

Г. Н. ЕЛАНСКИЙ

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия для студентов
металлургических специальностей вузов*



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1991

Рецензенты: кафедра физики Уральского политехнического института (докт. техн. наук проф. *Б. А. Баум*), докт. техн. наук *О. И. Островский*

УДК 669.018.6—154(07):541.1

Строение и свойства металлических расплавов. Еланский Г. Н. Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1991.— 160 с.

Рассмотрены строение и свойства металлургических расплавов, теория плавления, методы исследования. Приведены результаты дифракционных и физико-химических исследований. Рассмотрены статистическая теория, а также основные модельные теории. Для лучшего понимания строения и свойств жидких металлов кратко рассмотрены строение и свойства кристаллов и газов. Основное внимание уделено строению и свойствам расплавленного железа и его сплавов. Отмечены взаимосвязь жидкого и твердого состояний, технологические приемы повышения качества металла путем воздействия на расплав.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов». Ил. 74. Табл. 3. Библиогр. список: 28 назв.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Геннадий Николаевич ЕЛАНСКИЙ

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Редактор издательства Г. Л. Позднякова
Художественный редактор А. А. Якубенко
Технический редактор В. А. Лыкова
Корректор В. М. Гриняева

ИБ № 35018

Сдано в набор 20.09.90. Подписано в печать 26.04.91. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага газетная. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 10,0. Усл. кр.-отт. 10,25. Уч.-изд. л. 10,8. Тираж 2130 экз. Зак. № 256. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 1758.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119857 ГСП, Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Областная книжная типография, 320091, Днепропетровск, ул. Горького, 20

Е $\frac{2604000000-085}{040(01)-91}$ 47—91

ISBN 5-229-00723-0

© Г. Н. Еланский, издательство «Металлургия», 1991

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава I. Газообразные вещества	7
1. Диаграмма $p-T$	7
2. Молекулярно-кинетическая теория	8
3. Реальные газы	10
4. Свойства газа	11
Глава II. Кристаллические тела	13
1. Строение кристаллов	13
2. Химическая связь	14
3. Идеальные и реальные кристаллы	17
4. Тепловое движение в кристаллах	17
Глава III. Плавление	20
1. Диаграмма $p-T$	20
2. Изменение объема	21
3. Теории плавления	21
4. Теплота плавления	25
5. Изменение энтропии	26
6. Изменение теплоемкости	27
7. Электронное строение атомов и их свойства	27
8. Изменение электрической проводимости	31
9. Изменение теплопроводности	33
10. Механические свойства	33
Глава IV. Дифракционные исследования расплавленных металлов	34
1. Функция радиального распределения атомов	35
2. Дифракционные методы исследования металлических расплавов	36
3. Определение функции радиального распределения атомов одноатомных расплавов	38
4. Структура ближнего порядка металлического расплава	41
5. Экспериментальные результаты	45
6. Сложные расплавы	52
Глава V. Статистическая теория жидкостей	54
1. Парный потенциал взаимодействия	55
2. Внутренняя энергия и уравнение состояния	57
3. Связь функций $\phi(r)$ и $g(r)$	58
4. Расчет свойств жидких металлов	59
Глава VI. Моделирование строения расплавленных металлов на ЭВМ	62
1. Методика машинного эксперимента	63
2. Метод Монте-Карло	64
3. Метод молекулярной динамики	65
Глава VII. Модельные теории жидких металлов	71
1. Модель жестких сфер	72
2. Модель Дж. Бернала	75
3. Дырочная теория	78
4. Модель свободного объема	80
5. Теория сиботаксисов	81
6. Квазиполикристаллическая модель	82
7. Квазихимическая модель	85
8. Кластерная модель	88

Глава VIII. Исследования свойств и строения металлических расплавов физико-химическими методами	89
1. Плотность	90
2. Вязкость	91
3. Поверхностное (межфазное) натяжение	93
4. Электрическая проводимость	95
5. Теплопроводность	96
6. Магнитная восприимчивость	96
Глава IX. Строение и свойства расплавов на основе железа	98
1. Расплавы чистого железа	98
2. Расплавы железо—углерод	104
3. Расплавы железо—никель	114
4. Расплавы железо—кислород	120
5. Расплавы железа с легирующими элементами	124
Глава X. Строение и свойства расплавленной стали	126
1. Неравновесные состояния многокомпонентных расплавов	127
2. Термовременная обработка стали	130
3. Изменение свойств стали при внепечной обработке газом	132
4. Связь технологических процессов выплавки стали со строением и свойствами расплава	136
5. Металлургическая наследственность	139
Глава XI. Аморфные сплавы	146
1. Методы получения аморфных металлических материалов	147
2. Условия аморфизации расплава	147
3. Составы аморфизирующихся металлических сплавов	150
4. Структура аморфных металлов и сплавов	151
Приложения. Справочные данные о теплофизических свойствах твердых и расплавленных металлов и сплавов	155
Рекомендательный библиографический список	160

ВВЕДЕНИЕ

Современная технология производства стали (и многих других металлов и сплавов) такова, что сталь на определенном этапе находится в расплавленном состоянии, т. е. образует металлическую жидкость. Под действием кислорода, нейтральной атмосферы или вакуума, при взаимодействии со шлаком происходит рафинирование металлического расплава от нежелательных примесей. Информация о строении и свойствах металла в жидком состоянии делает вероятным прогнозирование свойств изделий из чистых металлов и сплавов, открывает дополнительные возможности для управления процессом выплавки и формирования продукта (слитка, проката, поковки, отливки) с определенными качественными показателями. Таким образом, проблема изучения свойств и структуры жидкого металла представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении строения и свойств металлических жидкостей, а также аморфных металлов и сплавов. В этом направлении выполняются как теоретические, опирающиеся на законы статистической механики, термодинамики и квантовой механики, так и экспериментальные (дифракционные, физико-химические) исследования. Другая группа работ посвящена математическому моделированию на ЭВМ строения и свойств расплавленных металлов, а также разработке и уточнению моделей (теорий) жидкометаллического строения. Прикладные работы посвящены выяснению генетической взаимосвязи жидкого и твердого состояний. Теоретическая и практическая значимость проблемы изучения свойств и строения жидких металлов для современной металлургии и металловедения обуславливает проведение регулярных дискуссий на страницах научно-технических журналов (см., например, журналы «Сталь», 1981. № 9—11; «Известия вузов. Черная металлургия», 1985. № 5, 7, 9) и научных конференций (Всесоюзные конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, Институт металлургии УО АН СССР, 1974, 1976, 1978, 1980, 1983, 1986, 1990 гг.).

Существует несколько подходов к изучению строения и свойств жидкости, основанных на использовании законов и понятии как газообразного, так и твердого состояний. Исторически сложилось так, что первоначально, основываясь на трудах Ван-дер-Ваальса, жидкость рассматривали как уплотненный газ, и к ней стремились применить видоизмененное уравнение состояния идеального газа. Я. И. Френкель впервые обратил внимание на то, что строение и свойства жидкостей, по крайней мере вдали от критической точки, соответствуют скорее кристаллическому состоянию, чем газообразному. Многими учеными были созданы различные теории жидкого состояния, которые приписывали всей жидкости или ее отдельным областям квазикристаллическое строение. В некоторых теориях жидкометаллического состояния не используются понятия газового и кристаллического состояний: жидкость рассматривается как форма существования материи, имеющая присущую только ей структуру.

Для исследования строения и свойств жидкостей, в том числе металлических расплавов, используют следующие методы: 1) теоретические, основанные на квантово-статистическом рассмотрении жидкости; сюда же относятся методы моделирования на ЭВМ; 2) физико-химические методы (термодинамические, методы определения физических свойств металлических расплавов); 3) дифракционные.

Строение и свойства жидких металлов были исследованы Я. И. Френкелем, В. И. Даниловым, Е. Г. Швидковским, Н. Н. Боголюбовым, М. Борном, Г. С. Грином, Дж. К. Перкусом, К. Д. Иевиком, И. З. Фишером, В. И. Явойским, А. М. Самариным, А. А. Вертманом, О. А. Есиным, П. В. Гельдом, С. И. Попелем, Н. А. Ватолиным, Б. А. Баумом, Г. В. Тягуновым, П. П. Арсентьевым, В. А. Григорьяном, О. И. Островским, А. В. Романовой, Е. И. Харьковым, Н. Г. Марчем, Д. К. Белашенко, И. Васедой, Р. Д. Вильсоном, Н. А. Новохатским, Г. С. Ершовым, А. Ф. Вишкарёвым и др.

В обычных условиях материя существует в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном, т. е. жидкость занимает переходное положение между твердым и газообразным состояниями. Чтобы лучше понять общность и отличия свойств и строения жидких металлов от газообразного и твердого состояний, приведены также краткие сведения о газообразных и твердых телах. Автор книги не ограничивается информацией о строении и свойствах жидкого железа и его сплавов, хотя им уделено основное внимание, а приводит также данные о других металлах. Это позволяет видеть общность и различия в строении и свойствах различных расплавленных металлов.

Автор считает своим долгом поблагодарить коллектив кафедры физики Уральского политехнического института, руководимый докт. техн. наук проф. Б. А. Баумом, и докт. техн. наук О. И. Островского за ценные замечания, сделанные ими при рецензировании учебного пособия.

Глава I

ГАЗООБРАЗНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Ключевые слова: газ, газовая фаза, пар, диаграммы $p-T$, критическая точка, идеальный газ, реальный газ, испарение металлов, уравнение состояния, свойства газа, ионизация, плазма, электронный газ, фононный газ.

Газ (от греческого chaos — хаос) — агрегатное состояние вещества (в том числе и металлов), в котором его частицы не связаны или весьма слабо связаны силами взаимодействия и движутся свободно, заполняя весь предоставленный им объем.

1. Диаграмма $p-T$

Любое вещество можно перевести в газообразное состояние надлежащим подбором давления и температуры. На диаграмме состояния чистого вещества ($p-T$ -диаграмме, рис. 1) газовой (парообразной) фазе соответствует область III. Она ограничена кривыми сублимации (возгонки) AC и парообразования (кипения) AB. Точка A на рис. 1 — тройная точка, соответствующая равновесному сосуществованию трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Например, для воды координаты тройной точки

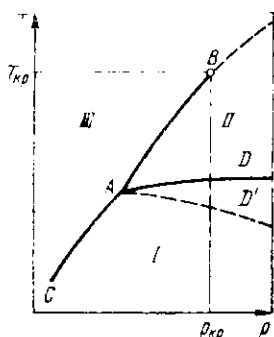
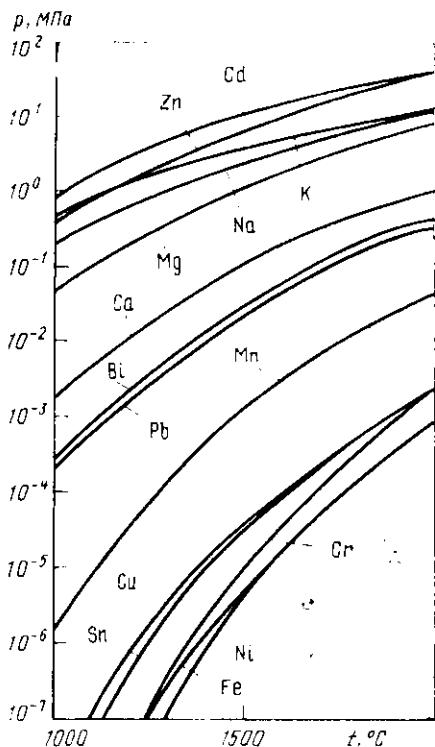


Рис. 1. Диаграмма состояния чистого вещества ($p-T$ -диаграмма): I — твердая (кристаллическая) фаза; II — жидкая фаза; III — газовая фаза. Линии AD и AD' — кривые плавления; линии AC — кривая сублимации; линия AB — кривая кипения. Точка A — тройная точка, точка B — критическая точка.

Рис. 2. Зависимость давления пара металлов от температуры.



следующие: $T_T = 273,16 \text{ K}$, $p_T = 609 \text{ Па}$; для CO_2 : $T_T = 216,6 \text{ K}$, $p_T = 516 \text{ кПа}$.

При нагреве жидкости при $p > p_T$ ее температура может достичь температуры кипения (линии AB на рис. 1). Поглощая теплоту кипения (парообразования) $\Delta H_{\text{кип}}$, жидкость (расплавленный металл) будет испаряться и переходить в пар (газ). При определенных значениях температуры и давления, называемых критическими (точка B на диаграмме состояния чистого вещества, (рис. 1), исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящимися в равновесии. Плотности жидкости и пара при $T_{\text{кр}}$ становятся одинаковыми, граница между ними исчезает, и теплота парообразования обращается в нуль. Критическая точка двухфазного равновесия жидкость — пар является конечной точкой на кривой испарения и характеризуется критическими значениями температуры $T_{\text{кр}}$, давления $p_{\text{кр}}$ и объема $V_{\text{кр}}$ (табл. 1).

Таблица 1. Параметры критических точек

Вещество	$T_{\text{кр}}, \text{ K}$	$p_{\text{кр}} \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$V_{\text{кр}} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{моль}$
Гелий	5,2	2,26	57,8
Кислород	154,78	50,14	78
Вода	647,3	218,39	56
Ртуть	1460 ± 20	1640 ± 50	48
Литий	3200 ± 600	680	66

В двойных системах (бинарных сплавах) равновесие жидкость — пар имеет не одну критическую температуру, а пространственную критическую кривую, крайними точками которой являются критические температуры чистых компонентов.

Над расплавленным металлом находится его собственный пар. На рис. 2 показана зависимость давления пара металлических элементов от температуры. Видно, что с ростом температуры давление пара растет, однако абсолютные значения давления пара при не слишком высоких температурах остаются достаточно низкими. Информацию о давлении пара можно использовать, например, для прогноза испарения элементов из расплавов железа под вакуумом.

2. Молекулярно-кинетическая теория

Для газообразных веществ характерен полный беспорядок в расположении составляющих его частиц. Молекулярно-кинетическая теория рассматривает газ как совокупность слабо взаимодействующих частиц, находящихся в хаотическом (тепловом) движении. Частицы перемещаются на большие расстояния и с большой скоростью, для них характерна весьма малая степень коллективности их движения. Основной состав-

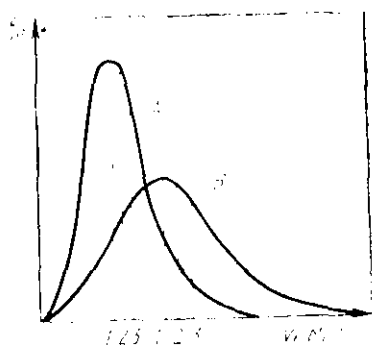
ляющей в энергии частицы газообразного тела является энергия перемещения частицы по траектории в объеме тела (трансляционная энергия). В газах простейшими частицами являются молекулы, т. е. электронейтральные частицы, состоящие из двух, трех и более атомов. Инертные газы и газообразные металлы однократны.

У достаточно разреженного газа средние расстояния между молекулами намного больше радиуса действия сил межмолекулярного взаимодействия. Так, при нормальных условиях в 1 см^3 газа находится $2,68 \cdot 10^{19}$ молекул и среднее расстояние между ними составляет $\sim 10 \text{ нм}$, тогда как межмолекулярное взаимодействие несущественно уже на расстояниях свыше $0,5\text{--}1,0 \text{ нм}$. Следовательно, в таких условиях молекулы взаимодействуют лишь при сближении на расстояние действия межмолекулярных сил. Это сближение принято толковать как столкновение молекул. Радиус действия межмолекулярных сил в рассмотренном примере в 10 раз меньше среднего расстояния между молекулами, так что общий объем, в котором эти силы могут сказываться (как бы «собственный объем» всех молекул), составляет 10^{-3} от полного объема. Это позволяет считать собственный объем молекул газа в нормальных условиях пренебрежимо малым и рассматривать молекулы как материальные точки. Газ, молекулы которого рассматриваются как не взаимодействующие друг с другом материальные точки, называется идеальным. При тепловом равновесии идеального газа все направления движения его молекул равновероятны, а их скорости v подчиняются распределению Максвелла (рис. 3). Подавляю-

Рис. 3. Распределение Максвелла по скоростям для молекул азота. По оси ординат — доля молекул (%), обладающих скоростями между v и $(v+10) \text{ м/с}$:

1 — наиболее вероятная скорость $v_{\text{н}}$, которой обладает наибольшее число молекул при данной температуре; 2 — средняя скорость $\bar{v}$; 3 — среднеквадратичная скорость $\sqrt{v^2}$;

	$t, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{н}}$	$\bar{v}$	$\sqrt{v^2}$
A	20	417	471	509
B	500	658	796	840



щее большинство молекул имеет значения скорости, близкие к наиболее вероятной $v_{\text{н}}$ при данной температуре. Но существует некоторая часть молекул с малыми и очень большими скоростями. Средняя кинетическая энергия одной молекулы $\bar{U}$ связана с температурой

$$\bar{U} = mv^2/2(3/2)kT,$$

где m — масса молекулы; k — постоянная Больцмана, $k =$

$= 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Эта зависимость позволяет рассматривать температуру как меру средней кинетической энергии молекул. Поскольку молекулы идеального газа обладают лишь кинетической энергией, внутренняя энергия такого газа не зависит от занимаемого им объема (закон Джоуля).

Уравнение состояния одного моля идеального газа (уравнение Клапейрона) записывается в виде

$$pV = NkT = RT, \quad (1)$$

где p — давление; V — молярный объем; $R = Nk$ — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); N — число молекул в одном моле вещества (постоянная Авогадро), $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; T — абсолютная температура, К.

Кинетические свойства газов — теплопроводность, диффузию, вязкость — молекулярно-кинетическая теория рассматривает с единой точки зрения; движение частиц приводит к переносу массы (явление диффузии) и энергии (явление теплопроводности), а взаимодействие частиц — к изменению количества движения (явление вязкости).

3. Реальные газы

При повышении плотности изменяются свойства газов — они перестают быть идеальными. Уравнение состояния (1) оказывается неприемлемым, так как средние расстояния между молекулами газа становятся сравнимыми с радиусом межмолекулярного взаимодействия. Для описания термодинамических свойств реальных газов используются различные уравнения состояния, более или менее строго теоретически обоснованные. Простейшим уравнением, которое качественно правильно описывает основные отличия реального газа от идеального, является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (2)$$

где a и b — экспериментальные константы, учитывающие отклонение свойств реального газа от свойств идеального. Член a/V^2 имеет размерность давления и учитывает притяжение молекул в результате межмолекулярного взаимодействия, константа b — поправка на собственный объем молекул, учитывающая отталкивание молекул на близких расстояниях.

К наиболее теоретически обоснованным (для состояний, удаленных от критической точки) относится вириальное уравнение состояния:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B_2 \left(\frac{N}{V} \right) + B_3 \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_4 \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots, \quad (3)$$

где $B_2, B_3, B_4, \dots$ — вириальные коэффициенты. Оно дает достаточно точное описание плотного газа, а также жидкости, если использовать большое число членов.

На рис. 4 приведена зависимость величины $pV/(NkT)$ от плотности газа и жидкости в модели жестких сфер (шаров)*. Плотность представлена отношением $d=V_0/V$, где $V_0=\sigma^3/\sqrt{2}$ — объем, приходящийся на одну сферу в регулярной плотноупакованной системе сфер с коэффициентом упаковки 0,74 (плотная упаковка шаров в вершинах г.ц.к.-решетки); σ — эффективный диаметр сферы; V — объем, который фактически приходится на одну сферу при их произвольной упаковке, $V \geq V_0$. При $V_0/V=1$ реализуется плотная упаковка, соответствующая г.ц.к.-решетке.

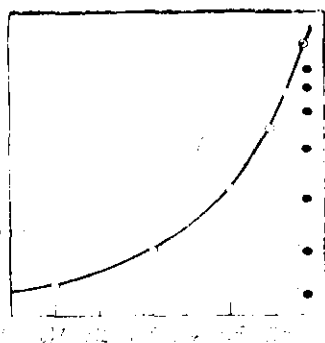


Рис. 4. Уравнение состояния газа и жидкости при разной плотности

Линия 1 на рис. 1 рассчитана методом молекулярной динамики* без учета вириального разложения по формуле (3). Видно, что с ростом плотности газа или жидкости значение $pV/(NkT)$ заметно увеличивается по сравнению с исходным значением $pV/(NkT)=1$ для идеального газа. Моделирование на ЭВМ динамики атомов свидетельствует, что газовая или жидкая фазы в модели жестких сфер устойчивы только до плотностей, не превышающих $2/3$ плотности плотной упаковки ($d=V_0/V=0,67$). Сплошные кружки справа соответствуют значениям $pV/(NkT)$, вычисленным методом Монте-Карло по вириальному уравнению (3) при числе членов 1, 2, 3, ..., 7 (цифры у точек) при плотности, равной $2/3$ плотной упаковки. Только при седьмом члене вириального уравнения рассчитанные значения $pV/(NkT)$ соответствуют действительным.

В модели жестких сфер вириальные коэффициенты равны: $B_2=b$; $B_3=0,625b^2$; $B_4=0,287b^3$; $B_5=0,110b^4$; $B_6=0,0386b^5$; $B_7=-0,0138b^6$, где $b=(2/3)\pi\sigma^3$.

4. Свойства газа

В связи с тем, что область газового состояния очень обширна, свойства газа при изменении давления и температуры могут меняться в широких пределах. Так, при нормальных условиях ($p=1,01 \cdot 10^5$ Па, $T=273$ К) плотность газа примерно в 1000 раз меньше плотности того же вещества в твердом или жидком состоянии. При комнатной температуре и глубоком вакууме ($\sim 1,33 \cdot 10^{-12}$ Па) плотность газа равна $\sim 10^{-20}$ г/см³. При высоких давлениях и сверхкритической температуре веще-

* О модели жестких сфер, методах молекулярной динамики и Монте-Карло смотри далее.

ство, которое можно считать газом, обладает огромной плотностью (например, в центре некоторых звезд плотность достигает $\sim 10^3$ г/см³). В зависимости от условий в широких пределах изменяются и другие свойства — теплопроводность, вязкость и т. д.

Внутреннее строение молекул газа слабо влияет на их термические свойства — давление, температуру, плотность; для этих свойств существенным является только молярная масса. Калориметрические свойства газа (теплоемкость, энтропия и др.), а также его электрические и магнитные свойства существенно зависят от внутреннего строения молекул. Электрические свойства газа связаны в первую очередь с возможностью ионизации молекул или атомов, т. е. с появлением в газе электрически заряженных частиц (ионов и электронов). При отсутствии заряженных частиц газ является хорошим диэлектриком.

При температуре, большей нескольких тысяч Кельвин, всякий газ частично ионизируется и превращается в плазму.

По магнитным свойствам газы делятся на диамагнитные (инертные газы, а также H_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) и парамагнитные (например, O_2). Диамагнитные те газы, молекулы которых не имеют постоянного магнитного момента и приобретают его лишь под влиянием внешнего поля. Газы, у которых молекулы обладают постоянным магнитным моментом, во внешнем магнитном поле ведут себя как парамагнетики.

В современной физике газом называют не только одно из агрегатных состояний вещества; к газам с особыми свойствами относят, например, совокупность свободных электронов в металле (электронный газ), фононов в кристаллах или жидком гелии (фононный газ).

Вопросы для самоконтроля

1. Какое состояние вещества называется газообразным?
2. Какова область существования газовой фазы на диаграмме $p-T$?
3. Чем характерна тройная точка на диаграмме $p-T$?
4. Какими свойствами обладают жидкость и ее пар (газ) в критической точке?
5. Как зависит давление пара металлов от температуры?
6. Как движутся частицы в газе?
7. Соизмеримы ли средние расстояния в разреженном и плотном газе с радиусом действия сил межмолекулярного взаимодействия?
8. Как распределены значения скоростей движения газа?
9. Каковы уравнения состояния идеального и реального газов?
10. Как трактует молекулярно-кинетическая теория теплопроводность, диффузию, вязкость?
11. От каких параметров зависят физические, термические и калориметрические свойства газов?
12. Какова форма существования частиц в газе?
13. Можно ли применять понятие газа к совокупности свободных электронов в металлах, фононов в кристаллах?

Литература для самостоятельного изучения: [3].

Глава II

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕЛА

Ключевые слова: кристалл, кристаллическая решетка, кристаллическая структура, дальний порядок, ближний порядок, параметр решетки, металлическая связь, ковалентная связь, ионная связь, координационное число, плотность упаковки.

Кристаллы (от греческого *krystallos* — лед) — твердые тела, обладающие трехмерной периодической атомной структурой и при равновесных условиях образования имеющие естественную форму правильных симметричных многогранников. Кристаллы — равновесное состояние твердых тел, в том числе и металлов. Каждому химическому веществу, находящемуся при данных термодинамических условиях (температура, давление) в кристаллическом состоянии, соответствует определенная атомно-кристаллическая структура.

1. Строение кристаллов

Присущее кристаллическому состоянию вещества (металлов) регулярное расположение частиц (атомов, молекул, ионов), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях, называют кристаллической решеткой. Существование кристаллической решетки объясняется тем, что равновесие сил притяжения и отталкивания между частицами, соответствующее минимуму потенциальной энергии системы, достигается при условии трехмерной периодичности.

Атомная структура кристалла описывается как совокупность повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипеда с ребрами, a , b , c (периодами кристаллической решетки), сходящимися под углами α , β , γ в одной точке. Длины ребер a , b , c и углы между ними α , β , γ измеряют рентгенографически. Повторяемость элементарных ячеек в пространстве свидетельствует о наличии в кристалле дальнего порядка. Дальний порядок включает в себя и понятие ближнего порядка, под которым подразумевается правильность в расположении частиц в узлах кристаллической решетки на расстояниях нескольких координационных сфер. Число ближних соседей z , размещенных вокруг частицы, избранной за начало отсчета, называют координационным числом.

Любому атому в данной ячейке соответствует симметрично-эквивалентный атом в каждой другой ячейке кристалла. По признаку точечной симметрии элементарной ячейки все кристаллы делятся на семь сингоний: триклинную, моноклинную, ромбическую (низшие сингонии), тетрагональную, гексагональную, тригональную (средние сингонии) и кубическую (высшую сингонию).

Атомная структура кристаллической решетки, расположение всех ее частиц описывается пространственными группами, симметрии кристаллов. Е. С. Федоров установил, что всего существует 230 пространственных групп симметрии (число возмож-

ных способов сочетания частиц в кристаллах). В кристаллической решетке возможны лишь оси симметрии второго, третьего, четвертого и шестого порядков, а оси пятого, седьмого и более высоких порядков в кристаллах невозможны.

2. Химическая связь

В кристаллах могут реализоваться ионная, ковалентная, металлическая, молекулярная (ван-дер-ваальсова) и промежуточные типы связей.

Ионная (полярная) связь. Процесс образования соединения из атомов различных химических элементов с таким типом связи состоит из двух этапов: 1) образование из нейтральных атомов положительных и отрицательных ионов и 2) притяжение разноименных ионов с образованием прочного химического соединения.

Межатомные расстояния в ионных кристаллах определяются уравниванием сил притяжения между анионами и катионами и сил отталкивания между их электронными оболочками. В ионных кристаллах ионные связи ненаправленны и ненасыщены. Каждый ион стремится окружить себя максимальным числом ионов противоположного знака. Это число определяется соотношением размеров ионов, а не их химическими свойствами.

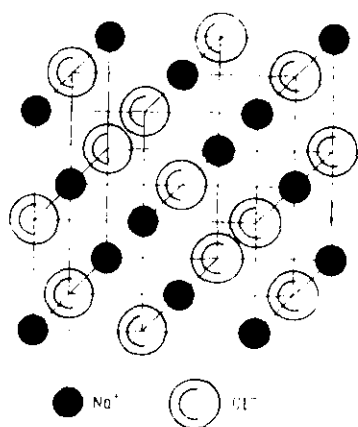


Рис. 5. Кристаллическая структура NaCl с ионной связью

В качестве примера кристалла с ионной связью на рис. 5 приведена кубическая структура поваренной соли NaCl. В данной структуре каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака.

Ковалентная (гомополярная) связь. Восьмиэлектронная устойчивая оболочка атома (ее устойчивость связана с насыщением наружной электронной оболочки электронами: на s -подоболочке, имеющей сферическую симметрию, могут находиться максимально 2 электрона, а на p -подоболочке, образующей октаэдрическую розетку, — максимум 6 электронов) может быть получена у обоих атомов соединения

не только за счет отдачи избыточных (сверх восьми) наружных валентных электронов или соответствующего принятия на наружную оболочку недостающих (до восьми) электронов, но и за счет «совместного использования» этими атомами пары (или нескольких пар) электронов. При ковалентной связи тенденции к потере или присоединению электронов у обоих составляющих атомов приблизительно одинаковы. В идеальном случае кова-

ленная связь образуется между одинаковыми атомами, она характеризуется наличием общей пары электронов с антипараллельными спинами.

Существенное отличие ковалентной связи от ионной заключается в том, что число электронов, осуществляющих ковалентные связи, у каждого из атомов ограничено и, следовательно, эта связь является насыщенной. В случае ионной связи каждый катион может притягивать сколько угодно окружающих его анионов, и наоборот.

Кристаллические структуры водорода и галогенов построены из двухатомных молекул, структуры элементов VI—*b* подгруппы (S, Se, Te) — из многоатомных молекул или бесконечных цепей. Простые вещества элементов V—*b* подгруппы (P, As, Sb, Bi) имеют кристаллические структуры, построенные из слоев, а у элементов IV—*b* подгруппы (алмаз, Si, Ge, α -Sn) они представляют собой трехмерную тетраэдрическую связь. В этом случае каждый атом образует 4 ковалентные связи, отдавая в общее пользование для каждой связи один из своих валентных электронов и получая второй электрон от соседнего атома. Кроме того, отдельные связи ориентированы относительно друг друга под углами, которые определяют направленность ковалентной связи. Кристаллические структуры с ковалентной связью часто характеризуются низкими координационными числами и не подчиняются законам плотнейших упаковок.

Металлическая связь. Кристаллические структуры металлов обычно удовлетворяют требованиям плотнейших упаковок и характеризуются большими координационными числами. Каждый атом в металле стремится окружить себя максимально возможным числом соседних атомов. Строение металла можно представить себе как совокупность положительно заряженных ионов (атомных остовов кристаллической структуры), между которыми свободно перемещаются электроны, подчиняющиеся газовым законам (электронный газ). Такую связь принято называть металлической. Она, как и ионная, в отличие от ковалентной не обладает свойствами направленности. Металлическая связь реализуется через притяжение между положительными ионами и электронами. Свободная подвижность электронов хорошо объясняет высокую (электронную) электрическую проводимость металлов. Этим же объясняется их хорошая теплопроводность и пластичность.

Геометрическая задача о максимальном заполнении пространства частицами-шарами имеет бесконечное множество решений. Из них два решения приводят к плотнейшим кристаллическим структурам металлов — гранецентрированной кубической (г.ц.к.) и гексагональной плотной (г.п.), рис. 6. В них объем занятого шарами пространства, при условии их касания (коэффициент плотности упаковки), составляет 74,05% от полного объема, а каждый атом окружен двенадцатью другими

($z=12$). Г. ц. к.-решетку имеют Al, Cu, Co, Ni, г.п.-решетку — Mg, Ca. Между г.ц.к. и г.п.-структурами имеется различие: в гексагональной структуре существует лишь одно направление, перпендикулярно которому расположены плотнейшие плоские слои размещения частиц, тогда как в гранецентрированной

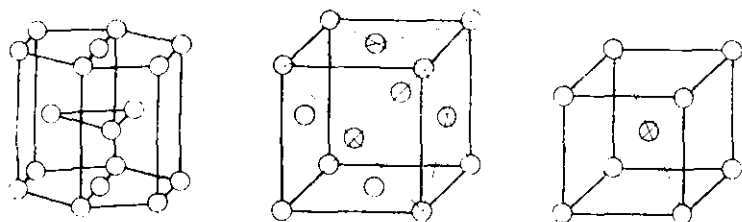


Рис. 6. Кристаллические структуры с металлической связью: а — гексагональная плотная (структура магния); б — гранецентрированная кубическая ($\gamma=\text{Fe}$); в — объемноцентрированная кубическая ($\alpha=\text{Fe}$)

кубической таких направлений четыре соответственно четырем объемным диагоналям куба. Поэтому металлы, имеющие г.п.-решетку, характеризуются меньшей пластичностью, чем металлы с г.ц.к.-решеткой.

Существует ряд металлов, кристаллизующихся и в более простой кубической решетке — объемноцентрированной (о.ц.к.) с координационным числом 8 и коэффициентом плотности упаковки 68,1% (см. рис. 6). Это все щелочные металлы, а также железо. Ряд металлов (например, Ca, Ti, Mn, Fe, Co) имеет при различных температурах различные кристаллические структуры (о.ц.к., г.ц.к., г.п.). Явление перехода одной структуры в другую при определенной температуре называют полиморфным (аллотропическим) превращением. Полиморфные превращения могут сопровождаться и изменением характера межатомной связи и свойства. Например, при высоких давлениях в ковалентных кристаллах Si, Ge и других веществ перекрытие и перестройка внешних электронных оболочек атомов приводят к металлической модификации.

Тип кристаллической структуры металлов (и неметаллических элементов) полностью определяется электронным строением атомов.

Свободное пространство между частицами-шарами в плотнейших упаковках соответствует пустотам двух родов. Одни окружены четырьмя шарами и имеют, следовательно, координационное число 4. Центры четырех шаров, между которыми образуется пустота первого рода, располагаются по вершинам тетраэдра, поэтому пустоты между ними называют тетраэдрическими пустотами, их радиус $r_{\text{т.п.}} = 0,22r$, где r — радиус шара плотнейшей упаковки. Другие пустоты располагаются между

шестью шарами, т. е. имеют координационное число 6. Центры шести шаров, замыкающих пустоту второго рода, расположены по вершинам октаэдра, поэтому пустоты называются октаэдрическими. Их радиус равен $r_{о.н}=0,41r$.

Молекулярная связь. Это взаимодействие электрически нейтральных молекул или атомов. Впервые ее стал учитывать Ван-дер-Ваальс при объяснении свойств реальных газов. Молекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения на больших расстояниях между молекулами и сил отталкивания на малых расстояниях. Молекулярной связью обладают кристаллы отвердевших инертных газов, водорода, кислорода, азота, большинства органических материалов. Все инертные газы и многие молекулярные вещества с простыми симметричными молекулами кристаллизуются в структуры с плотнейшими упаковками, в них молекулярные связи ненапряжены и ненаправлены.

Промежуточные типы связей. В реальных веществах редко встречается число ионная, ковалентная, металлическая или молекулярная связь. Она может носить и промежуточный характер и только в большей или меньшей степени приближаться к одному из идеальных типов. Пока нет методов точного определения доли каждого типа межатомной связи.

3. Идеальные и реальные кристаллы

Под идеальным понимают кристалл с совершенной трехмерно-периодической решеткой во всем своем объеме, лишенный любых дефектов строения. Понятие идеального кристалла широко используется в кристаллографии и теории твердого тела, но оно является идеализацией, так как в реальных кристаллах всегда имеются вследствие неравновесных условий роста и захвата примесей при кристаллизации те или иные нарушения решетки. К ним относятся точечные (вакансии, межузельные и примесные атомы), линейные (дислокации), поверхностные (границы между разориентированными участками кристалла, в частности границы двойников), объемные (скопления вакансий, поры), дефекты.

4. Тепловое движение в кристаллах

Тепловое движение отдельно взятого атома в кристалле, находящегося в положении равновесия (узле кристаллической решетки) и окруженного соседями, в трактовке П. Дебая, А. Эйнштейна, Я. И. Френкеля и др., сводится в основном к колебаниям малой амплитуды, которые атом совершает около этого среднего положения. Однако его кинетическая энергия (в среднем она равна $\frac{3}{2}kT$) благодаря взаимодействию с соседями не остается постоянной; согласно закону Максвелла (см.

рис. 3), который одинаково приложим как к твердым телам, так и к газам, всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых сколько угодно велика, во много раз большая, чем их средняя энергия. Атом, обладающий аномально большой энергией, может удалиться из своего положения равновесия на большое расстояние. Более того, он может прорваться через потенциальный барьер, который образуют соседние атомы, и оказаться в новом окружении. На этом пути он растеряет свою избыточную кинетическую энергию и длительное время будет оставаться локализованным, совершая малые колебания около нового положения равновесия. Однако через некоторое время он снова наберет энергию, достаточную для того, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Таким образом, шаг за шагом он будет странствовать по всему объему тела. Доля атомов, энергия которых превышает величину E , равную энергии активации перехода из одного положения в другое, равна $n_{\text{акт}}/\Sigma n_i = \exp(-E/(kT))$.

Атом, приобретающий энергию активации и покинувший узел кристаллической решетки, может застрять в междоузлии (в тетра- или октаэдрической пустоте). Узлы решетки возле такого междоузельного (дислоцированного) атома окажутся смещенными. В итоге один узел станет вакантным (там возникает «дырка»), зато одно из междоузлий окажется занятым. Дислоцированный атом через некоторое время снова может перейти в новое междоузлие. Атом, расположенный вблизи вакантного узла кристаллической решетки (дырки), имеет возможность занять его, а дырка из своего положения перейти в соседнее, в котором раньше находился атом. Через некоторое время может произойти обмен дырки местом с другим атомом; в итоге дырка может странствовать по всему объему кристалла.

Концентрация дырок и дислоцированных атомов возрастает при росте температуры по экспоненциальному закону, достигая максимума ($\sim 1\%$) около температуры плавления. Перемещением дырок и дислоцированных атомов по объему объясняются диффузия и самодиффузия в кристаллах.

Для металлических кристаллов характерно коллективное перемещение под действием внешних сил большого числа частиц, увлекаемых одна другой (явление пластической деформации).

Амплитуда колебаний частиц около положений равновесия (узлов кристаллической решетки) зависит от температуры. Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура, но всегда существенно меньше, чем постоянная решетки. Когда амплитуда достигает некоторого критического значения, кристаллическая структура разрушается, начинается процесс плавления; наоборот, при понижении температуры амплитуда уменьшается. Однако полное прекращение колебаний запрещено законами квантовой механики; при $T=0\text{K}$ атомы совершают нулевые колебания. Энергия нулевых колебаний мала, поэтому

с понижением температуры все жидкости затвердевают, за исключением жидкого гелия, который затвердевает при $T=0\text{K}$ только при повышенном ($\sim 2,5\text{ МПа}$) давлении.

Под колебаниями частиц в кристаллах (что эквивалентно колебаниям кристаллической решетки) подразумеваются колебания массивных по сравнению с электронами атомных ядер. На тепловые колебания кристаллической решетки могут накладываться звуковые колебания, вызванные распространением в кристалле упругих волн, порождаемых внешним воздействием (ударом, периодической внешней силой).

Оказалось, что имеется глубокая аналогия между светом и упругими волнами в кристаллах; для последних также имеет место дискретность энергии. Кванты энергии упругих колебаний кристаллической решетки были названы фононами. Энергия фонона равна $\hbar\omega$, где $\hbar$ — постоянная Планка; $\hbar=1,055\times 10^{-34}\text{ Дж}\cdot\text{с}$; ω — частота колебаний. Звуковые волны в кристаллах рассматриваются как распространение квазичастиц фононов, а тепловые колебания кристаллической решетки — как термическое возбуждение фононов.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое идеальный кристалл?
2. Каково расположение частиц в кристаллах?
3. Что такое элементарная ячейка?
4. Что такое координационное число?
5. Обладают ли кристаллические тела дальним и ближним порядком?
6. В чем проявляется ионная (полярная) связь между частицами в кристалле?
7. Что такое ковалентная (гомеополлярная) связь в кристаллах?
8. В чем заключается металлическая связь в кристаллах?
9. Какими кристаллическими структурами обладают металлы?
10. Что такое полиморфизм?
11. Какие типы пустот имеются между частицами-шарами в металлах?
12. Что такое молекулярная связь?
13. Являются ли ионная, ковалентная, металлическая и молекулярная связи направленными и насыщенными?
14. Чем реальный кристалл отличается от идеального?
15. Какими дефектами структуры обладает реальный кристалл?
16. Какие тепловые движения совершают частицы в кристалле?
17. Могут ли атомы из узлов кристаллической решетки переходить в междоузлия?
18. Могут ли вакансии (дырки) странствовать по объему кристалла?
19. Как температура влияет на концентрацию дырок и амплитуду колебания атомов в кристаллической решетке?
20. Что такое фононы?

Литература для самостоятельного изучения: [4, 19, 22—24].

Глава III

ПЛАВЛЕНИЕ

Ключевые слова: плавление, диаграмма p — T , тройная точка, кривая плавления, температура плавления, фазовый переход, теплота плавления, энтропия плавления, изменение объема при плавлении, теории плавления

Плавлением называют переход вещества из кристаллического (твердого) состояния в жидкое. Плавление является фазовым переходом I рода, оно сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). Главными характеристиками плавления являются температура плавления $T_{пл}$ и теплота плавления $\Delta H_{пл}$.

1. Диаграмма p — T

Температура плавления зависит от внешнего давления p ; на диаграмме состояния чистого вещества (см. рис. 1) эта зависимость изображается кривой плавления (кривой равновесного сосуществования твердой и жидкой фаз AD или AD'). Плавление сплавов и твердых растворов происходит, как правило, в определенном интервале температур (исключение составляют эвтектики — сплавы с постоянной $T_{пл}$). Зависимость температуры начала и окончания плавления сплава от его состава при данном давлении изображается на диаграммах состояния линиями ликвидуса и солидуса. У ряда высокомолекулярных соединений (например, веществ, способных образовывать жидкие кристаллы) переход из твердого кристаллического состояния в изотропное жидкое происходит поэтапно (в некотором температурном интервале), каждая стадия характеризует определенный этап разрушения кристаллической структуры.

Аморфные тела в отличие от кристаллических не имеют фиксированной температуры плавления, они переходят в жидкое состояние постепенно, размягчаясь при повышении температуры.

Плавление начинается при достижении чистым кристаллическим веществом температуры плавления и протекает при постоянной температуре $T_{пл}$, несмотря на сообщение веществу теплоты. Нагреть (перегреть) кристалл до $T > T_{пл}$ в обычных условиях не удастся, тогда как при кристаллизации сравнительно легко достигается значительное переохлаждение расплава.

Характер зависимости $T_{пл}$ от давления p описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса и определяется знаком объемных изменений ($\Delta V_{пл}$) при плавлении:

$$dp/dT = \Delta H_{пл} / (T \Delta V_{пл}).$$

Если $\Delta V_{пл} > 0$ (как это имеет место при плавлении чистых металлов), то возрастание давления приводит к повышению температуры плавления (см. рис. 1, кривая AD ; рис. 7; изломы на кривой плавления цезия указывают на существование у него

при высоких давлениях двух полиморфных превращений — в точках *a* и *b*). Плавление некоторых веществ происходит с уменьшением объема, $\Delta V_{\text{пл}} < 0$. В этом случае повышение давления приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ (кривая плавления AD' на рис. 1).

2. Изменение объема

Процесс плавления металлов, имеющих г.д.к., о.д.к. и г.п. кристаллические решетки (табл. 2) сопровождается небольшим (1,65–6,0 %) увеличением объема системы. Это означает, что плотности веществ в твердом и жидком состояниях достаточно близки друг к другу. Кроме того, они значительно больше, чем плотности газов. Близость плотностей твердых и жидких металлов свидетельствует о том, что расстояния между частицами при плавлении изменяются незначительно, не более чем на 2 %, однако они сильно отличаются от межатомных расстояний в газах.

На рис. 8 представлен график температурной зависимости плотности железа от комнатной температуры до 1700 °С. Хорошо заметны структурные превращения $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ в твердом состоянии и скачкообразное изменение плотности при расплавлении (кристаллизации) по линии $S-L$.

Имеется небольшое число кристаллических веществ (Si, Ga, Ge, Sb, Bi, GaSb, InSb, лед, см. табл. 2), плавление которых связано с уменьшением объема системы, $\Delta V_{\text{пл}} < 0$. Эти вещества отличаются рыхлыми упаковками атомов в твердом состоянии и наличием ковалентной или смешанной связи между атомами.

3. Теории плавления

Дыроочная теория Я. И. Френкеля. В реальном кристалле имеются нарушения правильности структуры, выражающиеся в наличии подвижных дырок и присутствии атомов в междоуз-

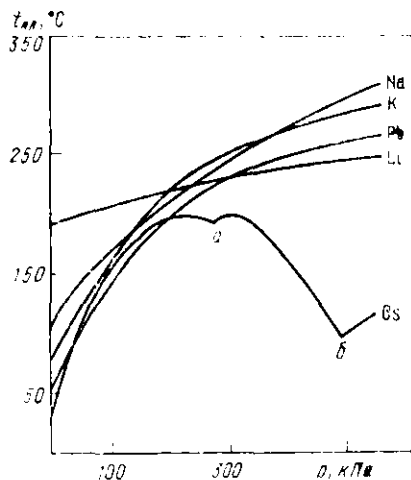


Рис. 7. Зависимость температуры плавления щелочных металлов от давления

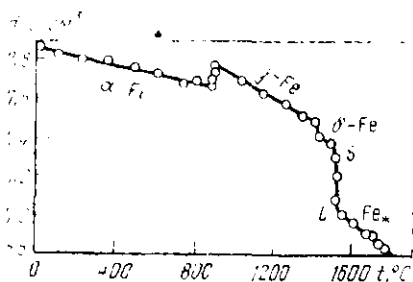


Рис. 8. Политермы плотности твердого и жидкого железа (Г. Ф. Стасюк и др.)

