

**О СТРУКТУРНОМ ПЕРЕХОДЕ В ЖИДКОМ КОБАЛЬТЕ****В.И.Ладьянов<sup>1)</sup>, А.Л.Бельтюков, К.Г.Тронин, Л.В.Камаева****Физико-технический институт Уральского отделения РАН  
426000 Ижевск, Россия****Удмуртский государственный университет  
426034 Ижевск, Россия**

Поступила в редакцию 27 июля 2000 г.

Методами вискозиметрии и дифференциально-термического анализа изучены температурная зависимость кинематической вязкости жидкого кобальта в интервале 1490–1700 °С и влияния степени перегрева на его переохлаждение. Обнаружен структурный переход в жидком кобальте вблизи 1595 °С, который проявляется как резкое изменение вязкости и энергии активации вязкого течения при этой температуре и сопровождается значительным увеличением его кристаллизационной способности.

PACS: 51.20.+d, 61.25.-f

В настоящее время активно обсуждается вопрос о возможности структурных переходов в жидкости, связанных с изменением ближнего порядка при варьировании температуры или давления [1, 2]. Наличие термических структурных переходов в жидких металлах, которые проявляются в виде аномалий на политермах свойств и в меньшей степени в дифракционных данных, ранее было показано в работах [3–5]. Однако их механизм на сегодняшний день не является достаточно ясным [1, 5].

В работе методом вискозиметрии исследована возможность структурного перехода в жидком кобальте. Известно, что в кристаллическом кобальте при 417 °С происходит полиморфное  $\beta \leftrightarrow \alpha$  (ГЦК  $\leftrightarrow$  ГПУ)-превращение, которое относится к фазовым переходам первого рода и сопровождается объемным  $(\Delta V/V)_{\beta \rightarrow \alpha} = 0.36\%$  и тепловым  $\Delta Q_{\beta \rightarrow \alpha} = 440$  Дж/моль эффектами и скачком физических свойств при превращении [6]. На политермах свойств жидкого кобальта какие-либо аномалии ранее обнаружены не были. Однако вопрос о его структуре после плавления остается дискуссионным. По данным [7] ближнее упорядочение в жидком кобальте подобно кристаллическому состоянию при высоких температурах и практически не меняется при увеличении температуры. Однако авторы [8] утверждают, что при плавлении в Со происходит изменение структуры, в результате которого в жидком состоянии реализуется ОЦК-подобное упорядочение атомов.

Кинематическую вязкость жидкого кобальта марки К1 определяли методом затухающих крутильных колебаний в тиглях из ВеО в атмосфере очищенного гелия после предварительной откачки рабочего объема установки до  $10^{-2}$  Па с прогревом печи до 1000 °С. Измерения проводили в режиме ступенчатых изменений температуры с шагом 10–15 °С после изотермических выдержек в течении 30 мин. Температуру определяли вольфрам-рениевой термопарой с точностью  $\pm 10$  °С и поддерживали на заданном уровне с точностью  $\pm 0.5$  °С при помощи ВРТ-3. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью рубинового лазера и прецизионного фотодатчика с временем задержки не

<sup>1)</sup> e-mail: las@las.fti.udmurtia.su

более 100 нс. Методика измерений и статистико-вероятностной обработки экспериментальных данных подробно описана в работе [9]. Расчет ошибок показывает, что для доверительной вероятности 0.95 наиболее вероятная ошибка определения абсолютных значений вязкости в единичном эксперименте не превышает 1% при общей ошибке не более 1.5%.

