкости расплава от ее величины. Это позволило нам в дальнейшем при разработке технологии первичного диспергирования расплава сохранить основные технологические параметры, используемые при производстве порошков из чистого алюминия.

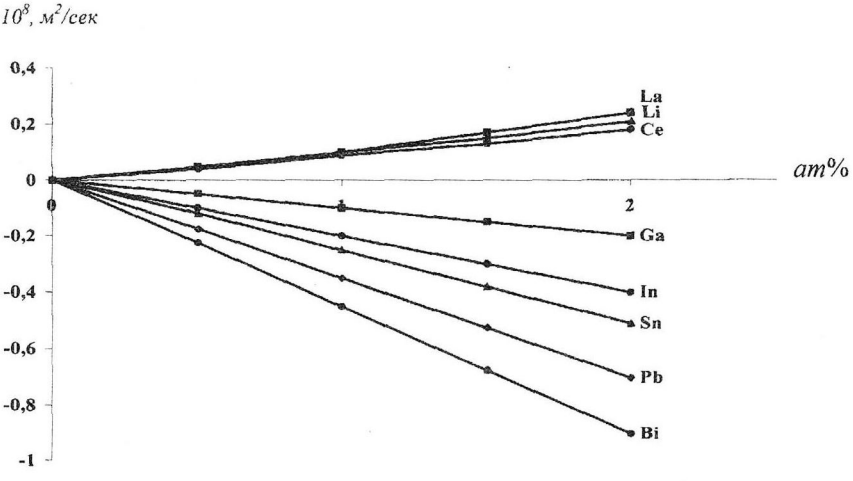

Рис. 4. Изменение кинематической вязкости алюминия ($\Delta\nu = \nu_c - \nu_{Al}$) при введении в него около 2 ат.% легкоплавких металлов, лития, лантана и церия при температуре 1273 К.

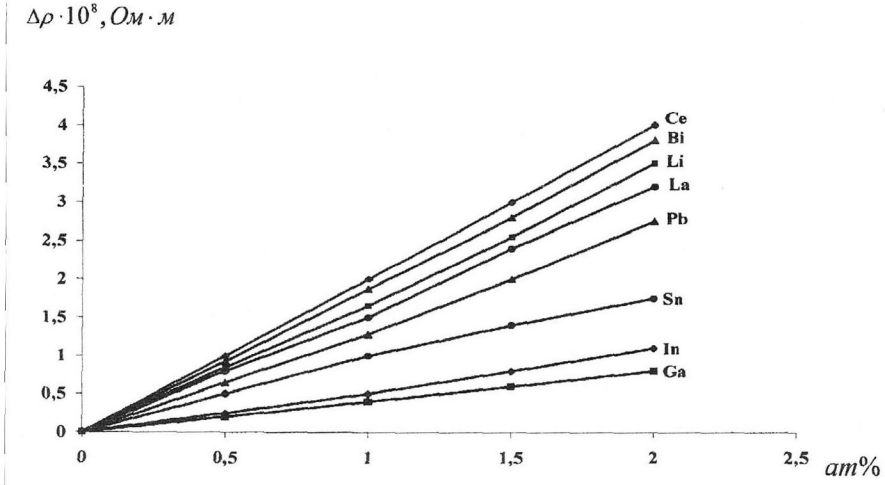

Рис. 5. Изменение удельного электросопротивления алюминия ($\Delta\rho = \rho_c - \rho_{Al}$) при введении в него около 2 ат.% легкоплавких металлов, лития, лантана и церия при температуре 1273 К.

На рис. 6 а, в координатах $\ln\nu = f(1/T)$ представлены политермы вязкости расплавов системы Al-Li в режиме охлаждения и вторичного нагрева. Как видно из рис. 6 в пределах погрешности эти зависимости линейны. Для всех составов характерны более высокие значения кинематической вязкости по сравнению с чистым алюминием. При содержании лития от 1.1 до 16 ат%, вязкость алюминия возрастает от 1% до 30% соответственно.

Для системы Al-Li характерно сильное взаимодействие компонентов, о чем свидетельствует наличие на диаграмме состояния системы Al-Li ряда химических соединений и отрицательные отклонения термодинамических свойств расплавов от закона Рауля. Вблизи $T_{пл}$ для расплавов характерен ближний порядок типа соединения. Единицами вязкого течения, по-видимому, будут наряду с ионами алюминия и комплексы Al_xLi_y. Меньшая подвижность такого комплекса по сравнению с ионами растворителя и приводит к увеличению вязкости расплавов.

Удельное электросопротивление сплавов алюминия с литием было исследовано при той же температуре и концентрации, что и вязкость. На рис. 6 б представлены зависимости удельного электросопротивления от температуры в режиме охлаждения и вторичного нагрева. Полученные результаты в обоих случаях хорошо согласуются и в пределах погрешности меняются линейно. С увеличением содержания лития в алюминии электросопротивление последнего непрерывно возрастает. Возрастание электросопротивления расплавов происходит, по-видимому, вследствие образования устойчивой химической связи в комплексе Al_xLi_y, для чего требуется определенное количество носителей заряда.