Таблица 2. Изменение объема при плавлении, термодинамические и физические плавления

Элемент	Тип кристаллической решетки	Тип связи	ΔV , %	$\Delta H_{пл}^\circ$ Дж/моль	$\Delta H_{исп}^\circ$ кДж/моль	$\Delta S_{пл}^\circ$ Дж/(моль·°C)	$\Delta S_{исп}^\circ$ Дж/(моль·°C)	$c_{р-ва}^*$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	О.ц.к.	M	1,65	3,05	163	6,6	91	29,6
Na	О.ц.к.	M	2,5	2,6	109	7,05	84	31,4
K	О.ц.к.	M	2,55	2,4	90	7,01	75	32,5
Mg	Г.п.	M	3,1	9,0	149	9,8	93	32,9
Ca	Г.п.*	M	—	8,25	193	7,3	88	41,6
Al	Г.ц.к.	M	6,0	10,8	—	11,5	—	32,3
Cu	Г.ц.к.	M	4,15	13,0	342	9,7	107	31,3
V	О.ц.к.	M	—	(21,2)	510	(9,7)	167	44,5
Cr	О.ц.к.	M	—	(21,0)	400	(9,7)	116	(52,2)
Mn	О.ц.к.*	M	(1,7)	14,6	283	9,7	95	(47,4)
Fe	О.ц.к.*	M	3,0	15,0	400	8,4	111	42,0
Co	Г.ц.к.	M	—	17,3	425	9,8	119	38,6
Ni	Г.п.к.	M	4,5	(17,6)	(450)	10,2	120	38,0
Mo	О.ц.к.	M	—	(28,0)	600	(9,7)	120	(41,9)
W	О.ц.к.	M	3—4	(35,0)	(870)	(9,7)	(147)	(36,3)
Si	Алм	K	-9,6	50,5	450	30,0	110	—
Ga	ОР	C	-3,2	5,6	280	18,5	100	26,0
Ge	Алм	K	-5,0	32,0	384	26,7	110	—
Sb	P	K	-0,95	19,7	(266)	21,7	98	30,6
Bi	P	K	-3,35	10,9	207	20,0	100	28,5

Примечание. Данные, заключенные в скобки, являются расчетными; Алм — алмазная кубическая; г.п. — гексагональная плотноупакованная; Алм — алмазная; Р — ромбоэдрическая; С — смешанная ковалентно-металлическая, р — удельное электросопротивление;

* Высокотемпературная модификация (перед плавлением).

ниях. С повышением температуры количество этих неисправностей, т. е. дырок и атомов в междоузлиях, возрастает по тому же закону, что и давление насыщенного пара. Обычно даже при температурах, близких к $T_{пл}$, их концентрация мала, не более 1% числа атомов, так что рыхлость кристаллической структуры, обусловленная дырками и атомами в междоузлиях, остается незначительной. Если бы можно было повышать температуру и дальше, оставляя тело в твердом состоянии, то рыхлость была бы значительной, а число дырок оказалось бы сравнимым с числом атомов. Но тогда нельзя было бы говорить о дырках. Понятие дырки, по Френкелю, имеет смысл лишь до тех пор, пока дырка изолирована, т. е. окружена со всех сторон атомами.

При плавлении металла с плотноупакованной структурой объем увеличивается на 2—6%. Это значит, что расстояния между атомами повышаются примерно на 1—2%. Это увеличение представляется на первый взгляд весьма малым; однако тепловое расширение твердого металла при нагревании его от абсолютного нуля температуры до $T_{пл}$ имеет примерно такой же порядок величины.

$c_{p, \text{ж}}$ Дж/(моль·К)	$c_{p, \text{тв}}/c_{p, \text{ж}}$	$\rho_{\text{тв}} \cdot 10^3$, Ом·м	$\rho_{\text{ж}} \cdot 10^3$, Ом·м	$\rho_{\text{тв}}/\rho_{\text{ж}}$	$\lambda_{\text{тв}}$ Дж/(м·с·К)	$\lambda_{\text{ж}}$ Дж/(м·с·К)	$\lambda_{\text{тв}}/\lambda_{\text{ж}}$
10	11	12	13	14	15	16	17
30,4	0,97	15,0	24,0	0,63	76	46	1,65
31,9	0,98	6,6	9,57	0,59	113	86	1,31
32,2	1,01	8,32	12,97	0,64	90	50	1,80
32,7	1,01	15,4	27,4	0,56	150	80	1,87
31,0	1,34	15	33	0,45	—	—	—
29,3	1,10	10,9	24,2	0,45	135	92	1,47
(31,4)	(1,0)	10,3	21,1	0,49	350	150	2,23
39,8	1,12	115	135	0,78	—	—	—
(39,4)	(1,32)	105	—	—	—	—	—
(46,1)	(1,03)	170	195	0,87	—	—	—
44,0	0,95	127,5	138,6	0,92	(35)	26	1,35
37,7	1,02	103	113	0,92	(45)	36	1,25
38,6	0,98	65,4	85,0	0,77	(70)	68	1,03
(41,9)	(1,00)	97	102	0,95	—	—	—
(35,6)	(1,02)	116	130	0,90	—	—	—
—	—	2400	80	30	—	—	—
27,9	0,93	Ан	25,8	—	88	25	3,48
30,6	—	1000	71	14,08	—	—	—
31,4	0,97	150	113,5	1,32	16	27	0,59
31,8	0,90	300	128	2,32	6	11	0,55

тропный. Тип решетки: о.д.к. — объемноцентрированная кубическая; г.д.к. — гранецентрированная; ОР — орторомбическая. Тип межатомной связи: М — металлическая; К — ковалентная; λ — теплопроводность.

Расширение тела при плавлении можно представить себе либо как результат равномерного увеличения всех межатомных расстояний, либо как результат увеличения числа дырок и достижения их концентрации критического предела. Если бы этот дополнительный объем был распределен в форме дырок, то дырок оказалось бы слишком много. Так, при увеличении объема при плавлении на 3% число дырок должно было бы составить 3% от числа атомов. При таком условии понятие «дырки» как пустоты, обрамленной со всех сторон атомами, утрачивает строгий смысл. Утрачивает также смысл представление о кристаллической решетке, образованной правильным расположением атомов. При плавлении кристаллическая решетка теряет устойчивость из-за увеличения расстояний между атомами, вызываемого тепловым расширением и скачкообразного увеличения числа дырок.

Модель позиционного плавления А. Р. Уббеллоде. По Уббеллоде, плавление происходит в результате следующих процессов в кристаллической решетке: 1) решетка расширяется, вследствие чего средние расстояния между частицами приобретают значения, свойственные расплаву; 2) нарушается взаимное рас-

положение частиц, характерное для кристаллической решетки, следствием чего является средняя степень позиционной разупорядоченности, присущая расплаву; 3) в разупорядоченной решетке происходит разупорядочение других видов.

На основе полного термического разупорядочения кристалла построена идеализированная структурная модель расплава, обычно именуемая квазикристаллической. Квазикристаллическая модель предполагает возникновение трех типов дефектов решетки (рис. 9).

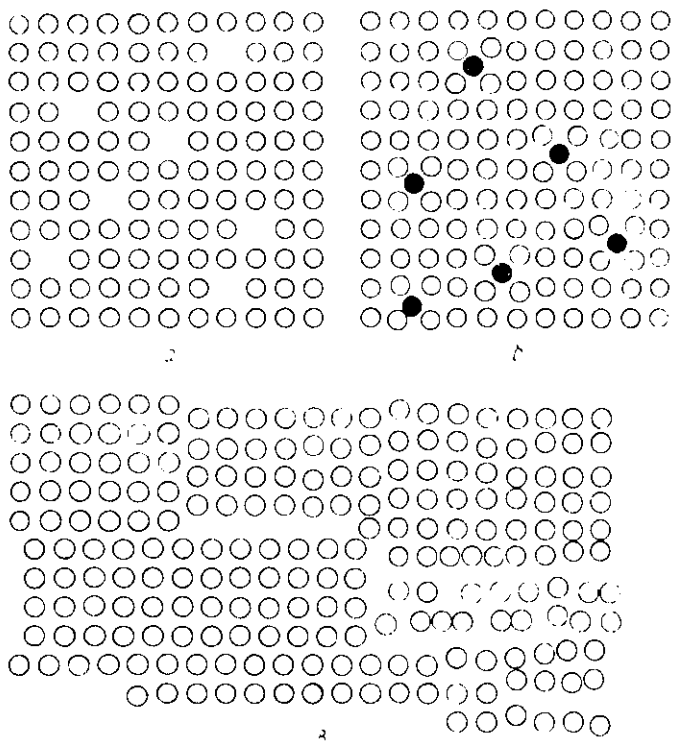


Рис. 9. Точечные (а, б) и кооперативные (в) дефекты в кристалле (А. Р. Уббелоде)

1. Образование вакансий (незанятых узлов в кристаллической решетке). Необходимая для этого энергия связана со скрытой теплотой испарения в расчете на один атом. Вакансии иногда называют дефектами Шоттки (рис. 9, а).

2. Внедрение дополнительных атомов в промежутки между узлами решетки. Междоузлия характеризуются более высокими значениями потенциальной энергии; расположенные в них атомы имеют по 6 соседей (для г.ц.к.-структуры — 12 соседей, рис. 9, б).

Дефекты 1 и 2 приводят к уменьшению плотности упаковки. В случае вакансий это очевидно. Внедренные в междоузлия атомы раздвигают соседей. Если бы атомы не раздвигались, то возникшая энергия отталкивания между атомами была бы чрезмерно большой.

3. К третьему типу дефектов относятся кооперативные дефекты (отклонение от упорядоченного расположения в пространстве сразу большой группы атомов, рис. 9, в). Они играют важную роль при плавлении. Их возникновение связано с гораздо меньшими затратами энергии и увеличением объема на единицу кристаллической структуры (атом), чем образование точечных дефектов типа 1 и 2. В их расположении есть некоторая упорядоченность. В результате этого при их возникновении в кристалле позиционная энтропия увеличивается в меньшей степени.

Колебательная теория Ф. А. Линдемманна. Модель относится только к кристаллам простейшего строения, т. е. к плотноупакованным ансамблям атомов. Теория колебательной неустойчивости кристаллической решетки Линдемманна постулирует, что с повышением температуры амплитуда колебаний атомов около равновесных положений возрастает. Когда размах этих колебаний становится сравнимым с межатомными расстояниями ($\sim 0,13$ межатомных расстояний), взаимное «нарушение» колебаний оказывается настолько заметным, что кристалл теряет механическую стабильность. По Линдемману, температура потери механической стабильности кристалла $T_{\text{кол}}$ равна:

$$T_{\text{кол}} = c \nu_E^2 V^{2/3} / M,$$

где c — константа; V — молярный объем; M — молярная масса; ν_E — характеристическая частота колебаний.

4. Теплота плавления

Поскольку плавление смещает атомы на небольшие расстояния, постольку оно не должно заметно сказываться на их энергии взаимодействия. Силы связи между частицами уменьшаются при этом относительно немного. Иллюстрацией к сказанному может служить (см. табл. 2) относительно небольшая величина теплот плавления $\Delta H_{\text{пл}}^*$. Она отражает малое различие энергии взаимодействия частиц в обеих фазах. $\Delta H_{\text{пл}}^*$ составляет лишь небольшую часть теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}^*$, измеренной в точке плавления. Это подтверждает, что металл в расплавленном состоянии в точке плавления скорее всего ближе к кристаллическим, чем газообразным веществам как по структуре, так и по свойствам. Жидкости вблизи температуры плавления называют расплавами, а вблизи критической температуры — квазигазами.

5. Изменение энтропии

При плавлении металлов возрастает энтропия: изменение энтропии одного моля вещества равно:

$$\Delta S_{пл} = R \ln(W_{ж}/W_{тв}) > 0,$$

где $W_{ж}$ и $W_{тв}$ — число независимых путей реализации жидкого и твердого состояний. Поскольку $W_{ж} > W_{тв}$, то переход из твердого в жидкое состояние сопровождается определенным увеличением «разупорядоченности». Отсюда можно сделать общий вывод: плавление практически всегда сопровождается увеличением объема: $\Delta V_{пл} > 0$. Уже отмечалось, что число кристаллических веществ, плавление которых связано с усадкой, мало.

Абсолютные изменения энтропии при плавлении металлов с плотноупакованными кристаллическими решетками $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}/T_{пл}$ малы (см. табл. 2) и приблизительно равны 8,5 Дж/(моль·К) (правило Ричардса). Это также свидетельствует о близости строения жидких и твердых металлов. Напротив, переход в газовую фазу (испарение) сопровождается значительно большим увеличением энтропии: в среднем (правило Трутона) оно равно около 90 Дж/(моль·К), т. е. в 10—11 раз больше, чем при плавлении. Это образно можно трактовать так: при плавлении металла с плотноупакованной решеткой в среднем один из двенадцати соседей каждого атома заменяется дыркой. При испарении жидкости в молекулный пар каждый атом теряет все одиннадцать ближайших соседей.

Применительно к металлам приближенно

$$\Delta S_{пл} = \Delta S_{поз} + \Delta S_{кол} + \Delta S_{эл},$$

где $\Delta S_{поз}$, $\Delta S_{кол}$, $\Delta S_{эл}$ — позиционный, колебательный и электронный вклады в энтропию плавления.

Изменение энтропии при плавлении металлов, как уже отмечалось, невелико: $\Delta S_{пл} \approx 8,5$ Дж/(моль·К). Колебательный спектр металлов изменяется при плавлении незначительно, и его вклад в энтропию плавления можно не учитывать. Мал также и вклад $\Delta S_{эл}$. Большая часть $\Delta S_{пл}$ определяется позиционным членом энтропии. Позиционную энтропию можно рассматривать как энтропию смещения при наличии частиц разного сорта. В случае плавления простого вещества частицами второго сорта являются вакансии, число которых в момент плавления возрастает, и энтропия за счет позиционного разупорядочения оценивается из выражения

$$\Delta S_{пл} = -R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b),$$

где x_a и x_b — молярные доли атомов и вакансий соответственно.

Из общей закономерности изменения энтропии при плавлении выпадают Si, Ga, Ge, Sb, Bi, а также C (алмаз), жесткие ковалентные связи в кристаллах которых разрушаются, и эти

вещества переходят в металлическое состояние. При этом координационное число увеличивается с 4 до 7—8, а концентрация свободных электронов возрастает почти на четыре порядка. В этом случае $\Delta S_{пл} \approx 20$ Дж/(моль·К). Плавление этой группы веществ сопровождается не только позиционным разупорядочением и изменением в колебательном спектре, значительный вклад в изменение энтропии вносит и колоссальное изменение концентрации свободных электронов. Металлические расплавы этих элементов при испарении ведут себя уже нормально и не отклоняются от общего правила для металлов.

Для молекулярных связей типа ван-дер-ваальсовых, существующих, например, в жидких и твердых инертных газах, соотношения иные: $\Delta S_{пл} \approx 15$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{исп} \approx 75$ Дж/(моль·К).

6. Изменение теплоемкости

Малое различие в межатомных расстояниях и энергиях межатомных связей позволяет предположить родственный характер теплового движения частиц в обоих агрегатных состояниях. Подтверждением этого может служить близость теплоемкостей твердых и жидких металлов (см. табл. 2); отношение c_p в твердом и жидком состояниях мало отличается от единицы. Кроме того теплоемкости металлов в твердом и жидком состояниях [26—52 Дж/(моль·К)] в 1,3—2 раза превышают значения, свойственные газообразным металлам. Последние являются, как правило, одноатомными и обладают c_p равной приблизительно $(5/2)R \approx 21,5$ Дж/(моль·К).

7. Электронное строение атомов и их свойства

Кристаллические структуры твердых тел обусловлены межатомными связями, возникающими в результате взаимодействия электронов с атомными остовами. Энергия межатомных связей определяет физические и механические свойства металлов — прочность, пластичность, жаростойкость и др. Об энергии межатомных связей в твердых и жидких металлах можно судить по целому ряду термодинамических свойств, например, по температуре плавления, теплотам и энтропиям плавления и испарения. Так, температура плавления металла характеризует сопротивление кристаллической решетки тепловым колебаниям, приводящим к некоторой критической концентрации вакансий, при которой силы межатомной связи оказываются уже недостаточными для сохранения дальнего порядка.

У металлов 4–6-го периодов Периодической системы Д. И. Менделеева высшие валентные состояния в зависимости от атомного номера нарастают от 1^+ для калия, рубидия и цезия до 6^+ для хрома, молибдена и вольфрама, а затем падают снова до 1^+ у меди, серебра и золота. Это наиболее характерные окис-



Рис. 10. Температура плавления переходных металлов (В. К. Григорович). Структура кристаллической решетки: 1 — о.д.к.; 2 — с.д.к.; 3 — г.п.

лительно - восстановительные состояния атомов, участвующих в образовании химических связей в соединениях ионного типа, где электроны переходят от атома металла к неметаллическому атому. Валентные, слабо связанные электроны металлических атомов коллективизируются при образовании кристаллических структур металлов. В металлах I—VI групп все валентные электроны переходят в коллективизированное состояние, поэтому их остовы имеют внешние p^6 -оболочки. У металлов VII—X, I группы часть d -электронов сохраняется на остове и у их ионов нет внешней p^6 -конфигурации.

У металлов 4-го периода — Mn, Fe и Co — наблюдается в этом смысле аномалия, обусловленная высокими потенциалами ионизации, а следовательно, и менее ярко выраженными металлическими свой-

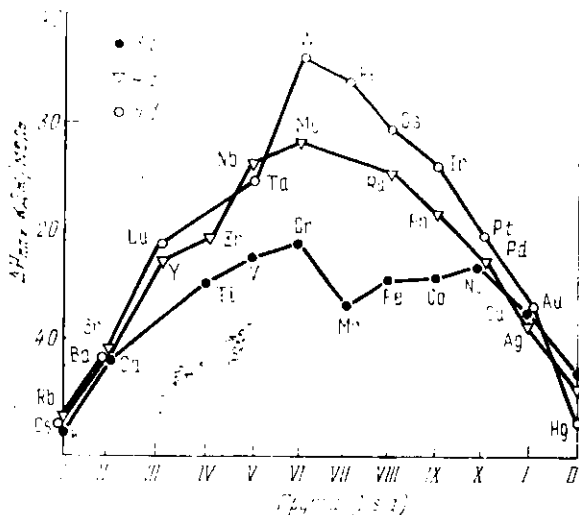


Рис. 11. Теплоты плавления переходных металлов (В. К. Григорович)

ствами по сравнению с их более тяжелыми аналогами — Тс, Re, Rh, Os и Ir. «Провал» энергии межатомной связи у марганца непосредственно связан с низкой электронной концентрацией.

На рис. 10—12 представлены температуры плавления, теплоты плавления и испарения в зависимости от положения атома в Периодической системе. При переходе от щелочных одновалентных металлов к металлам VI группы и при возрастании числа коллективизированных электронов, участвующих в образовании металлической связи, от 1 электрона на атом у калия, рубидия и цезия до 6 у хрома, молибдена и вольфрама наблюдается сильное повышение $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ (теплота испарения или атомизации отвечает полной энергии межатомных связей). Все металлы I—VI групп при высоких температурах обладают одинаковыми объемно-центрированными кубическими решетками, обусловленными расщеплением и перекрытием p^6 -электронных оболочек.

При переходе к металлам VII, VIII, I и II групп, лежащим вправо от хрома, молибдена и вольфрама, температуры плавления, теплоты плавления и испарения снижаются в соответствии с уменьшением химической валентности, а следовательно, и числа коллективизированных электронов. Все эти металлы, за исключением марганца и железа, сохраняют плотные упаковки вплоть до температуры плавления. Низкие $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{исп}$ марганца объясняются тем, что у него коллективизирован всего один электрон на атом. Более высокие эти характеристики у железа, кобальта и никеля связаны с коллективизацией уже двух

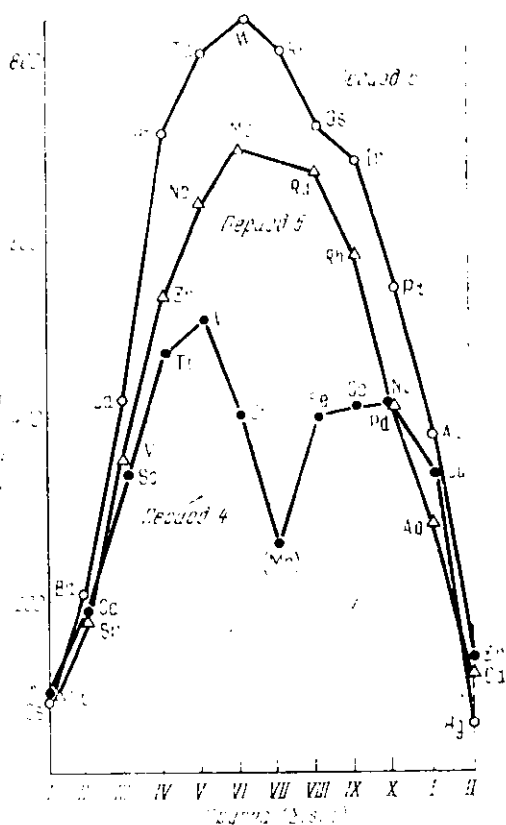


Рис. 12. Теплоты испарения переходных металлов (В. К. Григорович)

электронов на атом. При одинаковой валентности металлы с плотной упаковкой оказываются более тугоплавкими (ср. медь, серебро, золото со щелочными металлами или никель, палладий, платину — со щелочноземельными).

При рассмотрении строения жидких металлов необходимо учитывать изменение электронной структуры атомов в жидком состоянии по сравнению с твердым. Характер внешних электронных оболочек элементов в жидком состоянии может меняться: сферические внешние оболочки остовов атомов после отделения электронов в твердом состоянии под влиянием теплового воздействия в расплаве могут перейти в возбужденное состояние и изменить свою форму. Изменение внешних электронных оболочек может происходить также в связи с отделением валентных электронов, увеличением радиусов остовов. В результате этого происходит перекрытие внешних электронных оболочек ионов.

Перекрытие внешних оболочек ионов возможно и при сближении их в результате усиления металлической связи, вызываемой увеличением концентрации электронного газа при отделении дополнительных валентных электронов свободного атома в момент плавления. Эти явления могут происходить также и при перегреве расплавленного вещества. В кристаллических телах также возможна перестройка оболочки с повышением температуры в результате перехода внешних электронных оболочек в возбужденное состояние. При плавлении в жидкостях не всегда происходит отделение всех валентных электронов свободного атома, т. е. не обязательна полная замена направленных связей металлической. Например, у висмута направленные связи при плавлении частично переходят в металлическую. В таких случаях при повышении температуры возможна также перестройка структуры жидкости.

По изменению электронной структуры и характера межатомной связи при нагреве и плавлении элементы можно разбить на три группы.

1. Истинные металлы. В кристаллическом состоянии они имеют металлическую связь, а внешние оболочки ионов достаточно прочные и не меняются при плавлении. Такие элементы при плавлении не меняют характера связи, и их ближний порядок остается постоянным, дальний же из-за ослабления связей и увеличения теплового движения исчезает. В кристаллическом состоянии их решетки либо объемноцентрированные кубические, либо с плотной упаковкой (гранцентрированная кубическая или гексагональная).

2. Полуметаллы. В кристаллическом состоянии эти элементы имеют ковалентно-металлическую или ковалентную связь или же неполную металлизацию валентных электронов свободного атома. При плавлении или при температуре на несколько градусов выше точки плавления направленные связи разру-

30

шаются, переходя в металлические, и структура ближнего порядка приобретает черты одной из металлических решеток первой группы, преимущественно о.ц.к. К этой же группе относятся элементы, обладающие признаками полуметаллов в кристаллическом состоянии в нормальных условиях, но изменение связи и перестройка структуры происходят или в кристаллическом состоянии при высоких температурах, как у таллия, или при значительном перегреве расплава; примером такого полуметалла может служить свинец.

3. Неметаллы. Элементы этой группы в кристаллическом состоянии характеризуются чисто направленными связями. При плавлении тип связи сохраняется, поэтому в жидком состоянии определяющими являются направленные связи, но появляется также металлическая связь. Тип структуры неметаллов при этом не меняется или переходит в структуру, отличную от металлической.

8. Изменение электрической проводимости

Электрическая проводимость σ — способность тела пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность. Она зависит от количества носителей заряда (электронов и ионов) и их подвижности.

Величину ρ , обратную электрической проводимости ($\rho = 1/\sigma$), называют удельным электросопротивлением. Данные об удельном сопротивлении некоторых элементов при температуре плавления приведены в табл. 2. Изменение удельного сопротивления железа при нагреве и плавлении представлено на рис. 13.

При плавлении различных веществ в результате изменения характера межатомной связи принципиально возможны различные типы переходов (рис. 14). Из схемы следует, что истинные металлы незначительно меняют свою электрическую проводимость (см. рис. 14, а). Так как при плавлении сохраняется ближний порядок, то электронная структура металла при этом существенно не меняется, не меняется также тип межатомной связи. Об этом свидетельствует сравнительно небольшое снижение электрической проводимости, что является следствием уменьшения периодичности структуры расплава и увеличения амплитуды колебания атомов. Скачок электрической проводимости в точке плавления чистых металлов соответствует скачку удельного объема, что дает основание предположить о наличии связи между этими явлениями.

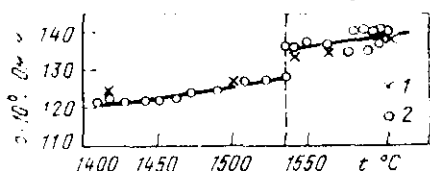


Рис. 13. Политерм удельного электросопротивления железа (П. П. Арсеньев): 1 — нагрев; 2 — охлаждение

Величина удельного электросопротивления ρ жидких металлов изменяется в довольно широких пределах $(10-150) \times 10^{-8}$ Ом·м, причем меньшие значения соответствуют металлам, имеющим замкнутую оболочку и один валентный электрон (Cu, Au, Ag, K, Na, Li, Rb, Cs).

Полуметаллы (Sb, As, Bi) при плавлении приобретают металлические свойства. Переход сопровождается коренной перестройкой структуры ближнего порядка и характера связи: на-

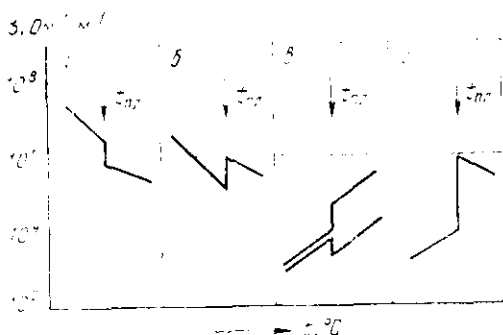


Рис. 14. Изменение электрической проводимости веществ в области температуры плавления (А. Р. Регель, В. М. Глазов). Тип перехода при плавлении:

а — металл — металл; б — полуметалл — металл; в — полупроводник — полупроводник; г — полупроводник — металл; $t_{пл}$ — температура плавления

правленные (ковалентные) связи полностью или частично разрушаются, что приводит к увеличению концентрации электронов проводимости и соответственно к повышению электрической проводимости (рис. 14,б).

Полупроводники при плавлении могут сохранять свои свойства (тип перехода полупроводник-полупроводник, рис. 14, в). Сохранение полупроводниковых свойств при плавлении обусловлено неизменностью преимущественно ковалентного типа межатомной связи. Последнее возможно при переходе от пространственной системы жестких ковалентных связей в кристалле к системе линейного типа, устойчивой в условиях большой подвижности структурных единиц в жидкости при высокой температуре. По данному типу перехода плавятся элементы селен и теллур.

Некоторые полупроводники при плавлении могут переходить в металлическое состояние (переход по типу полупроводник-металл, рис. 14,г), так плавятся германий и кремний. Переход этих элементов при плавлении в металлическое состояние связан с разрушением пространственной системы ковалентных связей и отделением большого числа свободных электронов, образующих новую конфигурацию, которая отличается более симметричным распределением электронной плотности в пространстве.

9. Изменение теплопроводности

Теплопроводность λ — один из видов переноса теплоты от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. При плавлении истинных металлов в результате ослабления сил связи между частицами теплопроводность уменьшается примерно в 1,5 раза. У полуметаллов с рыхлой упаковкой атомов (Bi и др.) теплопроводность при плавлении возрастает, что вызвано разрушением ковалентных связей между атомами, повышением концентрации свободных электронов и увеличением координационного числа (см. табл. 2).

10. Механические свойства

Жидкости, как и твердые тела, обладают в противоположность газам малой сжимаемостью. «Свободный» объем, за счет которого осуществляется сближение частиц при сжатии, весьма мал в обоих конденсированных состояниях. Естественно, у жидкости он несколько больше, чем у твердого тела, вследствие расширения при плавлении. Благодаря этому коэффициент сжимаемости жидкости закономерно снижается с ростом давления, приближаясь к значениям, характерным для твердых тел. При больших давлениях (300—500 МПа) жидкости становятся как бы твердоподобными.

Отличительными особенностями твердого тела являются хрупкость (т. е. способность разрушаться без значительного местного удлинения), твердость и большая вязкость, позволяющая прилагать к нему длительно действующие силы.

При механическом воздействии на жидкость необходимо считаться с ее большой текучестью, т. е. способностью под достаточно длительным влиянием внешних сил перемещаться в соответствующем направлении.

Поведение материала под действием внешних сил определяется средним временем τ , в течение которого атомы или молекулы колеблются около положения равновесия и лишь затем переходят в новое положение равновесия. Величина τ зависит от энергии межатомной связи и температуры. При действии напряжений по времени менее τ жидкости ведут себя по существу как кристаллы. При длительном, более чем τ , воздействии напряжений сдвига происходит снятие напряжений за счет течения жидкости.

При быстрых деформациях возможно хрупкое разрушение жидкости. Так, при ударе струя жидкости ломается, а «обломки», как показывает фотосъемка, имеют форму излома, характерную для хрупкого разрушения. Точно также при высоких скоростях нагружения жидкости обладают твердостью. Например, если выстрелить в сосуд с жидкостью, то в силу ее малой сжимаемости и большой скорости пули в жидкости возникают

огромные напряжения. Они не успевают рассасываться путем вытеснения пулей частиц жидкости на поверхность. Стенки сосуда не выдерживают и разрушаются жидкостью. Таким образом, жидкостям, как и твердым телам, свойственны малая сжимаемость, хрупкость и твердость. С другой стороны, и твердые тела, подобно жидкости, обладают известной текучестью. Показателем этого может служить их пластическая деформация под действием больших усилий.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое плавление?
2. Фазовым переходом какого рода (первого или второго) является плавление?
3. Какова величина теплоты плавления металлов по сравнению с теплотой испарения?
4. Какова величина энтропии плавления и испарения металлов?
5. Как изменяется удельный объем металла при плавлении?
6. Какие вещества плавятся с уменьшением удельного объема?
7. Какими свойствами обладает тройная точка на диаграмме $p-T$?
8. Могут ли твердые вещества переходить в газ без расплавления?
9. Как классифицируются вещества по изменению электронного строения атомов при плавлении?
10. Как трактует плавление теория Я. И. Френкеля?
11. Как трактует плавление модель А. Р. Уббелоде?
12. Как трактует плавление колебательная теория Ф. А. Линдемманна?
13. Какие изменения удельного электросопротивления происходят при плавлении различных материалов? Какие типы переходов при плавлении?
14. Как изменяется теплопроводность при плавлении?
15. Какие одинаковые механические свойства свойственны твердым телам и жидкостям?
16. При какой продолжительности действия напряжений жидкости ведут себя подобно кристаллу?

Литература для самостоятельного изучения: [2, 4, 7, 9, 14, 15, 18, 19, 21, 22, 24].

Глава IV

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: функция радиального распределения, наиболее вероятные кратчайшие межатомные расстояния, координационное число, интенсивность рассеяния, рентгеновские лучи, нейтроны, метод на просвечивание, угол рассеяния, атомный фактор рассеяния, структурный фактор, радиус корреляции, ближний порядок

Многие исследователи, занимающиеся металлическими расплавами, под «структурой» жидкости понимают структуру ближнего порядка, которая характеризуется наиболее вероятным кратчайшим межатомным расстоянием, числом ближайших соседей (координационным числом), радиусом корреляции (протяженностью ближней упорядоченности). Информация о структуре может быть получена обработкой данных дифрак-

ционного эксперимента и представлена посредством парных функций радиального распределения.

Принципиальная разница определения структуры расплавленных металлов по сравнению с кристаллическими материалами состоит в том, что положения непрерывно движущихся атомов относительно неподвижной системы координат усредняется за какое-то определенное время, причем это усреднение следует понимать и в пространственном, и во временном смыслах. В соответствии с этим нельзя говорить об идентичности «мгновенной» и усредненной по большому времени и пространству структур; последняя имеет статистический характер.

1. Функция радиального распределения атомов

Парная функция радиального распределения атомов $R(r)$ равна вероятности нахождения частицы в единице объема вещества, заключенного между сферами с радиусами r и $r+dr$, где r — расстояние от начала отсчета, т. е. функция $R(r)$ характеризует локальную плотность распределения атомов. Общее число атомов в слое между сферами с радиусами r и $r+dr$ равно $4\pi r^2 R(r) dr$.

Проследим, как меняется парная функция радиального распределения атомов в кристалле и жидкости при увеличении расстояния r от начала отсчета до бесконечности. Место нахождения атома или молекулы будем характеризовать положением центра частицы. В кристалле (идеальном) частицы размещены в строго определенном порядке в узлах кристаллической решетки, на точно фиксированных расстояниях от точки отсчета. Парная функция радиального распределения атомов в кристалле (без учета теплового колебания частиц) представляется вертикальными линиями, размещенными в местах соответствующих координационных сфер. Высота первой линии равняется числу (целому) ближайших соседей, т. е. координационному числу. Фиксированное положение линий парной функции радиального распределения отражает существование в кристалле ближнего и дальнего порядка в размещении атомов. На рис. 15 в его нижней части вертикальными линиями показана радиальная плотность размещения атомов в кристаллическом золоте.

Жидкость характеризуется интенсивным тепловым движе-

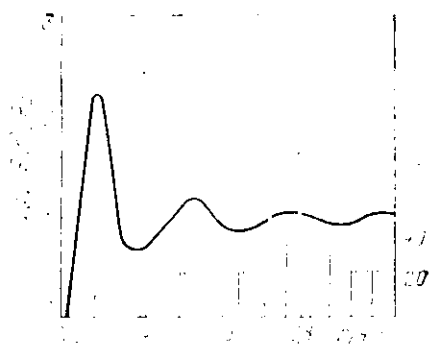


Рис. 15. Относительная парная функция радиального распределения атомов жидкого золота (кривая) и радиальная плотность распределения атомов в кристаллическом золоте (вертикальные линии, шкала отсчета справа)

нием частиц. В жидкости, как и в кристалле, на расстояниях, меньших, чем диаметр частицы d_a , нет ни одного атома или молекулы; функция $R(r)$ в этом случае равна нулю. Это вытекает из того, что частицы невозможно сблизить более чем на их диаметр. При $r > d_a$ вероятность нахождения частиц возрастает, функция $R(r)$ быстро увеличивается и достигает максимума на каком-то характерном для данной жидкости межатомном расстоянии. При дальнейшем увеличении расстояния вероятность нахождения частиц снижается, но из-за теплового движения атомов она остается больше нуля. В дальнейшем парная функция распределения атомов характеризуется рядом более или менее четких максимумов, соответствующих преимущественным расстояниям до соседних атомов. Максимумы проявляются наиболее сильно в пределах первых (одной—трех) координационных сфер, а затем их высота быстро уменьшается, так как наиболее характерной чертой структуры жидкости служит отсутствие дальнего порядка. На больших расстояниях от начала отсчета локальная плотность распределения атомов равняется средней атомной плотности жидкости $R_0 = N_A/V$, где N_A — постоянная Авогадро; V — молярный объем. Обычно $R(r)$ становится равной средней плотности на расстояниях примерно 1,5—2,0 нм от начала отсчета.

На рис. 15 приведена зависимость относительной парной функции распределения атомов $g(r) = R(r)/R_0$ в жидком золоте от расстояния. Поскольку на больших расстояниях локальная плотность распределения атомов $R(r)$ равна средней плотности R_0 , то их отношение становится равным единице. Поэтому функция $g(r)$ на малых и средних расстояниях осциллирует вокруг единицы и сливается с ней на больших расстояниях. Обычно парную функцию радиального распределения атомов представляют графически в координатах $4\pi r^2 R(r) - r$. Функцию радиального распределения атомов рассчитывают по экспериментально определяемому дифракционным методами структурному фактору жидкости $a(K)$.

2. Дифракционные методы исследования металлических расплавов

Дифракционные методы исследования строения жидких металлов основываются на использовании «жестких» излучений с длинами волн, соизмеримыми с межатомными расстояниями. Нужно, чтобы излучение не поглощалось жидкостью, а проникло в нее. Для дифракционных методов используют рентгеновское излучение, а также потоки медленных нейтронов и электронов. Рентгеновское излучение, направленное на расплавленный металл или кристалл, рассеивается электронами атомов. Интенсивность дифракции, фиксированная в определенной точке, пропорциональна электронной плотности атомов.

Пучок ускоренных электронов, направляемый на исследуемое вещество, рассеивается электрическим полем ядер и электронных оболочек атомов. Интенсивность дифракции электронов пропорциональна электростатическому потенциалу атомов. Электроны обладают малой проникающей способностью в металлические жидкости и нашли применение для анализа пленок толщиной 10—30 нм. Нейтроны рассеиваются ядрами атомов. При этом упругое рассеяние медленных нейтронов используют для изучения атомного строения вещества, а неупругое — для определения динамики атомов и молекул.

Наибольшее распространение в дифракционном эксперимен-

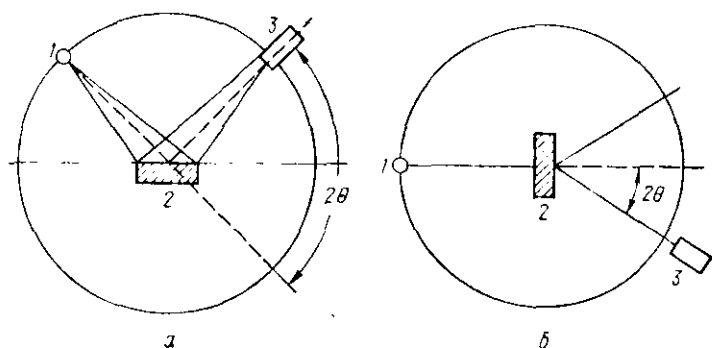


Рис. 16. Схема дифракционных методов исследования жидких металлов

те нашли рентгеновские лучи. На рис. 16 приведены схемы традиционных методов при использовании рентгеновских лучей: *а* — метод на отражение; *б* — метод на просвечивание. Узкий пучок рентгеновских лучей от источника 1 через монохроматор (на схеме не указан) при использовании метода на отражение подается на чистую плоскую поверхность жидкого металла, имеющего определенную точно заданную температуру. При использовании метода «на просвечивание» рентгеновские лучи от источника 1 через монохроматор проходят через металлический расплав, находящийся в печи 2. Интенсивность рассеянного излучения измеряется счетчиком 3.

До последнего времени в качестве источника рентгеновского излучения применяли рентгеновские трубки с различными анодами, дающими характеристическое излучение. В настоящее время появился новый источник рентгеновского излучения, который превосходит рентгеновские трубки по ряду параметров. В частности, он позволяет производить измерения на малых углах рассеяния.

При движении заряженных частиц по круговым орбитам со скоростями, достаточно близкими к скорости света, возникает электромагнитное излучение, которое называется магнитно-тор-

мым, или синхротронным. Такое излучение с интенсивностью, имеющей практическое значение, получают в синхротронах, бетатронах, в накопительных кольцах. Спектр синхротронного излучения простирается непрерывно от видимой области до жесткого рентгеновского излучения. В настоящее время в СССР и за рубежом работает ряд ускорителей и накопительных колец, при работе которых возникает синхротронное излучение. И при данном излучении можно работать по методам как на отражение, так и на просвечивание. Синхронное излучение через кристалл-монокроматор и коллимационную систему попадает на образец, расположенный в высокотемпературной камере. Рассеянное излучение регистрируется детектором.

3. Определение функции радиального распределения атомов одноатомных расплавов

Рентгеновские лучи проникают в жидкий металл и рассеиваются на атомах. Лучи (когерентная составляющая), рассеянные одним атомом, интерферируют с лучами, рассеянными его ближайшими соседями. Так как число этих соседей, а также расстояние между ними не остаются постоянными благодаря большой подвижности атомов в расплавленном металле, то наблюдаемый дифракционный эффект является результатом среднего распределения атомов. Среднее распределение не зависит от атома, выбранного за «начало отсчета». Задачей дифракционного анализа является установление деталей этого среднего распределения.

Первичной экспериментальной информацией является интенсивность рассеянного излучения на различных углах 2θ , измеряемая счетчиком Z (см. рис. 16). Результаты эксперимента представляют графически в координатах $I-K$, где $K=4\pi\sin\theta/\lambda$ — вектор рассеяния; λ — длина волны излучения. Пример графической зависимости для жидкого алюминия по Н. А. Ватоллину дан на рис. 17. На кривой $I(K)$ четко виден первый пик (максимум); за ним следуют менее четко выраженные максимумы. В целом кривая $I(K)$ осциллирует вокруг линии $f^2(K)$; $f(K)$ — атомный фактор рассеяния (интенсивность излучения, рассеянного одним центром). Атомный фактор рассеяния $f(K)$ уменьшается от значения Z (атомный номер) при $K=0$ до нуля при больших K , причем асимптотическое поведение $f(K)$ пропорционально K^{-4} .

В работах, анализирующих излучение, рассеянное жидкостью, определяемой величиной является структурный фактор $a(K)$. Он представляет собой отношение интенсивности излучения, упруго рассеянного на угол 2θ , к интенсивности излучения, которая наблюдалась бы в отсутствие интерференции между волнами при рассеянии отдельными атомами жидкости. Функции $a(K)$ и $I(K)$ связаны между собой соотношением

$$I(K) = N f^2(K) a(K), \quad (4)$$

где N — число рассеивающих центров.

Интенсивность рассеяния $I(K)$ находят экспериментально путем регистрации рассеянного излучения счетчиком Z (см.

Рис. 17. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей жидким алюминием при различных температурах. Пунктирные кривые — интенсивность излучения, рассеянного одним центром. — В нижней части рисунка показаны линии рентгенограммы кристаллического алюминия, имеющего г.д.к. решетку, и гнотетической о.д.к. решетки с расстоянием $r_1 = 0,282$ нм; T , °C: 1 — 680; 2 — 800; 3 — 880; 4 — 1050; 5 — 1300.

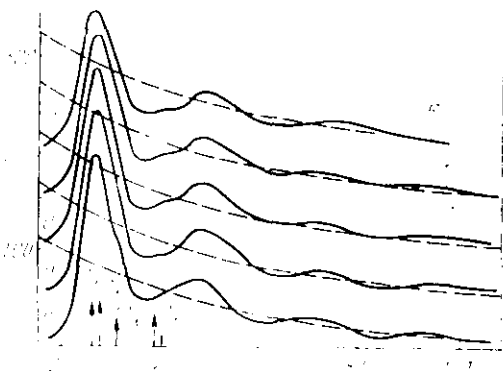


рис. 16). Атомные факторы рассеяния $f(K)$ для атомов различных элементов известны (табличные данные). Следовательно, уравнение (4) позволяет определить структурный фактор $a(K)$.

Со стороны малых углов рассеяния структурный фактор экстраполируют к его величине при $K=0$, которая определяется по термодинамическому соотношению $a(0) = kTR_0\beta_T$, где β_T — изотермический коэффициент сжимаемости жидкости. Значения $a(0)$ для ряда элементов вблизи температуры плавления приведены ниже:

Элемент	Ag	Na	Mg	Al	Cu	Bi
$a(0)$	0,064	0,024	0,019	0,018	0,021	0,011

Пример определенного экспериментально П. В. Гельдом и Б. А. Баумом с сотр. структурного фактора расплавленного железа при различных температурах от 1550 до 1750 °C дан на рис. 18. В отличие от других металлов, в частности кобальта и никеля, у железа вблизи температуры плавления было обнаружено расщепление второго максимума структурного фактора на два пика при $K_2 = 53$ и $K'_2 = 57,5$ нм⁻¹.

Имеется много данных зависимости структурного фактора расплавленных металлов от температуры. Нагревание приводит к уменьшению высоты пиков $a(K)$, увеличению ширины всех максимумов и к росту предела $a(0)$; положение первого максимума K_1 изменяется, как правило, мало.

