

УДК 548.736.398

DOI 10.17073/0021-3438-2015-2-9-13

ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ РАСПЛАВОВ Cu–Sn–Pb–Bi–Ga, Cu–Sn, Cu–Pb, Cu–Ga, Cu–Bi ЭКВИАТОМНЫХ СОСТАВОВ

© 2015 г. **О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин**Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*Статья поступила в редакцию 22.07.13 г., доработана и подписана в печать 10.12.14 г.*

Исследованы температурные зависимости кинематической вязкости высокоэнтروпийных расплавов (ВЭР) состава, ат. %: Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, Cu–50Sn, Cu–50Pb, Cu–50Ga, Cu–50Bi в интервале температур от 1550 до 1300 °С. Показано, что перегрев расплав выше определенной температуры ($t_{\text{гом}}$) приводит к появлению гистерезиса вязкости, что свидетельствует об изменении структурного состояния ВЭР. Значения $t_{\text{гом}}$ для всех изученных расплавов находятся в пределах 925–1185 °С. Обнаружено, что нагрев ВЭР до определенных температур (t^*) ведет к изменению энергии активации вязкого течения (E) и энтропийного множителя (A) в уравнении Аррениуса: $\nu = A \exp[E/(RT)]$. В рамках теории Эйринга проведена оценка величины энтропии вязкого течения (ΔS^\ddagger) для изученных ВЭР. Выявлено, что для 5-компонентного расплава Cu–Sn–Pb–Bi–Ga величина ΔS^\ddagger в режиме охлаждения в 2,6 раза меньше, чем при нагреве. Обнаруженные реологические характеристики ВЭР позволяют рассматривать данные расплавы как перспективные функциональные материалы: припои, теплоносители электрические контакты.

Ключевые слова: энтропия, расплав, вязкость, структура расплава.

Temperature dependences of kinematic viscosity of high-entropy melts (HEM) of the composition, at %: Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, Cu–50Sn, Cu–50Pb, Cu–50Ga, and Cu–50Bi are investigated in a temperature range from 1550 to 1300 °C. It is shown that melt overheating above a definite temperature (t_{hom}) leads to the appearance of viscosity hysteresis, which indicates the variation in the structural state of the HEM. Values of t_{hom} for all studied samples are in limits of 925–1185 °C. It is found that heating of the HEM to definite temperatures (t^*) leads to the variation in activation energy of viscous flow (E) and entropy multiplier (A) in the Arrhenius equation: $\nu = A \exp[E/(RT)]$. Entropy of viscous flow (ΔS^\ddagger) for studied HEM is investigated in terms of the Airing theory. It is revealed that the magnitude of ΔS^\ddagger for a five-component Cu–Sn–Pb–Bi–Ga melt in a cooling mode is smaller than during heating by a factor of 2,6. The found rheological characteristics of HEMs allow us to consider these melts as promising functional materials: solders, heat carriers, electric contacts.

Keywords: entropy, melt, viscosity, melt structure.

Введение

Известна концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–3], в соответствии с которой высокая энтропия смешения может стабилизировать образование твердых растворов и предотвратить формирование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Отсюда ВЭС могут обладать повышенной прочностью, термической стабильностью в сочетании с хорошей стойкостью

к окислению и коррозии. Для достижения высокой энтропии смешения сплав, как правило, должен состоять из 5 и более основных элементов, взятых в равных атомных долях [4]. Целенаправленного исследования свойств и структуры высокоэнтропийных металлических расплавов до настоящего времени не проводилось, авторы настоящей работы делают это впервые.

Чикова О.А. – докт. физ.-мат. наук, проф. кафедры физики УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: chik63@mail.ru.

Цепелев В.С. – докт. техн. наук., директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии УрФУ. Тел.: (343) 375-44-49. E-mail v.s.tsepelev@ustu.ru.

Вьюхин В.В. – ст. науч. сотр. того же центра. E-mail: v.v.vyukhin@ustu.ru.

Дискуссионными и недостаточно изученными остаются вопросы, связанные с условиями смешиваемости компонентов ВЭС в жидком состоянии. Данные вискозиметрических исследований о закономерностях этого процесса позволяют проектировать технологию получения нового класса конструкционных материалов.