Полученные значения вязкости и электросопротивления были обработаны методом наименьших квадратов и описаны классическими кривыми – экспоненциальной и линейной соответственно:

$$v = A\exp(E_v / RT) \quad (1)$$

$$\rho=\rho_{Tпл}+(d\rho/dT)(T-T_{пл}) \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $\rho_{Tпл}$ — значение электросопротивления при $T_{пл}$; $d\rho/dT$ — температурный коэффициент.

Таблица 2

Температуры ликвидуса $T_л$, предэкспоненциальный множитель A, энергия активации вязкого течения E_v, удельное электросопротивление $\rho_{Tл}$, температурный коэффициент электросопротивления $d\rho/dT$

Li, ат.%	$T_л$, K	$A\cdot10^{-8}$, $м^2/с$	E_v, Дж/(моль·К)	$\rho_{Tл}\cdot10^{-8}$, Ом·м	$(d\rho/dT)\cdot10^{-10}$, Ом·м/К
1.1	932	12.51±0.12	10177±219	26.43	1.52±0.04
3.3	931	13.74±0.12	10155±220	30.54	1.70±0.01
5.4	929	15.75±0.13	9739±150	34.59	1.88±0.02
7.2	927	19.18±0.28	8642±170	40.2	1.49±0.04
9.6	925	23.21±0.15	7728±210	42.1	1.78±0.02
13.2	920	27.36±0.13	6997±220	47	1.88±0.03
16	917	28.8±0.17	6897±200	50.4	1.93±0.02

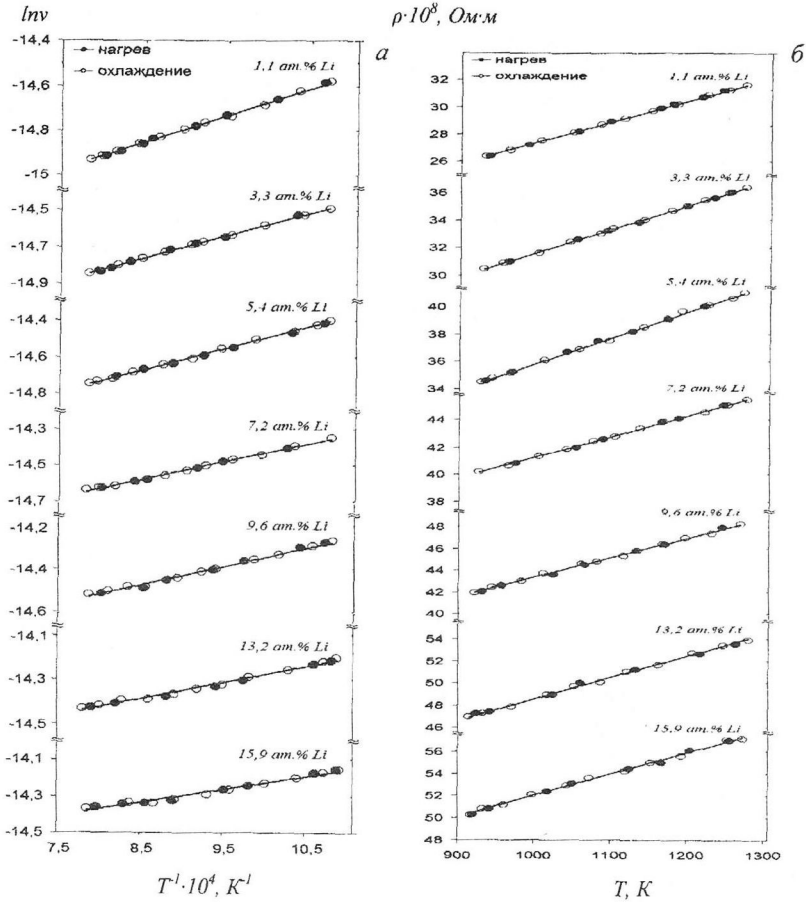

Рис. 6. Температурная и концентрационная зависимости логарифма вязкости и удельного электросопротивления расплавов системы Al-Li

Исследование вязкости и удельного электросопротивления тройных систем Al-Li-La и Al-Li-Ce проводили, изменяя концентрацию лития до 15 ат.% по отношению к сплавам Al-2 ат% La и Al-2 ат% Ce. Для приготовления сплавов использовали La марки ЛаМ-1 и Ce марки ЦеМ-1 с содержанием основного металла 99,85%. Примесями в лантане и церии были (по данным химического анализа): Fe (10^{-4} – 10^{-5}%), Ca (10^{-4} – 10^{-5}%), Cu (10^{-4} %), Ta (10^{-3} - 10^{-4} %), Mn (10^{-2} %). Около 0,1% примесей приходилось на сопутствующие РЗМ.

Температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости и удельного электросопротивления расплавов Al-2%La-(2,5÷15,3%)Li и Al-2%Ce-(2,7÷15,1%)Li (при этом содержание La и Ce по отношению к алюминию было постоянным) представлены на рис. 7 и 8. Для всех образцов характерно ветвление политерм вязкости и электросопротивления, полученных при первичном нагреве и последующем охлаждении (гистерезис), свидетельствующее о необратимом

изменении их структурного состояния. Точки ветвления температурных зависимостей кинематической вязкости и удельного электросопротивления для расплавов одинакового состава близки между собой и закономерным образом изменяются с ростом концентрации второго компонента.