Структурный фактор жидкости связан с парной $R(r)$ функцией радиального распределения атомов следующим соотношением:

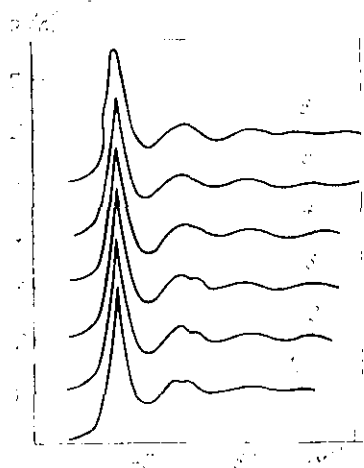


Рис. 18. Структурные факторы расплавленного железа (П. В. Гельд, Б. А. Баум и др.); t , °C: 1 — 1550; 2 — 1590; 3 — 1630; 4 — 1670; 5 — 1710; 6 — 1750

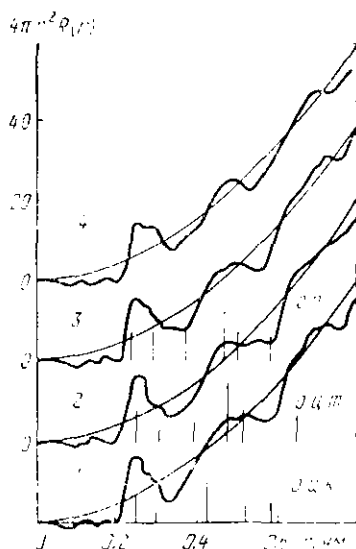


Рис. 19. Функции радиального распределения жидкого железа при различных температурах. Вертикальными отрезками обозначены координационные сферы кристаллических решеток (О. И. Слуховский, А. С. Лашко, А. В. Романова); t , °C: 1 — 1550; 2 — 1600; 3 — 1650; 4 — 1750

$$a(K) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [R(r) - R_0] \frac{\sin Kr}{Kr} dr. \quad (5)$$

Если структурный фактор $a(K)$ известен, то с помощью преобразования Фурье можно рассчитать функцию радиального распределения:

$$4\pi r^2 R(r) = 4\pi r^2 R_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} [a(K) - 1] K \sin Kr dK. \quad (6)$$

В статистической теории жидкостей через $a(K)$ выводится еще так называемая прямая корреляционная функция (функция Орнштейна — Цернике):

$$c(r) = \frac{1}{2\pi^2 R_0} \int_0^{\infty} \frac{a(K)}{a(K)} - 1 K \sin Kr dK. \quad (7)$$

В уравнениях (6) и (7) интегрирование необходимо проводить от нуля до бесконечности. Для жесткого MoK_α -излучения ($\lambda = 0,071$ нм) получаем $K_{\max} = 4\pi/\lambda = 177$ нм⁻¹. В реальном эксперименте нижний предел K равен 8–12 нм⁻¹, верхний — 120–160 нм⁻¹. После Фурье-преобразования для обсуждения результатов строят график зависимости функции $4\pi r^2 R(r)$ от расстояния. Эта функция осциллирует вокруг кривой средней

плотности $4\pi r^2 R_0$ (плавные восходящие параболы) и сливается с ней на расстояниях 1,5—2,0 нм от фиксированного атома (рис. 19). По положению максимумов на кривых функции $4\pi r^2 R(r)$ определяют наиболее вероятные расстояния между атомами в пределах соответствующих координационных сфер, а по площади под максимумами, согласно интегралу $z =$

$$= \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 R(r) dr, \text{ — координационные числа.}$$

В жидкости атомы, совершая тепловые движения, не только колеблются относительно друг друга, но и постоянно меняют соседей. Для жидкости характерно наличие набора расстояний между ближайшими соседями. Положение первого максимума кривой $4\pi r^2 R(r)$ отвечает наиболее вероятному кратчайшему расстоянию r_1 между ближайшими атомами в жидкости. Первый максимум охватывает первую координационную сферу, его площадь дает первое координационное число z_1 (оно не обязательно должно быть целым). Первый максимум кривой полностью не изолирован: от остальной части кривой он отделяется минимумом большей или меньшей глубины. Максимумы, следующие за первым, обычно выражены слабее первого. Они, так же как и первый, представляют преимущественные расстояния r_2, r_3 и т. д., отвечающие последующим координационным сферам, а площади под ними — соответственно координационные числа z_2, z_3 и т. д. Точность определения z_1 не превышает ± 1 .

Кривая $4\pi r^2 R(r)$ осциллирует вокруг кривой средней плотности и сливается с ней на больших расстояниях. Расстояние от точки отсчета до момента, когда кривая $4\pi r^2 R(r)$ сливается с кривой средней плотности, называют радиусом корреляции или дальнего действия $r_{кор}$; это протяженность ближнего упорядочения в размещении атомов в расплаве.

В. И. Явойский, А. Ф. Вишкарёв и др., используя информацию, вытекающую из функций радиального распределения атомов, обосновали наименьший размер новой фазы. В одноатомной системе новой фазой можно считать скопление («сегрегацию») атомов, размер которого больше удвоенной величины радиуса дальнего действия. При размере такой сегрегации (флуктуация состава в точке) меньше удвоенного радиуса дальнего действия она будет восприниматься как «точечное» нарушение однородности.

4. Структура ближнего порядка металлического расплава

Для одноатомных жидкостей (расплавленные металлы) графики парных функций радиального распределения атомов в принципе близки по своей форме друг другу, хотя отличаются в деталях. Эти отличия связаны с формой первого и последующего максимумов кривой радиального распределения. На мак-

снимках могут проявляться побочные пики или плавные различной четкости (см. рис. 19). Они не связаны с ошибкой эксперимента или расчета, а являются следствием особенностей структуры жидкостей. Такое расщепление максимумов или другие формы используется исследователями для получения дополнительной информации о типе структуры ближнего порядка металлического расплава. Обоснование типа структуры металлического расплава, т. е. подобия структуры ближнего порядка той или иной кристаллической упаковке, ведется путем сравнения рентгенограмм жидких и твердых металлов (максимумы на кривых интенсивности рассеянного излучения жидким металлом четко соответствуют наиболее интенсивным линиям дебаевской рентгенограммы поликристаллических тел) и анализ изменения кратчайших межатомных расстояний, положения, высоты и ширины главного максимума интерференционной кривой $I(K)$. Кроме того, производится сопоставление экспериментального и вычисленного теоретически структурного фактора $a(K)$ для координационных сфер кристаллических решеток. В процессе нагрева металлического расплава указанные характеристики могут плавно или скачкообразно изменяться. Это используется авторами исследований для обоснования изменения структуры ближнего порядка жидкого металла.

Позднее, при рассмотрении структурно-чувствительных свойств металлических расплавов — плотности, вязкости, поверхностного натяжения, магнитной восприимчивости, электрической проводимости и др. — будет отмечено, что на кривых температурной зависимости свойств (политермах) многих металлов (железа, алюминия, рубидия, цезия, лантана, ртути, олова, висмуса, их сплавов) часто наблюдают аномалии — перемены, перегибы, скачки, повышенный разброс экспериментальных точек, несоответствие значений свойств, измеренных в режиме нагрева и охлаждения (гистерезис свойств) и другие особенности. Появление таких аномалий авторы исследований связывают с изменением типа структуры ближнего порядка металлической жидкости. В связи с этим в научной литературе возник вопрос о том, может ли структура металлического расплава изменяться в зависимости от температуры, или возможны ли структурные превращения в металлических расплавах, а также правомерно ли гипотетические области существования отдельных структур жидких сплавов представлять графически подобно диаграммам состояния? Важность этого вопроса вызвала в 1985 г. дискуссию на страницах журнала «Известия высших учебных заведений. Черная металлургия».

Дискуссия не выявила однозначности взглядов авторов на поставленный вопрос. Точка зрения одной группы исследователей сводится к тому, что в процессе нагрева или охлаждения изменения структуры металлических расплавов, в частности железа, не могут происходить, а наблюдаемые в экспериментах

аномалии свойств связаны с присутствием в металлическом расплаве второй фазы (например, неметаллических включений) или взаимодействием расплава с газовой фазой или веществом тигля. Это является ответственным за большую длительность приближения состояния жидкого металла к равновесию, хотя теория предсказывает, что в жидких металлах время диффузии на расстояния даже тысячу межатомных составляет 10^{-5} — 10^{-4} с. В отношении расплавленного железа было отмечено, что примеси оказывают повышенное по сравнению с другими элементами влияние на его свойства: даже небольшие изменения энергии Ферми железа, вызванные изменением содержания примесей и другими факторами, приводят к заметному изменению плотности электронных состояний, а следовательно, и свойств расплава. В случае, например, никеля плотность электронных состояний менее чувствительна к изменению энергии Ферми и влиянию примесей.

Эксперименты, проведенные Дж. Берналом, и расчеты методом молекулярной динамики (см. ниже) показывают, что структуры ближнего порядка в расплаве и твердом теле различны: структура жидкости не имеет элементов симметрии, свойственной кристаллам. Структурные факторы, коэффициенты вязкости и самодиффузии и другие свойства многих жидких металлов хорошо описываются моделью жестких сфер с близкими по величине коэффициентами упаковки. Это свидетельствует, по мнению сторонников такого подхода, о том, что металлы с разной структурой в твердом состоянии после расплавления имеют близкое строение. Есть мнение, что из анализа угловой зависимости упругого рассеянного излучения иной информации о структуре, кроме функции $g(r)$, получить нельзя. При этом кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей только потому имеют максимумы, что статистически распределенные атомы в жидкости практически соприкасаются. При плавлении различных металлов, резко различающихся по структуре и свойствам в твердом состоянии, происходит нивелировка характера расположения атомов. После перехода в жидкое состояние отчетливо выраженного качественного различия в строении металлов не наблюдается. Радиус первой координационной сферы в жидких металлах равен межатомному расстоянию при плотнейшей упаковке шаров-атомов, диаметр которых принят равным металлическому диаметру по Гольдштейну при координационном числе 12. Простые металлические жидкости представляют собой конденсированную фазу с качественно отличным от кристаллического расположением атомов. В известной мере расплавленный металл «забывает» о той структуре, из которой он получен.

Другая точка зрения связывает изменение свойств расплава (и его структуры) с изменением сил межатомного взаимодействия, атомного и электронного строения металла.

В металлических сплавах при повышении температуры и переходе через линию ликвидуса электронная структура не претерпевает существенных изменений. Конечно, роль теплового движения атомов вблизи температур плавления сильно возрастает, однако наличие прочных межатомных связей, их направленность оказывают решающее влияние на атомную упорядоченность и свойства расплава. Оно, как показывает эксперимент, сохраняется даже при довольно значительных перегревах над температурой ликвидуса.

Что касается полиморфных превращений в сплавах, то о полиморфизме в традиционном смысле здесь говорить не приходится. Термин «полиморфизм» — понятие существенно макроскопическое, тесно связанное с дальним порядком. В жидком металле нет дальнего порядка, и в термодинамическом отношении жидкость — всегда система однофазная. Однако в той мере, в какой не слишком перегретый расплав наследует особенности ближнего порядка исходного твердого металла, наследуется и разная степень устойчивости отдельных элементов атомной упорядоченности в зависимости от конкретного вклада «формообразующих» условий: температуры, давления, химизма имеющихся в расплаве типов связи. Следовательно, и после плавления системы с сосуществующими связями разных типов сохраняют возможность изменения структуры ближнего порядка, которые, хотя и происходят внутри одной и той же фазы, имеют некоторые черты, напоминающие атрибуты полиморфных превращений. При этом собственно структурные изменения выражены гораздо слабее, чем в твердом состоянии, и происходят, в основном, в конечных интервалах температур. Структурно-чувствительные свойства расплава могут претерпевать при этом значительные аномалии. Для подчеркивания различий упаковки атомов в пределах ближней упорядоченности удобно более рыхлые из них называть о.ц.к.-подобными, а более плотные — г.ц.к.-подобными. В случае расплавов железа используют также обозначения δ - или γ -подобные структуры ближнего порядка. Разумеется, эта терминология отнюдь не означает, что имеются в виду какие-то поликристаллы. Однако эти названия и не вполне произвольны. Их роль состоит в том, что, помимо чисто индикаторной функции, они содержат в себе указание на определенную тенденцию упорядочения, свойственную группам атомов металла в конденсированном состоянии.

По имеющейся экспериментальной и теоретической информации можно полагать, что в некоторых чистых металлах и, более вероятно, в сплавах с сильным взаимодействием компонентов может иметь место резкое изменение параметров структуры ближнего порядка, связанное с перестройкой структуры. В случае расплавов чистых металлов, состоящих из односортовых атомов, возможны переходы, сопровождающиеся изменением симметрии ближнего порядка по типу о.ц.к. $\rightarrow$ г.ц.к. В рас-

плаве температура такого перехода не фиксирована, а определяется некоторым температурным интервалом (размытые переходы).

Для расплавов, состоящих из атомов разных сортов, структурные превращения по внешним признакам можно представить как аналог перехода порядок-беспорядок в твердой фазе, при этом в объеме расплава изменяются положения (координаты) атомов разных сортов. Такое изменение положения атомов приводит к тому, что ближний порядок, соответствующий, например, квазиэвтектическому распределению атомов, может изменяться в сторону статистического распределения атомов разных сортов.

Идея об изменении строения металлических расплавов при их нагреве выше определенных температур и целенаправленном управлении этим процессом положена в основу новой технологии выплавки высоколегированных сталей и сплавов. Такой режим выплавки получил название программной термовременной обработки. Технологическая суть этой обработки будет более подробно раскрыта далее. Таким образом, в вопросе о возможности изменения структуры ближнего порядка металлического расплава нет единства мнения. Для прояснения его нужны дополнительные теоретические и экспериментальные исследования. Материалы, представленные ниже, сохраняют оригинальную трактовку авторов цитируемых исследований.

5. Экспериментальные результаты

Основными характеристиками ближнего порядка, определяемыми из анализа функции радиального распределения атомов, являются наиболее вероятные кратчайшие расстояния между ближайшими соседями r_1 , координационные числа z_1 и радиусы корреляции $r_{\text{кор}}$. Кроме того, при обсуждении некоторых моделей жидкости рассматривают отношение радиусов второй и первой координационных сфер r_2/r_1 , ширину первых максимумов функций $I(K)$ и $4\pi r^2 R(r)$ и другие параметры. Вид функции радиального распределения атомов, количественные характеристики ближнего порядка металлического расплава зависят от типа структуры и характера межатомной связи кристалла. На рис. 20—23 приведена информация об интенсивности рассеяния рентгеновских лучей некоторыми жидкими металлами и полуметаллами, а также их функциях радиального распределения, а в табл. 3 — информация о структурных характеристиках металлических расплавов. Обращает на себя внимание более сложное строение кривых $I(K)$ и $4\pi r^2 R(r)$ у полуметаллов (кремния, германия) по сравнению с таковыми у истинных металлов (ср. рис. 22 и 23 с 17, 19—21).

Результаты дифракционных исследований строения металлических расплавов (а также расплавленных оксидов, солей и

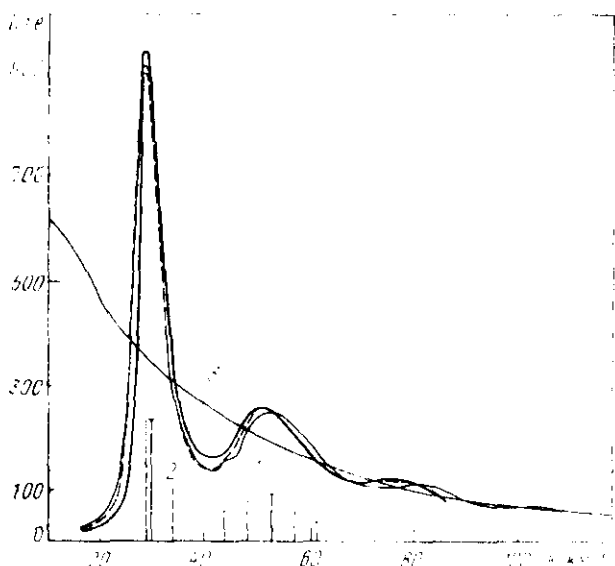


Рис. 20. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей расплавленным железом; t , °С:
1 — 1550; 2 — 1690; 3 — 1750. Вертикальные отрезки — положения соответствующих координационных сфер в о.ц.к. (сплошные линии) и г.ц.к. (штриховые линии) структурах

молекулярных жидкостей) вблизи температуры плавления, а иногда и при значительных перегревах, показывают, как установлено Н. А. Ватолиным и Э. А. Пастуховым, что расплавы имеют определенную, характерную для данного класса веществ структуру ближнего порядка, в большинстве случаев близкую к структуре соответствующих веществ в твердом состоянии.

У чистых металлов, имеющих в кристаллическом состоянии плотные г.ц.к. и г.п.-упаковки (Al, Au, Pb, Cd, Zn и др.) при плавлении координационное число уменьшается на 10—15%; оно уменьшается далее с повышением температуры. Аналогично меняется z_1 в о.ц.к.-металлах (Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, V, Ti, Fe), если измерять полную площадь под первым максимумом функции радиального распределения. Дело в том, что для о.ц.к.-упаковки в область первого максимума попадают две близко расположенные координационные сферы с числом атомов 8 и 6 (см. табл. 3). У элементов Al, Mg, Ti, V, Cr, Fe и др. при плавлении сохраняется ближний порядок кристаллической высокотемпературной фазы. У некоторых плотноупакованных металлов (Ni, Cu, Pd) при плавлении происходит коренное изменение структуры ближнего порядка от г.ц.к. в кристаллическом состоянии к о.ц.к.

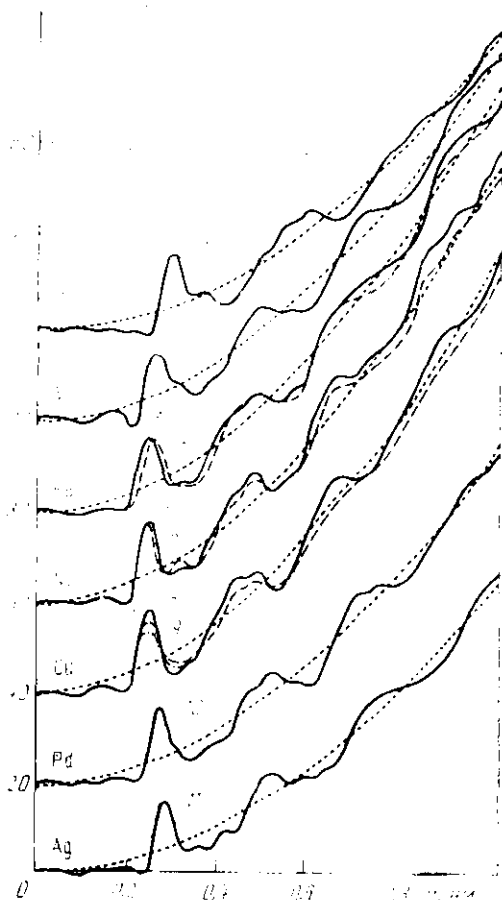


Рис. 21. Функции радиального распределения атомов в жидких переходных металлах; t , °C:
 1 — 1700; 2 — 1950; 3, 4 — 1550 и 1750; 5, 6 — 1470 и 1750; 7–9 — 1090, 1400 и 1600; 10 — 1570; 11 — 970

или о.ц.т. (объемноцентрированной тетрагональной)-подобной в расплаве. В расплавленных алюминии и железе при нагреве до определенной температуры (800 и 1600 °C соответственно) меняется тип ближнего порядка (см. табл. 3).

Элементы с рыхлой упаковкой атомов в кристаллическом состоянии (Ge, Si, Ca, Bi, Sb), имеющие полностью ковалентный или смешанный типы межатомной связи, при плавлении повышают координационное число вследствие разрушения направленных связей и перехода их в металлические. Величина z_1 при плавлении Ge и Si возрастает в 1,5 раза. К этой же

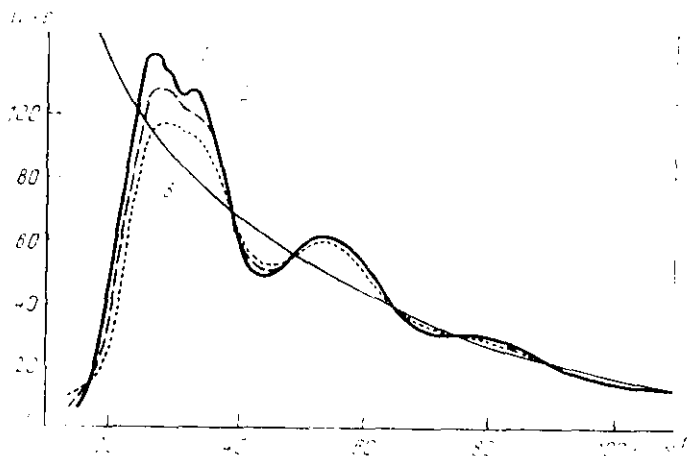


Рис. 22. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидким кремнием; T , °C:
1 — 1430; 2 — 1520; 3 — 1650

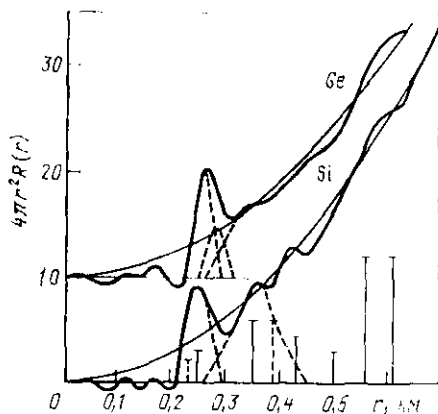


Рис. 23. Функция радиального распределения атомов в расплавленном кремнии при 1470 °C и германии при 970 °C. Вертикальные отрезки — положение координационных сфер в кристаллическом кремнии со структурой алмаза (пунктир) и простого куба (сolidные линии)

группе элементов относятся Sn, Hg, In, частично сохраняющие по расплавлению ближний порядок твердой фазы. Ближний порядок у Ga, Sn, Hg и In меняется при нагреве расплава до определенной температуры, что связано с исчезновением остаточных ковалентных связей и переходом полностью к металлической жидкости. У тех металлов, у которых при плавлении сохраняется ближний порядок (Al, Mg, Ti, V, Fe и др.), при плавлении слабо или почти не меняется и кратчайшее межатомное расстояние, несмотря на заметное увеличение объема. При плавлении Ni, Pd, Cu, Pb, In, Ag, Pt происходит снижение r_1

Таблица 3. Параметры ближнего порядка в кристаллических и расплавленных металлах и полупроводниках

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1, \text{нм}^{-1}$	$K_2, \text{нм}^{-1}$	$r_1, \text{нм}$	$r_2, \text{нм}$	z_1^*	z_2	$f_{\text{кор. нм}}$	N_A^{**}	Структура	Авторы
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mg кристалл	—	—	—	—	—	12	—	—	—	Г.п.	А. Н. Ватолин,
Mg расплав	—	23,0	24,2	0,325	—	10,8	—	1,61	450	Г.п.-подобная	Э. А. Пастухов и др., 1976 г.
Al кристалл	655	26,4	30,6	0,29	—	12	—	—	—	Г.п.к.	А. Н. Ватолин,
Al расплав	680	26,6	31,0	0,288	—	9,8	—	1,59	690	Г.п.к.-подобная	Э. А. Пастухов и др., 1975 г.
	800	27,3	39,0	0,280	—	9,6	—	1,43	500	О.п.к.-подобная	
	880	27,2	39,0	0,282	—	9,1	—	—	—	То же	
	1050	27,0	39,5	0,282	—	8,5	—	—	—	» »	
	1300	27,0	39,5	0,282	—	7,8	—	1,22	310	» »	
Ni кристалл	1090	30,1	34,8	0,256	—	12	—	—	—	Г.п.к.	А. Н. Ватолин,
Ni расплав	1470	31,2	45,0	0,247	—	10,1	—	1,73	1530	О.п.к.-подобная	Э. А. Пастухов и др., 1974 г.
	1600	30,8	—	0,247	—	9,8	—	—	—	То же	
	1750	30,3	—	0,248	—	9,4	—	1,54	1020	» »	
Cu кристалл	1020	29,7	34,4	0,259	—	12	—	—	—	Г.п.к.	А. Н. Ватолин,
Cu расплав	1090	30,7	43,0	0,253	—	9,4	—	1,83	1740	О.п.к.-подобная	Э. А. Пастухов и др., 1974 г.
	1200	30,7	—	0,252	—	9,3	—	—	—	То же	
	1400	30,5	—	0,252	—	8,9	—	1,67	1310	» »	
	1600	30,2	—	0,252	—	8,8	—	1,41	790	» »	
V кристалл	1650	29,2	—	0,264	—	8	—	—	—	О.п.к.	А. Н. Ватолин,
V расплав	1950	29,1	—	0,262	—	6,6	6	2,08	2130	О.п.к.-подобная	Э. А. Пастухов и др., 1975 г.
							4,3				А. Н. Ватолин,
Ti кристалл	1660	—	—	0,292	0,375	8	6	—	—	О.п.к.	Э. А. Пастухов и др., 1975 г.
Ti расплав	1700	25,8	—	0,295	0,350	7,8	4,2	1,70	860	О.п.к.-подобная	А. Н. Ватолин,
Fe расплав	1550	—	—	0,252	—	10,5—11	—	—	—	Смесь плотных структур	Э. А. Пастухов и др., 1975 г. Г. Рупперсбергер, Г. Й. Зеemann, 1966 г.

* z_1 определено при полном выделении максимума кривой функции радиального распределения атомов.

** N_A — число атомов в группировке с ближайшей упорядоченностью.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe расплав	1570	—	—	0,260	—	11,7	—	—	—	О.ц.к.-подобная	А. Ф. Вишкарёв, В. И. Явойский и др., 1969 г. Е. З. Спектор, 1970 г.
Fe расплав	1570	—	—	0,258—0,259	—	—	—	—	—	Одновременное существование областей упак- вок. близких к о.ц.к. и г.ц.к.-структурам	И. Васёда, К. Сизуки, 1970 г. А. Н. Ватолин, Э. А. Пастухов и др., 1974 г.
Fe расплав (нейтроны)	1620	29,7	54,8	0,258	0,507	10,3	—	—	—	—	
Fe кристалл	1390	29,6	34,2	0,260	—	12	—	—	—	Г.ц.к.	
Fe расплав	1500	30,2	42,7	0,255	—	8	—	—	—	О.ц.к.	
Fe расплав	1550	30,2	43,0	0,254	—	10,8	6	1,96	2070	О.ц.к.-подобная	
Fe расплав	1680	29,8	—	0,261	—	10,5	—	—	—	Г.ц.к.-подобная	
Fe расплав	1750	29,7	—	0,262	—	10,2	—	1,52	830	То же	
Fe расплав	1540	—	—	0,253	—	12,9	—	—	—	О.ц.к.-подобная	О. И. Слуховский, А. С. Лашко.
Fe расплав	1600	—	—	0,258	—	12,1	—	—	—	О.ц.т.-подобная*	А. В. Романова, 1975 г.
Fe расплав	1650	—	—	0,244	—	11,4	—	—	—	Искаженная г.п.	
Fe расплав	1750	—	—	0,245	—	11,1	—	—	—	То же	
Fe расплав	1550	—	—	0,255	—	8,8+4,7	—	—	—	О.ц.к.-подобная	П. В. Гельд, Б. А. Баум и др., 1976 г.
Fe расплав	1590	—	—	0,256	—	13,4	—	—	—	То же	
Fe расплав	1630	—	—	0,255	—	13,4	—	—	—	О.ц.к. + +г.ц.к.-подобная	
Fe расплав	1670	—	—	0,258	—	13,2	—	—	—	То же	
Fe расплав	1710	—	—	0,258	—	13,1	—	—	—	> >	
Fe расплав	1750	—	—	0,258	—	13,1	—	—	—	> >	

* О.ц.т.—объемцентрированная тетрагональная решетка.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si кристалл Si расплав	900	20,1	32,8	0,236	0,384	4	12	—	—	Как у алмаза Подобная про- стой кубической То же	Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов, 1975 г.
	1430	27,5	34,0	0,250	0,355	6,3	8,6	1,0	230		
	1520	29,0	34,0	0,250	0,355	6,1	—	—	—		
Ge кристалл Ge расплав	1650	33,0	33,0	0,250	0,360	5,8	—	—	—	Как у алмаза Подобная струк- туре белого олова То же	Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов, 1975 г.
	900	19,2	31,4	0,244	0,397	4	—	—	—		
	970	25,5	29,0	0,267	0,340	6,2	—	—	—		
	1300	25,0	29,0	0,267	0,340	6,1	—	—	—		

на 3—4%, что обусловлено заменой более плотной г.д.к. унаковки на менее плотную подобную о.д.к. (см. табл. 3). Переход г.д.к.-подобной в о.д.к.-подобную структуру ближнего порядка у расплавленного алюминия происходит при 800 °С с уменьшением координационного числа и кратчайших межатомных расстояний на 0,006—0,008 нм. В расплавленном железе перегрев на 130 °С вызывает не только сдвиг всех максимумов кривой $I(K)$ в сторону меньших углов рассеяния, но и разное уширение главного пика на половине его высоты. По этим данным, а также по изменению r_1 и z_1 предполагается изменение ближней упорядоченности в жидком железе при 1680 °С от о.д.к.- и г.д.к.-подобной.

Результаты дифракционных экспериментов свидетельствуют о том, что расплавленные металлы имеют достаточно большие упорядоченные группировки атомов. Радиус корреляции $r_{\text{кор}}$ после расплавления равен 1,5—2,0 нм. В такую упорядоченную группировку входят до 2000—2130 атомов. В металлах с более высоким поверхностным натяжением σ наблюдаются и большие размеры упорядоченности ($\sigma_{\text{Fe}}=1860$, $\sigma_{\text{Ni}}=1720$, $\sigma_{\text{Al}}=914$ мДж/м², $r_{\text{корFe}}\approx 2,0$, $r_{\text{корNi}}=1,73$, $r_{\text{корAl}}=1,6$ нм). С повышением температуры значения $r_{\text{кор}}$ и числа атомов в группировках N_a уменьшаются (см. табл. 3).

6. Сложные расплавы

Расшифровка результатов дифракционных исследований сложных расплавов, содержащих атомы разного сорта, является трудной задачей, так как здесь из одной экспериментальной интерференционной кривой $I(K)$ можно рассчитать только средневзвешенную функцию атомного распределения.

Расплав, содержащий атомы двух сортов A и B , характеризуется тремя парциальными функциями радиального распределения $R_{A-A}(r)$, $R_{A-B}(r)$ и $R_{B-B}(r)$, показывающими вероятность нахождения атомов типа A относительно атомов типа A , атомов типа A относительно атомов типа B и атомов типа B относительно атомов типа B на расстоянии r . Для их определения по уравнению (6) необходимо знать три соответствующих парциальных структурных фактора $a_{A-A}(K)$, $a_{A-B}(K)$ и $a_{B-B}(K)$. Для этого необходимо иметь три экспериментальные кривые интенсивности $I(K)$, которые отличались бы рассеивающей способностью f_i компонентов. С этой целью можно провести три независимых дифракционных эксперимента (рентгенография, нейтронография и электронография) или нейтронным методом изучить три образца определенного состава, содержащих различные изотопы одного из элементов сплава. Так, с помощью рассеяния нейтронов получены три структурных фактора $a_{\text{Sn-Sn}}(K)$, $a_{\text{Cu-Cu}}(K)$ и $a_{\text{Cu-Sn}}(K)$ сплава медь—олово состава Cu_6Sn_5 с разной степенью обогащения изотопами Cu^{63}

и Cu^{65} (рис. 24). Как оказалось, парциальные кривые $a_{\text{Sn-Sn}}(K)$ и $a_{\text{Cu-Cu}}(K)$ не совпадают с функциями $a(K)$ для чистых компонентов. Особенно это относится к кривым для олова: побочный максимум, характерный для жидкого олова, на кривой $a_{\text{Sn-Sn}}(K)$ слава отсутствует. Положение первого максимума функции $a_{\text{Cu-Sn}}(K)$ не является средним из значений для $a_{\text{Sn-Sn}}(K)$ и $a_{\text{Cu-Cu}}(K)$, как это следовало бы модели жестких сфер, что свидетельствует о более сложном характере межатомного взаимодействия в этой системе.

Другой способ нахождения трех парциальных структурных факторов в бинарном сплаве без применения изотопов основан на аномальном рассеянии рентгеновских лучей веществом вблизи края поглощения, где частота излучения приближается к собственной частоте электрона атома. Так, путем комбинирования Mo- , Cu- и $\text{CoK}\alpha$ -излучений для расплавов Ni-Si были найдены функции $a_{\text{Ni-Ni}}(K)$, $a_{\text{Si-Si}}(K)$ и $a_{\text{Ni-Si}}(K)$, которые оказались независимыми от состава (рис. 25). Независимость парциальных структурных факторов от концентрации выявлена в металлических расплавах как со слабым (Na-K), так и сильным (Ni-Si) межчастичным взаимодействием. В последнем случае это, по-видимому, является следствием сильно выраженной микронеоднородности жидких сплавов, наличия в них различных по составу областей, построенных по типу соединения, существующего, например, в твердой фазе, и на основе структуры чистых компонентов или их раствора.

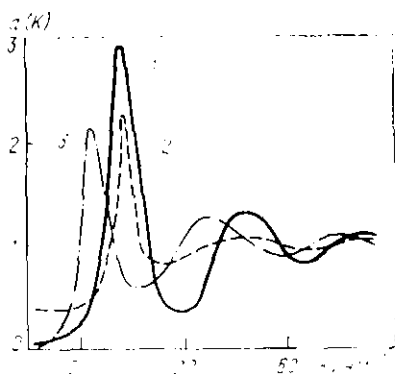


Рис. 24. Парциальные структурные факторы сплава Cu-Sn : 1 — $a_{\text{Cu-Cu}}(K)$; 2 — $a_{\text{Cu-Sn}}(K)$; 3 — $a_{\text{Sn-Sn}}(K)$

Вопросы для самоконтроля

1. Что характеризует собой функция радиального распределения атомов?
2. Каков вид функции радиального распределения атомов кристаллического металла?
3. Каков вид функции радиального распределения атомов металлического расплава?
4. Какие существуют методы дифракционных исследований?
5. Какие типы излучений используют для дифракционных исследований?
6. Какую первичную информацию получают при плавлении истинных металлов?
7. Как найти по известной функции $4\pi r^2 R(r)$ наиболее вероятное кратчайшее расстояние, координационное число и радиус корреляции?
8. Какие изменения структуры ближнего порядка, межатомных расстояний и координационных чисел происходят при плавлении истинных металлов?
9. Какие изменения структуры ближнего порядка, межатомных расстояний и координационных чисел происходят при плавлении полуметаллов?

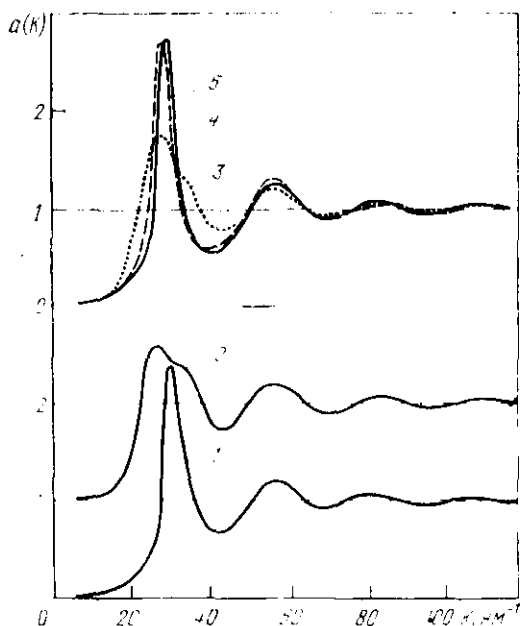


Рис. 25. Структурные факторы чистых жидких кремния (1) и германия (2) и парциальные структурные факторы Si-Si (3), Ni-Ni (4) и Ni-Si (5) расплава Ni-Si (И. Васада и С. Такаки)

10. Что понимают под структурой ближнего порядка металлического расплава?
11. Какова протяженность ближней упорядоченности в металлическом расплаве?
12. Каково число атомов в группировках с ближней упорядоченностью?
13. Как влияет температура на структуру ближнего порядка, наиболее вероятные кратчайшие расстояния между атомами, координационные числа, радиусы корреляции и число атомов в упорядоченных группировках расплавленных металлов?

Литература для самостоятельного изучения: [1—3, 5—8, 10—12, 14—16, 20, 21].

Глава V

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Ключевые слова: парный потенциал взаимодействия, внутренняя энергия жидкости, уравнение состояния жидкости, суперпозиционное приближение, теория Боголюбова—Борна—Грина, теория Перкуса—Яввика, гиперцепное приближение, расчет свойств.

Главной задачей статистической теории жидкостей является установление связи между свойствами атомов или молекул и потенциалом их взаимодействия. На этой основе рассчитываются термодинамические и кинетические свойства системы.

1. Парный потенциал взаимодействия

Частицы жидкости (в одноатомных жидких диэлектриках, например аргоне, это атомы, в жидких металлах — катионы, окруженные электронным газом) взаимодействуют между собой. Поскольку энергия взаимодействия одной частицы со всеми окружающими неизвестна, то вводится допущение о парном взаимодействии частиц: оно характеризуется эффективным парным потенциалом $\varphi(r)$, который отражает закон взаимодействия двух частиц в зависимости от расстояния r между ними. Вид функции $\varphi(r)$ может быть найден для каждого сорта частиц из соответствующих квантовомеханических расчетов. Однако такие расчеты сложны и не привели еще к решению поставленной задачи. Расчет $\varphi(r)$ можно провести в рамках теории псевдопотенциалов.

Качественно для всех трех агрегатных состояний (твердого, жидкого и газообразного) справедливо, что по мере уменьшения расстояния между частицами возникают большие квантовомеханические силы отталкивания, функция $\varphi(r)$ резко возрастает. На больших расстояниях в простых непроводящих жидкостях, состоящих из электронейтральных атомов, например в жидком аргоне, действует слабое ван-дер-ваальсово притяжение, которое изменяется пропорционально r^{-6} , где r — расстояние. Однако в жидких металлах уже за пределами ионного диаметра картина взаимодействия совсем другая. В жидких металлах, состоящих из положительных ионов, погруженных в электронный газ высокой плотности, на расстояниях, больших, чем диаметр иона приходится считаться не только с притяжением ионов, но и с эффектом экранирования электронами положительных ионов. Учет эффекта экранирования электронами положительных ионов металла приводит к дальнодействующему осциллирующему потенциалу.

Поскольку истинный вид парного потенциала взаимодействия в большинстве случаев неизвестен, то в расчетах используют модельные потенциалы. Для непроводящих жидкостей наиболее подходит модельный потенциал, предложенный Дж. Е. Леннардом-Джонсом (рис. 26, а):

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad (8)$$

где ϵ и a — постоянные, имеющие размерность энергии и длины соответственно. Положительное значение потенциала соответствует отталкиванию между частицами, а отрицательное значение — притяжению. Длина a равна эффективному диаметру частицы; при $r=a$ $\varphi(r)=0$. При $r < a$ между частицами возникают большие силы отталкивания. На расстояниях $r > a$ проявляется ван-дер-ваальсово притяжение, которое по мере увеличения расстояния ослабевает. Величина ϵ определяет глубину минимума (глубину потенциальной ямы) на кривой $\varphi(r)$. Для жидкого аргона $a=0,341$ нм, $\epsilon=1,65 \cdot 10^{21}$ Дж.

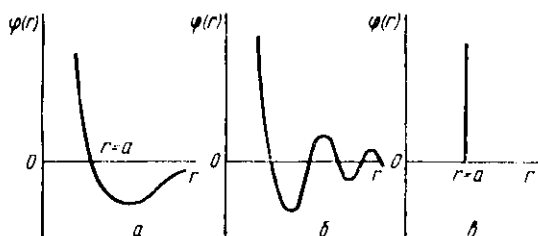


Рис. 26. Схематический вид парных потенциалов взаимодействия a — потенциал Дж. Леннарда-Джонса; b — осциллирующий потенциал И. Г. Марча; v — потенциал модели жестких сфер

По расчетам Н. Г. Марча из волновой теории удалось установить вид потенциала парного взаимодействия между частицами (ионами) в жидких металлах:

$$\varphi(r) = A/r^{12} - B \cos(2k_f r)/r^3, \quad (9)$$

где A и B — некоторые коэффициенты; k_f — радиус поверхности Ферми*.

Кривая $\varphi(r)$, соответствующая уравнению (9), приведена на рис. 26, б. На кривой $\varphi(r)$ имеется главный минимум, за которым следуют дальнедействующие осцилляции — ряд максимумов и минимумов, что соответствует чередованию отталкивания и притяжения. Их появление связано с взаимодействием ионов и электронов.

Наиболее простым является потенциал взаимодействия в модели жестких сфер (рис. 26, в). Принимается, что на некотором расстоянии $r=a$ (равно эффективному диаметру частицы a , т. е. расстоянию, менее которого частицы не могут быть сближены), действуют большие силы отталкивания. На расстояниях $r>a$ отсутствует взаимодействие между частицами (частицы не отталкиваются и не притягиваются). Такой потенциал записывают обычно следующей разрывной функцией:

$$\begin{cases} \varphi(r) = \infty & \text{при } r < a, \\ \varphi(r) = 0 & \text{при } r > a. \end{cases} \quad (10)$$

Используют также другие модельные потенциалы, в том числе рассчитанные методом псевдопотенциала.

Теоретический метод псевдопотенциала позволяет рассчитать потенциал эффективного ион-ионного взаимодействия, учитывающий перераспределение электронов в поле ионов, т. е. экра-

* Поверхность Ферми — изоэнергетическая поверхность в пространстве квазиимпульсов (векторной величины, характеризующей состояние электронов в периодическом поле кристаллической решетки). Поверхность Ферми отделяет область занятых электронными состояниями металла от области, в которой при температуре $T=0$ К электронов нет. Большинство свойств металлов определяют электроны на поверхности Ферми и в узкой области пространства квазиимпульсов вблизи неё.

нирование. Эффективные парные взаимодействия между ионами здесь представляют в виде

$$\varphi(r) = \varphi_{пр}(r) + \varphi_{косв}(r),$$

где $\varphi_{пр}(r)$ — потенциал прямого кулоновского взаимодействия между ионами; $\varphi_{косв}(r)$ — потенциал косвенного взаимодействия через электроны проводимости.

Выбор псевдопотенциала, а также учет эффектов обмена и перераспределения (экранирования) электронов проводимости оказывает заметное влияние на положение и крутизну отталкивательной ветви эффективного потенциала, глубину потенциальной ямы, интенсивность осцилляций, а следовательно, и на свойства расплава. Известны различные модельные псевдопотенциалы, такие как Харрисона, Шоу, Анкροфта, Хейне—Абаренкова—Анималу и др. (рис. 27). Потенциалы имеют близкие отталкивательные части, но различаются вне остова ионов.

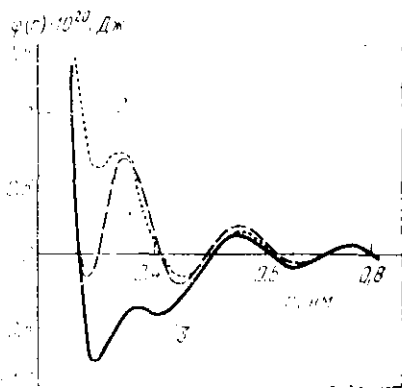


Рис. 27. Эффективные парные потенциалы жидкого алюминия при 975 К и плотности $R_0 = 5,2763 \cdot 10^{28}$ частиц в 1 м^3 (Б. Р. Гельчинский):

1 — потенциал Шоу; 2 — потенциал Тейлора; 3 — потенциал Анкροфта

2. Внутренняя энергия и уравнение состояния

Уравнение для полной внутренней мольной энергии U и уравнение состояния выводят, исходя из предположения, что межмолекулярная потенциальная энергия жидкости $U_{пот}$ равна сумме энергии парного взаимодействия частиц:

$$U_{пот} = \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}). \quad (11)$$

Для одноатомной жидкости при температуре T кинетическая энергия одной частицы равна $U_{кин} = \frac{3}{2} kT$. Для полной энергии одного моля жидкости получаем (предварительно заменив сумму в уравнении (11) интегралом)

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi N \int_0^{\infty} \varphi(r) R(r) r^2 dr \quad (12)$$

или используя относительную парную функцию радиального распределения $g(r) = R(r)/R_0 = \frac{V}{N} R(r)$:

$$U = \frac{3}{2} NkT + 2\pi N R_0 \int_0^{\infty} \varphi(r) g(r) r^2 dr. \quad (13)$$

Уравнение состояния выводится из классической теоремы вириала, т. е. соотношения, связывающего среднюю кинетическую энергию системы частиц, движущихся в конечной области пространства, с действующими в ней силами. Если имеется сила $\vec{F}_i$, действующая на i -тую молекулу на расстоянии $\vec{r}_i$, то подсчитывается средняя величина суммы $-\sum \vec{F}_i \vec{r}_i$, причем суммирование распространяется на все молекулы.