Экспериментальная политерма вязкости жидкого кобальта представлена на рис.1а. Анализ температурной зависимости показывает, что вблизи  $t^* = 1595^\circ\text{C}$

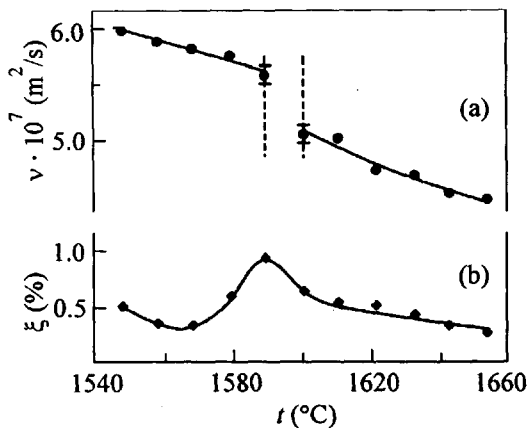


Рис.1. Температурная зависимость вязкости (а) и степень ее нестабильности (б) для жидкого кобальта

происходит anomalно резкое уменьшение вязкости  $\nu$  (около 10%). Характер зависимости  $\nu$  до и после  $t^*$  является экспоненциальным, однако энергия активации вязкого течения изменяется при этом значительно (с 44.5 до 75.1 кДж/моль):

$$\nu = 3.156 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[5360.7/T], \quad \text{при } 1492^\circ\text{C} < t < 1595^\circ\text{C};$$

$$\nu = 0.406 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[9034.1/T], \quad \text{при } 1595^\circ\text{C} < t < 1700^\circ\text{C}.$$

На достоверность обнаруженной аномалии указывает также повышенный разброс экспериментальных точек вблизи  $t^*$ . На рис.1б приведена температурная зависимость параметра  $\xi$ , равного среднеквадратичному отклонению вязкости, нормированному на ее среднее значение (степень нестабильности вязкости [10]):

$$\xi = \frac{1}{\bar{\nu}} \left[ \sum (\nu_i - \bar{\nu})^2 / m(m-1) \right]^{1/2},$$

который имеет максимальное значение при  $1590^\circ\text{C}$ .

Другой особенностью политерм вязкости жидкого кобальта является их гистерезис при нагреве выше  $t^*$  и последующем охлаждении. На рис.2 приведены кривые  $\nu(t)$ , полученные для разных температур максимального нагрева. Образец нагревали до некоторой температуры, выдерживали в течении 30 мин и охлаждали, при этом вязкость измеряли от температуры плавления образца до его кристаллизации. Из рис.2 видно, что, если максимальная температура жидкого кобальта не превышает  $t^*$ , то кривые нагрева и охлаждения совпадают (гистерезис отсутствует). Нагрев расплава выше  $1595^\circ\text{C}$  (то есть выше температуры аномалии) приводит к резкому изменению вязкости вблизи  $t^*$ , которое в режиме охлаждения не воспроизводится даже при незначительных перегревах над  $t^*$ , в результате наблюдается гистерезис политерм  $\nu$  при прямом и обратном ходе.

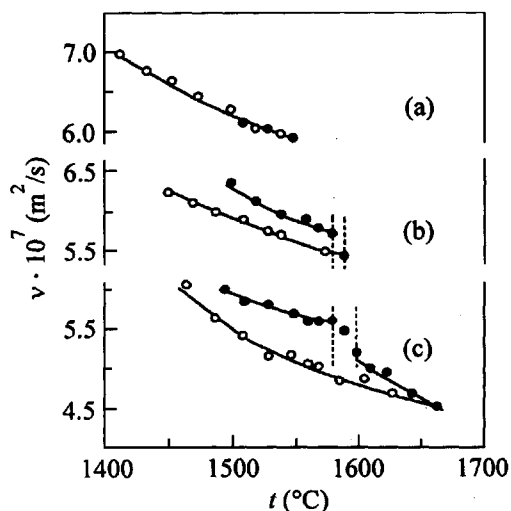


Рис.2. Влияние температуры на вязкость жидкого кобальта: (●) – нагрев, (○) – охлаждение

Также обращают на себя внимание значительное переохлаждение ( $\Delta T$ ) жидкого кобальта при малой скорости охлаждения и уменьшение  $\Delta T$  при увеличении максимальной температуры нагрева (рис.3), обнаруженные с помощью метода дифференциально-термического анализа. При этом образец массой 1 г нагревали до определен-