Вязкость всех образцов при первичном нагреве ниже, чем при последующем охлаждении. Очевидно, при нагреве сплавов в жидком состоянии происходит уменьшение размеров и количества микрогруппировок в которых энергия межчастичного взаимодействия значительно превышает таковую в разупорядоченной зоне. При дальнейших циклах охлаждения и нагрева уже не образуются аналогичные микрогруппировки, которые имелись при первоначальном расплавлении исследованных сплавов.

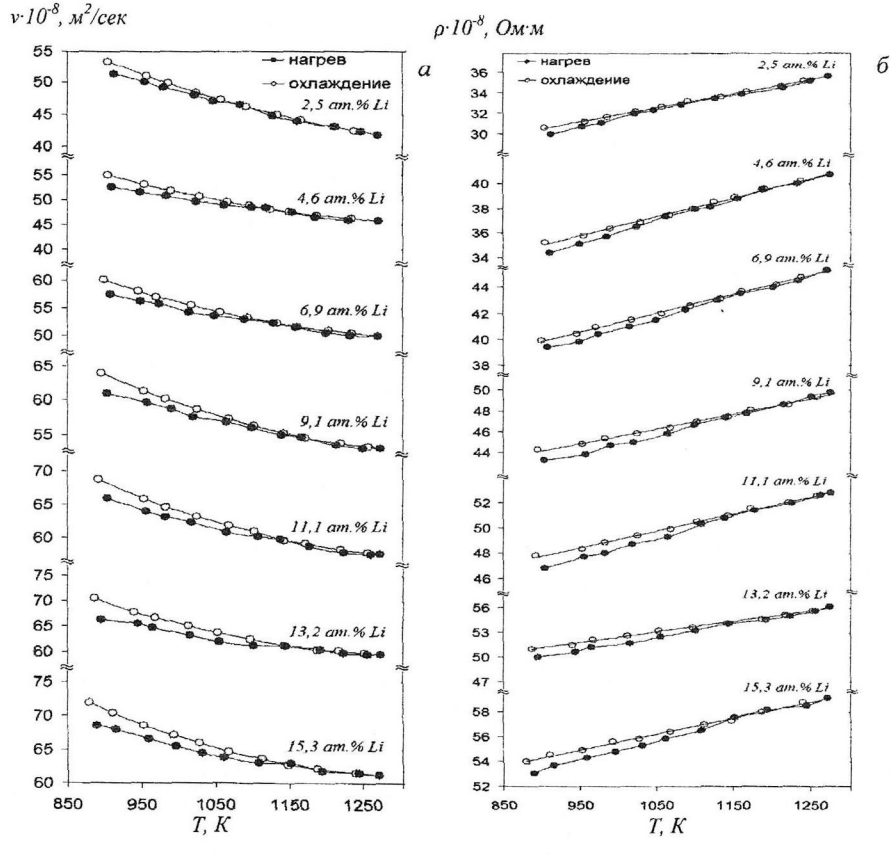

Рис. 7. Вязкость и удельное электросопротивление расплавов Al-2%La –Li

На рис. 7б и 8б представлено влияние лития на удельное электросопротивление расплавов Al-2%La и Al-2%Ce. С увеличением содержания лития электросопротивление расплавов непрерывно возрастает. Так же

наблюдается ветвление при первичном нагреве и последующем охлаждении. Расхождение политерм электросопротивления исследованных сплавов связано с тем, что после разрушения микрогетерогенности коллоидного масштаба в системе сохраняются субмикроскопические неоднородности, медленное растворение которых продолжается и при охлаждении образца. На некоторым этапе растворения их размер становится соизмеримым с длиной свободного пробега электронов (порядка 0,1 – 1 нм) и происходит усиленное рассеяние носителей тока, сопровождающееся снижением электропроводности.