Соответственно получают

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N}{3V} \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} R(r) r^3 dr. \quad (14)$$

Таким образом, на основе парного потенциала взаимодействия и функции радиального распределения атомов можно оценить внутреннюю энергию U и давление в жидкости p из уравнений (12) — (14). Эти уравнения применимы для случая, когда потенциальная энергия системы может быть представлена в виде суммы энергий парных взаимодействий [уравнение (11)]. Такое условие выполняется лишь для молекулярных жидкостей, но не для жидких металлов, так как энергия электронного газа не может быть представлена суммой вкладов от парных взаимодействий. Однако уравнения (12) — (14) с известными оговорками применяют и к расплавленным металлам, вводя поправку в эффективный потенциал парного взаимодействия, учитывающую особенности электронного газа и его экранирующее действие по отношению к ионам металла.

3. Связь функций $\varphi(r)$ и $g(r)$

Действующие между частицами силы определяют структуру жидкости. Для того чтобы связать парный потенциал взаимодействия со структурой жидкости, требуется знание корреляционной функции трех тел (тернарной корреляционной функции) $g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, которая определяется как вероятность того, что элементарный объем $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$ вокруг трех атомов с координатами $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ будет занят частицами $g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$.

Удовлетворительного способа определения тернарной корреляционной функции пока нет, до сих пор применяются приближенные значения $g_3(r_1, r_2, r_3)$. В суперпозиционном приближении* Дж. Г. Кирквуда корреляционная функция трех тел составляется как произведение парных членов:

$$g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = R_0^3 g(r_{12}) g(r_{13}) g(r_{23}). \quad (15)$$

* Принцип суперпозиции, или принцип наложения — это допущение, согласно которому результирующий эффект сложного процесса воздействия представляет собой сумму эффектов, вызываемых каждым воздействием в отдельности, при условии, что последние взаимно не влияют друг на друга.

Другими словами, вероятность относительного расположения трех частиц является произведением соответствующих вероятностей расположения отдельных пар из этих частиц.

В теории Н. Н. Боголюбова, И. Борна и Г. С. Грина, основанной на суперпозиционном приближении Кирквуда, связь между парным потенциалом взаимодействия $\varphi(r)$ и относительной функцией радиального распределения атомов $g(r)$ описывается уравнением:

$$\varphi(r) = -kT \ln g(r) + \int_0^{\infty} \frac{d\varphi(t)}{dt} G(t, r) dt, \quad (16)$$

$$\text{где } G(t, r) = \frac{\pi R_0}{r} + \int_t^r (t^2 - q^2) (q + r) [g(|q + r|) - 1] dq,$$

$$-1 \leq q \leq t; 0 \leq t \leq r_{\max}.$$

В приближении Дж. К. Перкуса и Г. Дж. Йевики связь между $\varphi(r)$ и структурой жидкости выражается соотношением:

$$\varphi(r) = kT \ln [1 - c(r)/g(r)], \quad (17)$$

где $c(r)$ — прямая корреляционная функция Орнштейна—Зерника [уравнение (7)].

В гиперцепном (гиперсетевом) приближении

$$\varphi(r) = kT [q(r) - 1 - c(r) - \ln g(r)]. \quad (18)$$

Уравнение (16) Боголюбова—Борна—Грина является достаточно хорошим приближением для жидких металлов. Это обусловлено тем, что силы, действующие на частицы в металлах, по своей природе являются силами дальнего действия. Уравнения (17) и (18) Перкуса—Йевики и гиперцепное дают лучшие результаты для короткодействующих сил.

Уравнения (16)—(18) решаются методами приближения на ЭВМ. При этом открываются две возможности: отыскание эффективного парного потенциала $\varphi(r)$ по известным из дифракционных экспериментов $g(r)$ и $c(r)$ или, если вид $\varphi(r)$ известен, нахождение характеристик структуры, в частности $g(r)$. На рис. 28 и 29 приведены потенциалы межчастичного взаимодействия, рассчитанные по уравнениям (9), (16) и (17) разными авторами. Функции $\varphi(r)$, рассчитанные различными способами, близки между собой по положению и глубине первого минимума, но разнятся по длине и амплитуде осцилляций.

4. Расчет свойств жидких металлов

Если известна зависимость функции парного распределения атомов от расстояния, температуры и объема, т. е. известна функция $g(r, T, V)$, то из уравнений (12)—(14) путем диффе-

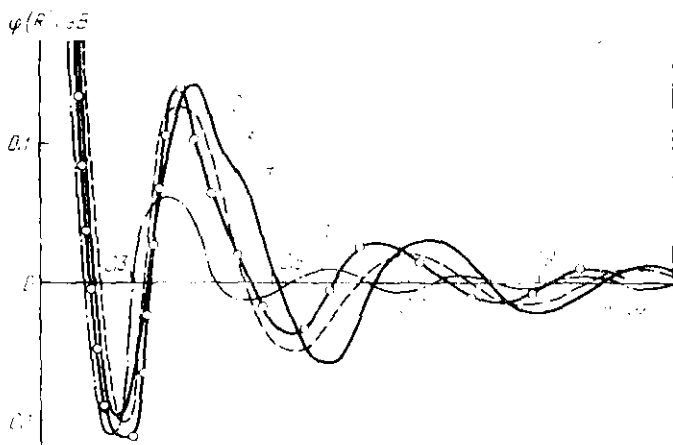


Рис. 28. Потенциал парного взаимодействия частиц в расплавленном железе:

1 — расчет по уравнению (16) Боголюбова — Борна — Грина; 2, 4 — расчет по уравнению (17) Перкуса — Певика; 3 — расчет по уравнению (9) Марча. В расчете использованы рентгеноструктурные данные разных авторов

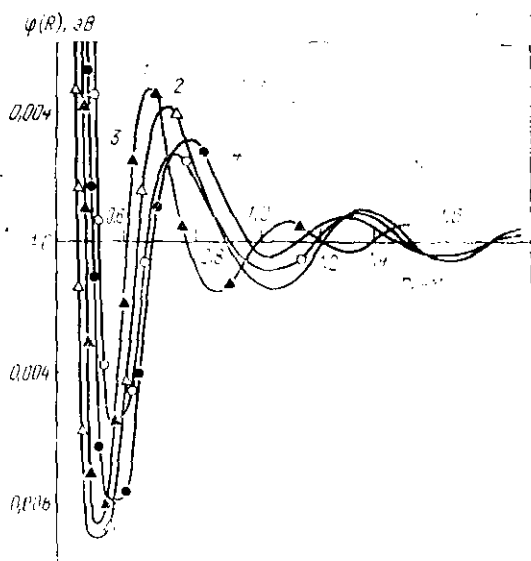


Рис. 29. Потенциалы парного взаимодействия частиц в расплавленном алюминии:

1 — расчет $\phi(r)$ по методу псевдопотенциала; 2, 4 — расчет по уравнению (16) Боголюбова — Борна — Грина; 3 — по уравнению (17) Перкуса — Певика. В расчете использованы рентгеноструктурные данные разных авторов

ренцирования можно рассчитать теплоемкость и энтропию. Например, в простейшем случае, когда потенциал $\phi(r)$ не зависит от температуры, из уравнения (13) можно найти теплоемкость системы при постоянном объеме c_V :

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty \varphi(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr. \quad (19)$$

Учитывая, что $TdS = dU + pdV$, получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T},$$

и

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} c_V \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dT}{T} \right) \int_0^\infty \varphi(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr.$$

С функциями $g(r)$ и $\varphi(r)$ связаны также и физические свойства расплава, например, поверхностное натяжение σ или динамическая вязкость η (в первом случае принимается, что строение поверхностных слоев аналогично строению жидкости в объеме):

$$\sigma = \frac{\pi}{8} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^4 dr;$$

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^4 dr,$$

где m — масса атома.

Сравнение расчетных (числитель) и экспериментальных (знаменатель) значений молярного объема V и поверхностного натяжения σ различных металлических жидкостей по данным П. В. Ватолина с сотр. приведены ниже:

	$t, ^\circ\text{C}$	$V \cdot 10^6$, м ³ /моль	σ , мДж/м ²	η , мПа·с
Железо	1550	7,02/ 7,88	1700/1800	3,8/4,6
Никель	1470	6,98/ 7,40	1760/1800	—
Кремний	1430	10,15/10,68	710/ 750	—
Алюминий	730	—	1150/ 900	—

Необходимый для расчета свойств жидкости потенциал парного взаимодействия $\varphi(r)$ вычислялся по теории Боголюбова—Борна—Грина. Как видно из приведенных данных, сходимость расчетных и экспериментальных результатов достаточно хорошая.

Вопросы для самоконтроля

1. Какая задача ставится перед статистической теорией жидкости?
2. Как взаимодействуют между собой частицы в непроводящих жидкостях?
3. Как взаимодействуют между собой частицы в расплавленных металлах?
4. Каков вид потенциала Леннарда-Джонса?
5. Каков вид потенциала Марча?
6. Каков вид потенциала модели жидкости жестких сфер?

7. Чему равна кинетическая и потенциальная энергии системы?
 8. Какова связь внутренней энергии системы с функциями $\varphi(r)$ и $R(r)$?
 9. Как связано давление в жидкости с функциями $R(r)$ и $\varphi(r)$?
 10. Как связаны между собой функции $\varphi(r)$ и $g(r)$?
 11. Можно ли, зная функции $g(r)$ и $\varphi(r)$, рассчитать некоторые термодинамические и физические свойства жидкости?
- Литература для самостоятельного изучения: [3, 5--8, 10--12, 17, 21].

Глава VI

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭВМ

Ключевые слова: базовая ячейка, метод Монте-Карло, конфигурационный интеграл, цепь Маркова, метод молекулярной динамики, динамика атомов (частиц), шаг интегрирования, уравнение движения, квадрат смещения частицы, парный потенциал взаимодействия, функция радиального распределения атомов

С созданием крупных быстродействующих ЭВМ стало возможным прямое моделирование структуры и динамики атомов в расплавленных металлах и других жидкостях. В самом деле, поскольку структура, которой обладает жидкость, реализуется перебором частицами всех своих состояний, можно, располагая достаточными вычислительными средствами, непосредственно воспроизвести этот процесс, рассматривая достаточно большое число молекул (атомов).

Методы моделирования на ЭВМ являются уникальным средством для изучения явлений на атомном уровне. Они позволяют непосредственно наблюдать движение любых отдельных атомов системы, изучать устойчивость структуры ближнего порядка во времени. Это дает возможность получать информацию, которую нельзя извлечь из обычного эксперимента. В машинных экспериментах можно контролировать все входные параметры, что почти невозможно сделать в реальном эксперименте. В них можно исследовать поведение системы в условиях, труднодоступных для прямого изучения, например при сверхвысоких и сверхнизких температурах или давлениях. На ЭВМ можно успешно моделировать строение и свойства как «простых жидкостей», состоящих из однотипных молекул или атомов, подчиняющихся законам классической механики и взаимодействующих посредством сферически симметричных парных потенциалов (жидкие инертные газы: Ar, Kr, Xe; жидкие двухатомные молекулярные газы: N_2 , O_2 ; расплавленные чистые металлы), так и более сложных жидкостей, например бинарных расплавов A—B, и рассчитать парциальные функции парного распределения $R_{A-A}(r)$, $R_{A-B}(r)$ и $R_{B-B}(r)$.

Все ограничения машинных экспериментов связаны с невозможностью оперировать с системами очень большого размера

(с числом частиц, равных числу Авогадро) и моделировать поведение этих систем в пределах больших времен. Это в основном вызвано ограниченностью машинной памяти и недостаточной скоростью самых больших и быстродействующих современных компьютеров. Так, эксперимент, длящийся на компьютере 10 ч, отвечает реальному времени в жидкости 10^{-9} с.

1. Методика машинного эксперимента

В машинных экспериментах обычно берется система N частиц, заключенных в так называемой базовой ячейке, зачастую кубической формы, объемом V . Координаты всех частиц вводят в ЭВМ. Смысл базовой ячейки становится понятным, если учесть, что ЭВМ не может оперировать с большим числом частиц и для воспроизведения реальной макроскопической системы необходимо избежать поверхностных эффектов, весьма существенных для ограниченного числа частиц. Это достигается введением периодических граничных условий: базовая ячейка окружается со всех сторон точно такими же ячейками (репликами), причем каждая такая реплика в точности повторяет микросостояния базовой. На одну базовую ячейку приходится 26 реплик.

Очень удобно осуществлять выбор формы ячейки таким образом, чтобы принимаемые периодические условия образовывали совершенную решетку, соответствующую системе, подлежащей изучению. Большинство металлов кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке, для которой естественно выбрать $N = 4n^3$, где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Тогда $N = 4, 32, 108, 256, 500, 864, \dots$

Все моделируемые характеристики в конечном итоге определяются межчастичным взаимодействием. Поэтому одним из главных направлений применения методов машинного моделирования является исследование взаимосвязи между потенциалом парного взаимодействия $\phi(r)$ и свойствами системы, в частности структурой.

В первых работах по моделированию строения жидкостей на ЭВМ принималось, что система состоит из невзаимодействующих жестких сфер, а потенциал задавался разрывной функцией (10), см. рис. 26, в. В последующих работах моделировали с потенциалом Леннарда-Джонса [уравнение (8), см. рис. 26, а], а также с дальнедействующими осциллирующими потенциалами различного типа (см. рис. 26, б и 27).

В настоящее время используют два машинных метода — Монте-Карло и молекулярной динамики.

2. Метод Монте-Карло

В методе Монте-Карло расчет функции радиального распределения и термодинамических свойств основан на замене прямого многократного интегрирования в выражении для конфигурационного интеграла*, определяющего энергетическое состояние системы или аналогичных интегральных выражений усреднением по множеству случайных событий (конфигураций), образующих цепь Маркова с постоянными вероятностями переходов.

В этом методе генерируется случайная последовательность состояний системы. Обычно выбирают систему с периодическими граничными условиями и поочередно смещают каждую частицу по трем осям на небольшие случайные расстояния. Если энергия системы уменьшается, то такое смещение (смена конфигураций) фиксируется. Если изменение энергии $\Delta U > 0$, то ЭВМ вычисляет случайное число α в интервале $(0, 1)$; если $\alpha < \exp(-\Delta U/kT)$, то переход фиксируется, в противном случае переход отвергается, а исходная конфигурация учитывается как новая. Величины смещений выбирают так, чтобы в среднем половина переходов отвергалась. Повторение этой процедуры генерирует цепь конфигураций (цепь Маркова). Произвольная конфигурация рассматривается как некое случайное событие в цепи Маркова, имеющее некоторую вероятность перехода. При большом числе шагов усреднение по всей цепи какой-либо функции координат приближается к усреднению по каноническому ансамблю этих величин по мере удлинения цепи.

Методом Монте-Карло рассчитан седьмой вирнальный коэффициент в уравнении состояния в модели жестких сфер (см. рис. 4). На рис. 30 приведена рассчитанная В. Вудом и Ф. Паркером методом Монте-Карло функция радиального распределения атомов в жидком аргоне при 126,7 К и давлении 1,83 МПа. Расчет произведен в рамках модели жестких сфер. Как видно из рисунка, имеет место хорошее качественное совпадение расчетных (сплошная линия) и экспериментальных (точки) данных.

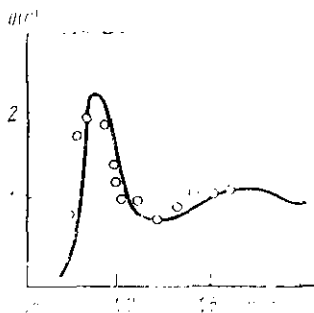


Рис. 30. Функции радиального распределения атомов в жидком аргоне;

σ — эффективный диаметр жесткой сферы; r — расстояние

* Конфигурационный интеграл системы равен

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp \left[-\frac{U_{\text{пот}}(r_1, \dots, r_N)}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N,$$

где $U_{\text{пот}}$ — потенциальная энергия; k — постоянная Больцмана; T — температура; r_i — координата.

3. Метод молекулярной динамики

В методе молекулярной динамики моделируется движение частиц по траекториям в процессе их взаимодействия друг с другом. Он позволяет получить траектории всех частиц системы и из этих данных найти структуру (функцию радиального распределения атомов) и любое равновесие и динамическое свойство.

Сущность метода молекулярной динамики заключается в интегрировании уравнений движения системы многих частиц. Для нахождения координат и скоростей частиц системы необходимо провести численное интегрирование на ЭВМ дифференциальных уравнений движения Ньютона:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i(t); \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{a}_i(t) = \frac{1}{m} \vec{F}_i = -\frac{1}{m} \frac{dU_{\text{пот}i}}{d\vec{r}_i},$$

где $\vec{r}_i$ и $\vec{v}_i$ — координата и скорость i -той частицы; $\vec{a}_i$ — ускорение частицы; m — масса частицы; $\vec{F}_i$ — сила, действующая на i -тую частицу со стороны остальных частиц; $U_{\text{пот}i}$ — потенциальная энергия частицы; t — время. В расчете используют какой-либо потенциал парного взаимодействия $\varphi(r)$.

ЭВМ ведет расчеты путем последовательных шагов через определенные интервалы времени Δt (шаг интегрирования). Шаг интегрирования выбирают таким, чтобы он был примерно на два порядка меньше периода колебаний частицы. Тогда на протяжении шага интегрирования сила, действующая на частицу, почти не изменяется. Обычно $\Delta t = 10^{-14} \div 10^{-15}$ с. Таких шагов просчитывают несколько тысяч, и тем самым достигается реальный временной интервал машинного эксперимента $10^{-1} \div 10^{-12}$ с.

В начальный момент времени атомы системы размещают в узлах кристаллической решетки, свойственной моделируемому металлу. Заданное число частиц N помещают в базовую ячейку с ребром L так, чтобы плотность системы $R_0 = N/L^3$ отвечала желаемой. Предполагается, что частицы основной ячейки взаимодействуют не только между собой, но и с близкими частицами соседних ячеек.

Каждому атому задают скорость, одинаковую по величине, но разную по направлению. В некоторых вариантах величина скорости выбирается генератором случайных чисел ЭВМ в определенном интервале. Температуру определяют по усредненной кинетической энергии $\bar{U}_{\text{кин}} = 3/2 kT$. Обычно взаимодействие учитывают на расстояниях $r_{\text{max}} < L/2$, где L — длина ребра основной ячейки ($L = 1,0 \div 2,0$ нм).

На каждом шаге интегрирования находят потенциальную и кинетическую энергию, температуру и давление. Кроме того, выводят на печать координаты и скорости частиц. Это даст возможность проследить траектории их перемещения и сделать

вывод о характере теплового движения частиц в твердом или расплавленном металле. Средний квадрат смещения частицы за множество шагов интегрирования позволяет определить коэффициенты самодиффузии для чистых металлов и диффузии для сплавов:

$$D = [\bar{r}(t) - r(0)]^2 / (6t),$$

где $[\bar{r}(t) - r(0)]^2$ — средний квадрат смещения частицы; $\bar{r}(t)$ и $\bar{r}(0)$ — координаты частицы в момент времени t и начальный момент; $t = n\Delta t$ — время усреднения; Δt — шаг интегрирования; n — число шагов.

Для определения координат частиц к концу шага интегрирования применяют алгоритмы Эйлера и Л. Верле. Знание координат частиц позволяет определить функцию радиального распределения атомов в любой момент времени. Она характеризует мгновенную структуру жидкости. Вычисляя на каждом шаге интегрирования функцию радиального распределения, можно судить о том, пришла ли система в равновесие, которое характеризуется величиной отклонения мгновенной функции $g(r)$ от средней. Равновесие по температуре обычно достигается за 200 шагов интегрирования, а по структуре — после 300 шагов. Свойства и структуру системы вычисляют обычно после 2000—3000 шагов интегрирования.

Еще в первых работах, посвященных методу молекулярной динамики, много внимания уделяли парному потенциалу взаимодействия и времени, в течение которого система взаимодействующих частиц достигает равновесия, начиная с некоторого произвольного состояния. За начальное условие принималось обычно такое, при котором все частицы имели одинаковые по абсолютной величине, но разные по направлению скорости. Оказалось, что время достижения системой равновесия существенно различно при выборе жесткосферного (чисто отталкивательного) и дальнедействующего осциллирующего потенциалов парного взаимодействия. Последний потенциал в большей мере отражает реальную картину взаимодействия частиц в металлической жидкости. Системы с потенциалом жестких сфер достигают равновесного (максвелловского, см. рис. 3) распределения частиц по скоростям очень быстро, в сущности, после того, как каждая частица претерпевает два, три, максимум четыре столкновения независимо от плотности. В случае же систем с дальнедействующими осциллирующими потенциалами порой недостаточно 60—70 столкновений на одну частицу, поскольку наиболее вероятная скорость движения всех частиц медленно изменяется до достижения своего конечного равновесного значения. Причина различного поведения заключена в том, что достижение равновесия требует взаимного обмена потенциальной и кинетической энергиями системы, а это относительно медленный процесс.

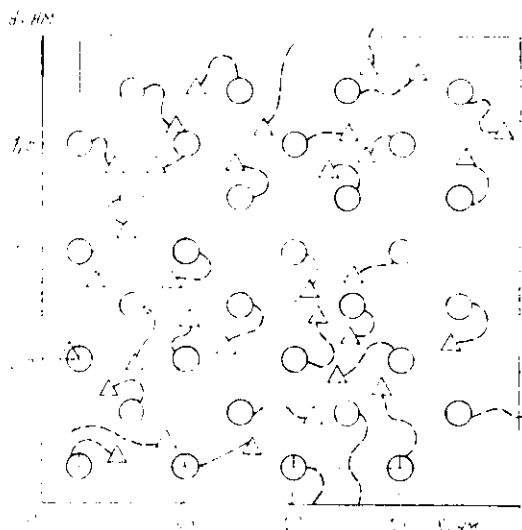


Рис. 31. Движение ионов жидкого алюминия в плоскости $X-Y$ (В. А. Полухин с сопр.)

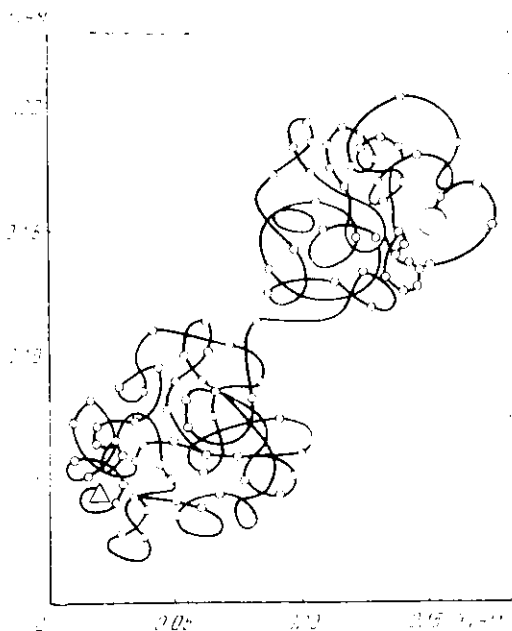


Рис. 32. Проекция на плоскости $X-Y$ траектория движения отдельного иона расплавленного алюминия. Точки нанесены через интервал времени 5×10^{-16} с (В. А. Полухин с сопр.)

На рис. 31 и 32 представлены результаты моделирования методом молекулярной динамики жидкого алюминия при температуре 960 К и плотности $2,37 \text{ г/см}^3$ с дальнедействующим осциллирующим потенциалом, выполненного В. А. Полухинным с сотр. Система состояла из $N=4n^3=256$ частиц ($n=4$); это соответствует длине ребра основной кубической ячейки $L=1,68 \text{ нм}$. Шаг интегрирования был равен $\Delta t=0,151 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Моделирование осуществляли на ЭВМ БЭСМ-6, результаты усредняли за время эволюции системы $t=4,2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$.

Анализ движения 32 ионов расплавленного алюминия в плоскости $X-Y$ при высоте координаты $Z=0,12 \text{ нм}$ за время $t \approx 10^{-12} \text{ с}$ (см. рис. 31) свидетельствует о плавности миграции частиц и относительной устойчивости локальной структуры в расплаве. Подавляющее большинство частиц движется взаимосвязанно в конгломерате атомов. Имеются ионы, которые за время эксперимента $t \approx 10^{-12} \text{ с}$ практически не изменили положение своего центра колебания. Однако встречаются, хотя и крайне редко, и такие ионы (см. рис. 32), которые могут проводить значительное время в плавном групповом дрейфе, а затем совершить относительно быстрый перескок за очень небольшой интервал времени к новому центру колебания. Сделан вывод, что диффузия в жидких металлах складывается из медленного дрейфа иона в составе конгломерата частиц и быстрых переходов от одного конгломерата к другому.

Вычисленные по среднему квадрату смещения коэффициенты самодиффузии жидкого алюминия в зависимости от формы эффективного потенциала $\phi(r)$ оказались равными $(2,6-4,9) \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, что близко к опытному значению $D=7,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Аналогичные результаты по характеру движения ионов и по устойчивости структуры ближнего порядка были получены и при моделировании жидкого железа при 1550°C за 1400 шагов. Ион железа совершает колебания, напоминающие движение в «свободном объеме», но с амплитудой, значительно большей (0,15 нм), чем в твердом теле. Отдельные ионы совершают перескоки за очень небольшой интервал времени ($6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$) к новому центру колебания (рис. 33).

На рис. 34 приведены рассчитанные методом молекулярной динамики парные функции радиального распределения атомов в жидких железе и алюминии. Полученные при этом функции $g(r)$ близки к экспериментально найденным.

Методом молекулярной динамики выполнены многочисленные исследования, которые проводили с целью выявить влияние формы парного потенциала взаимодействия (типа жесткосферного, Леннарда-Джонса или дальнедействующего осциллирующего с потенциальной ямой различной глубины) на структуру металлического расплава. Оказалось, что такая существенная разница потенциалов приводит только к малому расхождению функции радиального распределения атомов на расстояниях

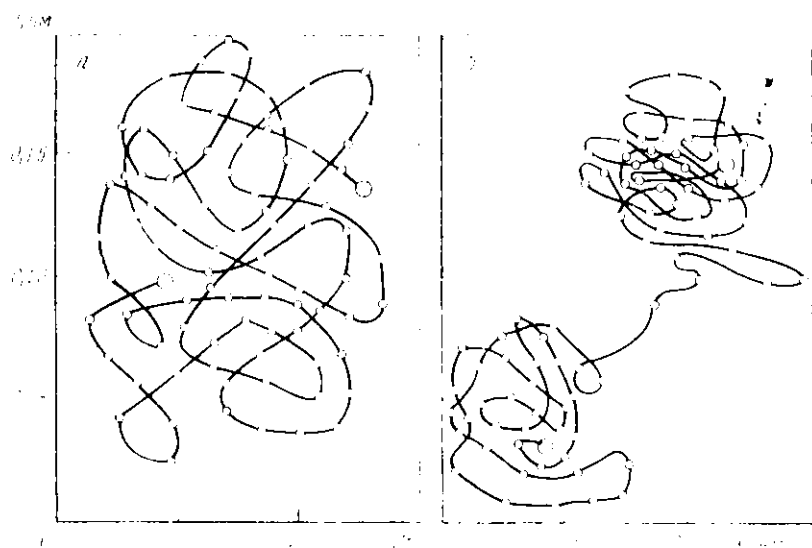


Рис. 33. Схема движения ионов железа в расплаве при 1827 К (Н. А. Ватолина с сотр.)

более 0,5—0,7 нм. Детали межчастичного взаимодействия не влияют также и на структурные факторы расплавленных металлов.

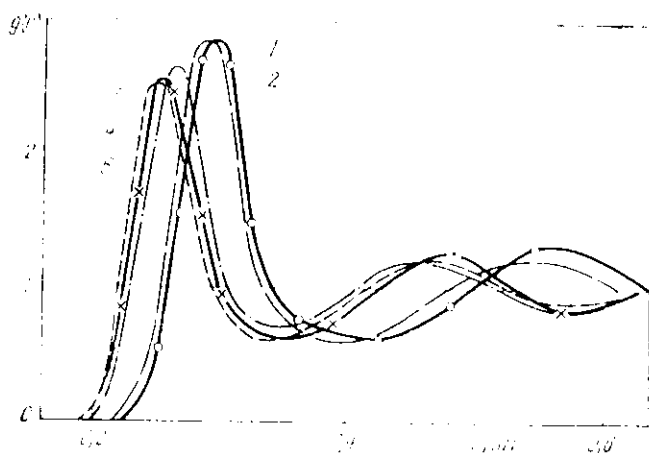


Рис. 34. Функции радиального распределения атомов: 1 — жидкого алюминия, рассчитанная методом молекулярной динамики $\Phi(r)$ определен по методу псевдопотенциала; 2 — то же, экспериментальная; 3 и 4 — жидкого железа экспериментальные по данным Н. А. Ватолина (кривая 3) и И. Васеди (кривая 4); 5 — жидкого железа, рассчитанная методом молекулярной динамики $\Phi(r)$ определен по теории Перкуса-Феррика)

Машинное моделирование наряду с результатами дифракционных экспериментов подтверждает существование локальной пространственной упорядоченности, хотя и рыхлой, в малой окрестности любой фиксированной частицы жидкого металла. Это ближняя упорядоченность в пределах первой координационной сферы не дает оснований понимать «квазикристалличность» жидкостей буквально, хотя близость многих свойств жидкостей и кристаллов около температуры плавления отрицать нельзя. Локализация атомов второй координационной сферы достаточно размыта. Однако результаты машинного моделирования свидетельствуют о сохранении первой координационной сферы в расплавленном металле по крайней мере в течение $1,6 \cdot 10^{-12}$ с. Этот промежуток времени по сравнению с требуемым для преодоления поном межатомного расстояния (при средней скорости движения) велик. Поэтому если все процессы в металлическом расплаве оценивать последним интервалом времени, что термин квазикристалличность действительно обладает реальным смыслом. Моделирование жидких металлов выявило, что локальная структура образуется в соответствии с действующим эффективным потенциалом межатомного взаимодействия, а отнюдь не хаотическим образом.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под машинными экспериментами?
2. Каковы ограничения машинных экспериментов?
3. Что такое базовая ячейка?
4. В чем смысл граничных условий?
5. Какова форма базовой ячейки?
6. Как выбирается число частиц в базовой ячейке?
7. Какие потенциалы межатомного взаимодействия используют в машинных экспериментах?
8. Какие существуют машинные методы моделирования?
9. В чем суть метода Монте-Карло?
10. В чем суть метода молекулярной динамики?
11. Можно ли методом молекулярной динамики изучать характер теплового движения частиц в расплавленном металле?
12. Как определяют коэффициенты самодиффузии и диффузии в расплавленном металле методом молекулярной динамики?
13. По каким критериям судят о достижении моделируемой системы равновесия?
14. Каково тепловое движение частиц в расплавленных металлах?
15. Можно ли методами машинного моделирования определять парциальные функции радиального распределения атомов расплавленных сплавов?
16. Как влияет форма парного потенциала взаимодействия на время достижения равновесия системы и на функцию радиального распределения атомов?
17. Как долго сохраняется ближняя упорядоченность в расположении частиц в расплавленном металле?

Литература для самостоятельного изучения: [10, 13, 21].

Глава VII

МОДЕЛЬНЫЕ ТЕОРИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: квазигазовые модели, квазикристаллические модели, жесткие сферы, мягкие сферы, эффективный диаметр сферы, коэффициент упаковки, дырочная теория, радиус дырки, время оседлой жизни, свободный объем, сиботаксис, кластеры, упорядоченная зона, разупорядоченная зона, симметрия пятого порядка

Несмотря на очевидные успехи статистических теорий и машинных методов расчета и моделирования строения и свойств жидких металлов, они еще далеки от окончательного раскрытия природы жидких металлов. Это ограничивает привлечение статистической теории и методов моделирования на ЭВМ к анализу технологических процессов и выявлению возможной взаимосвязи между строением и свойствами жидких металлов и свойствами получаемых из них литых или деформированных изделий. В этом случае технологам какую-то помощь могут оказать модельные теории строения расплавленных металлов.

В настоящее время имеется достаточно большое число модельных теорий. Отличительной чертой всех моделей являются определенные допущения о предпочтительности или непредпочтительности какого-либо размещения атомов в пространстве вокруг избранного или о их движении. Ценность модельных теорий заключается в том, что они дают наглядное представление о строении жидкости и изменении структуры под влиянием температуры, дополнительно вводимых примесей или внешних воздействий (электрические или магнитные поля, ультразвук, перемешивание и т. п.). Многие теории доведены до такого состояния, что они позволяют производить математические расчеты некоторых характеристик термодинамических, кинетических и других свойств металлических расплавов.

Модель структуры жидких металлов - важная ступень в понимании ее природы, способ дальнейшего изучения и эффективного использования свойств жидкости. Все металлические расплавы обладают определенными общими свойствами, важнейшими из которых являются следующие: 1) вклад межчастичных сил в полную энергию системы примерно на порядок превышает вклад теплового движения составляющих расплав частиц; 2) отсутствие дальнего порядка в их расположении; 3) текучесть (количественно неодинаковая для разных жидкостей). Однако этого единства оказывается недостаточно, чтобы создать универсальную модель жидкого состояния.

Несмотря на многообразие современных моделей металлических жидкостей, их по тому, насколько они учитывают соотношение между кинетической и потенциальной энергиями составляющих частиц, можно разделить на две основные группы - квазигазовые и квазикристаллические. К первым относятся модели, в которых предпочтение отдается трансляционному движе-

нию атомов, а межатомное взаимодействие сведено к упругим столкновениям. В этих моделях притяжение между частицами фактически игнорируется, хотя существование конденсированного вещества возможно только при условии межатомного притяжения. К квазигазовым теориям жидкости относят теорию реального газа Ван-дер-Ваальса, а также в какой-то мере модели жестких сфер, модель Дж. Бернала и др.

Общим для квазикристаллических моделей является попытка учесть специфику сил межатомного взаимодействия внутри локальных областей расплавов, размеры которых соизмеримы с эффективным радиусом притяжения.

Силовое поле каждого иона при переходе через точку плавления не испытывает радикальных изменений. Поскольку ближний порядок жидкости формируется как и в кристалле, при взаимодействии этого силового поля и теплового движения, которое качественно не изменяется при плавлении, то вблизи температуры кристаллизации металлические расплавы могут иметь некоторые элементы упорядочения соответствующего твердого состояния. Однако отсюда не следует факт о наличии в жидкости соответствующих микрокристаллов. Имеется в виду лишь тенденция к упорядочению, обусловленная симметрией силового поля частиц, составляющих данную жидкость. К квазикристаллическим моделям жидкостей относят сиботаксическую, квазиполикристаллическую, квазихимическую, кластерную и другие модели. Некоторые модели металлических жидкостей постулируют их микро неоднородное строение, проявляющееся в наличии в расплаве различных структурных областей (дырок, сиботаксисов, кластеров, группировок и т. п.).

1. Модель жестких сфер

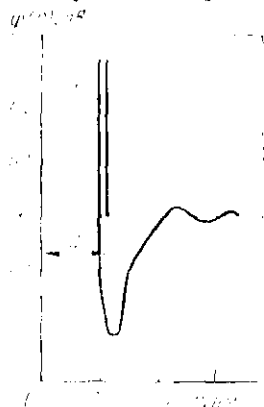
Достаточно обоснованной и наиболее широко применяемой является модель жестких сфер. Согласно этой модели, газ или жидкость состоит из большого числа частиц — шаров (сфер), которые ведут себя как невесомые несжимаемые (жесткие) тела, равномерно заполняющие какой-то объем, имеющий со всех сторон воображаемые непроницаемые стенки. Важнейшими характеристиками модели жестких сфер являются эффективный диаметр сферы a , коэффициент упаковки μ и парный потенциал межатомного взаимодействия $\varphi(r)$. О последнем уже говорилось [см. рис. 26, в, уравнение (10)]. Он имеет только отталкивательную часть, притяжение между частицами пренебрегается.

Реальный потенциал межатомного взаимодействия в металлической жидкости существенно отличается от жесткосферного. Это видно из рис. 35, на котором сравнены рассчитанный О. И. Островским из теории псевдопотенциала эффективный парный потенциал взаимодействия ионов в чистом расплавленном железе $\varphi_{Fe}^{эф}(r)$ и жесткосферный потенциал $\varphi_{Fe}^{ж.с.}(r)$. Одна-

ко отталкивательные ветви потенциалов близки между собой. Но именно отталкивательная часть межчастичного потенциала, как уже говорилось, определяет структуру расплавленных металлов; рассчитанный в приближении модели жестких сфер структурный фактор расплавленного железа удовлетворительно

Рис. 35. Потенциалы межчастичного взаимодействия в жидком железе:

1 — $\varphi_{Fe}^{эф}$, рассчитанный методом псевдопотенциала; 2 — $\varphi_{Fe}^{ж.с.}$, жесткосферный потенциал; a — эффективный диаметр сферы



согласуется с экспериментальным. Это позволило Д. К. Белащенко, В. А. Григоряну и О. П. Островскому использовать модель жестких сфер в качестве идеального приближения для описания физико-химических свойств жидких металлов.

Коэффициент упаковки μ характеризует собой степень заполнения объема частицами-шарами, он равен отношению объема V_a , занимаемого атомами ($V_a = \pi a^3/6$), к общему объему системы $V = 1/R_0$, где R_0 — средняя плотность:

$$\mu = V_a/V = \pi a^3 R_0/6.$$

При $\mu = 1$ весь объем заполнен частицами-шарами, которые смяты, как пластилин, в один ком. При плотнейшей упаковке атомов-шаров одинакового размера в соответствии с г.д.к. или г.п. кристаллической решеткой $\mu = 0,74$, при о.д.к.-упаковке $\mu = 0,68$. Однако ни первый (смятие шаров), ни второй (плотная упаковка) случай не соответствует жидкости, так как шары лишены возможности свободно перемещаться по занимаемому объему (свободное перемещение частиц является характерной чертой жидкого состояния). Для разреженного газа значение μ близко к нулю. Следовательно, модель жестких сфер пригодна для описания как газа, так и жидкости в зависимости от плотности среды. Для жидкости $0 < \mu < (2/3)0,74$, жидкость устойчива до плотностей, равных $2/3$ плотности плотной упаковки (см. раздел «Реальные газы», рис. 4).

В рамках модели жестких сфер с помощью метода молекулярной динамики было проанализировано плавление кристаллических тел. Система взаимно непроницающих объектов может образовывать либо упорядоченное твердое тело, либо топологи-

чески неупорядоченную, плотно упакованную «жидкость» достаточно малой плотности. Машинные эксперименты с однозначностью показали, что эти два состояния не могут непрерывно переходить одно в другое. Это почти устойчивые альтернативные (взаимоисключающие) состояния, в которых данная система может стабильно существовать в широком диапазоне плотностей и температур.

Расчеты, в которых использовали потенциал парного взаимодействия Дж. Леннарда-Джонса [уравнение (8)], позволили удовлетворительно описать плавление и критические явления в аргоне. Они также показали, что плавление можно рассматривать как топологический переход от порядка к беспорядку, связанный с взаимной непроницаемостью атомных остовов.

Однако более подробные исследования показали, что расчет в системе жестких сфер при конечном числе частиц ($N < 1000$) не позволяет воспроизвести на ЭВМ все хорошо знакомые черты процесса плавления. В частности, машинное моделирование не обнаруживает резкой точки плавления, которая так характерна почти для всех кристаллических материалов: плавление наступает случайно в достаточно широком температурном интервале. Еще более случайным оказывается обратный процесс затвердевания, т. е. переход жидкости в правильное твердое тело.

Модель жестких сфер неоднократно использовали для расчета структуры жидких металлов, в частности, расчета функции $g(r)$. Путем сопоставления серии различных расчетных кривых $g(r)$ с экспериментальными было установлено, что для жидких металлов коэффициент упаковки $\mu = 0,44 \div 0,47$. Так, по расчетам И. Васелы получены следующие значения диаметров жестких сфер и коэффициентов упаковок:

Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$t, ^\circ\text{C}$	1700	1900	1900	1260	1550	1550	1500	1150
a , нм	0,253	0,237	0,255	0,233	0,225	0,234	0,221	0,225
μ	0,44	0,44	0,44	0,44	0,45	0,46	0,45	0,45

Уравнение состояния жидкости в модели жестких сфер рассчитывают из уравнения (13) или из формулы для коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Путем подгонки результатов расчета получили следующее интерполяционное уравнение состояния

$$pV/(NkT) = (1 + \mu + \mu^2 - \mu^3)/(1 - \mu)^3.$$

Это уравнение при $\mu = 0,4675$ дает величину $pV/(NkT) = 10,49$. Точное значение, рассчитанное методом Монте-Карло, равно 10,3. Уравнение состояния (19) позволяет вычислить свободную энергию Гельмгольца и энтропию системы жестких сфер, а также другие термодинамические характеристики.

Е. И. Харьков в рамках модели жестких сфер, исходя из безактивационной теории вязкости и самодиффузии Энскога*, при $\mu = 0,47 \pm 0,02$ вывел уравнения для расчета коэффициента динамической вязкости η и коэффициента самодиффузии D при температуре плавления $T_{пл}$:

$$\eta = 4,7 \cdot 10^{-5} T_{пл}^{1/2} A^{1/2} / V^{1/2}; \quad D = 3,14 \cdot 10^{-6} T_{пл}^{1/2} V^{1/2} / A^{1/2}, \quad (20)$$

где V — молярный объем при температуре плавления, см^3 ; A — атомная масса, г; η измеряется в $\text{Па} \cdot \text{с}$, D — $\text{см}^2/\text{с}$.

Расчет значений η и D для многих металлов (Al, Fe, Cu, Pb, Na) и жидкого аргона показал, что они отличаются от экспериментальных не более чем на $\pm 20\%$.

О. И. Островский с учетом температурной зависимости эффективного диаметра жесткой сферы получил уравнение для расчета кинематической вязкости ν жидких железа, никеля и кобальта:

$$\nu = \frac{2,408 \cdot 10^{-8} \mu^{1/2} V^{1/2}}{1 - 1,8702\mu} \left(\frac{T}{A} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Наряду с моделью жестких сфер используются модели жестких стержней, жестких дисков, а также мягких сфер. Последняя модель допускает некоторую проницаемость сфер друг друга.

2. Модель Дж. Бернала

По мнению Дж. Бернала, жидкости в каждый данный момент времени обладают собственной внутренней молекулярной архитектурой (структурой). Для понимания особенностей структуры жидкости Бернал исходит не из общности свойств жидких и кристаллических тел, а их различий.

Главное свойство жидкости состоит в том, что она занимает определенный объем в пространстве. Значения сжимаемости и плотности жидкости близки к значениям этих величин для твердого тела, т. е. каждая молекула в жидкости окружена примерно тем же числом молекул и примерно на таком же расстоянии, что и в случае твердого состояния данного вещества. Однако больший удельный объем жидкости обуславливает большую возможность возникновения разнообразных расположений ее частиц.

Атомы в жидкости находятся не в таких строго фиксированных положениях, как атомы твердых кристаллических тел.

* По Энскогу, передача импульса от одного движущегося слоя вещества к другому происходит по двум механизмам: 1 — кинетическому, когда атом перелетает из одного слоя в другой и приносит с собой составляющую импульса вдоль направления движения; 2 — столкновительному, когда атомы двух слоев обмениваются импульсом на границе раздела слоев за счет соударения, при этом центр каждого атома не покидает своего слоя. В газе малой плотности преобладает первый механизм, в плотном газе вклады обоих механизмов передачи импульса сравнимы, в очень плотном газе и в жидкости преобладает столкновительный механизм.

Они обладают как бы более просторным «помещением» и не так жестко связаны друг с другом. Поэтому жидкости хорошо смешиваются друг с другом (за некоторым исключением)*. Для кристалла возможна лишь ограниченная степень вариации состава. Уже небольшая примесь ведет к изменению его внутренней архитектуры. Следовательно, нефиксированность молекул жидкости или нерегулярность является существенной чертой жидкого состояния. Жидкость существенно отличается от кристалла тем, что ее возможно переохладить ниже точки кристаллизации, а кристалл невозможно перегреть выше точки плавления. При переохлаждении жидкость не меняет заметно своих свойств. Отсюда следует, что кристаллическая и жидкая фазы являются в действительности двумя альтернативными (взаимоисключающими) путями упорядочения молекул. Они отличаются друг от друга по меньшей мере так, как расположение атомов в различных кристаллических фазах одного и того же вещества.

Жидкость, по мнению Дж. Бernalа, отличается от кристалла и характером теплового движения. Когда кристалл подогрет, молекулы колеблются и совершают движения со сравнительно значительной амплитудой, но не меняют своих соседей. Когда же подогрета жидкость, меняется число соседей, и меняются сами соседи. Жидкость, таким образом, соответствует не какой-то конкретной кристаллической фазе, а как бы непрерывному набору таких фаз, каждая из которых устойчива только для определенной температуры.

По гипотезе Бernalа, существо разницы между жидкостью и газом состоит в том, что в жидкости молекулы связаны; каждая молекула находится в контакте по меньшей мере с тремя другими. В газе молекулы являются свободными или же при высоких давлениях объединяются в небольшие группы.

Перечисленные соображения привели Бernalа к простейшему способу классификации состояний материи, исходя из молекулярной или атомной структуры: кристаллы (все твердые тела, кроме стекол или аморфных тел) обладают регулярной и связанной структурой, жидкости (включая переохлажденные жидкости и стекла) — нерегулярной и связанной структурой, газы — нерегулярной и несвязанной структурой.