Согласно представлениям классической термодинамики энтропия расплава описывается уравнением

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

где $F = \int_V p \Omega d \ln \Omega$ — энергия Гельмгольца, Ω — объем, приходящийся на один атом [6].

Энтропия многокомпонентного расплава включает энтропию образования идеального раствора:

$$S_{\text{ид}} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)k,$$

и энтропийную составляющую, связанную со смешением атомов различных размеров. Отсюда было сделано заключение о том, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквиатомных составов. Различие эффективных диаметров атомов компонентов расплава также имеет существенное значение [7].

Принципиально новые перспективы для проектирования технологии получения объемных образцов ВЭС открывает возможность управлять структурным состоянием металлического расплава, и следовательно, процессом кристаллизации.

Авторы настоящей работы считают, что наиболее перспективной технологией изготовления массивных образцов многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов с однородной структурой является гомогенизирующая термическая обработка металлической жидкости [6—8]. Этот способ позволяет получить массивные слитки с требуемой структурой даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения. Идея метода основана на предположении о том, что при температурах выше ликвидуса в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать микронеоднородности наследственного характера в виде дисперсных частиц, которые отличны по элементному составу от остального расплава и существуют благодаря наличию избыточной свободной энергии на их границе. Для разрушения такого микрорасслоенного состояния металлической жидкости нужны ее перегревы над линией ликвидуса до определенной для каждого состава температуры ($t_{\text{ГОМ}}$)

или иные энергетические воздействия. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Ранее [6—8] экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры расплавов эвтектических и монотектических систем обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств металлической жидкости, в частности вязкости (ν). Обнаружено расхождение температурных зависимостей вязкости расплава, соответствующих режимам нагрева и последующего охлаждения образца. Температуру $t_{\text{ГОМ}}$, отвечающую необратимому переходу расплава в гомогенное состояние, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения. В опытах с расплавами монотектических систем зафиксирован аномально высокий разброс значений кинематической вязкости, зачастую не позволяющий корректно определить данную величину. При нагреве до определенных для каждого состава температур указанный разброс необратимо уменьшался до значений, отвечающих случайной погрешности измерений. Температуры, соответствующие разрушению микрорасслоенного состояния расплава, определяли в этом случае по необратимому уменьшению разброса значений ν .

В данной работе исследованы температурные зависимости $\nu(t)$ высокоэнтропийных расплавов (ВЭР) эквиатомных составов¹, ат. %: Cu—20Sn—20Pb—20Bi—20Ga, Cu—50Sn, Cu—50Pb, Cu—50Ga, Cu—50Bi в интервале $t = 1300 \div 1550$ °C с целью определения температур их гомогенизации. Медь с оловом, висмутом и галлием взаимодействует эвтектически, со свинцом — монотектически [7]. Cu, Sn, Bi, Ga и Pb — простые металлы с кристаллической решеткой, отличной от ОЦК, с существенным различием атомных радиусов и энтропии в жидком состоянии [6].

Материалы и методика эксперимента

Изучены расплавы системы Cu—Sn—Pb—Bi—Ga эквиатомных составов: Cu—20Sn—20Pb—20Bi—20Ga, Cu—50Sn, Cu—50Pb, Cu—50Ga и Cu—50Bi. Вязкость оценивали методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Эксперименты выполняли в интервале температур от ликвидуса

¹ Здесь и далее составы ВЭР и ВЭС представлены в ат. %.