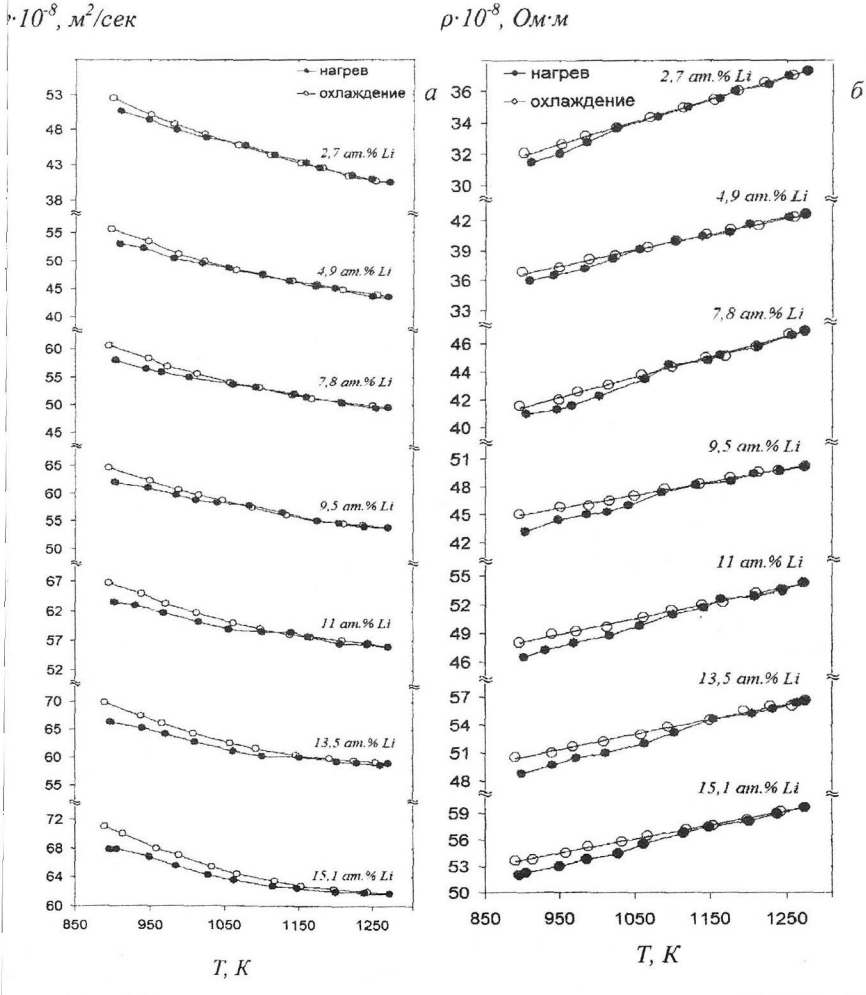

Рис. 8 Вязкость и удельное электросопротивление расплавов Al-2%Ce-Li

В ходе измерений вязкости растворов мы обратили внимание на поведение декремента затухания колебаний подвесной системы вблизи температур, соответствующих особым точкам и линиям фазовых равновесий на диаграммах состояния. Типичный вид температурной зависимости декремента для систем с монотектикой (Al-Pb, Al-In, Al-Bi,) схематически показан на рис.9. Интервал температур (Т-Тс)- нагревание образца от температуры начала опыта (чаще всего 293 К) до температуры солидуса – Тс. Область температур (Тс-Тл) соответствует интервалу от солидуса до ликвидуса. В системах с расслоением в жидком состоянии далее наблюдается минимум декремента затухания колебаний при монотектической температуре Тм, затем его рост вплоть до купола расслаивания Тк и последующее снижение декремента с ростом температуры в области гомогенности системы.

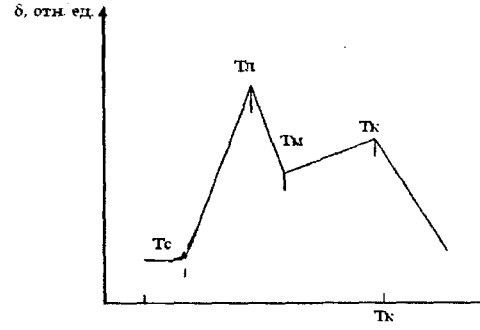

Рис.9. Схематический вид температурной зависимости декремента затухания колебаний подвесной системы для расплавов с ограниченной смешиваемостью компонентов: Тс - температура солидуса, Тл - ликвидуса, Тм - температура монотектического превращения, Тк - температура расслоения.

Помимо двойных систем Al-Me мы определили по точкам отклонения декремента затухания (δ) и углу отклонения (I^2/φ) точки фазового перехода тройного соединения Al-Li-Ce. На рис. 10 и 11 показаны типичные изменения декремента затухания (δ) и угла отклонения (I^2/φ) в зависимости от температуры. Как видно по декременту затухания колебаний тигля с расплавом, можно определить как линии солидуса, так и ликвидуса. По этим полученным данным были определены политермические сечения Al-Li-Ce (рис. 12.) При этом содержание церия было постоянным и составляло 2,03 ат.% а содержание лития меняли до 15,1 ат.%.

Видно, что характерным точкам диаграммы состояния соответствуют четкие особенности декремента затухания. Этот результат привел нас к предложению использовать результаты вискозиметрических экспериментов для построения линий фазовых равновесий на диаграммах состояния. Данный метод оказался особенно эффективен в случаях, когда тепловые эффекты при фазовых переходах небольшие и их непросто фиксировать. Мы использовали его для

уточнения алюминиевых углов диаграмм состояния алюминия с исследованными нами примесями, необходимого для разработки технологического режима первичного диспергирования высокодисперсных алюминиевых порошков с присадками лантана, церия и лития. Полагаем, что измерение декремента затухания колебаний будет полезным и для изучения кинетики процесса растворения различных материалов в металлических расплавах и, следовательно, контроля их устойчивости в жидкометаллической среде. Это особенно важно при разработке новых композиционных материалов.

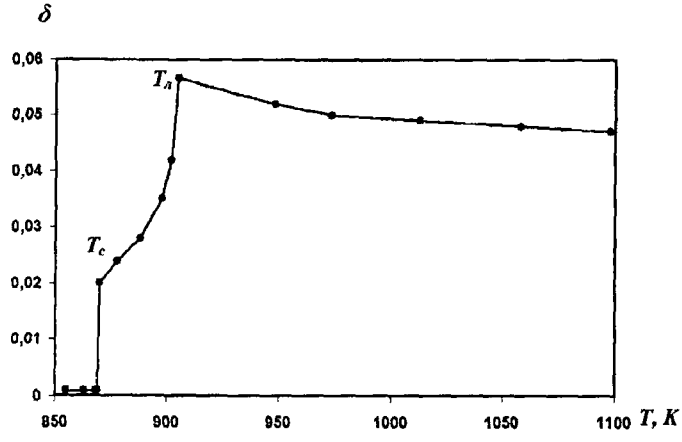

Рис.10. Зависимость декремента затухания (δ) тигля с расплавом от температуры для сплава Al-2 ат.%Ce-7,8 ат.%Li.