Дж. Бernal с помощью шариков, соединенных жесткими проволочками разной длины, построил физическую модель простейшей жидкости (расплавленные металлы или жидкие благородные газы). При построении модели он исходил из предположения, что жидкость состоит из набора молекул, которые располагаются друг по отношению к другу сходным, но ни-

* Способность к взаимному смешиванию зависит, в первую очередь, от энергии теплового движения, а во вторую, от плотности упаковки. В жидкости оба эти фактора присутствуют по сравнению с кристаллом, что не учитывается в модели Бernalа. *Прим. редактора.*

жогда не идентичным образом. Оказалось, что эта модель имеет правильный вид неупорядоченности, а также приблизительно требуемую плотность. Она занимала примерно на 15 % больший объем, чем набор жесткоупакованных сфер.

Изменяя длину проволочек, Бернал добился того, что функция радиального распределения атомов и модели жидкости более всего соответствовала реальной функции распределения. При этом оказалось, что большинство расстояний между молекулами стали практически одинаковыми. Был сделан вывод, что модель, в которой все соседние шарики располагаются приблизительно на одинаковом расстоянии, представляет довольно точную ситуацию в данный момент для молекул в жидкости. Действительное число ближайших соседей каждой молекулы в такой модели меняется от восьми до четырнадцати, а в среднем их одиннадцать. Анализ на «беспорядочность расположения сфер» показал, что во всех случаях проявлялось преобладание расположений шариков, отвечающих симметрии пятого порядка (рис. 36).

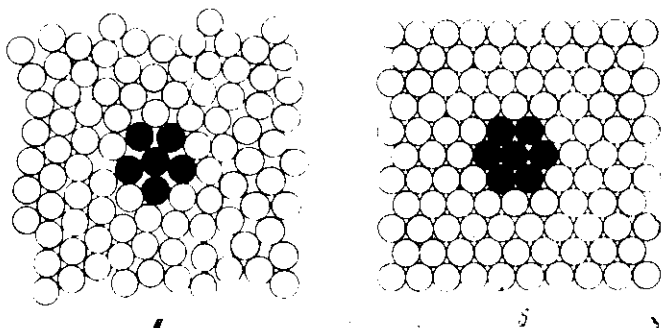


Рис. 36. Симметрия пятого порядка (а), воспроизводимая в модели структуры жидкости, и симметрия шестого порядка (б), приводящая к обычной регулярной гексагональной упаковке

Для кристаллов симметрия пятого порядка запрещена. Нельзя образовать регулярную структуру с симметрией пятого порядка, которая бы целиком заполняла пространство и распространялась бы неограниченно в трех измерениях. Это можно сравнить с попыткой застелить пол пятиугольными плитками.

Бернал провел опыты по сдавливанию восковых шариков, имитирующих молекулы жидкости. Полученные многогранники имели в среднем 13,6 граней. Типы граней изменялись от треугольной до семиугольной. Чаще всего встречались пятиугольные грани. Тот факт, что пятиугольник представляет собой наиболее распространенную форму грани сдавленного воскового многоугольника, отражает фундаментальное свойство структуры жидкости, состоящее в образовании вокруг любого заданного атома кольца из пяти атомов, а не из шести, как это имеет

место в регулярной плотноупакованной конфигурации сфер, например, в г.д.к. или г.п. кристаллических структурах. Из пятичастных групп нельзя построить регулярную конфигурацию, они всегда образуют нерегулярные структуры. Таким образом, преобладание пятичастных конфигураций в моделях структуры жидкости исключает возможность появления регулярной кристаллической структуры.

Рассматриваемая модель дает также основу для выяснения кинетических свойств жидкости (диффузии и вязкости). Существенной чертой нерегулярного расположения является наличие при любой температуре некоего числа расположений, весьма мало отличающихся величиной энергии. Жидкости имеют не одну структуру, а большое число эквивалентных, сходных структур и находятся в состоянии постоянного перетекания из одной в другую. При подобных изменениях некоторые молекулы меняют соседей. Молекулы перемещаются беспорядочным образом: после серии изменений начальные соседи оказываются далеко друг от друга, т. е. молекулы диффундируют. Если приложить к жидкости некое напряжение, то в ней будут происходить изменения, которые уменьшат это напряжение. Движение не будет больше являться полностью хаотичным, и жидкость как целое начнет течь (вязкое течение).

3. Дырочная теория

Я. И. Френкель одним из первых обратил внимание на то, что жидкие металлы по крайней мере при температурах, близких к температуре плавления, по многим своим характеристикам не очень сильно отличаются от кристаллических тел. Основные отличия жидкостей от соответствующих кристаллов при обычных небольших давлениях обуславливаются их большим удельным объемом. При плавлении последний увеличивается на 3—10 %, т. е. на величину, близкую к теоретическому пределу прочности твердых тел при всесторонних растяжениях. Это позволило заключить, что внешняя целостность жидкого тела является до некоторой степени кажущейся и что на самом деле жидкость пронизана множеством поверхностей разрыва, которые при отсутствии растягивающих внешних усилий не успевают развиться, но как бы «самозалечиваются», т. е. спонтанно закрываются в одних местах, возникая при этом в других.

По Френкелю, свободный объем жидкости, равный избытку объема по сравнению с объемом соответствующего твердого тела при абсолютном нуле температуры и отсутствии внешнего давления, не распределяется равномерно между всеми ее частицами, подобно тому как это имеет место в кристаллах, а сосредоточивается в виде отдельных микрополостей, или дырок. Возникновение и исчезновение этих дырок осуществляется как результат флуктуаций, связанных с тепловым движением. Дыр-

ки не являются пузырьками пара, и возникая благодаря флуктуациям плотности, должны считаться пустыми.

Согласно дырочной теории, расстояния между соседними частностями жидкости вне областей разрыва остаются примерно такими же, как и в твердом теле, но зато они оказываются резко увеличенными в областях разрыва, достигая здесь размера этих областей. Средний радиус дырки равен $r_d = 1/2 \pi \sqrt{kT/\sigma}$, где σ — поверхностное натяжение; k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T — температура, К. [В жидком железе при 1600°C (1873 K) и $\sigma = 1,7$ Дж/м² диаметр дырки $d_d = 2r_d$ оказывается равным $0,038$ нм. Это соизмеримо с наиболее вероятными кратчайшими расстояниями между атомами железа ($0,255$ нм), определенными методом дифракции рентгеновских лучей. В месте нахождения дырки расстояние между атомами возрастает с $0,255$ до $0,293$ нм.]

Дырочная концепция жидкого состояния применима лишь в области не слишком высоких температур и давлений. В рамках данной теории тепловое движение жидкости имеет такой же характер, как и в твердых телах, т. е. сводится в основном к гармоническим колебаниям частиц с частотой τ_0^{-1} около некоторого среднего положения равновесия. Поколебавшись около одного и того же положения равновесия в течение некоторого времени τ («времени оседлой жизни»), рассматриваемый атом может перескочить в новое положение равновесия, расположенное по соседству на расстоянии δ , близком к межатомному. Время оседлой жизни определяется температурой по формуле $\tau = \tau_0 \exp(W/RT)$, где W — энергия активации перемещения атома из одного положения равновесия в другое, или энергия дыркообразования.

Временем оседлой жизни определяется средняя скорость перемещения атомов жидкости $v = \delta/\tau = (\delta/\tau_0) \exp(-W/RT)$ и коэффициент самодиффузии, характеризующий скорость их взаимного «перемешивания»:

$$D = \delta^2/(6\tau) = \delta^2/(6\tau_0) \exp(-W/RT) = D_0 \exp(-W/RT).$$

Период колебания атомов τ_0 в положении равновесия можно оценить величиной 10^{-13} — 10^{-14} с, а время оседлой жизни τ рассчитывается по известной энергии активации W самодиффузии (или вязкости). Так, для расплава Fe—2,5% C при 1350°C (1623 K) энергия активации самодиффузии железа равна $65,8$ кДж/моль. Тогда при этой температуре и $\tau_0 = 10^{-14}$ с $\tau = 1,3 \cdot 10^{-12}$ с. В твердых сплавах энергия активации самодиффузии железа достигает значений 350 кДж/моль. Тогда при 1000°C (1273 K) и $\tau_0 = 10^{-14}$ с $\tau = 2,7$ с.

В рамках дырочной теории вязкое течение жидкости заключается в переходе частиц из одного положения равновесия в другое с преодолением энергетического барьера, равного энергии активации вязкого течения E_η . Энергию активации перехода

можно рассматривать как энергию «разрыхления», или «дыркообразования» жидкости. Энергия разрыхления жидкости значительно меньше, чем в случае кристаллов, и приближается по величине к энергии плавления. Для жидких металлов E_{η} значительно меньше скрытой теплоты испарения. Температурная зависимость динамической вязкости в дырочной теории Френкеля описывается уравнением

$$\eta = A \exp(E_{\eta}/(RT)), \quad (22)$$

где A — приблизительно постоянный коэффициент, не зависящий от температуры.

4. Модель свободного объема

В основе модели свободного объема лежит представление о решеточном, квазикристаллическом строении жидкости в том смысле, что каждая частица вынуждена двигаться в ячейке возле узла некоторой мнимой кристаллической решетки. Для каждой частицы ячейка образуется из-за наличия поля отталкивания соседних частиц, ограничивающих возможность перемещения рассматриваемой частицы. В модели пренебрегается перескоками частиц из ячейки в ячейку. Каждая частица закреплена в своей ячейке. Поскольку предполагается, что каждая частица движется независимо, то потенциальная энергия системы будет равна сумме потенциальных энергий частиц. Если известна форма потенциала парного взаимодействия $\phi(r)$, то эффективное поле, действующее на частицу, движущуюся внутри ячейки, можно вычислить, производя усредненные по всем возможным положениям ее ближайших соседей. Это облегчает расчет статистического* и конфигурационного интегралов системы, характеризующих энергетическое состояние жидкости. Статистический интеграл позволяет вычислить свободную энергию системы, а из нее — термодинамические свойства (давление, энтропию и т. д.).

Модель свободного объема использовалась для описания кинетических свойств жидкости (вязкости, диффузии). Так, А. И. Бачинский показал, что в случае очень многих жидкостей зависимость коэффициента динамической вязкости от температуры и давления может быть сведена к зависимости от одной лишь переменной, а именно от свободного объема: вязкость оказывается обратно пропорциональной свободному объему

$$\eta = c/(V-b), \quad (23)$$

* Статистический интеграл системы равен

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp \left[-\frac{H(r_1 \dots r_N, p_1 \dots p_N)}{kT} \right] d\Gamma,$$

где $H(r_1 \dots r_N, p_1 \dots p_N)$ — функция Гамильтона; r_i — координата; p_i — импульс.

где V — удельный объем; c и b — постоянные. Постоянная b близка к собственному объему молекул или атомов в жидкости и может быть отождествлена с постоянной в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса (2). Соответственно разность $V-b$ представляет собой свободный объем жидкости. В формуле Бачинского влияние температуры на вязкость учитывается через удельный объем жидкости V , поскольку он непосредственно зависит от температуры.

Г. Эйринг в рамках модели свободного объема, основываясь на теории абсолютных скоростей реакций, получил уравнение температурной зависимости вязкости жидкости, почти полностью совпадающее с уравнением Я. И. Френкеля.

5. Теория сиботаксисов

Эта теория разработана применительно к сложным жидкостям и растворам. Основой для создания теории послужило сходство рентгенограмм реальных жидкостей и микрокристаллических тел. При обосновании своей теории Стюарт и Морроу (1927 г.) исходили из неприменимости точки зрения о том, что при плавлении межмолекулярное взаимодействие полностью разрушается, по крайней мере при температурах ниже критических. В связи с этим допускается, что упорядоченное размещение частиц в жидкости не ограничивается непосредственными соседями. Периодичность в расположении частиц может распространяться на большие объемы или группы, названные авторами теории «сиботаксисами» (от греческого *hibotos* — ковчег). В пределах сиботаксиса сохраняется упорядоченное размещение частиц, свойственное размещению молекул в кристалле.

Вся жидкость в любой момент времени распадается на небольшие группы-сиботаксисы и прилегающие к ним микрообъемы. Вследствие сравнительно интенсивного теплового движения частиц сиботаксисы не имеют резко очерченных границ. Преимущественная ориентация молекул (атомов) в их сердцевине непрерывно сменяется беспорядочным расположением в разделяющем сиботаксисы микрообъеме. Сиботаксисы не являются неизменными во времени: они непрерывно зарождаются и разрушаются. Атомы, первоначально принадлежащие к одной группировке, переходят к другой, вновь возникшей и обладающей иным расположением осей симметрии. Упорядоченное размещение частиц в кристалле и сиботаксисе обязано одним и тем же силам межмолекулярного взаимодействия. Однако первое состояние — жесткое, второе — подвижное.

Время существования сиботаксисов, а также соотношение объемов упорядоченной (собственно сиботаксисов) и разупорядоченной зон зависят от состава жидкости и температуры. Сиботаксис, даже весьма устойчивый во времени, характеризует структуру самой жидкости. Он не может быть квалифицирован

как представитель другой фазы. Сиботаксис не имеет физической границы раздела, при переходе через которую параметры состояния и свойства менялись бы скачкообразно. Возможный переход молекулы или атома из упорядоченной зоны в разупорядоченную не связан со строго определенными параметрами состояния и носит непрерывный характер, чем и отличается от классического фазового перехода. Таким образом, представления о формировании, распаде и взаимодействии сиботаксисов оставляют неизменным понятие о гомогенной системе.

Позднее наряду с термином «сиботаксис» получили распространение близкие по смыслу термины «рой», «комплекс», «микрोगруппировка», «кластер», последний получил наиболее широкое использование в металлургической и химической литературе.

6. Квазиполикристаллическая модель

Представления о квазиполикристаллическом строении металлических расплавов развиваются в работах В. И. Архарова, И. А. Новохатского, В. З. Кисунько, Г. С. Ершова и др. Квазиполикристаллическая модель рассматривает расплав как сочетание двух структурных составляющих: кластеров (микрообъемов с упорядоченным расположением частиц, близких к таковому в кристалле) и разделяющей кластеры разупорядоченной зоны с хаотическим и, как правило, более рыхлым расположением частиц. Разупорядоченная зона образует в расплаве непрерывную трехмерную ячеистую сеть, заполняющую промежутки между кластерами, беспорядочно ориентированными относительно друг друга.

Кластеры и разупорядоченная зона являются термодинамически неустойчивыми: парциальная величина энергии Гиббса для кластеров оказывается выше среднестатистического уровня для всего расплава, а для разупорядоченной зоны — ниже такового. Это обстоятельство определяет динамизм структуры расплава: и кластеры, и разупорядоченная зона оказываются короткоживущими. Они непрерывно локально перерождаются друг в друга благодаря флуктуациям энергии. Продолжительность жизни кластеров все же велика по сравнению с продолжительностью цикла термических колебаний частиц в жидких металлах (около 10^{-14} — 10^{-13} с), продолжительностью элементарных актов вязкого течения, диффузии, теплопроводности и других процессов, определяющих кинетические характеристики расплава.

Соотношение объемов, занимаемых кластерами и разупорядоченной зоной, определяется температурой расплава. С повышением температуры доля кластеров уменьшается, а доля разупорядоченной зоны возрастает. Наконец, при определенной температуре $T_{\text{раз}}$ наступает полное разупорядочение расплава,

при этом кластеры исчезают, а разупорядоченная зона занимает весь объем жидкости. $T_{\text{раз}}$ определяют по перегибу на кривой физическое свойство --- температура и переходу криволинейного участка к прямолинейному. Она на 200-900 °С превышает температуру плавления.

В соответствии с квазиполикристаллической моделью какое-либо физическое свойство металлического расплава Φ (плотность, текучесть, рассеивающая способность и др.) является аддитивной суммой парциальных вкладов структурных составляющих жидкости: $\Phi = \Psi_{\text{раз}}\Phi_{\text{раз}} + \Psi_{\text{кл}}\Phi_{\text{кл}}$, где $\Phi_{\text{кл}}$ --- парциальное свойство кластеров; $\Phi_{\text{раз}}$ --- парциальное свойство разупорядоченной зоны; $\Psi_{\text{раз}}$ и $\Psi_{\text{кл}}$ --- относительные доли разупорядоченной зоны и зоны кластеров, при этом $\Psi_{\text{кл}} + \Psi_{\text{раз}} = 1$.

Доли кластеров и разупорядоченной зоны можно определить по температурной зависимости какого-либо свойства, например кинематической вязкости ν . Так, для свинца при 330 °С $\Psi_{\text{кл}} = 0,32$, $\Psi_{\text{раз}} = 0,68$, а температура полного разупорядочения равна 750 °С. Размер кластеров свинца при 440 °С составляет 4,6 нм, число частиц в кластере --- 1700 атомов. При 500 °С размер кластеров равен 3,4 нм (18 координационных сфер, 530 атомов).

В чистом никеле доля разупорядоченной зоны при температуре плавления (1453 °С), определенная по температурной зависимости растворимости водорода, равна 39%. Полное разупорядочение никеля наступает при 2300 °С.

Упаковка атомов в кластерах (несмотря на их динамизм) довольно совершенна и в основных чертах подобна кристаллической. Это делает возможным перенесение некоторых свойств кристаллического состояния вещества на кластеры. В частности, по мнению авторов модели, в металлических расплавах существует кластерный полиморфизм. Он протекает обратимо при определенной температуре и сопровождается в той или иной мере скачкообразным изменением структурно-чувствительных характеристик жидкости. Так, абсолютные величины кинематической вязкости ν и энергии активации вязкого течения E_v расплавленного железа изменяются скачкообразно при 1640 ± 10 °С, а расплавленного висмута --- при 303 ± 7 °С (рис. 37). У жидких кобальта и никеля скачкообразных изменений вязкости в исследованном интервале температур нет. Полиморфное превращение в кластерах железа, по мнению авторов теории, протекает по механизму полиморфных превращений I рода по схеме о.д.к. $\rightleftharpoons$ г.д.к. В интервале температур расплавленного железа от температуры плавления до 1640 °С координация атомов в кластерах соответствует о.д.к.-упаковке, а при более высоких, чем 1640 °С, температурах --- г.д.к.-упаковке.

И. В. Гаврилин и Г. С. Ершов в рамках рассматриваемой модели представили плавление как процесс дробления макроскопического твердого тела на отдельные кластеры или блоки

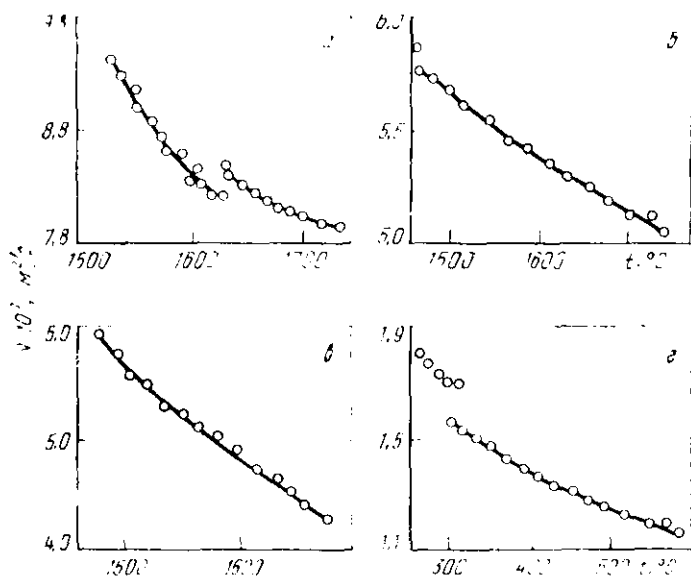


Рис. 37. Зависимость вязкости расплавленного железа (а), кобальта (б), никеля (в) и висмута (г) от температуры (по И. А. Новохатскому с сотр.)

с увеличением расстояния между ними до такого предела, при котором происходит разрыв межатомных связей, соединяющих поверхность двух соседних кластеров.

Число атомов в кластере с о.ц.к.-упаковкой, образовавшемся при плавлении, и его радиус равны:

$$n_{\text{о.ц.к.}} = \left(\frac{9}{16}\right) (\Delta H_{\text{исп}} / \Delta H_{\text{пл}})^3; \quad (24)$$

$$r_{\text{о.ц.к.}} = \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4}} n_{\text{о.ц.к.}} - 1\right) d / 2, \quad (25)$$

где d — межатомное расстояние в кристалле.

Для гранецентрированной упаковки кластера

$$n_{\text{г.ц.к.}} = \left(\frac{1}{4}\right) (\Delta H_{\text{исп}} / \Delta H_{\text{пл}})^3; \quad (26)$$

$$r_{\text{г.ц.к.}} = \left(\sqrt[3]{n_{\text{г.ц.к.}} / 2} - 1\right) d / 2. \quad (27)$$

Уравнения (26) и (27) с небольшой погрешностью можно использовать и для металлов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру. Ниже приведены значения n и r , рассчитанные при температуре плавления для некоторых металлов по уравнениям (24)–(27):

Металл	Fe	Ni	Cu	Al	Ag	Au	Pb	Li	Bi	Sb	Cd	Zn
n	7700	2380	4200	6750	3600	4870	1640	5700	5800	205	1270	925
r , нм	2,3	1,7	1,48	2,1	1,6	1,8	4,6	4,8	2,9	0,7	1,4	0,9

7. Квазихимическая модель

Представления о квазихимической модели микронеоднородного строения жидкости развиваются в работах. Б. А. Баума, Г. В. Тягунова и др. Она является результатом развития взглядов Стюарта, Френкеля, Эйринга. Наиболее полно она применима для анализа бинарных и более сложных металлических расплавов, в том числе промышленных — сталей, сплавов.

Согласно квазихимической модели, металлический расплав состоит из пространственных областей (группировок, сиботаксисов или кластеров), расположение атомов внутри которых характеризуется определенной упорядоченностью (ближним порядком). Вследствие сравнительно интенсивного теплового движения частиц кластеры не имеют четких границ: упорядоченная координация атомов по мере удаления от сердцевины кластера непрерывно сменяется другим их расположением. По той же причине время существования данного кластера ограничено и зависит от энергии химических связей в нем температуры. При одной и той же температуре возможно одновременное существование кластеров двух и более типов упорядочения.

Квазихимическая модель микронеоднородного строения жидкости учитывает следующие существенные моменты:

1) равноправие двух типов движения частиц жидкости — колебательного и трансляционного;

2) существенную роль сил межчастичного притяжения в формировании конденсированного (твердого и жидкого) состояния;

3) симметрию силового поля атомов, которая в большинстве металлов не претерпевает радикальных изменений при плавлении;

4) неравенство энергий взаимодействия атомов различной химической природы в случае двухкомпонентных и более сложных систем.

Последний пункт является основой понимания причин возникновения кластеров разного состава и строения, обладающих неодинаковой устойчивостью во времени.

Многие экспериментальные факты говорят о том, что самые устойчивые кластеры образованы наиболее сильно взаимодействующими компонентами. Именно в этом смысле данный вариант модели микронеоднородного строения и назван квазихимическим.

Структурная упорядоченность жидкости характеризуется количественными параметрами первой координационной сферы: наиболее вероятным кратчайшим расстоянием r_1 и числом ближайших частиц z_1 (координационным числом), а также средним размером кластеров — радиусом корреляции.

Часто рассматриваются и следующие за ближайшими координационные сферы r_2 и z_2 . Типы упорядочения с целью

описания их качественных изменений при смене состава или условий существования жидкости иногда удобно характеризовать по аналогии с упаковками в твердом состоянии, основываясь на численных значениях r_i и z_i : о.ц.к.-подобные, г.ц.к.-подобные и т. д. В этом термодинамическом пункте модель микронеоднородного строения внешне приобретает традиционные черты кристалличности. Отсюда совсем не следует паличие в жидкости соответствующих микрокристаллитов. Имеется в виду тенденция упорядочения, обусловленная симметрией силового поля атомов, составляющих данную жидкость.

На рис. 38 приведена схема образования микронеоднородной структуры расплавленного железа под влиянием примеси (на-

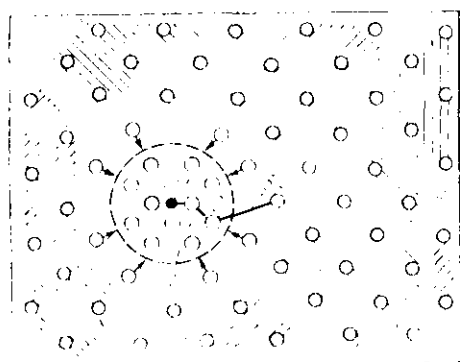


Рис. 38. Влияние примеси на образование микронеоднородной структуры железа:

1 — атом примеси; 2 — атом железа; 3, 4 — межатомные связи, номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности, 5 — кластеры типа Fe—Fe (о.ц.к.-подобное строение); 6 — кластер «примесного» типа (г.ц.к.-подобное строение).

пример, углерода). В расплавах железа с углеродом существуют межатомные связи Fe—Fe и Fe—C, причем последние сильнее первых. Согласно этой схеме, атом углерода (темный кружок) образует группировку («примесный» кластер) типа Fe_xC (выделен штриховой линией); размер кластера не превышает нескольких координационных сфер. На схеме показаны четыре типа межатомных связей (сплошные линии), номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности.

Подобная ситуация имеет место еще до плавления в твердой фазе. В области наименее прочных связей 4 и 3 при достижении температур солидус и ликвидус легко осуществляется миграция активированных атомов и вероятней всего возникновение локальных разрывов и структурных перестроек: при плавлении интенсивно разрываются связи типа 3 и 4. Связь нарушается, конечно, лишь между двумя соседними атомами. После ухода одного из них в новое квазистойчивое положение его место занимает другой, и связь восстанавливается, т. е. силы межчастичного взаимодействия продолжают играть решающую роль в поддержании ближнего порядка в системе и после расплавления.

В результате плавления в системе образуются кластеры —

динамические пространственные ассоциации (группировки) атомов железа, размеры и время жизни которых обусловлены особенностями межчастичного взаимодействия типа 3. Согласно рентгеноструктурным данным (см. далее), упорядочение таких атомов подобно о.д.к. упаковке. На рис. 38 эти группировки условно показаны штриховкой. Одновременно с группировками железа существуют и качественно иные микрообласти примесных кластеров, ближний порядок которых формируется межчастичным взаимодействием типа 2 и 1. В разбавленном растворе углерода в железе тип упорядочения таких кластеров близок к г.д.к. упаковке. Поскольку эти кластеры образованы более прочными связями, они отличаются большей стабильностью во времени.

При нагреве расплава размеры и время жизни кластеров уменьшаются, хотя примесные кластеры остаются более стабильными, чем микрообласти из атомов чистого железа. При температуре, большей температуры плавления, начинают разрываться связи типа 2, и лишь при очень высоком перегреве — связи типа 1 (т. е. $\text{Fe}-\text{C}$). Расплав из микронеоднородного становится микронеоднородным.

Устойчивые во времени кластеры возникают только благодаря примесям. Они образуют, как правило, с атомами матрицы (например, железа) более прочные связи, чем атомы матрицы между собой. Относительная прочность связей $\text{П}-\text{Fe}$ (здесь П — примесные элементы) может быть оценена по величине их электроотрицательностей. Эта величина определяет также относительный радиус соответствующего примесного кластера. Так, по расчетам Б. А. Баума и др., в расплавах $\text{Fe}-\text{C}$ радиус кластеров Fe_xC составляет 0,7 нм (~ 500 атомов железа на один атом углерода); в расплавах $\text{Fe}-\text{O}$ радиус кластеров Fe_xO равен 2,3 нм (~ 3000 атомов железа на один атом кислорода); в расплавах $\text{Fe}-\text{Cr}$ радиус кластеров Fe_xCr составляет 0,45 нм (~ 30 атомов железа на один атом хрома).

Квазихимическая модель микронеоднородного строения удобна для описания металлических жидкостей, если силовое поле составляющих их атомов отлично от сферического (например, $3d$ -металлы) и, следовательно, допускает образование направленных связей, а также для рассмотрения свойств и строения жидкостей вблизи температур кристаллизации, в многокомпонентных расплавах с разными типами межчастичного взаимодействия. Наиболее целесообразно применение этой модели в тех случаях, когда важны не столько общие свойства объекта, сколько отличительные его особенности, или когда в многокомпонентных расплавах процессы установления равновесия, вызванные изменением состава или температуры, протекают значительно медленнее, чем изменения внешних условий. Это ведет к возникновению и более или менее длительному существованию неравновесных состояний структуры.

8. Кластерная модель

Кластерная модель жидкого состояния часто используется при рассмотрении сложных растворов или расплавов. Под кластерами здесь понимается предпочтительная ориентация однородных и разнотипных атомов. В кластерной модели Н. А. Ватолкина предполагается, что экстенсивные свойства реальной системы аддитивно суммируются из свойств соответствующих кластеров. Для бинарной системы $A-B$, состоящей из трех не взаимодействующих типов кластеров AA , BB и A_nB , имеем:

$$\Phi = \Phi_A C_A + \Phi_B (1 - C_A) + \Phi_K C_A^n (1 - C_A),$$

где Φ_A и Φ_B — свойства чистых компонентов; n — индекс приведенного кластера, характеризующий соотношение атомов A и B в кластере A_nB ; Φ_K — приведенный вклад в свойство кластера A_nB ; C_A — концентрация компонента A (молярные доли).

Расчеты показали, что для металлических расплавов $Pd-Me$ (где Me — это Ni , Co , Cu , Fe , Ag) поверхностное натяжение, молярный объем, электрическая проводимость достаточно хорошо описываются приведенным уравнением при индексе кластера $n=0,4$. Вязкость расплавов хорошо описывается при $n=1,5$. Если принять $n=0,4$, то можно получить информацию о стехиометрическом соотношении компонентов в кластерах, определяющих поверхностное натяжение, молярный объем и электрическая проводимость: в расплаве могут быть кластеры A_2B_5 , A_4B_{10} и т. д.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключается важность модельных теорий жидкометаллического состояния?
2. Каково строение металлического расплава в соответствии с моделью жестких сфер?
3. Чему равен эффективный диаметр жесткой сферы? Что такое коэффициент упаковки, каков вид парного потенциала взаимодействия в модели жестких сфер?
4. Какие термодинамические и физические свойства позволяет рассчитывать модель жестких сфер?
5. Какие идеи положены в основу модели Бернала?
6. Каков способ классификации состояния вещества по Берналу?
7. Симметрии какого порядка отвечает расположение атомов в жидкости по Берналу?
8. Как реализуется диффузия и вязкость в жидком металле по Берналу?
9. Какой структурой обладает жидкость по Френкелю? Что такое дырка? В чем проявляется вязкое течение расплава по Френкелю?
10. Каков характер теплового движения частиц в расплавленных металлах по Френкелю? Что такое «время оседлой жизни»?
11. Как рассчитывается коэффициент диффузии в рамках дырочной модели? В чем проявляется вязкое течение расплава по Френкелю?
12. В чем суть модели свободного объема? Можно ли в рамках модели свободного объема рассчитать вязкость?
13. Что такое сиботаксис? Есть ли физическая граница раздела между сиботаксисами?

14. Какой структурой характеризуются кластеры и разупорядоченная зона в рамках квазиполикристаллической модели?
 15. Из вкладов каких структурных составляющих складываются физические свойства металлического расплава в рамках квазиполикристаллической и кластерной модели?
 16. Можно ли рассчитать число атомов в кластерах и их размер?
 17. Каковы основные положения квазихимической модели микронееднородного строения жидкости? В чем ее принципиальные отличия от квазиполикристаллической модели?
 18. Что такое примесный кластер? Какие силы ответственны за возникновение примесных кластеров? Какова их связь с окружающими атомами матрицы? Какие факторы определяют продолжительность жизни примесного кластера?
- Литература для самостоятельного изучения: [3, 4, 6, 7, 10, 16, 19, 20, 21, 27, 29].

Глава VIII

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ключевые слова: структурно-чувствительные свойства, плотность, удельный объем, динамическая вязкость, кинематическая вязкость, вязкое течение, энергия активации вязкого течения, поверхностное натяжение, межфазное натяжение, свободная поверхностная энергия, адсорбция, электрическая проводимость, электросопротивление, теплопроводность, магнитная восприимчивость

Физико-химические методы основаны на измерении с высокой точностью так называемых структурно-чувствительных свойств жидких чистых металлов и сплавов при различных температурах и составах (последнее — для сплавов). Наиболее часто производят измерения плотности, вязкости, поверхностного натяжения, электрической проводимости или электросопротивления, магнитной восприимчивости, теплопроводности, излучательной способности, скорости распространения звука или ультразвука и т. п.

Физико-химические методы позволяют непосредственно измерять свойства металлических жидкостей. Эта информация является весьма ценной, она широко используется в металлургических расчетах, а также для разработки и усовершенствования многих технологических приемов и процессов. Кроме того, результаты физико-химических методов успешно используются для истолкования строения металлических жидкостей. Поскольку из измерения свойств сведения о структуре жидкости непосредственно не вытекают, то физико-химические методы с точки зрения анализа структуры являются косвенными. Они хорошо дополняют дифракционные методы исследования структуры жидкости. Совместное использование результатов различных методов позволяет более точно характеризовать строение и свойства жидкости.

Основной прием изучения структуры расплавленных металлов физико-химическими методами заключается в сопоставлении кривых «структурно-чувствительные свойства — состав» с диаграммой состояния. Немонотонное изменение свойства при изменении концентрации и температуры, увязанное с диаграммой состояния, или отклонение расчетных в рамках какой-либо модели значений изучаемого свойства от экспериментально измеренных отражает изменение структуры жидкости (изменение межатомных расстояний и координационных чисел, разупорядочение или ассоциация атомов, образование интерметаллического соединения, расслаивание, возникновение микрогруппировок и т. п.).

Значительный вклад в создание и развитие физико-химических методов исследования внесла школа ак. И. С. Курнакова. По Курнакову, химическая диаграмма «состав — свойство», состоящая из совокупности линий или поверхностей, определяет состояние системы.

Методические вопросы определения тех или иных структурно-чувствительных свойств металлических расплавов в данной книге не рассматриваются; автор отсылает читателя к соответствующей учебной литературе. Задача данного раздела показать связь физических свойств расплавов с их строением.

1. Плотность

Плотность d (кг/м^3 или г/см^3) является обратной величиной удельного объема $V_{\text{уд}}$. Удельный объем твердого или жидкого металла можно представить состоящим из объема собственно атомов $V_{\text{ат}}$, который не изменится при изменении температуры и давления, и свободного объема $V_{\text{св}}$, заполняющего промежутки между атомами. Последний не остается постоянным при изменении внешних условий. Поэтому любое изменение — плавное или скачкообразное — межатомных расстояний, числа ближайших соседей или геометрии размещения атомов относительно фиксированного приводит к соответствующему изменению свободного объема и, следовательно, плотности. Можно считать, что плотность является интегральной характеристикой, наиболее тесно связанной со структурой жидкости.

В гл. III, посвященной плавлению, отмечено, что между типом кристаллической решетки металла и изменением плотности (удельного объема) при плавлении существует определенная зависимость. Металлы, обладающие плотными кристаллическими решетками (о.ц.к., г.ц.к., г.л. — Fe, Ni, Na, Al и др.), плавятся с увеличением объема, понижением плотности и координационного числа. Металлы, имеющие ажурные (рыхлые) кристаллические решетки (ромбоэдрические, тетрагональные и т. п. — Ge, Ga, Sb, Bi и др.), плавятся с увеличением плотности и координационного числа и уменьшением удельного объема.

В большинстве исследований выявляется линейная зависимость плотности расплавленных металлов от температуры. Однако, по мнению А. А. Вертмана и А. М. Самарина, изменение плотности (объема) при нагреве определяется увеличением числа «дырок» в жидкости, поэтому для описания температурной зависимости плотности (удельного объема) справедлива формула Френкеля $\Delta V = A \exp(-B/RT)$, где ΔV — изменение объема при нагреве; B — энергия активации объемного расширения.

Иногда на политермах и изотермах плотности обнаруживаются особые точки — перегибы, переломы или разрывы. Это позволяет авторам исследования высказать предположение об изменении строения жидкости в процессе нагрева или при изменении концентрации сплава.

По известной плотности, в частности по формуле А. З. Голлика и П. Ф. Чодлана, можно рассчитать координационные числа: $z_1 = 6,2 \cdot 10^3 r_1 d / M - 2,5$,

где M — молекулярная масса, г; d — плотность, г/см³; r_1 — межатомные расстояния, нм.

2. Вязкость

Одним из основных физических свойств жидкости, в том числе расплавленных металлов, является их вязкость, или текучесть. Свойство вязкости тесно связано со структурой жидкости и определяется межчастичным взаимодействием. Вязкость является одной из наиболее структурно-чувствительных характеристик жидкости.

Для характеристики вязкости принят коэффициент динамической вязкости η , называемый также динамической вязкостью. Значение этого коэффициента, зависящего от природы вещества, можно определить из закономерностей изменения силы внутреннего трения F , возникающей между двумя слоями несжимаемой жидкости, перемещающихся с различной скоростью относительно друг друга:

$$F = \eta S (dv/dx),$$

где S — площадь соприкосновения слоев, м²; dv/dx — градиент скорости слоев жидкости перпендикулярно направлению потока, с⁻¹. При $S = 1$ м² и $dv/dx = 1$ с⁻¹ коэффициент динамической вязкости численно равен силе трения. Единицы измерения коэффициента динамической вязкости в Международной системе СИ — Па·с, в системе СГС — Пуаз (1 Пуаз = 0,1 Па·с).

Кроме динамической вязкости, существует понятие кинематическая вязкость ν , которая равна отношению коэффициента динамической вязкости к плотности $\nu = \eta/d$. Единицы измерения

кинематической вязкости в системе СИ — $\text{м}^2/\text{с}$, в системе СГС — $\text{см}^2/\text{с}$, или Стокс ($1 \text{ Стокс} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$).

Выше уже приводились формулы (20)–(23) для расчета вязкости в рамках различных моделей расплавленных металлов. Так, по Я. И. Френкелю, вязкое течение заключается в переходе частиц из одного положения равновесия в другое с преодолением энергетического барьера, равного энергии активации. Последняя определяется силами межчастичного взаимодействия. Вязкость расплавленных металлов, следовательно, в значительной степени будет зависеть от изменения сил межчастичного взаимодействия при нагревании расплава или под влиянием другого элемента. Формулу Я. И. Френкеля (22) $\eta = A \exp(E_a/(RT))$ наиболее часто используют при обработке экспериментальных результатов; с повышением температуры динамическая вязкость экспоненциально понижается. Функция (22) в области $T \gg T_{\text{пл}}$ имеет горизонтальную асимптоту $\eta = A$.

Путом логарифмирования функции (22) получаем выражение $\ln \eta = \ln A + E_a/(RT)$, (28)

из которого вытекает линейность зависимости между $\ln \eta$ и $1/T$. Из графика функции (28) по экспериментальным данным рассчитывают энергию активации вязкого течения. Для простых жидкостей, в которых при повышении температуры не происходит структурных изменений или резкого ослабления межчастичных связей, установлены линейные зависимости между $\ln \eta$ и $1/T$; отклонение от прямолинейности зависимости $\ln \eta(1/T)$ свидетельствует об изменении структуры жидкости с повышением температуры.

В рамках модели свободного объема формула А. И. Бачинского (23) связывает динамическую вязкость и свободный объем жидкости:

$$\eta = c/(V - b).$$

Разделив уравнение А. И. Бачинского (23) на плотность d и произведя преобразования, получим

$$1/v = 1/c - (b/c)/d. \quad (29)$$

Из выражения (29) следует, что v^{-1} уменьшается с увеличением плотности d (понижением температуры расплава) по линейному закону.

При температурах жидкости, близких к температурам кристаллизации, выявлены два типа отклонений от формулы А. И. Бачинского (28): либо функция $v^{-1}(d)$ выражается кривой, обращенной выпуклостью к оси плотности, либо кривой, обращенной вогнутостью к оси плотности. Отклонения первого вида дают спирты и органические кислоты, отклонения второго вида — вода и расплавленные полуметаллы. Оба вида отклонений связаны со структурными преобразованиями в жидкой фа-

зе — первый вид — с агрегацией молекул, второй вид — с изменением характера расположения частиц жидкости.

Установлено, что для расплавленных полуметаллов с рыхлой упаковкой атомов в твердом состоянии наблюдаются отклонения зависимости $\eta^{-1}(d)$ от прямой линии по типу воды в области температур, близких к температуре плавления. Это обстоятельство указывает на то, что при небольших перегревах в расплавах этих веществ изменяется межатомное взаимодействие и происходит перестройка в размещении атомов. Для металлов с плотной упаковкой подобный эффект отсутствует.

Если исходить из положения, что при переходе из твердого в жидкое состояние энергия межатомного взаимодействия почти не изменяется, то следует ожидать существования определенной связи между изотермами вязкости и диаграммами состояния систем.

Согласно Н. С. Курнакову, в двойных системах, в которых взаимодействие между компонентами настолько велико, что образуется химическое соединение, не диссоциирующее в расплавленном состоянии, на диаграммах «состав—вязкость» должен существовать максимум (сингулярная точка), соответствующий этому химическому соединению и образованный в результате пересечения двух отдельных восходящих ветвей диаграммы состав—свойство (вязкость). Сингулярная точка наиболее отчетливо выражена при температурах, близких к температуре плавления химического соединения.

При образовании химического соединения, плавящегося incongruently, максимум вязкости в зависимости от степени диссоциации соединения проявляется менее ясно. С повышением температуры этот максимум сглаживается и смещается в сторону более тугоплавкого компонента. При образовании растворов характер изотерм вязкости зависит от соотношения сил связей между компонентами системы. Они обычно слабо выпуклы или слабо вогнуты к оси сплавов.

3. Поверхностное (межфазное) натяжение

Поверхностное натяжение возникает в слое жидкости (и твердого тела) на границе раздела с газом или собственным паром. Поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объемах фаз. Поверхностное натяжение на границе двух конденсированных фаз обычно называют межфазным натяжением.

Поверхностное (межфазное) натяжение — термодинамическая характеристика поверхности раздела двух фаз (тел), определяемая работой обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности. Работа образования новой

поверхности затрачивается на преодоление сил межчастичного сцепления (когезии) при перехода частиц вещества из объема тела в поверхностный слой. Равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю (как в объеме тела) и направлена внутрь той фазы, в которой силы сцепления больше. Поверхностное натяжение — мера некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое, или избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объемах фаз. Для жидкостей поверхностное натяжение — величина, тождественно равная свободной поверхностной энергии. Единицы измерения поверхностного натяжения в СИ — Дж/м² или Н/м, в системе СГС — эрг/см² или дин/см ($1 \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ Н/м} = 10^3 \text{ эрг/см}^2 = 10^3 \text{ дин/см}$).

Поверхностные силы играют в металлургических процессах огромную роль. Они определяют условия зарождения новых фаз в металлической жидкости, ассимиляцию неметаллических включений шлаковыми расплавами, пропитку и взаимодействие жидких металла и шлака с огнеупорной кладкой сталеплавильного агрегата и многое другое.

Поверхностное (межфазное) натяжение является структурно-чувствительной характеристикой. Любые изменения сил межчастичного взаимодействия, характера размещения частиц (межатомных расстояний и координационного числа) отражаются на величине σ . Зависимость поверхностного натяжения от строения и свойств металлической жидкости видна из рассмотрения различных теорий поверхностного натяжения. Так, Л. Л. Куниш определяет поверхностное натяжение через работу выхода электрона φ_e и радиус атома R_a :

$$\sigma = 444,5 \varphi_e / R_a.$$

С. И. Попель, В. В. Павлов и О. А. Есин для молекулярных, ионных и металлических жидкостей вывели уравнение, связывающее поверхностное натяжение σ с молярным объемом жидкости V , температурой T , избыточным изохорно-изотермическим потенциалом $F_{изб}$, упругостью насыщенного пара и со структурным фактором f , зависящим от числа частиц в одном моле вещества и способа их упаковки:

$$\sigma = - [(n_{об} - n_{пов}) / n_{об}] F_{изб} / (f N^{1/3} V^{2/3}),$$

где $n_{об}$ — число соседей частицы в объеме; $n_{пов}$ — число их в поверхностном слое; N — число Авогадро.

Для жидких металлов, которые рассматриваются как совокупность взаимодействующих атомов с симметричным сферическим полем, с простой кубической решеткой

$$\sigma = (\pi/6) RT [\ln(RT/(pV)) - 1] (N^{1/3} V^{2/3}).$$

Расчет по последней формуле поверхностного натяжения

для 15 металлов показал, что отклонение рассчитанных величин от экспериментальных близко к 5 %; в случае железа и никеля отклонение достигает 15 %.

Поверхностное натяжение существенно зависит от строения и свойств границ раздела. Присутствующие в расплаве так называемые поверхностноактивные примеси вытесняются в поверхностный слой, изменяют его строение и свойства и понижают поверхностное натяжение. По мнению Л. Л. Кунина, изменение σ может происходить уже при концентрации примеси в объеме около 10^{-7} — 10^{-8} % по массе. По концентрационной зависимости поверхностного натяжения при постоянной температуре по уравнению адсорбции Гиббса $\Gamma_2 = -\{a_2/(RT)\}(\partial\sigma/\partial a_2)$, где a_2 — активность растворенного компонента, можно рассчитывать величины адсорбции Γ_2 и построить кривую адсорбции.