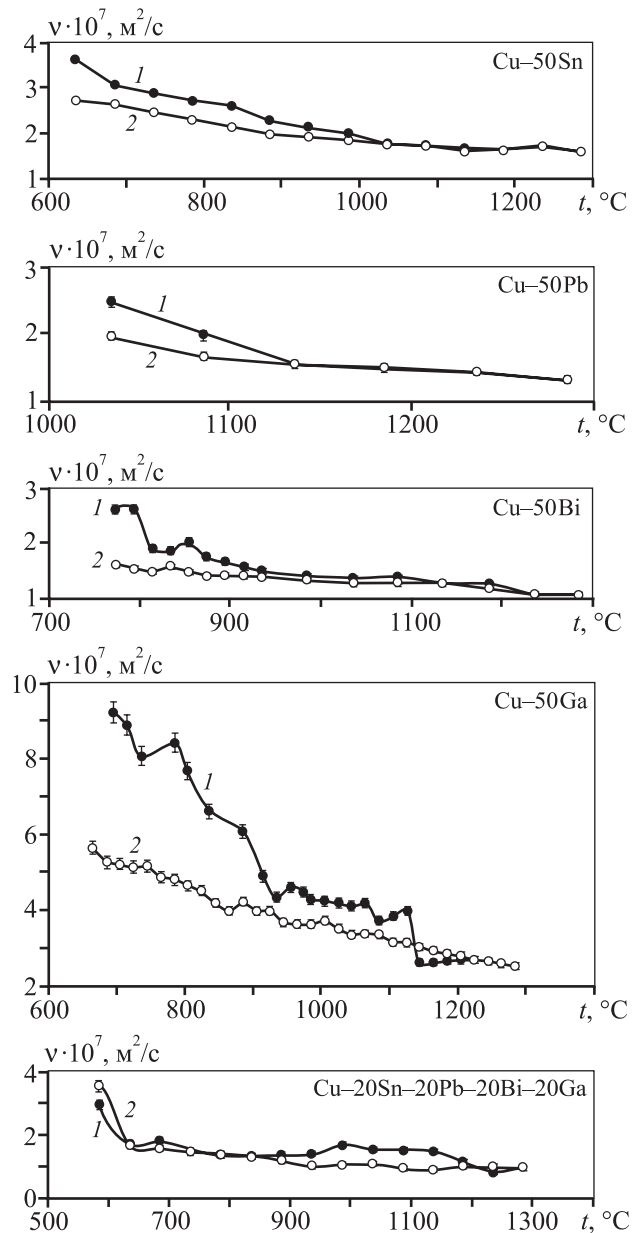
до 1300 °С в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин) со ступенчатым изменением по 50 °С. Измерение временных зависимостей вязкости осуществляли в тех же опытах. При каждой величине t проводили 20 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °С с использованием высокоточного регулятора. В ходе исследования регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фоторегистрации колебаний. Методика измерений и обработки экспериментальных данных подробно описана в работах [13–15].

Шихтовыми материалами служили медь марки Мк00, олово ОВЧ-000, свинец (квалификации ХЧ), висмут гранулированный (Ч) и галлий Гл-0. Во всех опытах использовали тигли из ВеО. Измерения вязкости проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Систематическая погрешность оценки ν составляла 3 %, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты вискозиметрического анализа исследуемых расплавов Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, Cu–50Sn, Cu–50Pb, Cu–50Ga, Cu–50Bi представлены на рисунке. Для всех изученных образцов ВЭР обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис). Значения температуры гомогенизации, которую определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения, принципиально не отличаются для бинарных и 5-компонентного расплавов и находятся в пределах $t_{\text{гом}} = 925 \pm 1185$ °С (табл. 1). Для расплавов Cu–50Sn, Cu–50Bi и Cu–50Pb после нагрева до 1300 °С зафиксировано переохлаждение металлической жидкости $\Delta t = 50 \pm 140$ °С.

Также интересно отметить, что для всех изученных ВЭР значения вязкости в режиме охлаждения ($\nu_{\text{охл}}$) оказались ниже, чем при нагреве: $\Delta \nu > 0$ (см. табл. 1). Наибольшее понижение вязкости ($\Delta \nu$) в режиме охлаждения по сравнению с нагревом зафиксировано для расплава Cu–50Ga при $t = 650$ °С. Обращает внимание тот факт, что 5-компонентный расплав Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga при $t = 580$ °С обладает вязкостью, равной $3,0 \cdot 10^{-7}$ м²/с, что несомненно должно привлечь внимание специалистов в области литейного производства. По нашему мнению, наиболее перспективной композицией для практики металлургическо-



Температурные зависимости кинематической вязкости исследуемых расплавов

Кривые 1 соответствуют режиму нагрева, 2 – охлаждению

го производства является именно пятикомпонентный сплав Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, характеризующийся наибольшим значением энтропии.

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения расплава, а соответственно, результат влияния температуры на этот параметр можно использовать для оценки кинетических характеристик вязкого течения ВЭР.