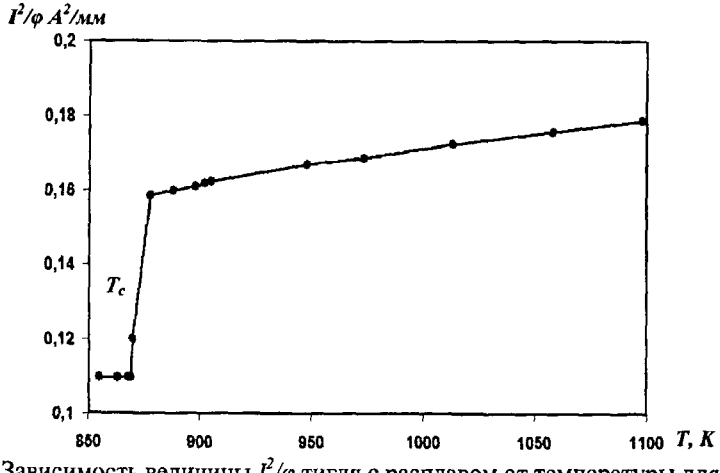

Рис.11. Зависимость величины I^2/φ тигля с расплавом от температуры для сплава Al-2 ат.%Ce-7,8 ат.%Li.

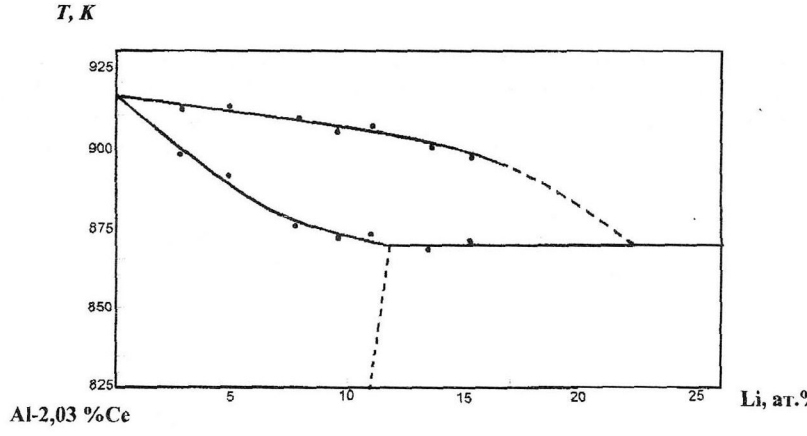

Рис. 12. Политермическое сечение тройной системы Al-Li-Ce с постоянным содержанием 2,03 ат.% Ce.

В четвертой главе приводится применение некоторых теорий к описанию свойств изученных металлических расплавов.

Термодинамические свойства жидкостей могут быть приближенно вычислены с помощью различных модельных теорий жидкого состояния. Одна из них – теория свободного объема.

В понятие свободного объема (V_f) выкладывается различный физический смысл. Считают, что V_f – разность объемов тела при данной температуре и в случае плотнейшей упаковки частиц (V_f при 0 К или V_f при $T_{пл}$), V_f – часть пространства, внутри которого частица может колебаться около центра равновесия и т.д. Между тем имеется возможность сравнительно строго рассчитать эту величину и, тем самым, определить степень достоверности предположений о V_f.

Традиционно жидкий металл рассматривается как среда, состоящая из ионов (молекул) и микрополостей между ними. Микрополости образуют так называемый свободный объем расплава, от величины которого зависят многие его свойства.

Объем ионов в жидком металле можно обозначить через ω, а объем единичной микрополости через υ. Суммарный объем этих микрополостей называется свободным объемом V_f, который, очевидно, будет равен:

$$V_f = V - \omega \qquad (1)$$

Известно, что в модели свободного объема статистическая сумма Z записывается в виде:

$$Z = \frac{1}{N!}\left\{V_f\left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h^2}\right)^3 e^{-E/RT}\right\}^N, \qquad (2)$$

в котором все обозначения общепринятые. Поскольку

$$P = kT(d\ln Z / dV)_T,$$

то уравнение состояния запишется в виде

$$P = \frac{RT}{V_f} - (\frac{dE}{dV})_T . \qquad (3)$$

Из первого закона термодинамики известно, что

$$(\frac{dE}{dV})_T = -P_i = -T\frac{\alpha}{\beta} \qquad (4)$$

где α, β – коэффициенты объемного расширения и изотермического сжатия. Известно также, что внутреннее давление P_i в жидких металлах составляет значительную величину (в 10^3-10^4 раз превышающую P), т.е. давлением P в (3) можно пренебречь ввиду его малости и записать $\frac{RT}{V_f} = T\frac{\alpha}{\beta}$,