4. Электрическая проводимость

Проводимость электричества в веществах обуславливается движением зараженных частиц — электронов или ионов, и ее величина зависит от количества носителей заряда и их подвижности.

Для металлического проводника, помещенного в электрическое поле, величина удельной электрической проводимости σ выражается следующим уравнением:

$$\sigma = j/E = nqu,$$

где j — плотность тока в проводнике; E — напряженность электрического поля; n — концентрация электронов проводимости; q — заряд электрона; u — подвижность электрона.

Подвижность электронов определяется соотношением

$$u = (1/2m)(\hbar/v),$$

где m — масса электрона; $\hbar$ — средняя длина пробега электронов; v — средняя скорость теплового движения электронов.

В СИ единица измерения удельной электрической проводимости σ (Ом·м)⁻¹.

Носителями тока в металлах являются валентные электроны, число которых может быть равно, больше или меньше числа атомов в данном объеме металла.

Подвижность электронов в металлах определяется, в основном, величиной их свободного пробега, в свою очередь длина свободного пробега зависит от рассеяния электронов.

В квантовой теории проводимости электрон рассматривается как частица, обладающая волновыми свойствами, а движение электронов проводимости через металл — как процесс распространения электронных волн.

Рассеяние электронных волн вызывается искажениями в решетке металла, причем эти дефекты должны по размерам пре-

восходить длину электронной волны. Центрами рассеяния в первую очередь являются искажения решетки, возникающие вследствие колебаний ее узлов. Так как электроны проводимости образуют вырожденный электронный газ, то средняя скорость теплового движения электронов практически не зависит от температуры. В то же время длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому подвижность электронов в металлах, а следовательно, и электрическая проводимость оказывается также обратно пропорциональной температуре.

Другими источниками рассеяния электронных волн будут являться примеси в металлах. При наличии примесей теряется периодичность решетки, происходит ее искажение, что, естественно, тормозит распространение электронных волн.

Механизм проводимости в металлических расплавах принципиально не отличается от механизма проводимости твердых металлов. Величина электрической проводимости также определяется концентрацией электронов проводимости и подвижностью электронов. Измерения электрической проводимости — один из важных методов исследования твердых и расплавленных металлов. Они позволяют выяснить динамику носителей заряда в макроскопическом теле, характер их взаимодействия друг с другом и другими объектами в теле.

5. Теплопроводность

Перенос тепла в металлах осуществляется свободными электронами и упругими колебаниями кристаллической решетки. Таким образом, коэффициент теплопроводности λ складывается из коэффициента теплопроводности решетки и коэффициента теплопроводности электронного газа: $\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_e$, где $\lambda_{\text{реш}}$ и λ_e — решеточная фононная и электронная составляющие, причем при обычных температурах $\lambda_e \gg \lambda_{\text{реш}}$. В процессе теплопереноса каждый электрон при наличии градиента температуры переносит энергию kT , благодаря чему отношение λ_e (последнюю можно с хорошей точностью заменить на λ) к электрической проводимости σ в широком интервале температур пропорционально температуре (закон Видемана—Франца—Лоренца: $\lambda/\sigma = LT$, где L — постоянная Лоренца). Наиболее точно закон Видемана—Франца—Лоренца выполняется для твердого состояния. Для жидких металлов этот закон в точности не соблюдается, так как электрическая проводимость изменяется при плавлении меньше, чем теплопроводность. Единица измерения теплопроводности λ в СИ Дж/(м·с·К).

6. Магнитная восприимчивость

Магнитная восприимчивость χ — величина, характеризующая связь намагниченности вещества J (А/м) с магнитным полем H (А/м) в этом веществе. В статических магнитных по-

лях магнитная восприимчивость равна $\chi = J/H$, где χ — величина безразмерная. Магнитная восприимчивость, рассчитанная на единицу массы (1 кг или 1 г), называется удельной $\chi_{уд} = \chi/d$.

Магнитные свойства металлов обусловлены магнитным моментом движущегося электрона (магнитный момент ядра почти в 2000 раз меньше магнитного момента электрона и им можно пренебречь). Ценность магнитных измерений для теории жидкого состояния заключается в том, что с их помощью можно проследить за изменением числа свободных электронов, так как при высоких температурах магнитная восприимчивость определяется в основном числом свободных электронов. Изменение числа свободных электронов при сильном взаимодействии соседей влияет на магнитный момент и через него отражается на величине магнитной восприимчивости. Наличие экстремальных точек на кривых магнитная восприимчивость — температура указывает на изменение числа свободных электронов, вызванное структурными изменениями в жидком металле.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие методы исследований называют физико-химическими?
2. В чем заключается основной прием физико-химических методов?
3. Что такое плотность расплавленного металла? От каких факторов зависит плотность расплава?
4. Чему равен коэффициент динамической вязкости жидкости?
5. Чему равен коэффициент кинематической вязкости расплава?
6. Зависит ли вязкость металлического расплава от температуры? Как находится по экспериментальным данным энергия активации вязкого течения? Связана ли вязкость расплава с энергией межатомного взаимодействия?
7. Что такое поверхностное и межфазное натяжения?
8. Зависит ли величина поверхностного (межфазного) натяжения от энергии межатомного взаимодействия?
9. Какие элементы называют поверхностно активными? Как рассчитать адсорбцию?
10. Чем определяется электрическая проводимость металлического расплава?
11. Чем вызывается рассеяние электромагнитных волн?
12. Что позволяют установить измерения электрической проводимости?
13. Как осуществляется перенос тепла в расплавленных металлах?
14. Что позволяют установить измерения магнитной восприимчивости?

Литература для самостоятельного изучения: [7, 18, 21, 25, 26, 27].

Глава IX

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Ключевые слова: кристаллическое железо, кристаллические структуры железа, расплавленное железо, жидкие сплавы железа, физические свойства расплавов, структура расплавов, расплавы Fe—C, расплавы Fe—Ni, расплавы Fe—O.

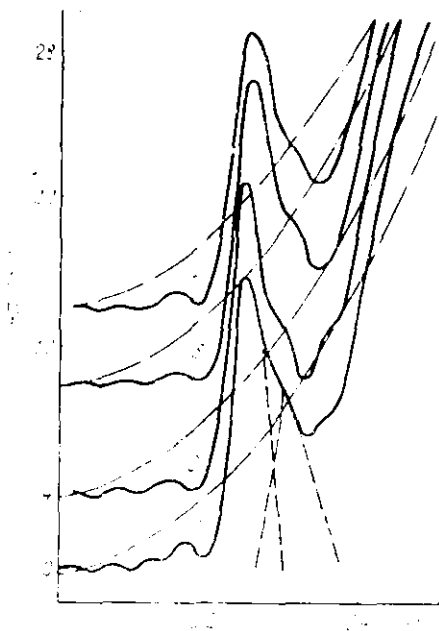
Железо, а также его ближайшие соседи по Периодической системе элементов кобальт и никель являются *3d*-переходными металлами с незаполненными *3d*-слоем электронов. В кристаллическом состоянии железо может находиться в зависимости от температуры и давления в четырех аллотропических формах: α , γ , δ и ϵ . Модификации α и δ являются изоморфными, они обладают объемноцентрированной кубической (о.ц.к.) кристаллической структурой. Особенность о.ц.к.-решетки — расположение на расстоянии r_1 от избранного за начало отсчета 8 атомов и еще 6 атомов на близком расстоянии r'_1 , при этом $r'_1/r_1 = 1.15$. γ -Fe обладает гранецентрированной кубической (г.ц.к.) структурой. Модификация ϵ существует при высоких давлениях, она обладает гексагональной плотноупакованной (г.п.) решеткой. Температура изоморфного перехода $\alpha \rightleftharpoons \delta$ равна 770 °C, при этом железо теряет магнитные свойства. Поскольку тип решетки при этом не меняется, то большей частью модификацию δ отдельно не выделяют. Температура превращения $\delta(\alpha) \rightleftharpoons \gamma$ равна 909 °C, а $\gamma \rightleftharpoons \delta$ — 1388 °C.

1. Расплавы чистого железа

Дифракционный анализ. Жидкое железо представляет собой трудный объект для дифракционных и физико-химических исследований. Это связано как с его высокой температурой плавления, так и большой химической активностью по отношению к материалам тигля и атмосфере печи. Поэтому, несмотря на то, что жидкие металлы стали изучать рентгеноструктурными методами более 60 лет тому назад, первые работы по жидкому железу появились только в середине 60-х годов. В табл. 3 и на рис. 18—21, 39 сопоставлены результаты дифракционных методов анализа расплавов чистого железа, выполненного различными исследователями. В большинстве случаев авторы высказываются о возможном типе структуре жидкости.

В исследованиях коллективов Н. А. Ватолкина и Э. А. Пастухова, П. В. Гельда и Б. А. Баума установлено, что повышение температуры расплавленного железа до 1630—1680 °C приводит к почти скачкообразному увеличению кратчайших межатомных расстояний и изменению типа размещения атомов в жидком металле от о.ц.к. к г.ц.к.-подобной. Результаты исследования О. И. Слуховского, А. С. Лашко и А. В. Романовой также свидетельствуют об изменении типа структуры ближнего порядка.

Рис. 39. Кривые радиального распределения атомов в расплавленном кобальте (1), никеле (2) и железе (3) вблизи температуры плавления; 4 — радиальное распределение атомов железа при 1750°C. Кривые 2, 3, 4 сдвинуты по оси ординат соответственно на четыре, девять и одиннадцать единиц (П. П. Голыц, В. А. Баум и др.).



но фиксируют снижение кратчайшего межатомного расстояния при температуре 1650°C и более (приводимые цифры снижения r_1 с 0,258 до 0,244 нм кажутся чрезмерно большими).

Плотность. На рис. 40 обобщены данные некоторых исследований о температурной зависимости плотности жидкого железа. Как следует из рисунка, плотность расплавленного железа при температуре плавления колеблется в пределах от 6900 до 7200 кг/м³.

В работе У. Миттага и К. В. Ланге проведена математическая обработка результатов сорока публикаций по определению плотности жидкого железа при различных температурах. Статистическая оценка литературных материалов показала, что достаточно линейная аппроксимация температурной зависимости плотности. В интервале температур от точки плавления до 1700°C плотность жидкого железа описывается формулой $d = 8851 - 1,15t$, где t — температура, °C, из которой следуют такие значения плотности:

Температура, °C	1550	1600	1650	1700
Плотность, кг/м ³	7069	7011	6954	6896

Из рис. 40 видно, что на политерме 8 при температуре 1600—1623°C имеется скачок, соответствующий снижению плотности на 2,37%. На политермах 11, 12 и 20 при 1670—1680°C наблюдается перегиб, политерма 5 криволинейна.

На рис. 41 приведена информация о плотности чистого железа (сумма концентрации 39 определенных примесей равна

0,04794 %), измеренной методом большой капли (политерма 20 на рис. 40). Характер расположения точек таков, что позволяет провести математическую обработку результатов измерения в

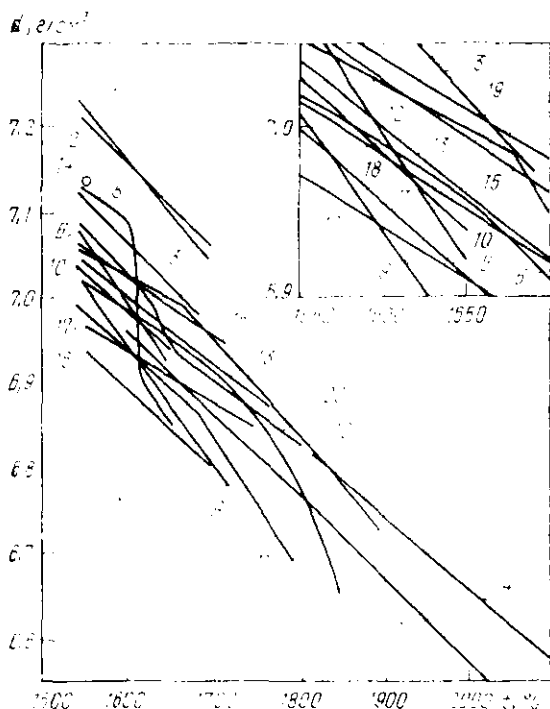


Рис. 40. Зависимость плотности жидкого железа от температуры по данным:

1 — У. Д. Кинджери; 2 — К. Бенедикса с сотр.; 3 — Г. Беккера с сотр.; 4 — Т. Сайто и У. Сакума; 5 — А. А. Вертмана, А. М. Самарина и Е. С. Филиппова; 6 — М. Г. Фроберга и Р. Вебера; 7 — А. Д. Киршенбаума и Дж. А. Кахилла; 8 — Д. Морига с сотр.; 9, 18 — Л. Д. Люки; 10 — С. Ватанабе; 11 — Г. Н. Еланского и В. А. Кудрина, метод проникающего излучения; 12 — А. А. Куприянова и С. И. Филиппова; 13 — Э. В. Криночкина с сотр.; 14 — Н. К. Джемилаева, С. И. Попеля и Б. В. Царевского; 15 — А. С. Басина и С. В. Станкуса; 16 — А. Адаши с сотр.; 17 — Н. С. Косилова, В. А. Баума с сотр.; 19 — В. И. Явояского, А. А. Ежова с сотр.; 20 — Г. Н. Еланского и В. А. Кудрина, метод большой капли

предположении как линейности, так и криволинейности температурной зависимости. Получены следующие уравнения регрессии:

$$d = 8800 - 0,951T, S^2_1 = 507; \Delta d = \pm 64$$

$$d = 5048,77 + 2,93T - 0,001T^2; S^2_2 = 731; \Delta d = \pm 77,$$

где d — плотность, кг/м^3 ; T — температура, K ; S^2_i — дисперсия; $\Delta d = \pm t_{\alpha} S$ — доверительный интервал; t_{α} — коэффициент Стьюдента

дента при заданной надежности $\alpha=0,99$. При числе экспериментов 20 $t_{\alpha}=2,86$. Сравнение дисперсий по критерию Фишера не подтвердило гипотезу о значимости различий, следовательно, уравнения прямолинейной и криволинейной регрессии равнодостоверны.

На рис. 41 обращает на себя внимание, что при температуре $\sim 1690^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{ан}}$) экспериментальные точки температурной зависимости плотности расплавленного железа располагаются несколько иначе, чем экспериментальные точки других температурных интервалов. Можно предположить, что это не является следствием ошибки эксперимента, поскольку такое явление воспроизводится как в режиме нагрева и охлаждения, так и на сплавах железа с углеродом и никелем в области их невысоких концентраций. Аномальное поведение плотности расплавленного железа (и его сплавов с углеродом и никелем) может быть связано с изменением темпа температурного приращения межатомных расстояний при нагреве или охлаждении и некоторым изменением структуры ближнего порядка металлического расплава в узком температурном интервале.

Если принять, что при температурах менее $T_{\text{ан}}$ расплавленное железо имеет одну структуру ближнего порядка, а при температурах более $T_{\text{ан}}$ — другую, то результаты измерения плотности можно аппроксимировать двумя прямыми:

при $T < T_{\text{ан}}$:

$$d = 8875,76 - 0,99T; S^2_1 = 90; \Delta d = \pm 28; \quad (30)$$

при $T > T_{\text{ан}}$:

$$d = 8338,05 - 0,727T; S^2_2 = 185; \Delta d = \pm 39. \quad (31)$$

Такой раздельной математической обработкой исходной информации при $T < T_{\text{ан}}$ и $T > T_{\text{ан}}$ в рамках гипотезы о различии структур ближнего порядка расплавленного железа при различных температурах удастся полное охватить экспериментальные точки и добиться, несмотря на уменьшение числа экспериментов в каждой серии вдвое, значительного снижения дисперсии и доверительного интервала — ср. значения S^2_i и Δd в уравнениях (28) — (31).

Вязкость. На рис. 42 сопоставлены результаты измерения вязкости расплавленного железа. Зависимости для сглаживания представлены в координатах $\ln \eta$ — $1/T$. По нашим измерениям методом крутильных колебаний температурная зависимость кинематической вязкости описывается следующим уравнением

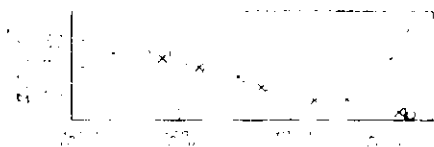


рис. 41. Зависимость плотности расплавленного железа от температуры (А. Н. Учайев, Г. Н. Еланский, В. А. Кудряков):
1 — нагрев; 2 — охлаждение

Рис. 42. Зависимость динамической вязкости жидкого железа от температуры по данным:

1 — А. А. Вертмана и А. М. Самарина; 2 — А. А. Романова и В. Г. Кочегарова; 3 — Р. П. Барфильда и Дж. А. Китченера; 4 — П. П. Арсентьева (сумма примесей в железе 0,132%); 5 — А. Б. Каплуна и М. И. Авдеева; 6 — Г. Кавалье (1963 г.); 7 — П. П. Арсентьева (сумма примесей в железе 0,030%); 8 — В. Кригера и Г. Тренклера; 9 — М. Г. Фроберга и Р. Вебера; 10 — Г. Шенка и М. Г. Фроберга; 11 — С. Ватанабе; 12 — Г. Кавалье; 13 — М. Тия; 14 — Т. Сайто и У. Сакима; 15 — К. Нарита и Т. Онобе; 16 — А. Н. Удчева, Г. Н. Еланского, В. А. Кудрина (вязкость измерена в Па·с)

регрессии (единицы вязкости 10^{-6} м²/с): $\ln \nu = -3,683 + 6456,04/T$; $S^2 = 0,000225$; $\Delta \nu = \pm 0,0043$. Энергия активации вязкого течения $E_v = 53,7$ кДж/моль.

С использованием результатов собственных измерений кинематической вязкости и плотности рассчитали температурную зависимость динамической вязкости ($\eta = \nu \rho$, мН·с/м², или мПа·с): $\ln \eta = -1,807 + 6583,33/T$; $S^2 = 0,000196$; $\Delta \eta = \pm 0,04$. Энергия активации вязкого течения $E_\eta = 54,7$ кДж/моль.

По данным П. П. Арсентьева, вязкость (Па·с) расплавленного железа с суммой примесей 0,030% выражается уравнением $\lg \eta = 1951/T - 2,327$, $E_\eta = 36 \div 40$ кДж/моль, а вязкость железа с суммой примесей 0,132% и выше выражается уравнением $\lg \eta = 2985/T - 2,827$, $E_\eta = 46 \div 59$ кДж/моль. Графически уравнения представлены на рис. 42 политермами 7 и 4 соответственно.

Как видно из рис. 42, основная масса результатов в координатах $\ln \eta - 1/T$ аппроксимируется прямыми линиями. Только в случае 1 зависимость описывается двумя пересекающимися прямыми, а в случае 5 — зависимость криволинейная:

$$\ln \eta = 11,429 - (44,510 \cdot 10^3/T) + (48,964 \cdot 10^6/T^2).$$

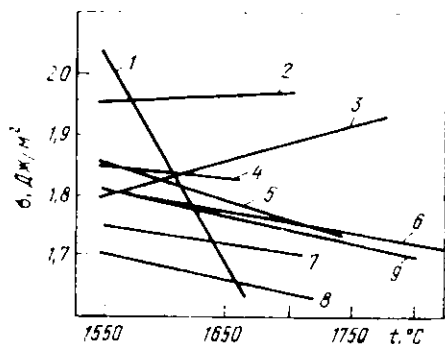
Уже отмечалось, что в работах В. И. Архарова и И. А. Повахатского и др. (см. рис. 38) при 1640 °С на политерме кинематической вязкости обнаружен скачок; авторы трактуют его как структурное превращение I рода в кластерах, протекающее по схеме о.д.к. $\rightleftharpoons$ г.д.к.

Поверхностное натяжение. Данные о поверхностном натяжении жидкого железа σ и его сплавов сильно расходятся. Рас-

хождения обусловлены, с одной стороны, различной методикой измерения поверхностного натяжения, а с другой стороны, они вызваны различной концентрацией поверхностно активных веществ. В расплавах железа наибольшей поверхностной активностью обладают кислород, сера, сурьма, селен и азот. При одновременном присутствии в железе кислорода и серы поверхностное натяжение оказывается меньшим, чем в присутствии одного из них при той же концентрации.

Рис. 43. Зависимость поверхностного натяжения жидкого железа от температуры по данным:

1 — В. Сикора; 2 — Р. Мураки с сотр.; 3 — Е. М. Фазера с сотр.; 4 — Ю. Каван; 5 — А. А. Кузнецова и С. И. Филиппова; 6 — Э. В. Криночкина, К. Т. Курочкина, П. В. Умрихина; 7 — С. И. Полежа с сотр.; 8 — Б. А. Аллена и У. Д. Кинджери; 9 — А. Н. Ушаева, Г. Н. Еланского, В. А. Кудрина



На рис. 43 представлены некоторые результаты измерения поверхностного натяжения жидкого железа. Во всех работах полимеры поверхностного натяжения аппроксимированы прямыми. В двух работах (прямых 2 и 3, метод висющей в электромагнитном поле капли) выявлено возрастание поверхностного натяжения железа с повышением температуры. В остальных работах установлено, что σ жидкого железа с ростом температуры падает. По данным наших измерений методом большой капли рассчитано следующее уравнение регрессии температурной зависимости поверхностного натяжения (мДж/м^2): $\sigma = 2428 - 0,337 T$, $S^2 = 40,7$; $\Delta\sigma = \pm 18,1$.

Структура расплавленного железа. Высокотемпературная модификация $\delta\text{-Fe}$ имеет о.п.к. кристаллическую структуру.

Из рассмотрения результатов дифракционных анализов следует, что железо после расплавления сохраняет о.п.к. (δ)-подобную структуру ближнего порядка. О возможности существования именно таковой структуры ближнего порядка расплава говорят эксперименты А. В. Лякуткина, И. С. Иващенко и В. К. Григоровича по непрерывной регистрации абсолютных значений магнитной восприимчивости с точностью 1% на образцах массой 5—30 мг при изменении температуры. Во всех случаях, даже при переохлаждении расплава в область устойчивой γ -фазы ($910\text{--}1392^\circ\text{C}$), первичная кристаллизация неизменно происходила в δ -фазу, обычно превращающуюся при дальнейшем охлаждении в γ -фазу. Этот факт указывает на отсутствие в расплавах железа структурных элементов, близких к г.д.к. (γ)-фазе, и на энергетическую выгодность зарождения

центров кристаллизации δ -фазы. По мнению В. К. Григоровича, с точки зрения электронного строения металлических жидкостей о.ц.к.-подобная структура ближнего порядка в расплавленном железе обусловлена сохранением обменного взаимодействия ионов Fe^{2+} с оболочкой d^6 .

При рассмотрении плотности и вязкости (см. рис. 40—42) мы уже сталкивались с аномалиями и переломами на кривых этих свойств жидкого железа; аномалии обнаружены и на кривой магнитной восприимчивости.

Анализ данных дифракционных и физико-химических методов исследования позволил выдвинуть гипотезу о структуре расплавленного железа. После расплавления структура ближнего порядка железа является о.ц.к.-подобной. Аномалии на политермах плотности расплавленного железа при 1660—1690 °C связаны, по всей видимости, со структурным переходом, который выражается в основном в увеличении кратчайших расстояний между атомами. Последнее зафиксировано дифракционными методами. Вероятно, при этом переходе не происходит значительного изменения энергии межатомного взаимодействия. При температурах 1660—1690 °C структура ближнего порядка расплавленного железа вследствие усиления трансляционного движения ионов железа начинает претерпевать качественные изменения, трансформируясь от низкотемпературной о.ц.к.-подобной к статистической структуре ближнего порядка перегретых расплавов. Последняя отличается от о.ц.к.-подобной более высокими значениями межатомных расстояний и координационных чисел. Расчет по результатам измерения плотности по методике Е. С. Филиппова дал значения координационных чисел при $T < T_{\text{ан}}$ 8,4 и при $T > T_{\text{ан}}$ 9,0. Полный переход к статистической структуре ближнего порядка перегретых расплавов осуществляется, по всей видимости, при весьма высоких перегревах, превышающих 250—300 °C.

2. Расплавы железо—углерод

Среди примесей железа углерод занимает ведущее место, он определяет тип сплава железа и возможную область применения. Уже сравнительно небольшие колебания концентрации углерода приводят к значительным изменениям разнообразных свойств как жидкого, так и твердого сплава. По строению и свойствам расплавов Fe—C накоплен значительный материал. Тем не менее до сих пор нет единства взглядов на природу и строение расплавов Fe—C .

Дифракционный анализ. Расплавы Fe—C методом дифракции рентгеновских лучей изучены в работах А. Ф. Вишкарёва, В. И. Явойского, Н. А. Ватолина, П. В. Гельда, Б. А. Баума и др.

П. В. Гельд, Б. А. Баум с сотр. рентгеновским методом установили концентрационные зависимости параметров ближнего порядка расплавов Fe—C (рис. 44). Они пришли к заключению,

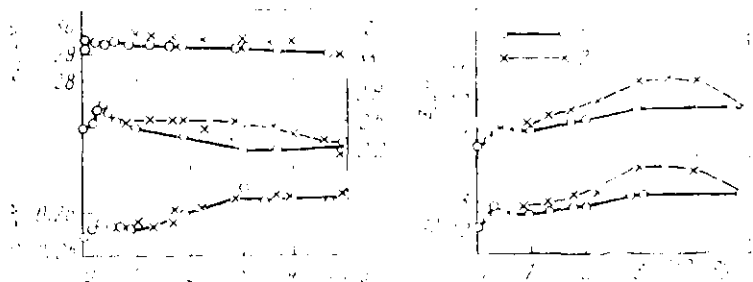


Рис. 44. Концентрационные зависимости вектора рассеяния K_1 , высоты первого максимума $a(K_1)$ структурного фактора, наиболее вероятных кратчайших межатомных расстояний r_1 и координационных чисел при симметричном $Z_{\text{сим}}$ и полном Z_{Σ} выделении первого максимума (П. В. Гельд,

Б. А. Баум и др.): 1 — 1550 °C; 2 — перегрев 15 °C.

которое в целом согласуется с данными других авторов, что в чистом жидком железе размещение атомов можно охарактеризовать как о.ц.к.-подобное. Первые порции углерода формируют в матрице жидкого железа, имеющего о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка, области с более плотной упаковкой атомов, сходной с г.ц.к.-подобной. Об этом свидетельствует возрастание высоты первого максимума, значений координационных чисел и наиболее вероятных межатомных расстояний. При содержании углерода 0,3–0,5% этот тип ближнего упорядочения становится в расплаве преобладающим. Дальнейший рост содержания углерода приводит к внедрению ионов углерода между ионами железа и некоторому увеличению расстояния между ними. Это сопровождается как ростом r_1 , так и среднего числа ближайших соседей при сохранении г.ц.к.-подобного типа упаковки, ибо число соседей типа Fe—Fe остается постоянным. При концентрациях углерода $>3\%$ значения r_1 вновь стабилизируются и весьма мало меняются вплоть до 5% C.

Плотность. Результаты большинства опубликованных работ (рис. 45 и 46) свидетельствуют о том, что под влиянием углерода плотность расплавленного железа в широкой области концентраций изменяется немонотонно. Только в некоторых работах, в которых исследованы сплавы, сильно отличающиеся друг от друга по содержанию углерода, концентрационная зависимость плотности аппроксимирована плавными линиями.

Вязкость. Имеющиеся в литературе данные о вязкости расплавов Fe—C заметно расходятся между собой. Также различается и трактовка полученных результатов. В первых исследованиях результаты трактовались, в основном, с позиции вытеснения кислорода из расплава при растворении углерода. В последнее время для объяснения хода кривых «вязкость-со-

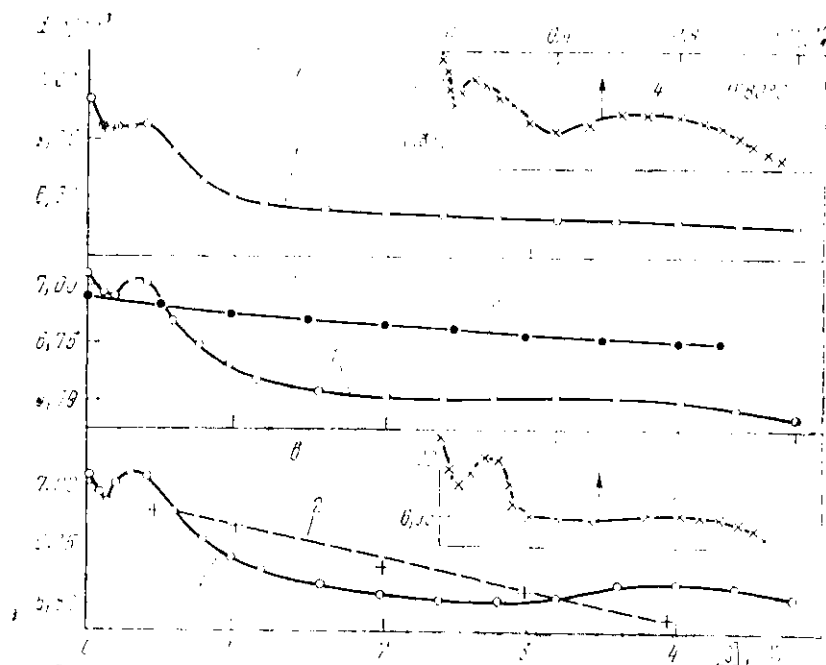


Рис. 45. Зависимость плотности расплавов Fe—C от содержания углерода при $t, ^\circ\text{C}$: а — 1700; б — 1600; в — 1550

По данным:

1 — А. А. Кузнецова и С. П. Филиппова; 2 — Б. А. Баума и В. М. Замыatina;
3 — Л. Д. Люки; 4 — Н. С. Косилова и Б. А. Баума.

став» привлекаются представления о структуре металлической жидкости.

Подробные исследования вязкости расплавов на основе железа выполнены П. П. Арсентьевым с сотр. На изотермах вязкости расплавов Fe—C (рис. 47) выявляется несколько характерных участков. На первом участке до концентраций углерода 0,05—0,06% вязкость понижается, что связано с разрыхлением под влиянием углерода δ -подобной структуры расплава. На втором участке (0,06—0,25% C) вязкость растет и проходит через максимум при 0,08—0,12% C. Здесь наряду с δ -подобной структурой образуется γ -подобная структура. Возникшая неоднородность в расплаве сопровождается некоторым повышением вязкости. Переход δ -подобного в γ -подобный раствор завершается при 0,08—0,12% C, которым отвечает перегиб на изотермах вязкости.

В дальнейшем вязкость понижается, что обусловлено увеличением удельного объема расплава, разрыхлением γ -подобной структуры под влиянием внедряющегося углерода. На последнем — заэвтектическом — участке из насыщенного γ -подобного раствора происходит выделение группировок графита, образу-

щего, вероятно, самостоятельную фазу. Это сопровождается существенным повышением вязкости и энергии активации вязкого течения.

Следует заметить, что по измерениям П. П. Арсентьева примерно также изменяется вязкость жидкого металла при кислородно-конвертерной плавке.

В исследовании А. Н. Учаева, Г. П. Еланского и В. А. Кудрина выявлена экспоненциальная зависимость η от температуры в области исследованных концентраций углерода. Под влиянием углерода кинематическая вязкость расплава и энергия активации вязкого течения изменяются немонотонно (см. рис. 46): на кривых η и E_a виден минимум при содержании углерода около 0,18% и максимум при 0,35—0,45%.

Поверхностное натяжение. На рис. 48 приведены изотермы поверхностного натяжения расплавов Fe—C. Изотермы 1—3 и 5 прямолинейны и имеют слабый наклон в сторону понижения σ при возрастании концентрации углерода. Изотермы

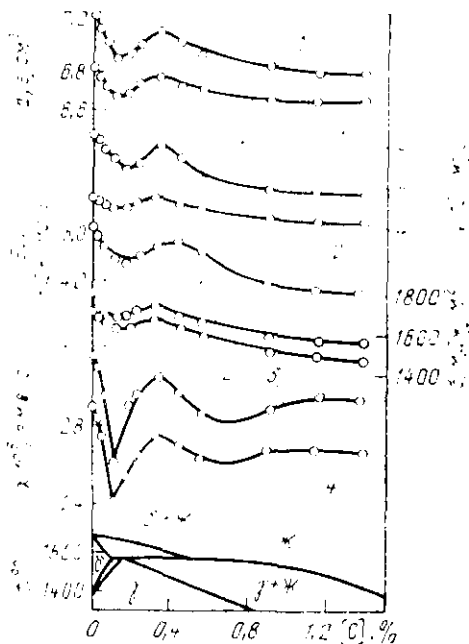


Рис. 46. Влияние углерода на плотность, кинематическую вязкость, энергию активации вязкого течения, поверхностное натяжение и магнитную восприимчивость расплавов железа (А. Н. Учаев, Г. П. Еланский, В. А. Кудрин) при t , °C:

1 — 1550; 2 — 1800; 3 — 1100; 4 — 1575

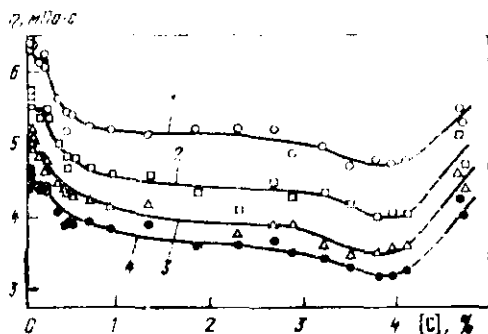


Рис. 47. Изменение динамической вязкости расплавов Fe—C (П. П. Арсентьев и др.) при t , °C: 1 — 1550; 2 — 1600; 3 — 1650; 4 — 1700

4 и 6 наклонены сильнее. Изотерма 8 имеет значительный наклон в области низких концентраций углерода и становится практически горизонтальной при содержаниях углерода $>1,5\%$. Резкое снижение σ демонстрирует изотерма 9. Полное отсутствие монотонности в изменении поверхностного натяжения расплава при изменении концентрации углерода вытекает из изотермы 7.

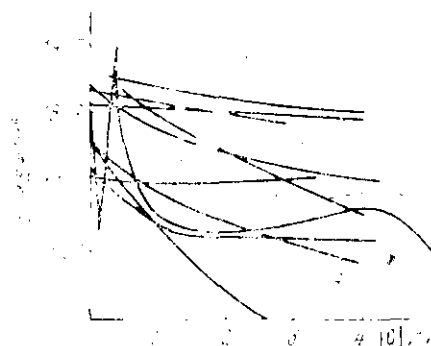


Рис. 48. Влияние углерода на поверхностное натяжение расплавленного железа при $1560 \pm 10^\circ\text{C}$ по данным:

- 1 — Р. А. Карасева и А. М. Самарина; 2 — Э. В. Криночкина и др.; 3 — С. А. Ближнюкова (1600°C); 4 — В. И. Ниженко и Л. И. Флока; 5 — У. Кинджери; 6 — Б. А. Баума; 7 — А. А. Куприянова и С. И. Филиппова; 8 — Б. В. Царевского и С. И. Попеля; 9 — Я. Кавал; 10 — У. Миттага и К. В. Данс

В работе А. И. Учаева, Г. И. Еланского и В. А. Кудрина установлено линейное падение поверхностного натяжения расплавов Fe—C с ростом температуры. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения (см. рис. 46) четко фиксирует минимум при $0,15\%$ C и максимум при содержании углерода около $0,35\%$. При более высоких концентрациях углерода σ плавно понижается. Кривые поверхностного натяжения подобны кривым плотности и вязкости. На этом же рисунке представлена концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов Fe—C. Она изменяется немонотонно: при $0,11\%$ C четко выявляется минимум.

В сплавах на основе переходных металлов вследствие малой длины свободного пробега электронов и сильного взаимодействия d -электронов с ионами большое влияние на магнитные (и электрические) свойства оказывает структура ближнего порядка (в отличие от сплавов на основе простых металлов). В связи с этим изломы на изотермах магнитной восприимчивости в значительной мере отражают условия перестройки структуры ближнего порядка в расплавах Fe—C.

Структура расплавов Fe—C. Концентрационные зависимости плотности, поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости расплавов Fe—C описываются немонотонными кривыми (см. рис. 46). На нем изменение физических свойств расплавленного железа под влиянием углерода сопоставлено с диаграммой состояния. Рисунок позволяет заключить, что минимумы на изотермах d , χ и σ примерно соответствуют точке i ($0,16\%$ C) на диаграмме состояния Fe—C.

Минимум на кривой магнитной восприимчивости χ близок к точке H (0,10% C).

Изучение сплавов Fe—C осложняется тем, что наряду со стабильным равновесием Fe — графит существует метастабильное равновесие Fe — цементит.

Форма присутствия углерода в расплавах Fe—C до сих пор окончательно не установлена, хотя это является принципиально важным для анализа строения металлической жидкости. Имеются по крайней мере четыре точки зрения относительно формы существования углерода в расплавленном железе:

1) О. А. Есин и П. В. Гельд на основании анализа работ по электропереносу углерода пришла к заключению, что углерод в твердых растворах с железом находится в виде катионов C^{4+} при этом он отдает свои валентные электроны железу, имеющему незаполненную $3d$ -оболочку;

2) углерод присутствует в железе в атомарной форме, образуя с железом раствор;

3) согласно Л. Даркену, в расплавах, помимо атомарного углерода, присутствует еще и карбид железа (цементит) Fe_3C . Е. Тыркелем отмечено, что углерод, по мнению сторонников единой диаграммы состояния, находится в виде соединения Fe_3C и только в твердом растворе цементит разлагается на аустенит и графит:

4) по мнению А. А. Вертмана и А. М. Самарина, углерод при концентрации последнего $>2\%$ находится в расплавленном железе в виде пакетов графита, т. е. жидкий чугун при температурах литейных процессов представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из насыщенного раствора углерода в железе и диспергированной фазы (пакеты графита), имеющей размер 1—10 нм.

При анализе строения и свойств (см. рис. 4б) расплавов Fe—C будем исходить из микронеоднородного строения металлических жидкостей, вызываемого различием потенциала межатомного взаимодействия Fe—Fe и Fe — примесь, и электронного строения расплавов. Примем, что при плавлении железа структура ближнего порядка расплава остается подобной о.ц.к.-упаковке, а углерод, как и в твердом растворе, может размещаться в октаэдрических пустотах.

В о.ц.к.-решетке октаэдрические пустоты позволяют разместить сферу радиусом $r_{o.n} = 0,154r$, где r — радиус жестких шаров, из которых построена о.ц.к.-решетка, $r = (a\sqrt{3})/4$; a — параметр решетки. Для о.ц.к.-решетки $\delta = Fe$ при $1500^\circ C$ $a = 0,2934$ нм, тогда $r_{o.n} = 0,0196$ нм. Радиус атома углерода $r_C = 0,077$ ам, а катиона $r_{C^{4+}} = 0,020$ нм. Электронное строение изолированного атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. Растворяясь в железе, атом углерода отдает свои 4 внешних электрона с уровней $2s^2 2p^2$ в коллективизированное состояние. Это не равнозначно потере 4 внешних электронов при ионизации атома; коллективи-

зироанные электроны принадлежат в равной степени данному атому углерода и окружающим атомам железа, которые в свою очередь отдают свои внешние электроны с уровня $4s^2$ в коллективизированное состояние (строение внешнего электронного слоя изолированного атома железа $3p^6 3d^6 4s^2$). Взаимодействие коллективизированных электронов с остовами атомов является основой металлической связи. Электронное строение атомов, как уже отмечалось, ответственно за тип кристаллической структуры металла и полиморфные превращения.

Углерод, внедряясь в октаэдрическую пустоту о.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка расплавленного железа, приобретает эффективный радиус, в принципе отличающийся от радиуса атома или иона C^{4+} (он более 0,02 нм и менее 0,077 нм, по данным В. К. Григоровича — 0,055 нм). Это приводит к тетрагональному искажению исходной решетки за счет сдвига двух атомов железа в направлении, параллельном ребру куба элементарной решетки. Кроме того, наличие значительного избытка положительного заряда иона углерода (C^{4+}) по сравнению с ионом железа (Fe^{2+}) может приводить к гибридизации $2s$ и $2p$ -орбиталей атомов углерода и $3d$ -орбиталей атомов железа. Другими словами, формируются локализованные (полярные) $Fe-C$ -связи. Образование локализованных $Fe-C$ -связей можно также трактовать как образование группировок типа Fe_xC . Искажение о.ц.к.-подобной упаковки и образование группировок изменяют средние межатомные расстояния и число ближайших соседей в жидкости, что отражается на положении и высоте главного интерференционного максимума кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и соответственно приводит к увеличению удельного объема расплава, плотность при этом снижается со значительными отклонениями от аддитивности (см. рис. 46).

Вид изотерм вязкости и энергии активации вязкого течения отражает изменения в характере взаимодействия единиц вязкого течения. Снижение вязкости в интервале концентраций 0—0,16% C, может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, увеличением удельного объема, что само по себе должно приводить к уменьшению коэффициента вязкого течения, и, во-вторых, образованием группировок типа Fe_xC . В течение времени существования такой группировки связующие электроны входящих в ее состав атомов участвуют преимущественно в формировании «внутренних», локализованных связей, поэтому взаимодействие $Fe-C$ -группировок с окружающими атомами железа оказывается ослабленным. Но поскольку взаимные превращения частиц осуществляются, в основном, по наиболее слабым связям (т. е. вблизи границ группировок), коэффициент вязкого трения и энергия активации вязкого течения в результате формирования названных группировок понижаются.

Появление в расплаве группировок, энергия взаимодействия

которых с окружающими структурными единицами расплава оказывается ослабленной, приводит к вытеснению этих группировок в поверхностный слой и, как следствие этого, к снижению поверхностного натяжения.

С увеличением концентрации углерода число группировок Fe_xC будет увеличиваться, а значения d , σ , v , E_v , χ соответственно уменьшатся. Однако это не может продолжаться беспрестанно, поскольку растворимость углерода в δ -Fe ограничена (при 1493°C растворимость углерода в δ -Fe составляет 0,1%). В жидком состоянии вследствие большей подвижности атомов растворимость углерода в δ -подобном железе возрастает (по всей видимости, до 0,14—0,17%, см. рис. 46). При увеличении содержания углерода $>0,16\%$ в расплаве формируются области с более плотной упаковкой атомов. Согласно дифракционным исследованиям, эти области сходны с г.ц.к.-упаковкой. Внедрение углерода в октаэдрические пустоты г.ц.к.-подобного расплава железа, имеющие размер $r_{o,п}=0,41$ $r=0,052$ нм, слабо изменяет межатомные расстояния в расплаве.

Образование в расплаве областей с более плотной упаковкой приводит к возрастанию плотности расплава. Кроме того, с увеличением концентрации углерода возрастает и концентрация группировок Fe_xC , которые, начиная с некоторой концентрации углерода в расплаве (0,14—0,17%), взаимодействуют не только с окружающими их атомами железа, но и друг с другом. Иначе говоря, происходит как бы «перекрывание» группировок. Тогда атом железа, входящий первоначально в группировку Fe_xC , т. е. с одним атомом углерода, в результате «перекрывания» и перераспределения плотности заряда вследствие этого оказывается связанным уже с двумя и более атомами углерода. Таким образом, эффект дополнительной связи Fe—C будет ослабляться, однако вследствие более высокой энергии связи разноименных атомов по сравнению с одноименными средняя энергия межчастичного взаимодействия в расплаве будет увеличиваться. Это находит свое отражение в возрастании поверхностного натяжения, кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения.

Перестройка структуры ближнего порядка из о.ц.к.-в г.ц.к.-подобную заканчивается, по-видимому, при концентрации углерода 0,3—0,4%. Кроме того, этой концентрации углерода соответствует такая концентрация группировок типа Fe_xC в расплаве, когда расстояние между атомами углерода становится равным радиусу эффективного действия избыточного заряда атома углерода (или, иначе говоря, радиусу группировки). Вследствие того полностью исчезает эффект дополнительной (полярной) связи и расплав превращается из микронеоднородного в однородный, так как в нем уже нельзя выделить атомные группировки разного состава и по-разному взаимодействующие с окружающими их структурными единицами расплава. Этой

концентрации углерода соответствует максимум d , σ , v , E_v , χ (см. рис. 46).

Накопление группировок Fe_xC в расплаве не происходит беспредельно. При высоких ($>2\%$) концентрациях углерода и умеренных температурах (не более $1450-1500^\circ C$) не исключена возможность их разрушения и образования в расплавах пакетов графита.

Температура также влияет на строение расплавов $Fe-C$. Как уже отмечалось, на политермах плотности расплавленного железа и его сплавов с углеродом при содержании углерода $<0,2\%$ при температурах $1690-1650^\circ C$ имеются аномалии. Выше была предложена модель такого явления, связанного с изменением кратчайших межатомных расстояний и переходом структуры ближнего порядка расплава от о.ц.к.-подобной к статистической структуре перегретых расплавов, переход осуществляется без значительного изменения энергии межатомного взаимодействия. Характерно, что аномалии на политермах плотности расплавов $Fe-C$ исчезают при содержаниях углерода $>0,2\%$. Примерно при этих же концентрациях углерода начинается переход от о.ц.к.- и г.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка расплава, в интервале концентраций $0,17-0,55\% C$ структура ближнего порядка содержит элементы подобные о.ц.к.- и г.ц.к.-упаковке. При более высоких концентрациях углерода структура ближнего порядка становится полностью г.ц.к.-подобной.