Отметим, что при нагреве расплавов Cu–50Ga, Cu–50Bi до $t^* = 945$ °С, а Cu–20Sn–20Pb–20Bi–

20Ga до $t^* = 645 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 1) происходит резкое изменение характеристик вязкого течения — энергии активации (E) и энтропийного множителя (A) согласно уравнению Аррениуса:

$$\nu = A \exp[E/(RT)].$$

В рамках теории Эйринга [6] вязкость расплава можно описать по-другому:

$$\nu = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right),$$

где \hbar — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, ΔG^\ddagger — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger — энтальпия и энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная и T — температура.

Из сравнения уравнений Аррениуса и Эйринга следует, что энтропийный множитель

$$A = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

определяется энтропией вязкого течения (ΔS^\ddagger). В табл. 2 представлены результаты оценки этой величины для высокоэнтропийных расплавов по данным вискозиметрии.

Для всех изученных ВЭР $\Delta S^\ddagger < 0$, что свидетельствует об увеличении упорядочивания в системе. Зависимость $\Delta S^\ddagger(x)$ при образовании раствора меняет знак, так как формируются новые связи между его составляющими и одновременно разрушаются связи в исходных веществах. Существенного отличия значений ΔS^\ddagger в режимах нагрева и охлаждения расплавов не обнаружено, за исключением Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, у которого величина энтропии вязкого течения при охлаждении в 2,6 раза меньше, чем в режиме нагрева. Таким образом, только на 5-компонентном сплаве в полном соответствии с известной концепцией высокоэнтропийных сплавов [1–4] обнаружено влияние гомогенизации на величину ΔS^\ddagger .

Дополнительно была измерена вязкость расплавов Cu–Sn с составами, отличными от эквипомного (35, 52 и 68 ат. % Sn). Принципиального отличия величины ΔS^\ddagger для данных сплавов в режимах нагрева и охлаждения также не обнаружено (см. табл. 2). Данный факт свидетельствует в пользу того, что расплав можно считать высокоэнтропийным при наличии в нем 5 компонентов.

Полученные результаты вискозиметрического исследования расплавов Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga, Cu–50Sn, Cu–50Pb, Cu–50Ga и Cu–50Bi можно

Таблица 1
Характеристики структурного состояния высокоэнтропийных расплавов

Расплав, ат. %	$t_{\text{ГОМ}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t^*, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta \nu/\nu_{\text{охл}}, 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$
Cu–50Sn	985	–	145	1,1/2,7 ($t = 635 \text{ }^\circ\text{C}$)
Cu–50Ga	1185	945	–	4,0/5,5 ($t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$)
Cu–50Pb	1145	–	50	0,5/1,9 ($t = 1145 \text{ }^\circ\text{C}$)
Cu–50Bi	925	945	100	1,0/1,5 ($t = 785 \text{ }^\circ\text{C}$)
Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga	1185	645	–	0/3,0 ($t = 580 \text{ }^\circ\text{C}$)

Таблица 2
Значения энтропии вязкого течения изучаемых расплавов

Расплав, ат. %	$-\Delta S^\ddagger, \text{ Дж/К}$	
	Нагрев	Охлаждение
Cu–20Sn–20Pb–20Bi–20Ga	19,34	7,38
Cu–50Bi	17,64	24,71
Cu–50Ga	20,14	26,34
Cu–50Pb	18,03	18,79
Cu–50Sn	16,01	19,18
Cu–35Sn	19,75	21,86
Cu–52Sn	25,25	24,92
Cu–68Sn	18,12	21,22

качественно интерпретировать с позиций представлений о микронеоднородности металлической жидкости [16], согласно которым при переходе через линию ликвидуса сразу же не образуется однородный на атомном уровне раствор и микронеоднородное состояние сохраняется в определенном интервале температур.

Указанная микронеоднородность вызывает различие фиксируемых в режимах нагрева и охлаждения значений вязкости металлической жидкости. Судя по ветвлению кривых $\nu(t)$, переход расплава в состояние истинного раствора происходит вблизи точек этого ветвления ($t_{\text{ГОМ}}$).