откуда следует, что

$$V_f = R\frac{\beta}{\alpha} \qquad (5)$$

Представляет интерес сравнение величин внутреннего давления, определенных с использованием выражения (4) и традиционным методом, в котором свободный объем рассчитывается как разность объемов при данной температуре и при 0 К. Исходные данные по плотности (d), скорости звука (u) и теплоемкости (C_p) металлов возьмем из справочной литературы. Значения скорости звука нужны для расчета коэффициента изотермического сжатия $\beta = \frac{1}{du^2} + \frac{\alpha^2 TM}{C_p d}$

Сопоставление показывает, что предположение $V_f = V - V_{T\to 0\ K}$ приводит к аномально завышенным значениям внутреннего давления, поэтому для теоретического расчета свободного объема предпочтительнее использовать соотношение (5). Его мы и использовали для оценки точности предлагаемого ниже метода оценки величины свободного объема жидких металлов из данных вискозиметрических экспериментов.

В табл. 3. приведены значения P_i, вычисленные тремя методами.

Таблица 3.

Внутреннее давление в жидких металлах рассчитанные по V_f

Металл	Т, К	$P_i \cdot 10^{-10}$, Па ($V_f = V - V_{T\to 0k}$)	$P_i \cdot 10^{-10}$, Па $V_f = R\frac{\beta}{\alpha}$	$P_i \cdot 10^{-10}$, Па $V_f = V - \omega$
Al	1023	40,48	25,2	27,1
Li	1023	37,04	17,07	17,45
La	1200	90,12	37,5	34,18
Ce	1080	99,2	19,5	22,8
Pr	2010	102	20,1	23.5

Энергия (ε) образования единичной микрополости и ее объем (υ) связаны соотношением $\varepsilon = P_i \cdot \upsilon$. Поскольку, по Френкелю, коэффициент самодиффузии $D = \frac{\delta^2}{2t}$, $t = t_o \exp(\varepsilon / kT)$ и для изотропных жидкостей величина $\delta \approx (V/N)^{1/3}$, то для кинематической вязкости ν было получено уравнение

$$\nu = B \cdot T \cdot \exp(\varepsilon / kT) \qquad (6)$$

В уравнениях: t – время оседлой жизни иона (молекулы), t_0 и B – константы.

Переход частицы в новое положение равновесия возможен в случае, если соседнее окружение создаст микрополость, по объему соизмеримую с объемом частицы. Но, так как в атомном объеме N частиц, можно записать

$$\varepsilon = kT \frac{\omega}{V_f} \qquad (7)$$

и тогда

$$\nu = B \cdot T \cdot \exp(\omega / V - \omega) \qquad (8)$$

Справедливость последнего уравнения легко проверить, если построить зависимость $\lg\nu = f(\frac{1}{T})$. Для металлов, у которых в жидком состоянии не установлены изменения структуры ближнего порядка, эта зависимость выполняется в широком интервале температур.

Таким образом, имея данные о V и ν, можно рассчитать ω и V_f, решая систему двух уравнений:

$$\omega = a - \sqrt{a^2 - V_1 \cdot V_2} \quad , \quad \text{где} \quad a = \frac{1}{2}(V_1 + V_2 + \frac{V_2 - V_1}{\ln \frac{V_1 \cdot T_2}{V_2 \cdot T_1}}). \qquad (9)$$

В статистической термодинамике изобарный потенциал определяется выражением

$$G = kT\left[\left(\frac{d \ln Z}{d \ln V}\right)_T - \ln Z\right] \qquad (10).$$

Рассмотрим слагаемое *(dlnZ/ dlnV)*$_T$ в уравнении (10). Нетрудно видеть, что дифференцирование, учитывая уравнения (1) и(10), даст *(dlnZ/dlnV)*$_T$=0, т. е. изобарный потенциал можно брать равным свободной энергии.

Таким образом, учитывая уравнения (2), (10) и (7) и применив к *lnN!* формулу Стирлинга для G_b запишем

$$\left.\begin{aligned} G_1 &= -RT\left[x_1 + x_1 \ln V_{f_1} - x_1 \ln N_1 + 3x_1 \ln \frac{\sqrt{2\pi m kT}}{h} - x_1 \frac{\omega_1}{V_{f_1}}\right], \\ G_2 &= -RT\left[x_2 + x_2 \ln V_{f_2} - x_2 \ln N_2 + 3x_2 \ln \frac{\sqrt{2\pi m kT}}{h} - x_2 \frac{\omega_2}{V_{f_2}}\right], \\ G_c &= -RT\left[1 + \ln V_{f_c} - \ln N + 3 \ln \frac{\sqrt{2\pi m_c kT}}{h} - \frac{\omega_c}{V_{f_c}}\right], \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

где x_i — мольная доля компонента. В соответствии с уравнением $\Delta G = G_1 + G_2 - G_c$ вычислим ΔG. Сгруппировав члены, содержащие $x_i \ln N_i$, V_{fi}, m_i, для ΔG получим

$$\Delta G = -RT\left[-x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 + \ln\frac{V_{f_1}^{x_1} V_{f_2}^{x_2}}{V_{f_c}} + \frac{3}{2}\ln\frac{m_1^{x_1} m_2^{x_2}}{m_c} - x_1\frac{\omega_1}{V_{f_1}} - x_2\frac{\omega_2}{V_{f_2}} + \frac{\omega_c}{V_{f_c}}\right] \quad (12)$$