Можно полагать, что г.ц.к.-подобная структура ближнего порядка при перегреве также трансформируется в статистическую структуру перегретых расплавов. Однако разница между г.ц.к.-подобной структурой ближнего порядка и статистической структурой перегретых расплавов значительно меньше, чем разница между о.ц.к.-подобной структурой и статистической структурой перегретых расплавов. В связи с этим переход к статистической структуре расплавов, содержащих $>0,2\% C$ и имеющих элементы г.ц.к.-подобной структуры, протекает без заметных изменений межатомных расстояний и координационных чисел и не фиксируется при измерении структурно-чувствительных свойств металлического расплава.

Диаграммы структур расплавов $Fe-C$. Результаты дифракционных и физико-химических методов исследования позволяют с большой достоверностью заключить, что структура ближнего порядка расплавов $Fe-C$ под влиянием углерода и температуры не остается постоянной, а претерпевает значительные изменения. В настоящее время имеется несколько попыток представления диаграммы состояния расплавов железа с углеродом (рис. 49), а также с другими элементами. Выделенные на диаграмме возможные структуры ближнего порядка расплавов обозначены символами соответствующих кристаллических решеток: о.ц.к.-подобная — $\delta_{ж}$, $J\delta_0$, о.ц.к., о.ц.к.-ж; г.ц.к.-подобная —

$\gamma_{ж}$, J_{γ} , г.ц.к.ж; структура ближнего порядка со статистической упаковкой — $J_{\delta,с}$, $\gamma_{ст.уп}$, δ , с. На рис. 49 сохранены обозначения структур ближнего порядка, введенные авторами цитируемых работ.

Результаты измерения комплекса физических свойств (см. рис. 46) и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на свойства и строение жидкого металла позволили представить диаграмму возможных структурных распла-

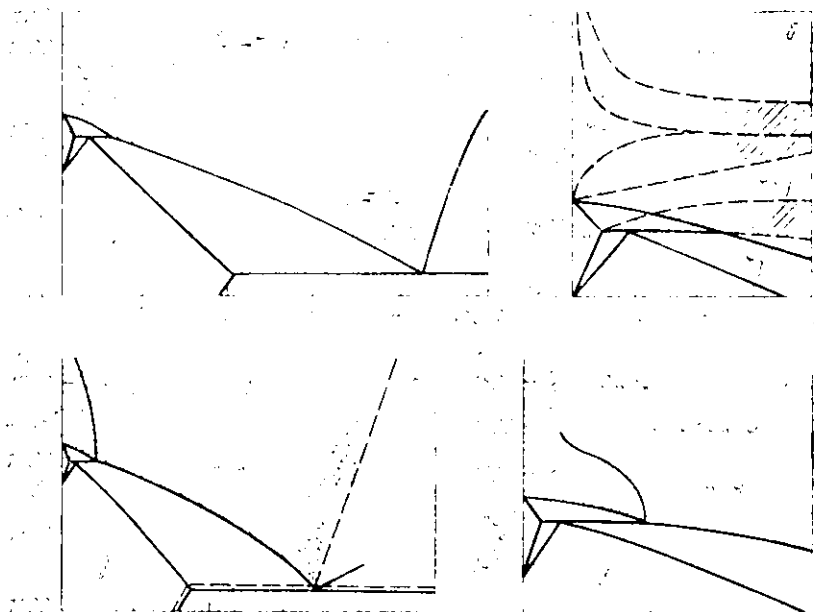


Рис. 49. Диаграммы структур ближнего порядка расплавов Fe—C по данным А. М. Самарина (а), Е. С. Филиппова (б), В. К. Григоровича (в) и П. В. Гельда (г)

вов Fe—C (рис. 50). На диаграмме вертикальная линия 1 соответствует концентрации углерода, при которой наблюдается минимум на полнотермах плотности, кинематической вязкости и поверхностного натяжения (см. рис. 46). Линия 2 приходится на концентрацию углерода, при которой на кривых структурно-чувствительных свойств выявляется максимум, а линия 3 соответствует концентрации углерода в точке максимума на кривой энергии активации вязкого течения. Левее линии 1 расплав имеет о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка (обозначена $J_{о.ц.к.}$); правее линии 3 — г.ц.к.-подобную (обозначена $J_{г.ц.к.}$). Между линиями заключена область концентраций углерода, в которой происходит постепенный переход от о.ц.к.- к г.ц.к.-подобной структуре ближнего порядка расплава.

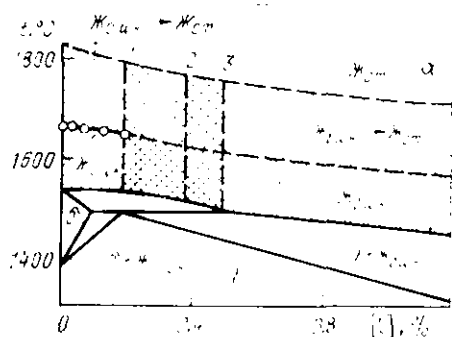


Рис. 50. Структура ближнего порядка расплава железо — углерод (Г. П. Еланский, В. А. Кудрин)

+ $Ж_{г.д.к.} \rightarrow Ж_{ст}$ и $Ж_{г.д.к.} \rightarrow Ж_{ст}$.

Верхняя граница окончания перехода от о.д.к.- или г.д.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов проведена условно на основе информации, заимствованной из научной литературы.

При выплавке стали в окислительных условиях (кислородный конвертер, мартеновская печь, окислительный период электроплавки) жидкий металл представляет собой по существу железоуглеродистый расплав, в котором растворены определенные количества кислорода, серы, фосфора и других элементов. Можно предположить, что в таком техническом расплаве структурные превращения будут выражены так же заметно, как и в «чистых» расплавах Fe—C. По мере окисления углерода, что имеет место в промышленных агрегатах, структура металлического расплава будет претерпевать определенные изменения от г.д.к.-подобной в начальные моменты плавки при повышенных содержаниях углерода к о.д.к.-подобной при низких концентрациях. Такие превращения в структуре ближнего порядка расплава отражаются на кинетике металлургических реакций; в частности, установлено, что максимум скорости обезуглероживания в период чистого кипения металла в мартеновской печи приходится на область перехода г.д.к.-подобной в о.д.к.-подобную структуру ближнего порядка (0,3—0,5 % C).

3. Расплавы железо—никель

Никель нашел широкое применение для получения легированных сталей и сплавов. Он не окисляется в присутствии железа и при выплавке никельсодержащих сталей вводится, как правило, с шихтой. Присутствие никеля в расплаве сказывается на активности растворенных в стали элементов, структуре и свойствах металлической жидкости. Практика показывает, что

Точки на рис. 50 отвечают концентрации углерода и температуре, при которых на политермах плотности отмечены переломы; здесь они трактуются как начало перехода от о.д.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов ($Ж_{ст}$). Линия, соединяющая точки, экстраполирована в область более высоких концентраций углерода; здесь она также соответствует началу перехода $Ж_{о.д.к.} \rightarrow$

никель, растворенный в стальном расплаве, влияет на скорость и глубину протекания металлургических процессов.

Дифракционный анализ. В расплавах железа с никелем разнородные атомы обладают примерно одинаковой рассеивающей способностью. Энергии парного взаимодействия между одноименными и разноименными атомами близки друг к другу, но не равны между собой. Последнее и предопределяет отклонение концентрационных зависимостей характеристик структуры ближнего порядка и физических свойств от линейности.

Результаты рентгенографического исследования Б. А. Баума и др. свидетельствуют о том, что характерная для железа и никеля асимметрия первого максимума функции радиального распределения атомов наблюдается и на кривых этой функции бинарных расплавов. Небольшие (до 5 %) концентрации никеля даже усиливают побочный пик по сравнению с наблюдаемым в чистом железе. При больших концентрациях никеля (50—70 %) главный максимум сглаживается, хотя полностью побочный пик и здесь не исчезает. Характеристики структуры ближнего порядка расплава Fe—Ni изменяются в зависимости от состава неаддитивно (рис. 51, а, б), что, по мнению Б. А. Баума,

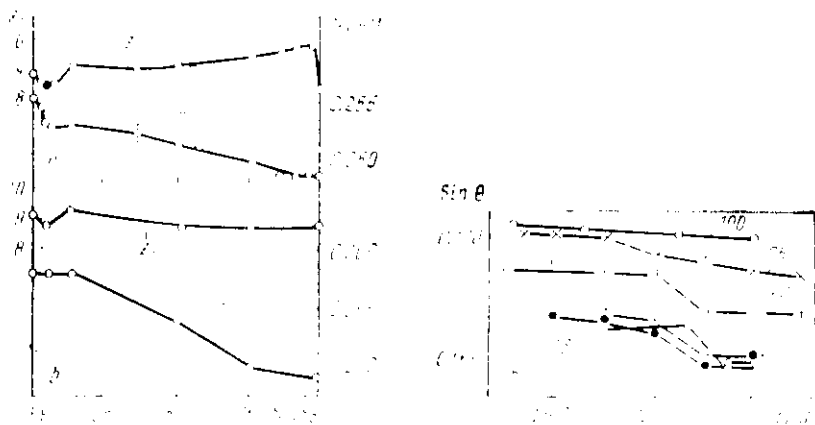


Рис. 51. Изотермы (а — 1550, б — 1750 °С) кратчайших межатомных расстояний r_1 и координационных чисел z_1 и политермы (в) положения главного максимума кривых интенсивности рентгеновского излучения расплавами Fe—Ni. Цифры у кривых — атомная доля никеля, % (Б. А. Баум с сотр.)

связано с энергетической неэквивалентностью межатомных связей: связи между атомами разного сорта более прочны и энергетически более выгодны, чем между атомами одного сорта. В связи с этим атомы железа, находящиеся в сфере действия введенного в расплав никеля, в большей степени «притягиваются» к нему, чем к другим атомам железа. Расстояние между разноименными атомами оказывается меньше, чем расстояние между атомами железа. Возможно образование динамических

короткоживущих группировок Fe_xNi и группировок «избыточных» атомов железа. Это приводит к уменьшению среднего для расплава значения r_1 . Координационное число уменьшается, поскольку около меньшего по размеру иона никеля достаточно «плотно» может разместиться соответственно меньшее количество ионов железа ($r_{\text{Fe}^{2+}} = 0,083$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,078$, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,082$ нм).

При высоких температурах влияние различий в изменениях межатомного взаимодействия на формирование структуры ближнего порядка понижается, а роль теплового движения возрастает. Это приводит к тому, что концентрационные зависимости параметров ближнего порядка сглаживаются. При нагревании строение расплавов железа с никелем претерпевает заметные изменения в узком интервале температур (рис. 51, в). Они выражаются прежде всего в увеличении кратчайших межатомных расстояний. Поскольку форма первого пика функции радиального распределения атомов при нагревании не претерпевает существенных изменений, а изменяются только значения r_1 , то тип упаковки атомов, в основном, сохраняется. Температура структурных изменений с увеличением содержания никеля в расплаве смещается в сторону более низких значений. В чистом железе они протекают при 1630—1670°C, в расплавах с содержанием никеля до 50 % — при 1600—1650°C, а при еще больших концентрациях никеля — при 1550—1600°C.

Плотность. По исследованию Н. К. Джемилева, С. И. Попеля и Б. В. Царевского молярные объемы (и соответственно плотность) бинарных и тройных расплавов Fe—Ni—Co меняются с составом линейно. Линейность зависимости связывается с малым различием атомных радиусов рассматриваемых элементов, а также с близостью строения наружных электронных оболочек.

По данным Б. А. Баума с соотр. (рис. 52), плотность (измерена методом γ -проникающего излучения) расплавов Fe—Ni изменяется немонотонно. Как и в случае дифракционных исследований, такое изменение плотности связывается с энергетической неэквивалентностью межатомных связей и различий в размерах ионов железа и никеля, а также возможностью образования группировок Fe_xNi и группировок «избыточных» атомов железа.

При исследовании комплекса физических свойств (плотность, кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, магнитная восприимчивость) на образцах одинакового состава расплавов Fe—Ni в области невысоких концентраций последнего установлено, что изученные свойства изменяются немонотонно (рис. 53). На изотерме плотности при содержании никеля 1,5—2,0 % четко выявляется максимум, повышение температуры приводит к сглаживанию максимума.

Вязкость. Вязкость расплавов Fe—Ni исследовали в нескольких работах (рис. 53 и 54). Характерно, что она изменяется немонотонно. Авторы исследований в своей трактовке результа-

тов исходят из возможности перехода о.ц.к.-подобной структуры расплавленного железа под влиянием никеля в г.ц.к.-подобную при образовании жидких растворов Fe—Ni.

Поверхностное натяжение и магнитная восприимчивость. Исследования Н. К. Джемилаева, С. И. Попеля и Б. В. Царевского свидетельствуют о том, что при замене железа кобальтом или никелем, или обоими последними компонентами сразу, поверхностное натяжение расплава возрастает практиче-



Рис. 52. Изотермы плотности расплава Fe—Ni в режиме охлаждения при $t, ^\circ\text{C}$:
1 — 1550; 2 — 1700

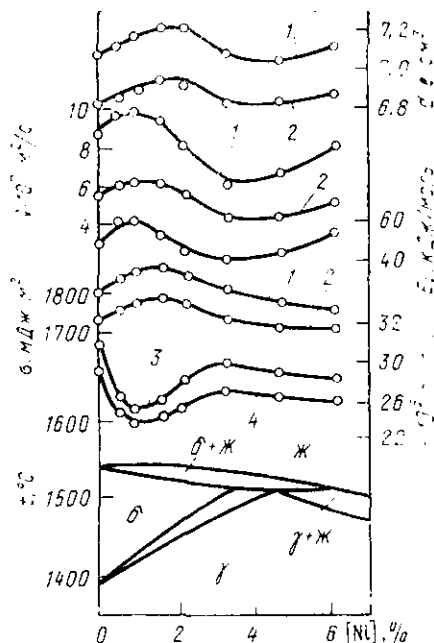


Рис. 53. Влияние никеля на плотность d , кинематическую вязкость η , энергию активации вязкости течения E_v , поверхностное натяжение σ и магнитную восприимчивость χ расплавленного железа (А. Н. Учайев, Г. Н. Еланский, В. А. Кудрин); $t, ^\circ\text{C}$:
1 — 1550; 2 — 1800; 3 — 1100; 4 — 1575

ски линейно. Для расчета поверхностного натяжения данного расплава авторы считают возможным применять уравнение аддитивности Фолькмана:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} N_{\text{Fe}} + \sigma_{\text{Co}} N_{\text{Co}} + \sigma_{\text{Ni}} N_{\text{Ni}},$$

где $\sigma_{\text{Fe}} = 1730$, $\sigma_{\text{Co}} = 1830$ и $\sigma_{\text{Ni}} = 1770$ мДж/м² — поверхностные натяжения чистых жидких железа, кобальта и никеля на границе с инертным газом при 1550°C соответственно.

При измерении поверхностного натяжения расплавов Fe—Ni установлено, что поверхностное натяжение расплавов линейно понижается с ростом температуры, концентрационная же зависимость немонотонна (см. рис. 53): значения σ в интервале 0—1,5 % Ni сначала возрастают, а затем падают.

Магнитная восприимчивость χ сплавов претерпевает значительные изменения при нагреве в момент полиморфных превращений γ — δ и при плавлении. Изотермы χ расплавов имеют значительный минимум при 1% Ni и максимум при 3% Ni (см. рис. 53).

Строение расплавов Fe—Ni. При анализе влияния никеля на строение и свойства расплавленного железа, как и раньше, будем исходить из микронеоднородного строения жидкости и электронной структуры металлов. Высокотемпературная δ -модификация железа имеет о.д.к.-структуру. Она обусловлена спинным расщеплением и перекрытием внешних $3d^6$ -оболочек и

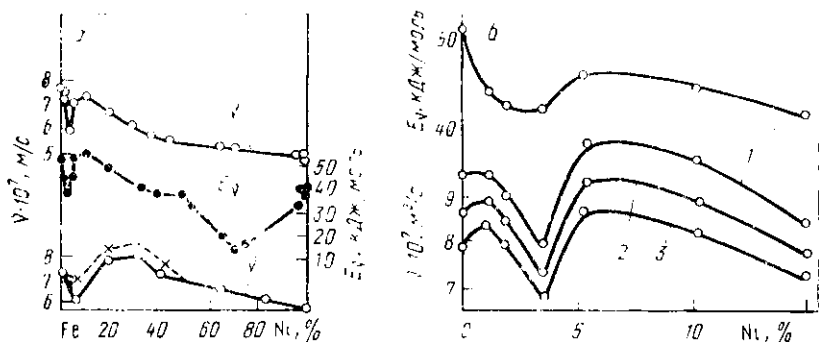


Рис. 54. Концентрационная зависимость вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов Fe—Ni по данным:

а — Б. А. Баум и Г. В. Тягунова с сотр.; б — Б. Г. Виноградова и П. П. Арсентьева (t , °C: 1 — 1600; 2 — 1650; 3 — 1700).

образования ковалентных σ -связей. Никель имеет г.д.к.-структуру, она обусловлена локализацией d -электронов, приводящей к сферически симметричному полю остова.

Атом никеля, попадая в расплав железа, отдает свои валентные электроны в зону проводимости энергетического спектра железа. Другими словами, атом никеля приобретает определенный заряд, который может отличаться от заряда железа. Избыточный заряд иона никеля приводит к локальной деформации полосы проводимости и других уровней энергетического спектра железа. В связи с тем, что в переходных металлах полоса проводимости перекрывается с недостроенной d -полосой, даже небольшая деформация полосы проводимости приводит к перераспределению электронов между d -полосой и полосой проводимости и перекрытию d -орбиталей атомов никеля и железа, т. е. между атомами Fe и Ni появляется дополнительная («полярная») связь. При этом в расплаве образуются достаточно устойчивые Fe—Ni-группировки типа Fe_xNi_y , т. е. расплав ста-

повится микронеоднородным (отметим, что в одной из работ допускается существование в жидких сплавах Fe—Ni-группировок состава FeNi_3). Перекрывание d -орбиталей обуславливает образование о.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка расплава. В связи с более высокой энергией связи разноименных атомов по сравнению с одноименными добавление никеля в расплав железа вызывает довольно резкое возрастание плотности расплава. Иначе говоря, формирование группировок и увеличение их числа повышают плотность расплава. Кроме того, с ростом концентрации никеля увеличивается число коллективизированных электронов, что может быть связано, согласно точке зрения Б. А. Баума, с возрастанием перекрывания атомных орбиталей вследствие уменьшения межатомных расстояний и возрастания плотности расплава. Это эквивалентно повышению энергии межатомного взаимодействия в расплаве, что и приводит к увеличению поверхностного натяжения, кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения (см. рис. 53).

Дальнейшее увеличение содержания никеля еще больше повышает микронеоднородность расплава и приводит, по-видимому, к появлению разрывов между группировками, т. е. к разрыхлению расплава, что и проявляется в уменьшении плотности. Увеличение удельного объема расплава, вытеснение на поверхность группировок типа Fe_xNi_y приводит к снижению поверхностного натяжения. Уменьшение значений кинематической вязкости и энергии активации вязкого течения может быть связано с двумя причинами: во-первых, с увеличением удельного объема расплава, и, во-вторых, с тем, что преобладающими единицами вязкого течения становятся комплексы типа Fe_xNi_y . Поэтому взаимодействие Fe—Ni-группировок с окружающими их атомами железа оказывается ослабленным. В связи с тем, что взаимные перемещения частиц осуществляются в основном по наиболее слабым связям, т. е. вблизи границ комплексов, с увеличением концентрации микрогруппировок ν и E_v и будут уменьшаться.

С возрастанием содержания никеля $>4\%$ в расплаве уже реализуется такая ситуация, когда группировки начинают взаимодействовать между собой, т. е. начинается их «перекрывание». Атом железа уже находится под действием двух и более атомов никеля, расположенных от него в разных направлениях. При возрастании концентрации никеля среднее расстояние между его атомами в расплаве уменьшается и приближается к радиусу эффективного действия его избыточного заряда. В таком расплаве становится невозможным выделить отдельные группировки разного состава. Таким образом, эффект образования группировок исчезает, расплав становится все более однородным, увеличивается его плотность, кинематическая вязкость, энергия активации вязкого течения. Повышенные концентрации никеля способствуют локализации d -электронов, что ста-

билизирует г.ц.к.-подобную структуру расплава. Переход от о.ц.к.- к г.ц.к.-подобной структуре ближнего порядка происходит в области концентраций никеля от 1—2 до 4—6 %.

Результаты измерения комплекса структурно-чувствительных свойств расплавов Fe—Ni и развитые представления о влиянии концентрации и температуры на строение жидкого металла позволяют построить диаграмму возможных структур расплавов Fe—Ni (рис. 55). На

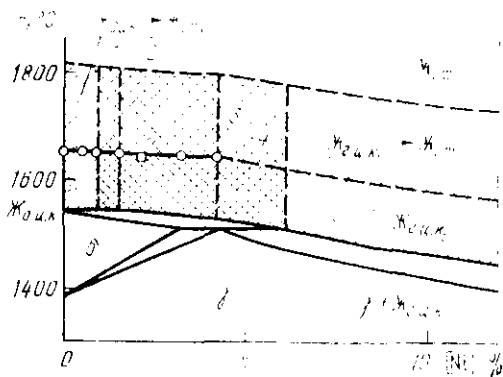


Рис. 55. Структура ближнего порядка расплавов Fe—Ni (Г. Н. Еланский, В. А. Кудрин)

представленной диаграмме вертикальная линия 1 соответствует концентрации никеля в точке максимума на изотермах вязкости, а линия 2 — концентрации никеля в точке максимума на изотермах плотности. Линия 3 приходится на концентрацию никеля, при которой на кривых d , v , η и E_v выявляется минимум, а линия 4 — нечетко выраженный минимум на кривой σ .

Левее линии 1 расплав имеет о.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка. Правее линии 4 расплав приобретает г.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка. Между линиями 1—2 и 3—4 заключена область перехода о.ц.к.- в г.ц.к.-подобную структуру ближнего порядка.

Точки на рис. 55 отвечают концентрации никеля и температуре, при которых на политермах плотности отмечены аномалии. Здесь они трактуются, как это уже было принято при рассмотрении строения расплава Fe—C, как начало перехода от о.ц.к.- или о.ц.к.+г.ц.к.-подобной структуры ближнего порядка к статистической структуре перегретых расплавов. Линия, соединяющая точки, экстраполирована в область более высоких концентраций никеля. Здесь она также соответствует началу перехода $Ж_{о.ц.к.} + Ж_{г.ц.к.} \rightarrow Ж_{ст.}$ и $Ж_{г.ц.к.} \rightarrow Ж_{ст.}$.

Таким образом, под влиянием никеля и температуры свойства и строение расплавов железа заметно изменяются; это необходимо учитывать при рассмотрении технологии выплавки и качества никельсодержащих конструкционных сталей.

4. Расплавы железо—кислород

Кислород является неизбежной примесью расплавленного железа (и стали). Он оказывает заметное влияние на свойства металлического расплава. Исследования свойств расплавов Fe—O представляют собой сложную задачу, в первую очередь

связанную с трудностью получения образцов с различным содержанием кислорода и поддержанием его на постоянном уровне в процессе эксперимента.

Из физических свойств расплавов Fe—O наиболее полно исследована вязкость. Результаты измерения вязкости расплавов Fe—O Ю. А. Базиным и Б. А. Баумом с сотр. приведены на рис. 56 и 57. На политермах у некоторых образцов обнаружены аномалии, заключающиеся в скачкообразном увеличении η . Это увеличение происходит в узком интервале вблизи некоторой температуры $T_{ан}$. С увеличением [O] величина скачка уменьшается, $T_{ан}$ смещается в область более высоких температур (рис. 56). У образцов с [O] > 0,02% аномалий на политермах не обнаружено. Анализом результатов авторы исследования показали, что обнаруженные аномалии не связаны с погрешностями эксперимента, в частности, со временем выдержки, взаимодействием расплава с газовой фазой или материалом тигля (оксидом бериллия). Обнаруженные аномалии отражают изменения в структуре ближнего порядка расплава. Путем аппроксимации экспериментальных точек раздельно до и после температуры аномалии $T_{ан}$ удалось на порядок уменьшить стандартное отклонение и рассчитать для разных температурных интервалов значения энергии активации E вязкого течения (см. рис. 57). Путем экстраполяции соответствующих концентрационных зависимостей к нулевому значению содержания кислорода получены величины, характерные для наиболее чистого железа; $T_{ан}=1610^\circ\text{C}$, $E_1=70$ кДж/моль, $E_2=40$ кДж/моль. Получены данные дают основание предполагать, что в чистом жидком железе с ростом температуры происходит перестройка структуры от низкотемпературной к высокотемпературной. Высокотемпературная структура характеризуется меньшей энергией активации, что свидетельствует об уменьшении энергии взаимодействия частиц в расплаве. Это хорошо согласуется с результатами дифракционного исследования, в котором показано, что в жидком железе вбли-

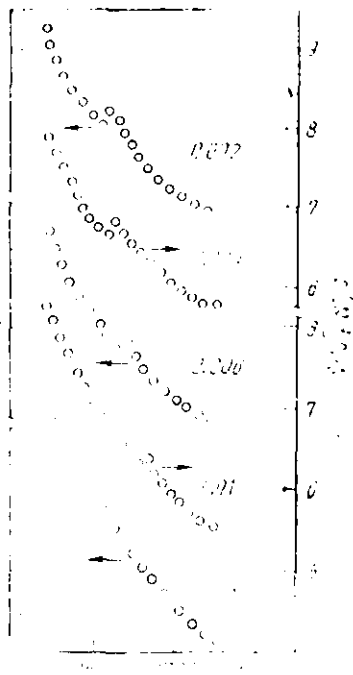


Рис. 56. Политермы кинематической вязкости расплавленного железа с различным содержанием кислорода. Цифры у кривых — массовая доля кислорода, % (Ю. А. Базин, Б. А. Баум с сотр.)

законно отражают изменения в структуре ближнего порядка расплава. Путем аппроксимации экспериментальных точек раздельно до и после температуры аномалии $T_{ан}$ удалось на порядок уменьшить стандартное отклонение и рассчитать для разных температурных интервалов значения энергии активации E вязкого течения (см. рис. 57). Путем экстраполяции соответствующих концентрационных зависимостей к нулевому значению содержания кислорода получены величины, характерные для наиболее чистого железа; $T_{ан}=1610^\circ\text{C}$, $E_1=70$ кДж/моль, $E_2=40$ кДж/моль. Получены данные дают основание предполагать, что в чистом жидком железе с ростом температуры происходит перестройка структуры от низкотемпературной к высокотемпературной. Высокотемпературная структура характеризуется меньшей энергией активации, что свидетельствует об уменьшении энергии взаимодействия частиц в расплаве. Это хорошо согласуется с результатами дифракционного исследования, в котором показано, что в жидком железе вбли-

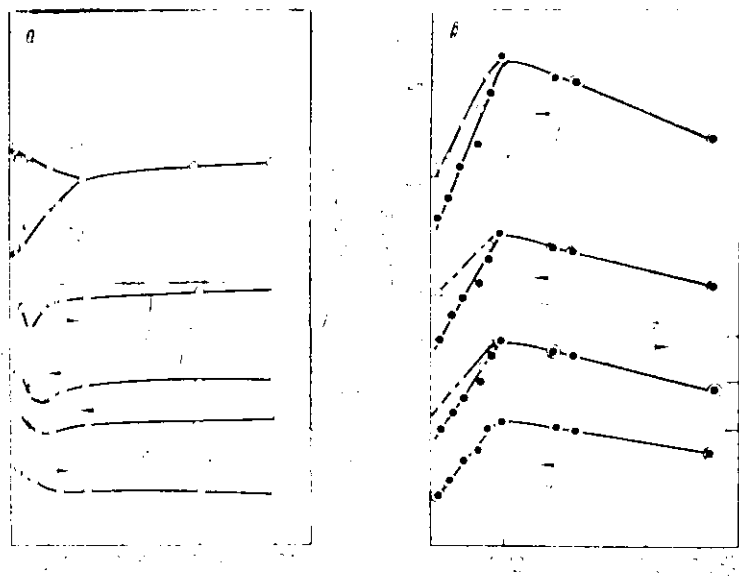


Рис. 57. Влияние кислорода на энергию активности вязкого течения (а), кинематическую вязкость (б) и магнитную восприимчивость (в) расплавленного железа (Б. А. Баум с соотр.); б при t , °C: 1—1600; 2—1650; 3—1700; 4—1750; а при t , °C: 1—1300; 2—1450; 4—1600; 4—1700

зи 1640 °C происходит увеличение среднего межатомного расстояния от 0,255 до 0,258 нм (см. табл. 3).

При введении в жидкое железо атомов кислорода образуются группировки состава Fe_xO , размеры которых, судя по рентгенографическим и другим данным, достигают 0,20 нм. Межатомные связи в этих группировках более прочные, чем в областях чистого железа. С ростом температуры строение этих группировок не претерпевает кардинальных изменений. Поэтому, поскольку с увеличением концентрации кислорода доля областей чистого железа уменьшается, величина скачка γ вблизи $T_{\text{ли}}$ должна уменьшаться, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 56). Повышение $T_{\text{ли}}$ с ростом $[O]$ свидетельствует о некоторой стабилизации кислородом низкотемпературной структуры. При концентрации кислорода $\sim 0,02\%$ доля областей чистого железа, по-видимому, приближается к нулю, поэтому качественного изменения строения расплава с повышением температуры не происходит.

Изотермы вязкости рис. 57, б характеризуются минимумом, который с ростом температуры размывается и сдвигается в область более высоких концентраций кислорода. Немоногонный характер получаемых изотерм является следствием сложных процессов изменения ближнего порядка расплава под действием

растворенного кислорода. Область составов вблизи $[O] \approx 0,004\%$ ($t = 1600^\circ\text{C}$) соответствует наиболее микронеоднородному состоянию расплава, которое характеризуется наличием областей чистого железа и не взаимодействующих между собой Fe—O-группировок. Внешние связи группировок с окружающими их частицами ослаблены за счет образования более прочных внутренних связей. Поэтому с увеличением $[O]$ вязкость расплава уменьшается. Увеличение $[O]$ в области от 0,004 до 0,1 % приводит не только к повышению доли Fe_xO-группировок, но и к их взаимодействию. Ранее локализованные в группировке связи начинают охватывать весь расплав, их действие на мигрирующие частицы увеличивается, вязкость расплава начинает расти (рис. 57, б). Доля областей чистого железа уменьшается, строение расплава становится более однородным. Повышение температуры расплава сопровождается уменьшением размера группировок, поэтому их взаимодействие начинается при более высоких $[O]$ (рис. 57, б).

При содержаниях кислорода $>0,02\%$ вязкость расплавов Fe—O становится примерно постоянной. Авторы исследования предполагают, что при $[O] > 0,02\%$ расплав представляет собой высокодисперсные частицы оксида сложного состава (квази-эмульсия), распределенные в матрице жидкого железа. С ростом $[O]$ увеличивается количество этих частиц, характер же межатоомного взаимодействия не меняется, в связи с чем и вязкость расплава остается примерно постоянной. Размеры частиц оксида весьма малы, так что их нельзя идентифицировать как появление новой фазы. Аналогичное предположение высказано при изучении растворов кислорода в жидком цезии М. Н. Ивановским с соотр. Не исключено, что это состояние расплава является метастабильным.

Магнитная восприимчивость расплавов Fe—O измерена В. Е. Сидоровым и Б. А. Баумом. Установлено, что с увеличением концентрации кислорода до 0,02 % значения χ возрастают, а при дальнейшем повышении концентрации кислорода наблюдается спад значений χ (см. рис. 57, в). Температурная зависимость наиболее чистых по содержанию кислорода образцов железа характеризуется двумя участками аномального изменения χ при 1120 и 1620°C. Особенностью расплавов Fe—O с содержанием кислорода $<0,02\%$ является ветвление политерм, т. е. несовпадение значений χ при нагреве и последующем охлаждении (см. рис. 57, в).

Влияние кислорода на магнитную восприимчивость и электронную структуру железа, как и в случае вязкости, обсуждено в предположении о формировании вокруг атома примеси сравнительно устойчивой группировки из атомов железа. Сами группировки в силу своей сферической симметрии не обладают дополнительным магнитным моментом, а на границе их касания возникает потенциальный барьер, препятствующий взаимному

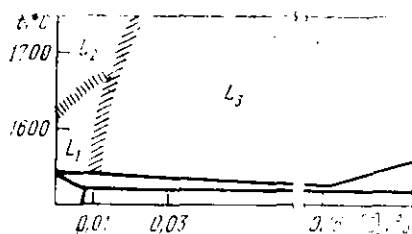


Рис. 58. Структурная диаграмма расплавов Fe—O (Ю. А. Базин, Б. А. Баум и др.)

проникновению друг в друга. На начальном участке изотерм группировки ведут себя как твердые шары, и с ростом концентрации примеси происходит постепенное заволакивание всего объема образца. В дальнейшем, когда реализована плотная случайная упаковка, группировки начинают проникать друг в друга, их сферическая симметрия нару-

шается, и появляется дополнительный магнитный момент, что отражается на ходе кривых χ . Полученные экспериментальные данные по вязкости и магнитной восприимчивости позволили построить структурную диаграмму системы Fe—O в жидком состоянии (рис. 58). Здесь L_1 — раствор кислорода в низкотемпературной модификации жидкого железа; L_2 — высокотемпературной его модификации, L_3 — квазиэмульсия оксидов железа в расплаве. Заштрихованные области являются переходными. Учитывая, что в жидкостях отсутствует дальний порядок и, следовательно, накопление новых типов ближнего порядка происходит постепенно, можно полагать, что любое качественное изменение строения расплава будет происходить в конечном интервале температур и концентраций.

5. Расплавы железа с легирующими элементами

Свойства расплавов железа с примесными и легирующими элементами исследованы достаточно подробно. Однако изучено действие элементов главным образом на вязкость и поверхностное натяжение. Для примера на рис. 59 приведена информация о влиянии примесей на изменение кинематической вязкости расплавленного железа. Кремний, марганец, хром, алюминий, никель, кобальт, германий, мышьяк снижают кинематическую вязкость железа; ванадий, тантал, ниобий, титан, вольфрам, молибден повышают, а медь практически не влияет на нее.

Поверхностное натяжение наиболее сильно понижают кислород, сера, селен и теллур. Снижают значения σ расплавленного железа хром, марганец, фосфор, ванадий, кремний, углерод, никель и титан; повышают вольфрам и молибден.

Плавные восходящие или нисходящие кривые изменения физических свойств получают в том случае, если исследование проведено на образцах, достаточно сильно отличающихся концентрацией примесного или легирующего элемента. Это хорошо иллюстрирует рис. 45, линии 2 и 3. В том случае, если измерения физических свойств расплавленного железа выполнены на

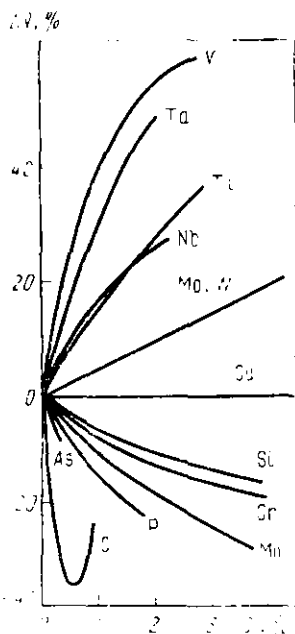


Рис. 59. Изменение кинематической вязкости железа $\Delta\nu$ под действием примесей и легирующих элементов (Б. А. Баум)

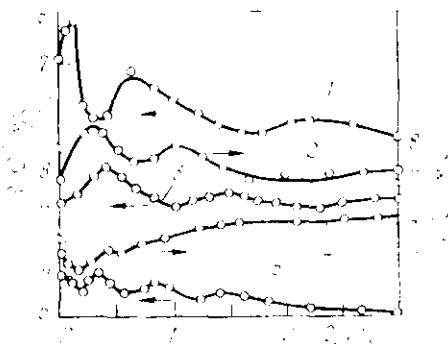


Рис. 60. Концентрационная зависимость кинематической вязкости расплавов железа со скандием (1), титаном (2), ванадием (3), кобальтом (4) и никелем (5) (И. Н. Игошин, и Б. А. Баум)

образцах, мало отличающихся содержанием примесных или легирующих элементов, то в большинстве случаев выявляется немонокотное (осциллирующее) изменение значений структурно-чувствительных свойств (см. рис. 46, 53 и др.). В качестве иллюстрации приведем еще рис. 60, на котором виден осциллирующий характер изменения кинематической вязкости расплавленного железа под влиянием скандия, титана, ванадия, кобальта и никеля в области их разбавленных растворов. По мнению И. Н. Игошина и Б. А. Баума, авторов исследования, такие осцилляции кинематической вязкости при увеличении концентрации примеси связаны с возникновением группировок вокруг примесных атомов, изменением их концентрации, их касания.

Таким образом, информация о плавном изменении физических свойств бинарных или более сложных расплавов железа в большинстве случаев не подтверждается при их измерении на образцах с малым отличием концентрации примеси и может быть принята как ориентировочная, приближенная.

Вопросы для самоконтроля

1. Какими кристаллическими структурами обладает железо? Какие факторы определяют тип кристаллической структуры?
2. Как изменяются кратчайшие межатомные расстояния и координационные числа расплавленного железа при нагревании?

3. Как изменяются плотность, вязкость и поверхностное натяжение расплавленного железа при нагревании?
 4. Какова структура ближнего порядка расплавленного железа?
 5. Как меняется дифракционная картина расплавов железа под влиянием углерода?
 6. Как изменяются плотность, вязкость, поверхностное натяжение расплавов Fe—C при изменении концентрации углерода и температуры?
 7. Какова структура расплавов Fe—C?
 8. Какова дифракционная картина расплавов Fe—Ni?
 9. Как изменяются плотность, вязкость, поверхностное натяжение расплавов Fe—Ni под влиянием никеля и температуры?
 10. Какова структура расплавов Fe—Ni?
 11. Каково влияние кислорода на вязкость и магнитную восприимчивость расплавленного железа?
 12. Какова структура расплавов Fe—O?
- Литература для самостоятельного изучения: [7, 12, 16, 18–21, 27].

Глава X

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННОЙ СТАЛИ

Ключевые слова: гистерезис свойств, ветвление политейм свойств, микроравновесное состояние, группировки атомов, температура гистерезиса, температура аномального изменения свойств, критическая температура, внешние воздействия, программная термовременная обработка, термостокоростная обработка, металлургическая наследственность, первородная шихта

Сталь представляет собой сплав на основе железа сложного химического состава. В ней растворены различные элементы, во взвешенном состоянии находятся неметаллические включения. Сложность состава промышленных сталей предопределяет и сложное строение их расплавов. Исследования физических свойств отдельных марок сталей или групп марок сталей выявляют, как правило, более сложные температурные и концентрационные зависимости, чем аналогичные зависимости для синтетических сплавов примерно одинакового состава.

И. С. Крещановский и М. Ф. Сидоренко с целью совершенствования технологии выплавки и повышения качества отливок исследовали вязкость жидких легированных сталей. Впервые для промышленных сталей они установили ветвление (гистерезис) кривых вязкости: вязкость расплава в режиме охлаждения не совпадает с вязкостью в начальном режиме нагрева. Однако, если сталь перегреть при выплавке в сталеплавильном агрегате до высоких температур, то это устраняет последующее ветвление кривых вязкости. Такое закономерное изменение вязкости металла при нагреве и охлаждении и влияние температуры выплавки на ветвление кривых вязкости авторы связали с гетерогенностью строения жидких легированных сталей даже при их значительных перегревах. Для каждой стали существует определенная «критическая» температура выплавки, достижение которой позволяет получить квазигомогенное строение расплава,

устраняющее ветвление кривых вязкости. Одновременно с получением квазигомогенного строения жидкости достигаются максимальные пластичность и ударная вязкость стали в твердом состоянии; прочностные свойства стали при этом понижаются.

Результаты последующих исследований С. А. Иодковского, Б. А. Баума и др. также свидетельствуют о том, что большинство промышленных сталей и сплавов имеют гистерезис вязкости, удельного электросопротивления и других свойств. Кроме того, выявляется различие свойств расплавленной стали, выплавленной как в одном агрегате, но из шихт различного состава, так и при производстве стали различными процессами.

1. Неравновесные состояния многокомпонентных расплавов

Из всех точек зрения о строении расплавленной стали как многокомпонентной системы наиболее обоснованной является гипотеза о неравновесных состояниях металлических расплавов, развиваемая Б. А. Баумом, Г. В. Тягуновым и др. На основе обширных исследований как промышленных расплавов, так и приготовленных в лабораторных условиях они выявили в ряде случаев следующие явления:

1. Зависимость свойств расплава от его предыстории. У образцов примерно одинакового состава, в том числе по содержанию газов и неметаллических включений, физические свойства в расплавленном состоянии оказываются различными в зависимости от использованных исходных материалов (состава шихты и соотношения в ней исходных компонентов) и от условий их выплавки.

2. Нестабильность во времени свойств и структуры ближнего порядка: в течение изотермической выдержки образцов одинакового состава с разной предысторией их свойства изменяются и приближаются к одним и тем же значениям, т. е. стабилизируются. Продолжительность выдержки, необходимая для стабилизации свойств расплава, зависит от температуры: при не слишком больших перегревах над температурой ликвидуса, свойственных обычным сталеплавильным процессам, требуемая для стабилизации свойств расплава выдержка может во много раз превышать продолжительность выплавки стали, а при температурах вблизи линии ликвидус стабилизация свойств практически не происходит. Вместе с тем специальные тепловые (выдержка при высокой температуре) или механические (интенсивное перемешивание) воздействия вызывают сравнительно быстрые изменения и стабилизацию свойств расплава.

3. Несовпадение значений свойств, измеренных в ходе нагрева образцов до 1700—1900°C и последующего охлаждения. Второй цикл измерений (нагрев—охлаждение) характеризуется обычно совпадением результатов измерения: это так называемое

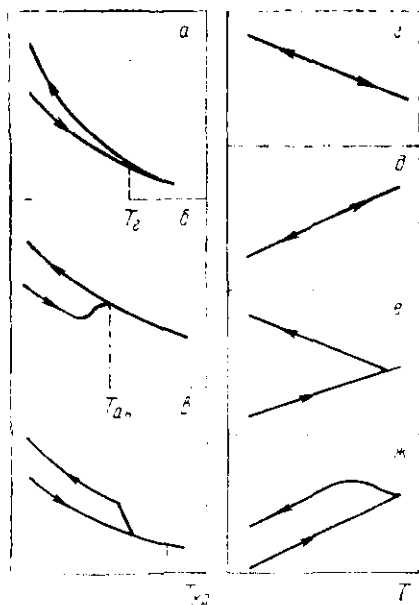


Рис. 61. Возможные изменения кинематической вязкости и поверхностного натяжения расплавленной стали (Б. А. Баум, Г. В. Тягунов с сотр. Стрелками указано направление изменения температуры (нагрев или охлаждение))

ветвление политерм, или гистерезис свойств. Наблюдаются самые разнообразные формы гистерезиса (рис. 61). В случае сталей при измерении вязкости ее значения при охлаждении оказываются, как правило, выше, чем при предыдущем нагреве. Значения плотности, поверхностного натяжения и электросопротивления, полученные при охлаждении, могут быть либо выше, либо ниже первоначальных при нагреве. Перечисленные явления не связаны с погрешностью эксперимента, в частности, с возможным взаимодействием расплавов с материалом тигля.

Основные вероятные причины этих явлений следующие: 1) различные содержания в исследуемых образцах и изменение их в ходе опыта таких обычно не контролируемых примесей, как мышьяк, висмут, теллур и т. п.; 2) неравновес-

ность микроскопического состояния системы, связанная с определенной продолжительностью перестройки в них структуры ближнего порядка при сплавлении компонентов и изменении температуры.

В оценке роли примесей (первая возможная причина гистерезиса) в изменении свойств жидкого железа и расплавленной стали мнения исследователей расходятся. Так, П. П. Арсентьев считает, что одной из причин, обуславливающих расхождение вязкостных свойств расплава, является загрязнение его неконтролируемыми примесями. Однако Б. А. Баум с сотр. на основании данных о температурах кипения, давлениях насыщенного пара, химическом сродстве к кислороду и распространенности в земной коре сделали вывод, что обычно неконтролируемые примеси в пределах концентраций, свойственных промышленным сталям, несущественно влияют на плотность, вязкость и другие свойства расплавов.

Более вероятной представляется вторая причина — неравновесность микроскопического состояния системы. Микроскопическое описание любого состояния системы предусматривает указание положения и скоростей всех составляющих ее частиц. Равновесному состоянию расплава соответствует наиболее рав-

померное из всех возможных в данной системе способов распределения частиц.