Из многочисленных опытных данных [16] следует, что нагрев расплава до $t > t_{\text{ГОМ}}$ при последующих охлаждении и кристаллизации даже со скоростями порядка 1,0–10 $^\circ\text{C}/\text{с}$ должен способствовать форми-

рованию структуры металла, подобной модифицированной, что приведет к существенному повышению уровня механических свойств литых изделий.

Заключение

Проведено вискозиметрическое исследование структурного состояния высокоэнтропийных расплавов Cu—Sn—Pb—Bi—Ga, Cu—Sn, Cu—Pb, Cu—Ga, Cu—Bi эквиатомных составов. По началу высокотемпературного совпадающего участка политерма нагрева и охлаждения определяли температуру гомогенизации ($t_{\text{ГОМ}}$) ВЭР. Выявлено, что она принципиально не отличается для бинарных и пятикомпонентного ВЭР и находится в пределах 925—1185 °С. Для расплавов Cu—Sn, Cu—Bi и Cu—Pb эквиатомных составов в ходе эксперимента зафиксировано переохлаждение металлической жидкости $\Delta t = 50 \div 140$ °С.

Вязкость в режиме охлаждения оказалась меньше, чем при нагреве. Наибольшее ее понижение зафиксировано для ВЭР Cu—50Ga.

Нагрев расплавов Cu—Ga, Cu—Bi и Cu—Sn—Pb—Bi—Ga эквиатомных составов до определенных температур (t^*) привел к изменению энергии активации вязкого течения (E) и энтропийного множителя (A) в уравнении Аррениуса: $v = A \exp[E/(RT)]$.

Множитель $A = (hN_A/\mu) \exp(-\Delta S^\ddagger/R)$ в уравнении Аррениуса в рамках теории Эйринга определяется величиной энтропии вязкого течения (ΔS^\ddagger). В работе проведена ее оценка для всех изученных ВЭР и установлено, что величина $\Delta S^\ddagger < 0$, что свидетельствует об увеличении упорядочивания в системе. Существенного отличия значений ΔS^\ddagger в режимах нагрева и охлаждения ВЭР не обнаружено, за исключением 5-компонентного сплава Cu—20Sn—20Pb—20Bi—20Ga. Для него величина энтропии вязкого течения в режиме охлаждения в 2,6 раза меньше, чем при нагреве. Полученные результаты вискозиметрического исследования ВЭР можно качественно интерпретировать с позиций представлений о микронеоднородности металлической жидкости.

По нашему мнению, из изученных в данной работе расплавов наиболее перспективен для практики металлургического производства пятикомпонентный ВЭР Cu—Sn—Pb—Bi—Ga, характеризующийся наибольшей жидкотекучестью. Определен режим гомогенизирующей термической обработки данного расплава — перегрев выше $t_{\text{ГОМ}} = 1185$ °С как эффек-

тивный способ управления структурой и, соответственно, реологическими свойствами ВЭР. Уникальные реологические характеристики ВЭР позволяют рассматривать их как перспективные припои, жидкометаллические теплоносители и контакты для жидкометаллических батарей сетевых хранилищ энергии.

Литература

1. *Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun et al.* // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1—5.
2. *Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L.* // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 357—362.
3. *Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Swe-Kai Chen et al.* // Metal. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A, № 4. P. 881—893.
4. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П.* // Композиты и наноматериалы. 2011. № 2. С. 5—20.
5. *Соболь О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, № 13. С. 41—48.
6. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф.* Свойства металлических расплавов. М.: Metallurgia, 1988.
7. *Глазов В.М., Айвазов А.А.* Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Metallurgia, 1980.
8. *Зинер К.* // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 96—110.
9. *Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В.* и др. Жидкая сталь. М.: Metallurgia, 1984.
10. *Баум Б.А.* Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
11. *Коржавина (Чикова) О.А.* и др. // Расплавы. 1991. № 1. С. 10—17.
12. *Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В.* // Физика металлов и металловедение. 1992. № 9. С. 111—115.
13. *Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н., Яковлев Г.Н.* // Зав. лаб. 1980. № 10. С. 919—920.
14. Пат. 2386948 (РФ). Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 20.04.2010. Бюл. № 11.
15. Пат. 104721 (РФ). Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. Опубл. 25.05.2011. Бюл. № 14А.
16. *Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А.* Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.