Известно, что плотность жидких металлов и сплавов в сравнительно узкой области линейно зависит от температуры, т. е.

$$V = V_0(1+\alpha T), \quad (13)$$

где V_0— объем металла при 0 К. Учитывая (13), продифференцируем (11) по Т и найдем выражение для ΔS. В соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ находим

$$\Delta H = RT\left[\frac{V_{0_c}\alpha_c T}{V_{f_c}} + \frac{V_{0_c}\alpha_c T\omega_c}{V^2_{f_c}} - x_1\left(\frac{V_{0_1}\alpha_1 T}{V_{f_1}} + \frac{V_{0_1}\alpha_1 T\omega_1}{V^2_{f_1}}\right) - x_2\left(\frac{V_{0_2}\alpha_2 T}{V_{f_2}} + \frac{V_{0_2}\alpha_2 T\omega_2}{V^2_{f_2}}\right)\right] \quad (14)$$

Таким образом, необходимыми исходными данными для расчета ΔG, ΔS и ΔH являются вязкость и плотность жидких металлов и их сплавов. Точность исходных данных по d и ν должна быть высокой, ибо V_0 получается экстраполяцией V к 0 К, а V_f связан как с V, так и с ω, определяемой через ν и V.

Проверка полученных соотношений проведена на примере расчета ΔH для систем Al-Li. Порядок расчета следующий. По известным значениям ν_i и V_i рассчитывали объем ω_i по уравнению (9). Экстраполяцией зависимости $Vi = f(T)$ к 0 К получаем значения V_{0i}. Зная ω и V_i, оцениваем V_{fi} (по уравнению (1)) и проводим расчет ΔH по уравнению (14). Количественное и качественное согласование расчета и эксперимента во всех случаях следует признать удовлетворительным.

Как видно из рис. 13 и табл. 4, рассчитанные нами значения ΔH системы Al-Li хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, несмотря на приближенность модели свободного объема, методом, развитым в работе, можно получить термодинамические характеристики расплавов, в частности, теплоту смешения, достигая при этом удовлетворительного согласия с экспериментом.

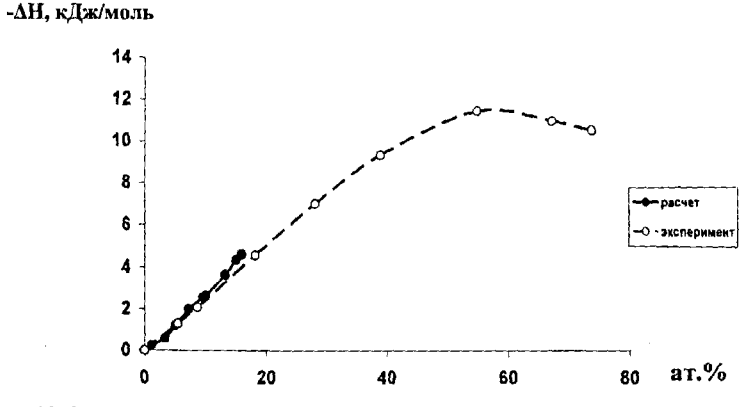

Рис.13. Рассчитанные (1) и экспериментальные (2) значения ΔH в системе Al-Li при температуре 1023 К.

Таблица 4.

Отношение вычисленных значений теплоты смешения $-\Delta H_р$ к экспериментально измеренным $-\Delta H_э$ (при T=1023 K) для сплавов Al-Li

ат.% Li	5	10	15
$-\Delta H_р$, кДж/моль	1,106	2,643	4,329
$-\Delta H_э$, кДж/моль	1,205	2,502	3,850
$-\Delta H_р/-\Delta H_э$	0,921	1,057	1,124

Размеры примесных кластеров оценили, пользуясь формулой Эейнштейна-Смолуховского:

$$\eta=\eta_0(1+2.5\varphi), \qquad (15)$$

где η_0 – вязкость растворителя (алюминия), φ – объемная доля кластеров. Полученные значения радиусов кластеров оказались в пределах 5-8 ангстрем.

Альтернативную оценку размеров примесных кластеров в расплавах Al-Li можно сделать по результатам измерения их удельного электросопротивления. По аналогии с вязкости представляем сопротивление сплава в виде:

$$\rho_c=\rho_{Al}(1+N_к\sigma_к/\sigma_{Al}), \qquad (16)$$

где $\sigma_к/\sigma_{Al}$ – сечения рассеяния кластера и растворителя, соответственно, $N_к$ – мольная доля кластеров в расплаве. По формуле (16) оценили $\sigma_к$ и из него нашли радиус кластеров $R_к=\sqrt{\sigma_к/4\pi}$, который оказался приблизительно в 2 раза меньше, чем в результате оценки по вязкости. На основании этого высказали предположение, что кластеры не являются непроницаемыми для электронов проводимости.