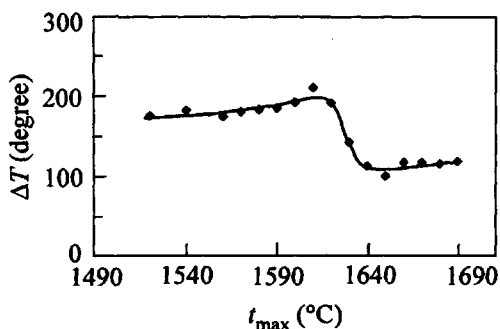


Рис.3. Зависимость переохлаждения жидкого кобальта от температуры

ной температуры, выдерживали в течение 20 мин и охлаждали. Скорость изменения температуры составляла 100 град/мин. По кривым ДТА определяли температуры плавления и кристаллизации кобальта и соответственно его переохлаждение. Из рис.3 видно, что при нагреве жидкого Co выше 1610 °C происходит значительное уменьшение  $\Delta T$ , которое хорошо согласуется с данными, полученными при измерении вязкости на массивных образцах (около 20 г).

Аномальное изменение вязкости вблизи 1595 °C, а также повышенный разброс экспериментальных точек и увеличение кристаллизационной способности (рис.1, 3) указывают на возможность структурного перехода в жидком кобальте вблизи этой температуры. По характеру проявления он аналогичен, в частности, переходу в жидкой меди [5]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [8, 11] и в кобальте, и в меди после плавления реализуется ближнее упорядочение, отличающееся от упаковки атомов в исходной кристаллической фазе. Дальнейшее увеличение температуры мало изменяет дифракционную картину, что указывает на сохранение основного ти-

па ближнего порядка в жидком состоянии. С учетом этого можно полагать, что изменение структуры в жидком кобальте вблизи 1595 °С, как и в меди, происходит по механизму одномерного кластерного полиморфизма путем резкого изменения одного из параметров решетки кластеров тетрагонального типа [12].

Резкое увеличение нестабильности вязкости расплава вблизи температуры структурного перехода можно объяснить существованием в этой области нескольких (по крайней мере двух) состояний с различным ближним порядком, которые близки по энергиям, но разделены некоторым энергетическим барьером. В случае, когда энергия тепловых флуктуаций становится близкой к величине энергетического барьера, возрастает количество случайных переходов между такими состояниями, что и приводит к росту нестабильности всей системы.

- 
1. V.Brazhkin, S.Popova, and R.Voloshin, *High-pressure Research* **15**, 267 (1997).
  2. В.В.Бражкин, Р.Н.Волошин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, *УФН* **169**, 1035 (1999).
  3. Б.А.Ваум, Г.А.Хасин, Г.В.Тягунов и др., *Жидкая сталь*, М.: Металлургия, 1984.
  4. Ю.А.Базин, В.М.Замятин и др., *Изв. вузов, Черная металлургия* **5**, 28 (1985).
  5. В.И.Ладьянов, А.Л.Бельтюков, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 128 (2000).
  6. Б.И.Николин, *Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах*, Киев: Наукова думка, 1984.
  7. О.И.Слуховский, А.В.Романова, *Металлофизика* **13**, 4, 55 (1991).
  8. Е.А.Клименков, П.В.Гельд и др., *ДАН СССР* **230**, 71 (1976).
  9. С.В.Логунов, В.И.Ладьянов, *Расплавы* **3**, 63 (1996).
  10. В.И.Ладьянов, С.В.Логунов, С.В.Пахомов, *Металлы* **5**, 20 (1998).
  11. Н.А.Ватолин, Э.А.Пастухов, *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*, М.: Наука, 1980.
  12. И.А.Новохатский, В.И.Архаров, В.И.Ладьянов, *ДАН СССР* **267**, 2, 367 (1982).