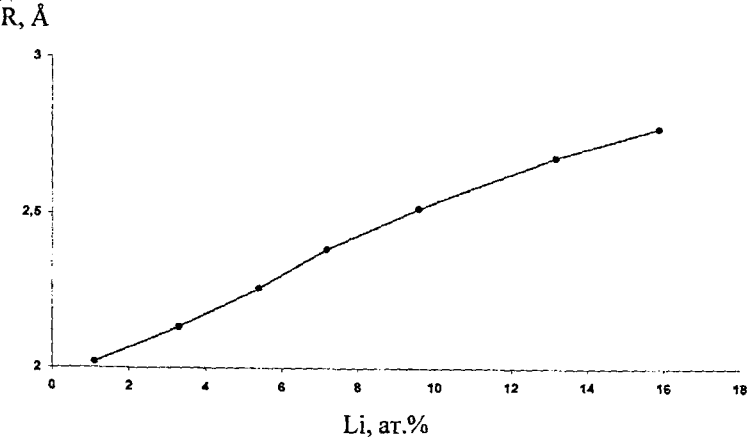

Рис. 14. Радиусы кластеров расплавов Al-Li при T=950 K

В разбавленных растворах легкоплавких элементов в жидком алюминии преобладающим является взаимодействие одноименных атомов. Поэтому естественно ожидать формирования группировок, состоящих преимущественно из атомов примеси. Их радиус так же можно оценить из результатов измерения удельного электросопротивления по формуле (16). Полученные радиусы составляют 2-3 ангстрем, что согласуется с размерами группировок в расплавах Al-Li (La, Ce). Результаты расчета представлены на рис. 14. для сплавов Al-Li.

Выводы по работе

1. Исследования по изучению вязкости и удельного электросопротивления металлических расплавов были проведены, совмещенным безэлектродным методом в относительном варианте измерений и в условиях безмасляной откачки рабочего объема.
2. Измерены температурные зависимости вязкости и удельного электросопротивления жидких Al, In, Sn, Pb, в интервале температур от точки плавления до 1273 К. Результаты хорошо согласуются с наиболее достоверными литературными данными.
3. Исследовано влияние малых добавок Li, La, Ce, Ga, In, Sn, Pb и Bi (от 0.5 до 2 ат%) на вязкость и удельное электросопротивление алюминия. Установлено, что присадки Ga, In, Sn, Pb и Bi снижают, а присадки Li, La и Ce – повышают вязкость жидкого алюминия.
4. Впервые измерены температурные зависимости вязкости и удельного электросопротивления расплавов AL-Li в пределах концентрации лития в сплавах от 1,1 ат.% до 15,9 ат.%, Al-2%La-Li от 2,5 ат.% до 15,3 ат.%, и Al-2%Ce-Li от 2,7 ат.% до 15,1 ат.%, $T_л$ до 1273 К, показано что добавки лития значительно повышают вязкость и удельное электросопротивление алюминия и его сплавов с лантаном и церием.
5. На вновь изученных сплавах были подтверждены ранее обнаруженные особенности на температурных зависимостях декремента затухания колебаний подвесной системы вблизи особых точек диаграмм состояния.
6. По полученным данным оценены размеры кластеров, формирующихся в расплаве вокруг ионов примеси для систем Al-Li.
7. Использован способ расчета термодинамических свойств металлов и бинарных сплавов по известным значениям вязкости и плотности. Проведена проверка предлагаемого способа на системах различного класса и с различным ходом теплоты смешения. Получено удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений интегральной теплоты смешения в системе Al-Li.

Основные публикации

1. Киселев А.И., Кононенко В.И., Ражабов А.А. Высокотемпературная диаграмма состояния системы Al-Li. – Расплавы 2008, №3, С. 18-24.

2. Рябина А.В., Кононенко В.И., Ражабов А.А. Безэлектродный метод измерения электросопротивления металлов в твердом и жидком состояниях и установка для его реализации. – Расплавы 2009, №1, С. 36-42.

3. Кононенко В.И., Ражабов А.А., Рябина А.В. Вязкость и удельное электросопротивление расплавов системы Al-Li – Расплавы 2011, №3, С. 30-33.

4. Kononenko V.I., Rjabina A.V., Shevchenko V.G., Popel P.S., Lebedev V.A., Razhabov A.A. The influence of temperature on viscosity and specific electroresistance of liquid Al and La // Book of Abstracts of the 13 th international Conference on Liquid and amorphous Metals. July 8-14, 2007, Ekaterinburg, Russia. – P. 100.

5. Ryabina A.V., Shevchenko V.G., Kononenko V.I., Popel P.S., Razhabov A.A. The influence of small additions of metals of 3-5 groups of Periodic system on viscosity and specific electroresistance of liquid aluminium // Book of Abstracts of the 13 th international Conference on Liquid and amorphous Metals. July 8-14, 2007, Ekaterinburg, Russia. – P. 99.

6. Ражабов А.А. Рябина А.В., Попель П.С., Кононенко В.И. Исследование влияния лития на структурно-чувствительные свойства расплавов Al-2%La и Al-2%Ce в жидком состоянии // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", г. Екатеринбург, сентябрь 2011, т. 2. – С. 86-88.

7. Ражабов А.А. Рябина А.В., Лебедев В.А., Вязкость, удельное электросопротивление и теплота смешения расплавов системы Al-Li // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", г. Екатеринбург, сентябрь 2011, т. 2. – С. 89-92.

Подписано в печать 08.11.2011 Формат бумаги 60x84 1/16
Бумага писчая. Печать плоская. Печ. л. 1,5
Тираж 100 экз. Заказ № 484

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО УрФУ им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург, Мира 19