Сталь после расплавления находится в неравновесном состоянии. Неравновесная система, предоставленная сама себе, стремится перейти в равновесное состояние (явление релаксации). Приближение к состоянию равновесия сопровождается последовательным многостадийным протеканием ряда процессов, обладающих существенно различающимся временем релаксации. Имеется множество систем, в том числе жидких, у которых равновесие успевает установиться лишь по отношению к быстрым, но не к медленным процессам. Это находящиеся в состоянии неполного равновесия так называемые квазиравновесные (метастабильные) системы.

Частые перескоки отдельных частиц из одного окружения в другое еще не приводят к структурной релаксации. Структурная перестройка представляет собой кооперативный процесс, протекающий с наименьшей скоростью, при этом в результате согласованного перемещения многих частиц существующий в данном микрообъеме ближний порядок разрушается. Атомы, изменив положения, переходят из неравновесного состояния в новое, более энергетически выгодное, приближающееся к равновесному. Согласно опытным данным, в процессе выплавки любого сплава, даже после расплавления всех компонентов и возникновения однофазной макроскопически однородной жидкости в ней продолжает осуществляться переход от различных типов ближнего порядка компонентов шихты к иной, более однородной атомной структуре.

Скорость установления равновесия зависит от многих факторов, в частности, от химического состава металла и температуры. Вероятность кооперативных перестроек снижается с повышением содержания примесей в расплаве, особенно кислорода. Примеси создают протяженные силовые поля и тем самым ослабляют возможность согласованных перемещений частиц, приводящих к перестройке их взаимного расположения.

Конкретные проявления гистерезиса свойств, отражающие особенности перехода расплава в равновесное состояние, могут быть очень сложными и разнообразными. Они зависят от типа сплава и предыстории образцов. Некоторые из наблюдаемых политерм кинематической вязкости и поверхностного натяжения приведены на рис. 61.

Гистерезис вязкости в зависимости от состава сплава и степени отклонения от равновесности может появиться: при определенном перегреве над линией ликвидуса (рис. 61, а); при нагреве до температур, больших, чем температура аномального изменения свойств $T_{ан}$ (рис. 61, б); при нагреве до весьма высокой критической температуры $T_{кр}$ (рис. 61, в).

В первом случае изменения неравновесной структуры и приближение расплава к состоянию равновесия, начиная с некото-

рой температуры, происходит монотонно и завершается при T_1 .

Во втором случае при температурах аномального изменения свойств $T_{ан}$ наступают скачкообразное изменение структуры расплава и переход его в равновесное состояние. В последнем случае структурные изменения в расплаве, в котором имеется несколько структурных составляющих, в том числе и карбидо-подобные группировки, полностью завершаются только вблизи критической температуры $T_{кр}$.

Для чистых металлов, однофазных сплавов и некоторых легированных сталей, подвергнутых высокотемпературной обработке в жидком состоянии, характерно снижение поверхностного натяжения σ с повышением температуры (рис. 61, а). У промышленных сталей, выплавленных по обычной технологии, поверхностное натяжение с ростом температуры повышается (рис. 61, б), что связано с разрушением поверхностно активных группировок, образованных примесными атомами. При нагреве в процессе эксперимента до температур ниже критических исходная неравновесная структура расплава полностью восстанавливается, гистерезис σ отсутствует. Нагрев до критических температур переводит расплав в равновесное состояние. При последующем охлаждении равновесная ветвь σ лежит выше неравновесной (рис. 61, в, ж). Направление ветви σ при охлаждении зависит от природы расплава. У простых низкоуглеродистых сталей поверхностное натяжение растет при охлаждении от $T_{кр}$ (рис. 61, в), что свидетельствует о высокой степени однородности металла после высокотемпературной обработки. У высокоуглеродистых высоколегированных сталей, например быстрорежущей Р6М5, поверхностное натяжение при охлаждении после нагрева до $T_{кр}$ снижается, хотя ветвь σ при охлаждении располагается выше ветви нагрева (рис. 61, ж). По-видимому, в расплавах такого рода при охлаждении из равновесного состояния высокие концентрации углерода и карбидообразующих элементов способствуют формированию поверхностно активных группировок, однако их размер и состав существенно отличаются от исходных.

2. Термовременная обработка стали

Результаты исследований свидетельствуют о том, что структура расплавленной стали перед выпуском из сталеплавильного агрегата может быть далека от состояния равновесия. Наиболее простой способ перевода структуры расплава из микронеравновесного состояния в равновесное — нагрев до высоких температур и выдержка в течение определенного времени в этом состоянии для завершения структурных изменений. Такой режим выплавки стали и сплавов, разработанный и обоснованный в трудах Б. А. Баума, Г. В. Тягунова, Х. А. Хасина и др., получил название программной термовременной обработки (ПТВО).

Режим ПТВО представляет собой комплекс мероприятий. Он основан на детальном анализе температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплавленной стали и выявлении характерных температур, если они существуют в данном расплаве: T_r — температуры начала гистерезиса; $T_{ан}$ — температуры аномального изменения свойства; $T_{кр}$ — критической температуры, нагрев выше которой приводит к появлению гистерезиса вязкости. Кроме того, ПТВО предполагает изучение влияния температуры и времени изотермической выдержки на свойства расплава перед кристаллизацией и характеристики затвердевшего металла. Результатом решения этих задач является выбор оптимальных термовременных параметров выплавки.

В качестве примера рассмотрим ПТВО при выплавке инструментальной штамповой стали X12. Она содержит 2,00—2,20% C, 11,5—13,0% Cr, 0,15—0,40% Mn, 0,15—0,35% Ni. Сталь относится к ледебуритному классу и мартенситной группе. Сталь в твердом состоянии содержит до 30% аустенитно-хромистокарбидной эвтектики, что затрудняет ее деформацию вплоть до температуры солидус. Основные виды брака при ковке стали X12 — рванины и трещины.

На рис. 62 приведена температурная зависимость кинематической вязкости стали X12, из которой следует, что нагрев стали до критической температуры около 1650°C (для стали X12 Златоустовского металлургического завода) приводит к гистерезису вязкости. Нагрев стали до 1650°C обеспечивает также повышение значений плотности, поверхностного натяжения, электрической проводимости и температуропроводности расплава перед кристаллизацией. На основании этого было рекомендовано повысить температуру выплавки стали в индукционных и электродуговых печах с 1540—1570 до 1650—1680°C. Время изотермической выдержки при максимальной температуре должно составлять не менее 10 мин с последующим быстрым охлаждением до температуры разливки (например, за счет кратковременного погружения в расплав металлических птанг).

Реализация ПТВО при выплавке стали X12 в индукционных и электродуговых печах привела к повышению однородности кристаллической структуры слитка, сокращению протяженности зоны столбчатых кристаллов, уменьшению отношения длин осей дендритов первого и второго порядка, отсутствию направленности дендритной структуры, более равномерному распределению сульфидов и оксидов по сечению слитка, снижению объема

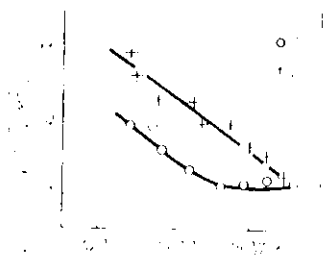


Рис. 62. Зависимость кинематической вязкости стали X12 от температуры (Б. А. Баум, Г. В. Тягунов, Г. А. Хасин и др.):
1 — нагрев; 2 — охлаждение

усадочной раковины; содержание азота в слитке осталось на прежнем уровне. Анализ показал, что оси дендритов формируются из аустенита, а межосные участки представляют собой аустенитно-хромокарбидную эвтектику. В металле, выплавленном по режиму ПТВО, средний размер дендритной ячейки намного меньше, чем в обычной стали, с более однородным распределением эвтектики. В опытном металле эвтектических карбидов гораздо меньше, чем в обычном — 13,7 и 17,0 % (объемн.) соответственно; в эвтектике повышается концентрация хрома, а в аустените — концентрация углерода. Плотность литой стали, выплавленной по новой технологии, оказалась выше, чем в обычном слитке по всему его сечению. Такой металл имеет более высокую технологическую пластичность на всех переделах (ковка с последующей прокаткой). Брак металла не превышал 0,9 % (на серийных плавках 3 %).

ПТВО стали X12 (нагрев до температуры $>1650^{\circ}\text{C}$ с изотермической выдержкой 10 мин) приводит к необратимым изменениям структуры ближнего порядка расплава. Методом дифракции рентгеновских лучей установлено, что нагрев стали до критических температур обуславливает повышение координационного числа (с 13,7 при 1550°C до 14,9 при 1660°C) и снижению наиболее вероятного кратчайшего межатомного расстояния (с 0,262 до 0,256 нм соответственно). При температуре $>1650^{\circ}\text{C}$ происходит необратимый по крайней мере частичный распад карбидных группировок атомов и увеличение в них концентрации хрома вследствие разрыва более слабых связей между атомами железа и углерода. Переход части атомов из карбидоподобных группировок в металлическую матрицу связан с некоторой делокализацией электронов и увеличением концентрации свободных носителей зарядов. Это является причиной повышения электрической проводимости и температуропроводности. Последнее обуславливает увеличение скорости кристаллизации слитка и, как следствие, измельчение дендритной и эвтектической структуры литого металла.

3. Изменение свойств стали при внепечной обработке газом

В настоящее время для повышения качества стали находят широкое распространение различные способы внепечного рафинирования. Речь в первую очередь идет о вакуумной обработке и продувке металла в ковше инертными газами. Повышение качества стали при внепечной обработке связывается с удалением из металла кислорода, водорода, азота и неметаллических включений.

Во всех методах внепечной обработки расплавленный металл подвергается достаточно интенсивному и длительному перемешиванию. Это приводит к возрастанию макрооднородности

расплава по составу и температуре. Однако, если исходить из концепции о неравновесных микроскопических состояниях расплавленной стали, то длительное перемешивание металла, сопровождающееся образованием развитой, постоянно возобновляющейся поверхности раздела металл-газ, должно способствовать достижению равновесного состояния. Не исключена возможность, что приближение металлического расплава к равновесию отражается на изменении значений структурно-чувствительных свойств и вносит свой вклад в новышеские качественные характеристик рафинированного металла. По данным П. П. Арсентьева с сотр., продувка стали ШХ15 инертным газом в ковше сопровождается значительным уменьшением вязкости; в ряде случаев это снижение даже больше, чем при раскислении алюминием. Снижение вязкости стали после выпечной обработки связывается с дегазацией расплава, выравниванием химического состава по объему ковша и более полным протеканием всех физико-химических процессов в жидкой стали. Близкие результаты при продувке азотом в ковше мартезовских сталей Ст3 и 14Г2 получил В. З. Киселько.

В исследовании Б. А. Баума с сотр. высоколегированные стали и сплавы выплавляли в электродуговых печах и продували в ковше аргоном, подаваемым через пористые пробки. Общим для всех обработанных сталей и сплавов оказалось возрастание после продувки кинематической вязкости расплава на 10—20 %, плотности на 3—5 % и поверхностного натяжения на 7—10 %. Продувка сплава ЭИ602 аргоном привела к уменьшению параметра кристаллической решетки твердого раствора с 0,35661 до 0,35653 нм и возрастанию физической плотности с 8346,9 до 8359,5 кг/м³, хотя концентрация газов и неметаллических включений после продувки практически не изменилась. Во всех случаях после продувки возрастают ударная вязкость и пластические свойства готового металла. Последнее связывается с повышением однородности расплава и снижением дефектности кристаллической структуры металла и проката.

А. П. Угловым, Г. П. Еланским и В. А. Кудриным выполнено исследование влияния продувки аргоном в ковше на изменение физических свойств стали 18Х2Н4МА. Сталь выплавляли в дуговых печах вместимостью 10 т Златоустовского металлургического завода по технологии с окислением. Аргон подавали в металл через пористую пробку в днище ковша с расходом 0,45—0,50 м³/мин в течение 3—12 мин. Результаты исследования приведены на рис. 63 и 64. Видно, что обработка в ковше аргоном приводит к заметному возрастанию плотности, поверхностного натяжения, кинематической вязкости и магнитной восприимчивости. Изменение физических свойств расплавленной стали зависит от длительности продувки (см. рис. 64); наибольшее изменение физических свойств приходится на первые

3—7 мин продувки. Дальнейшая продувка слабо изменяет свойства.

Анализ проб металла показал, что при продувке стали аргоном ее химический состав практически не изменяется. Содержание кислорода в необработанном металле колебалось в пределах 0,0049—0,0078%, азота — 0,0072—0,0193%. После продувки содержание кислорода понизилось до 0,0034—0,0067%, а азота — до 0,0049—0,0175%, т. е. средняя степень удаления кислорода составила 15%, а азота — 20%. Отмечено также некоторое снижение загрязненности стали оксидными включениями.

Примем во внимание, что исходные значения физических свойств раславок всех плавов до продувки были практически одинаковыми. Химический состав металла при продувке металла почти не изменился. Уменьшение газонасыщенности и загрязненности металла должно было бы привести к снижению, а не возрастанию вязкости. Однако вязкость раслава после продувки увеличивается. Таким образом, только различием газонасыщенности и загрязненности металла трудно объяснить различие физических свойств продутного и непродутного металлов. Это позволяет сделать заключение о возможном изменении структуры ближнего порядка в раславе в результате внешнего воздействия.

Интенсивное перемешивание раслава при продувке снимает диффузионные затруднения, способствует частичному разрушению существующих в раславе неравновесных долгоживущих комплексов сильно взаимодействующих частиц и приближению раслава к микроравновесному состоянию. Часть прочных внутренних связей в комплексах высвобождается и принимает участие во взаимодействии с окружающими комплексами структурными единицами раслава. Это приводит к возрастанию средней энергии межчастичного взаимодействия и проявляется в увеличении поверхностного натяжения раслава и энергии активации вязкого течения, и как следствие этого, в росте кинематической вязкости раслава. Повышение средней энергии меж-

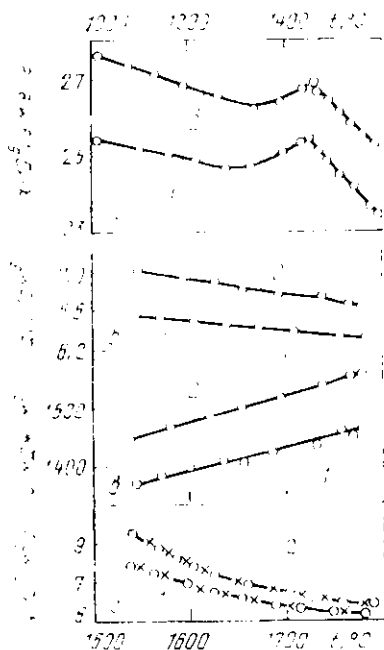


Рис. 63. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (а), плотности (б), поверхностного натяжения (в) и кинематической вязкости (г) расплавленной стали 18X2H1MA:

1 — сталь до обработки; 2 — сталь после обработки аргоном в ковше; о — нагрев; х — охлаждение

частичного взаимодействия и увеличение степени однородности расплава сопровождается ростом плотности и магнитной восприимчивости (см. рис. 64).

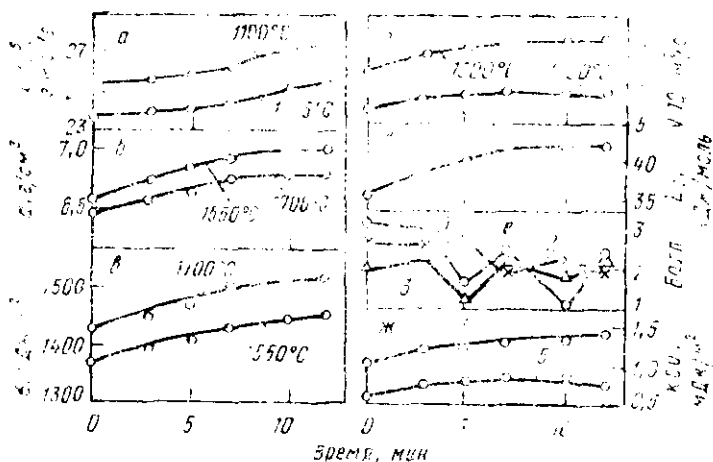


Рис. 64. Влияние продолжительности продувки стали 18X214МА аргоном в ковше на магнитную восприимчивость (а), плотность (б), поверхностное натяжение (в), кинематическую вязкость (г) и энергию активации вязкого течения (д) расплава, а также загрязненность неметаллическими включениями (е) и ударную вязкость (ж) готового проката:
1 — оксиды; 2 — оксиды; 3 — сульфиды; 4 — продольные образцы; 5 — поперечные образцы

Магнитные свойства переходных металлов и сплавов на их основе определяются, в основном, характером ближнего порядка. Дальний порядок здесь несущественен. Следовательно, продувка металла нейтральным газом, оказывая определенное влияние на структуру ближнего порядка расплава, некоторым образом влияет и на структуру ближнего порядка твердого металла (магнитная восприимчивость как жидкого, так и твердого металла изменяется практически одинаково при продувке, см. рис. 64). Более того, в какой-то мере можно считать, что степень влияния продувки на структуру ближнего порядка твердого металла пропорциональна степени воздействия на расплав, т. е. степени приближения его к микроравновесному состоянию.

Качество металла также закономерно изменяется в зависимости от времени продувки. Макроструктура поперечных темплетов с увеличением длительности продувки становится все более плотной и однородной, уменьшаются центральная пористость и усадочная рыхлость. Загрязненность стали неметаллическими включениями снижается (см. рис. 64), включения становятся более мелкими. Анализ изломов поперечных и продольных образцов на электронных микроскопах показал, что на

плавках без продувки наряду с вязким разрушением наблюдаются значительные участки хрупкого разрушения, ответственными за которое являются достаточно крупные включения. После продувки металла газом в ковше в изломе значительно реже встречаются включения, да и размер их существенно меньше. Излом становится преимущественно вязкий, чашечный, доля участков хрупкого разрушения низкой. Все это приводит к возрастанию ударной вязкости металла (см. рис. 64), однако разительных различий в виде излома металла, обработанного в течение 5 и 10 мин, уже нет.

Итак, одними исследователями установлено снижение вязкости расплавленной стали после продувки ее инертным газом, а другими — возрастание вязкости. Возможно, что одной из причин этого является существенное различие состава исследованных сталей. Не исключено, что в сталях более простого состава, выплавленных без присадки значительного количества ферросплавов и находящихся почти в микроравновесном состоянии, преобладает эффект снижения вязкости в результате очищения от неметаллических включений и газов. Для сложнлегированных сталей определяющими факторами могут явиться повышение однородности микроскопических состояний и изменение структуры ближнего порядка расплава под воздействием перемешивания.

4. Связь технологических процессов выплавки стали со строением и свойствами расплава

При выплавке стали в окислительных условиях (кислородный конвертер, мартеновская печь, окислительный период электроплавки) жидкий металл представляет собой по существу железоуглеродистый расплав, в котором дополнительно растворены кислород, сера, фосфор и другие элементы. Под воздействием кислорода и шлака происходит рафинирование расплава от примесей. Из жидкого металла удаляются углерод, сера, фосфор, растворенные газы и другие элементы, а также неметаллические включения. Можно предположить, что в таком техническом расплаве в процессе обезуглероживания и при изменении концентрации углерода и температуры будет также заметно изменяться структура ближнего порядка и свойства, как и в «чистой» системе Fe—C. Эти изменения структуры и свойств могут влиять на скорость и глубину протекания металлургических реакций. В частности, корреляционная взаимосвязь отмечена В. А. Кудриным, Г. Н. Гланским для скорости окисления углерода (в мартеновских и электродуговых печах). На рис. 65 по результатам обработки большого числа плавов представлены кривые зависимости скорости обезуглероживания γ в период чистого кипения, концентрации кислорода в стали $[O]$ и оксидов железа в шлаке (FeO) , (Fe_2O_3) , $\Sigma(FeO) = (FeO) + 0,9(Fe_2O_3)$

(каждая точка --- среднее из 20--200 определений), а также плотности d , поверхностного натяжения σ и кинематической вязкости расплава ν_1 , ν_2 от концентрации углерода. Кривые d , σ и ν_1 построены по данным собственных измерений в «чистой» системе Fe—C (см. рис. 46). Кривая ν_2 характеризует вязкость промышленных расплавов по измерениям П. П. Арсентьева. Кривые физических свойств расплавов, показанные на рис. 65, отнесены к температурным условиям выплавки стали в соответствующем агрегате.

На рис. 65 обращает внимание то, что ускорение кипения

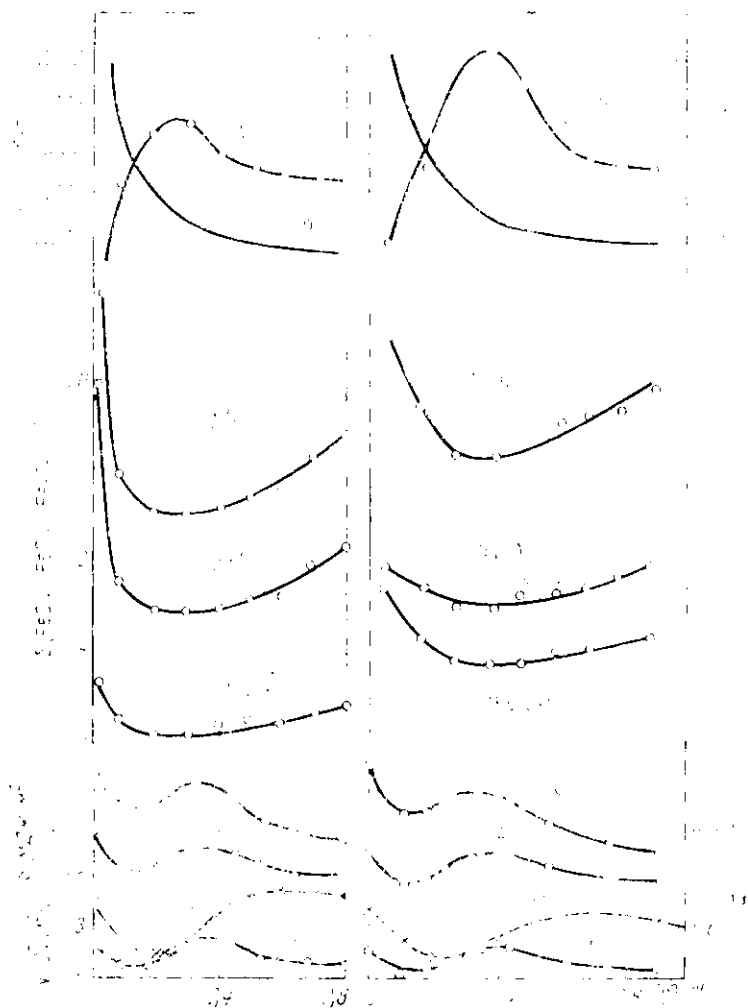


Рис. 65. Зависимость скорости окисления углерода, концентрации кислорода в металле и оксидов железа в шлаке, а также физических свойств расплавленного металла от концентрации углерода

металла при 0,40–0,60 % С, а также снижение скорости обезуглероживания при 0,30–0,35 % С соответствует с большой вероятностью особым точкам (перегибам и экстремумам) на кривых изменения структурно-чувствительных свойств жидкого металла. Изменение v_0 вызывается в значительной степени изменением структуры ближнего порядка расплава. Особо тесная корреляция наблюдается между кинематической вязкостью промышленных расплавов (кривая v_2) и скоростью обезуглероживания (их кривые практически зеркальны). В конечном итоге обезуглероживание можно трактовать как процесс, чувствительный к изменению структурных характеристик расплава. Взаимосвязь процесса обезуглероживания со структурой ближнего порядка расплава установлена также в работах В. И. Кашина и Л. М. Сойфера.

При выплавке легированной конструкционной стали никель вводится, как правило, с шихтой. Присутствие никеля сказывается на строении и свойствах раскисленной стали и технологии выплавки, в частности обезуглероживании и дефосфорации. Исследование процесса обезуглероживания стали в лабораторном конвертере (продувка металла сверху кислородом в

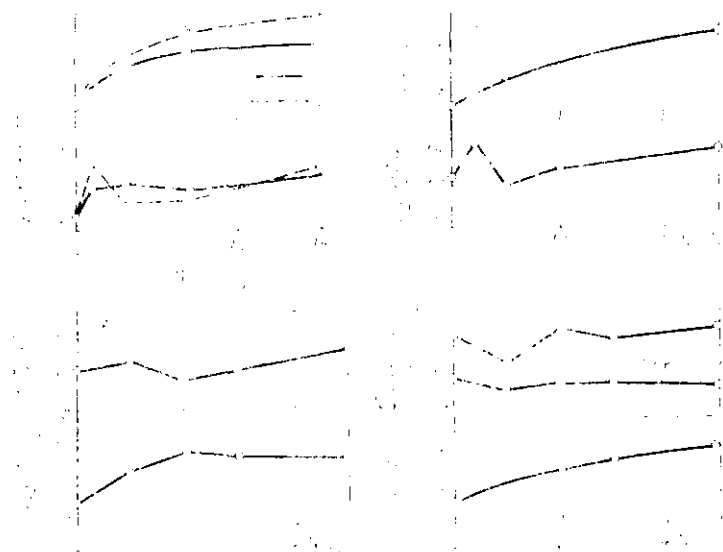
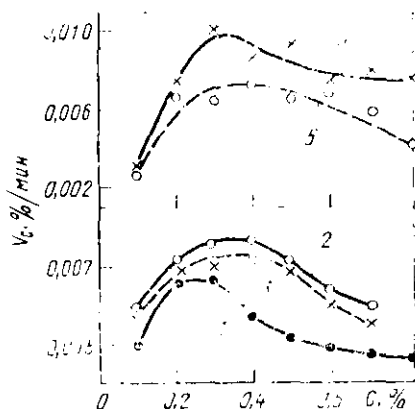


Рис. 66. Зависимость эффекта от концентрации углерода $y = \frac{1}{9\Phi}$ на участке реагирования от первой $[C]_0$ до второй $[C]_{II}$ критических концентраций углерода и $y = \frac{1}{9\Phi}$ на участке реагирования от второй критической концентрации углерода до третьей $y = \frac{1}{9\Phi}$ и первой $y = \frac{1}{9\Phi}$ критической концентрации углерода $[C]_{II}$ и $[C]_{III}$, конечной концентрации углерода $[C]_{III}$ от концентрации никеля (линия А) и меди (линия Б). Расчеты выполнены для $\alpha = 0,01$ моль/л; $\beta = 0,007$ моль/л.

Рис. 67. Зависимость скорости обезуглероживания металла в 150-т мартеновской печи от концентрации углерода:

1 — углеродистые стали; 2 — никелевые стали (1—2% Ni); 3 — никелевые стали (2,5—3,75% Ni); 4 — никель-медистая сталь (0,7% Ni+0,7% Cu); 5 — то же (3,5% Ni+1,0% Cu). Каждая точка — среднее значение из 10—200 плавов



индукционной 30-кг печи с магнетитовым тиглем) и в 150-т мартеновских печах (рис. 66 и 67) свидетельствует о том, что под влиянием никеля (и меди) окисление углерода во внутридиффузионном режиме реагирования (т. е. при концентрациях углерода менее критических) ускоряется, что проявляется в возрастании константы скорости $\gamma_{\text{ок}}$ (см. рис. 66) или скорости обезуглероживания (см. рис. 67). Особенно заметно возрастание этих параметров при концентрациях отдельно никеля и меди или их суммы в пределах 1—3%. Точно также степень дефосфорации легированных расплавов Fe—Ni—Cr—P при исходной концентрации фосфора 0,035—0,045% (опыты проведены Л. К. Косыревым в лабораторной индукционной печи при продувке расплава порошкообразной смесью из извести, плавикового шпата и железной руды при одинаковом составе и расходе смеси и одинаковых расходе кислорода и времени продувки) наибольшая при содержании 1% Ni. Сравнение результатов исследования по обезуглероживанию и дефосфорации с диаграммами свойство — состав (см. рис. 55) позволяет заключить, что максимум скорости окисления углерода и степени дефосфорации приходится на область концентраций никеля, в которой происходят наиболее резкие изменения значений физических свойств расплавленного железа, являющиеся отражением изменения структуры ближнего порядка расплава.

5. Металлургическая наследственность

Под металлургической наследственностью понимают совокупность явлений, характеризующих взаимосвязь между свойствами и строением металлов и сплавов в твердом и жидком состояниях; химический состав фаз представляется при этом неизменным. При более широком рассмотрении вопроса сюда же включают передачу некоторых свойств шихтовых материалов через стадию плавки (жидкое состояние) готовому продукту.

Из термодинамики известно, что равновесное состояние системы, соответствующее минимуму свободной энергии, однозначно определяется ее химическим составом и внешними условиями. При постоянных внешних условиях по истечении времени релаксации система приходит в состояние равновесия. Поэтому явление металлургической наследственности может быть понято как следствие возможности длительного существования металлов и сплавов в неравновесных состояниях по обе стороны фазового перехода «кристалл—расплав». Внешнее воздействие на систему может либо приближать ее к состоянию равновесия (термовременная обработка расплава), либо, наоборот, способствовать возникновению неравновесных состояний (обработка шихты методом кристаллизации под давлением).

Длительное существование неравновесных состояний в твердой фазе связано с относительно низкими коэффициентами диффузии, тормозящим действием вакансий и дислокаций. В жидком металле примесные (в основном, неметаллические) элементы образуют, по мнению Б. А. Баума и др., группировки (кластеры), характер упорядочения атомов растворителя в которых отличается от микрообластей чистого металла. Размеры кластеров зависят от природы атомов примеси и растворителя. Так, для атомов кислорода в жидком железе радиус кластеров достигает 0,22 нм. Характер межчастичного взаимодействия в кластерах отличается от такового в микрообластях чистого металла. Жидкий металл, содержащий примесные кластеры, является микронеоднородной системой. Поэтому процессы релаксации (например, установление микроскопически однородного раствора при растворении легирующих элементов) в таких системах будет проходить несколько иначе, чем в чистом беспримесном металле. В частности, диффузия атомов легирующих компонентов внутри кластеров может быть затруднена наличием значительного барьера на их границах.

По мнению П. С. Понеля, при образовании многокомпонентного расплава из разнородных металлов или из многофазного, химически и структурно неоднородного слитка на начальной стадии смещения происходит диспергирование компонентов до размеров 10—100 нм. Образующаяся микроэмульсия или суспензия оказывается весьма устойчивой благодаря наличию избыточной свободной энергии на границе дисперсных частиц. Эти частицы и играют роль «генов» наследственности, ответственных за передачу структурных особенностей в цепи «шихта—расплав—слиток».

Начальная дисперсность микроэмульсии зависит не только от химического состава, но и от структуры используемой шихты. С другой стороны, микрогетерогенность расплава влияет на ход его кристаллизации и структуру формирующегося слитка. Регулируя дисперсность и концентрацию микроэмульсии вплоть до полного ее растворения, можно в широких пределах изменять

свойства металла; обычно наиболее высокими свойствами обладает металл, полученный из гомогенного расплава, т. е. металл, в котором в результате перегрева или иного внешнего воздействия уничтожены наследственные признаки шихтовых материалов.

Наиболее часто с явлением металлургической наследственности встречаются специалисты-литейщики. Более того, они научились во многих случаях управлять этим явлением, используя различные металлургические и технологические приемы. Задача целенаправленного воздействия на шихтовые материалы, технологию плавки, условия заливки и охлаждения заключается либо в устранении отрицательной наследственности шихтовых материалов, либо в достижении положительного эффекта. Приведем несколько примеров металлургической наследственности.

По сообщению М. М. Рутмана, при отливке ответственных изделий из серого и легированного конструкционного чугуна нередко происходят «вспышки» брака при работе по установленным технологическим процессам. Брак связан с увеличением склонности чугуна к отбелу, ухудшением макроструктуры по форме и размеру выделений графита, появлением усадочных раковин, снижением механических свойств. Характерно, что «вспышки» брака совпадают со временем поступления в цех и запуском в производство новой марки какого-либо компонента шихты (например, чушкового чугуна) или появления нового поставщика.

Для стабилизации технологии и предупреждения «вспышек» брака разработаны следующие профилактические мероприятия, поскольку исключить из шихты чушковый чугун с отрицательной наследственностью оказалось невозможным: 1) одновременное применение в шихте чушкового чугуна нескольких (не менее двух) марок; 2) постоянное применение в шихте стального лома; 3) снижение в шихте доли собственных отходов (возврата). Кроме того, при плавке была повышена температура чугуна перед выпуском из электродуговой печи, а в процессе заливки форм ввели проверку изломов технологической пробы (клина) и корректировку величины отбела путем добавки в ковш модификатора.

При производстве фасонных отливок и слитков из алюминиевых сплавов все чаще используют специально приготовленные шихтовые материалы (например, лигатуру Al—Ti) с мелкозернистой кристаллической структурой, оказывающие положительное наследственное влияние на качество готовой металлопродукции.

По данным В. И. Никитина, П. С. Попеля и др., при выплавке лигатуры Al—Ti по стандартной технологии с разливкой в металлические изложницы в ее структуре присутствуют игольчатые или пластинчатые выделения интерметаллида TiAl_3 раз-

мером от 300 до 1000 мкм. При введении такой лигатуры в алюминиевые расплавы при обычных температурах (до 750°C) такие крупные частицы интерметаллида не диспергируются, вследствие этого не достигается максимальный модифицирующий эффект.

Термовременная обработка лигатуры, позволяющая получить расплав с более микроравновесной структурой, с последующим форсированным охлаждением (кристаллизация под давлением, в валках и др.), способствует получению материала, в котором выделения интерметаллида имеют размеры примерно на порядок меньше, чем в обычном случае. Применение такой лигатуры с повышенной дисперсностью выделений интерметаллида $TiAl_3$ позволяет добиться более сильного модифицирующего эффекта при меньшем расходе титана, способствует снижению газосодержания и повышению прочностных и пластических свойств сплавов.

С явлением наследственности связывают и факт повышения прочности и пластичности литого алюминиевого сплава АЛ4С, если при его приготовлении в расплав добавляли 50 % деформированной шихты (предварительно сплав АЛ4С как шихтовую заготовку подвергали ковке со степенью обжатия 30 %). После заливки и затвердевания приготовленного таким образом сплава в структуре отливки практически не обнаруживаются интерметаллидные фазы. Это свидетельствует о перераспределении легирующих элементов и примесей, увеличении их растворимости в твердом α -растворе алюминия.

По данным И. К. Финелопова, шихта, состоящая целиком из крупнозернистого чушкового сплава ЛС, дает самый низкий уровень механических свойств в латунных отливках. Введение в шихту стружки от относительно тонкостенных отливок, претерпевшей к тому же определенную пластическую деформацию при резании, приводит уже к некоторому повышению как прочности, так и пластичности отливок. Наиболее высокие механические свойства имеют отливки из шихты, состоящей полностью из горячепрессованных отходов. Наследственное влияние структурного состояния шихтовых материалов сохраняется и при достаточно высоких перегревах расплава.

На воздействии высоких температур на металлический расплав с формированием определенного типа структуры ближнего порядка металлической жидкости с последующим скоростным охлаждением основана так называемая термоскоростная обработка (ТСО); основы ее разработаны в трудах И. А. Новохатского, В. З. Кисунько и др. Наиболее полно она реализована при производстве отливок из алюминиевых сплавов.

На рис. 68 для иллюстрации представлена температурная зависимость кинематической вязкости расплавов $Al - 21,8 \% Si$. По мнению авторов, скачкообразные изменения вязкости свидетельствуют о существовании в расплавах четырех структур-

ных перестроек. В чистом алюминии и его сплавах также существуют структурные превращения, но своей природе относящиеся к кластерному полиморфизму. ТСО реализуется путем изотермической выдержки расплава при температуре, несколько превышающей температуру структурного превращения, последующего скоростного охлаждения расплава и его кристаллизации. Так, перегрев расплава (силумина АК5М2) выше температуры второго структурного превращения (850°C), а затем быстрое его охлаждение перед заливкой в металлическую форму приводит к значительному ($\sim$ на 50 %) снижению газовой пористости и стабильному повышению механических свойств сплава (на 20—30 %).

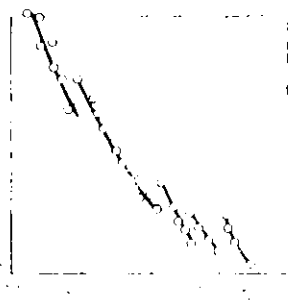


Рис. 68. Зависимость кинематической вязкости расплава $\text{Al} - 21,8\%$ Si от температуры (В. З. Кисунко, П. А. Новозацкий и др.)

Метод ТСО принципиально возможно использовать и при производстве отливок из других металлов. Так, Рн Хосен с сотр. применили ТСО при отливке лопастей дробебетного оборудования из сложнолегированного чугуна, содержащего помимо других элементов 16 % Cr . Определенная скорость охлаждения жидкого чугуна достигалась двумя способами: быстрым охлаждением расплава в ковше (порционная заливка) и вводом очищенного лома собственного возврата. Температура перегрева при вводе легирующих присадок в расплав превышала на 30—50 К температурный порог аномального изменения свойств (плотности, вязкости, электросопротивления) и составляла $1520\text{—}1550^{\circ}\text{C}$, температура заливки металла в литейную форму была равна $1400\text{—}1420^{\circ}\text{C}$.

Независимо от способа ТСО значительное упрочнение хрупкого чугуна наблюдается при оптимальной скорости охлаждения ($0,52\text{—}0,48\text{ K/s}$). Такая скорость наиболее просто достигается при вводе в 100-кг ковш 4—5 кг очищенного лома. Положительное влияние быстрого охлаждения достигалось только при охлаждении расплава с температур, превышающих порог аномального изменения свойств жидкой фазы на 30—50 К. В противном случае наблюдается отрицательный эффект из-за усиления ликвидационных процессов, а карбидная фаза имела грубее строение.

Вопросы металлургической наследственности при производстве стали в литом или деформированном состоянии разработаны пока слабо: научно-техническая информация во этих областях недостаточна. Однако отмечается (результаты рентгенографического исследования О. И. Слуховского и др.), что структурные характеристики расплавленной быстрорежущей стали Р18, вы-

плавленной в различных технологических условиях, существенно различаются. При использовании шихты, содержащей карбиды вольфрама (переплав собственных отходов стали Р18), микронеоднородное строение расплава характеризуется наличием группировок с плотной упаковкой металлических атомов и группировок карбидного типа; при этом атомы вольфрама находятся преимущественно в последних.

Когда исходная шихта не содержала карбидов вольфрама (использовались хромистые отходы и ферровольфрам), доля карбидоподобных группировок, содержащих атомы вольфрама, существенно меньше, и в расплаве реализуется, по мнению авторов исследования, простое квазиэвтектическое распределение атомов. Компонентами такой квазиэвтектики являются микрообласти, в основном, двух типов. Первые состоят из атомов железа с растворенными в них атомами хрома, ванадия и других элементов, а вторые — главным образом из атомов вольфрама. Если при завалке шихты в дуговую печь обеспечивается непосредственный контакт ферровольфрама с коксом, то и в этом случае доля карбидоподобных группировок в расплаве оказывается значительной.

Сталеплавильщиков привлекает так называемое «первородное железо» (т. е. железо, полученное путем твердофазного восстановления железных концентратов, минуя доменный процесс и последующие переплавы), используемое как шихтовой материал. По данным Л. С. Горохова, А. Ф. Вишкарёва и др., применявших первородное железо завода «Сибэлектросталь» из восстановленных окатышей без добавки оборотного скрапа и чугуна для выплавки конструкционных легированных сталей в мартеновских, электродуговых и открытых индукционных печах, в процессе плавления шихты имеет место более высокий угар углерода, чем в процессах с завалкой обычной шихты, состоящей из чугуна и скрапа. И в дальнейшем скорость окисления углерода была выше. Путем измерения активности кислорода установлено, что расплав из первородного железа быстрее поглощает кислород из атмосферы печи, в результате чего и протекают быстрее процессы окисления примесей. Большая скорость поглощения кислорода в свою очередь связана с тем, что металлический расплав из первородного железа обладает более высокими значениями поверхностного натяжения, что облегчает межфазный переход газ—металл и протекание гетерогенных реакций. Методом максимального давления в пузуре гелия установлено, что поверхностное натяжение расплавов сталей 35ХГСА, 16ХНЗМА, 09Х16Н4Б и других марок из первородного железа при 1550—1770°C выше, чем этих же сталей из обычной шихты. Температура начала затвердевания (ликвидус) расплава с содержанием углерода 0,5 % из первородного железа оказалась равной 1496°C, а у расплава того же состава из армо-железа — 1483°C. Температуры солидус были соответственно равны 1446

и 1418 °С. Снижение интервала кристаллизации сплава из первородного железа отразилось на уменьшении степени развития ликвационных процессов при кристаллизации слитка. Так, степень дендритной ликвации в слитке стали 30ХГСА из первородной и обычной шихты составила соответственно 4,6—7,3 и 11,2—13,1 %, стали 28ХГСНА — 5,4—7,0 и 14,2—15,9 %. У всех марок сталей, полученных из первородной шихты, механические свойства оказались выше, а загрязненность включениями — ниже.

И. П. Арсентьев с сотр. также установили, что значения поверхностного натяжения образцов всех марок сталей (У8А, 50Л, 14ХНЗМА и др.) из первородной шихты (рис. 69) выше анало-

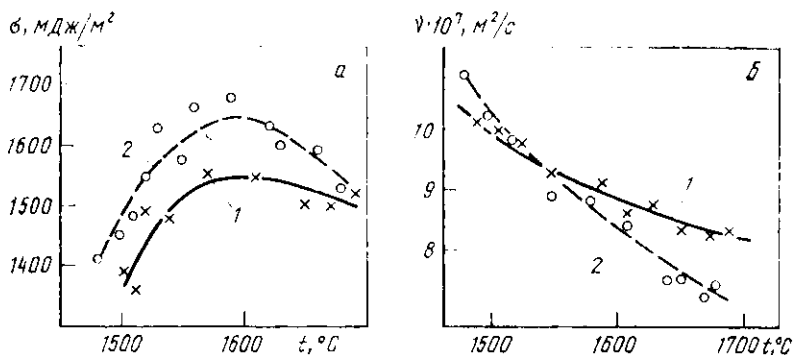


Рис. 69. Зависимость поверхностного натяжения (а), кинематической вязкости (б) стали У8А, выплавленной из обычной (1) и первородной (2) шихты, от температуры (И. П. Арсентьев, Ю. А. Анкин и А. В. Аниол)

гичных величин, соответствующих образцам из обычной шихты. Значения вязкости образцов одной марки стали, выплавленной из обычной и первородной шихты, близки по абсолютным значениям. Однако отмечен больший температурный наклон поли-терм вязкости сталей из первородной шихты (см. рис. 69), и меньший — у образцов из обычной шихты. Вязкость сталей из первородной шихты при температурах, близких к температуре кристаллизации, во всех случаях была выше у сталей из первородной шихты.

Вопросы для самоконтроля

1. Всегда ли значения физических свойств расплавленной стали, измеренные в режиме нагрева и охлаждения образцов, совпадают?
2. Что такое явление петления кривых структурно-чувствительных свойств (явление гистерезиса)?
3. В чем заключается неравновесность состояния многокомпонентных расплавов?
4. Как перевести расплав из неравновесного состояния в равновесное?
5. Какие признаки служат свидетельством неравновесности состояния расплавленных сталей или сплавов?

6. От каких факторов зависит скорость установления равновесного состояния многокомпонентного металлического расплава?
 7. Каковы формы конкретного проявления гистерезиса структурно-чувствительных свойств?
 8. В чем суть термовременной обработки расплавленной стали?
 9. Как изменяются свойства и строение расплавленной стали при выпечной обработке аргоном?
 10. Влияют ли структура и свойства расплавленного металла на технологические процессы выплавки?
 11. В чем заключается металлургическая наследственность?
 12. Влияет ли предварительная подготовка шихты на свойства отливок?
 13. В чем заключается суть термоскоростной обработки расплавов?
 14. Каковы возможные причины металлургической наследственности?
- Литература для самостоятельного изучения: [7, 16, 18—21, 27].

Глава XI

АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ

Ключевые слова: аморфное состояние, металлическое стекло, метглас, некристаллическое состояние, закалка расплава, аморфная лента, аморфный порошок, аморфные волокна, критическая скорость охлаждения, переохлаждение, температура стеклования, температура кристаллизации, стеклование.

Аморфные (от греческого *аморфос* — бесформенный) металлы и сплавы (металлические стекла, метгласы) — новый класс материалов, отличающихся от обычных металлов отсутствием упорядоченности расположения атомов (дальнего порядка), свойственной кристаллическим металлам и сплавам. В то же время у вещества в аморфном состоянии существует согласованность в расположении соседних частиц (ближний порядок). С увеличением расстояния эта согласованность уменьшается и на расстояниях порядка нескольких координационных сфер исчезает.

Начало исследований структуры и методов получения аморфных металлических материалов в СССР (П. С. Миронинченко, И. В. Салли) и США (Дювез) относится к 60-м годам, а в 70-х годах уже осуществлено промышленное производство аморфной ленты. Столь интенсивное развитие исследований и промышленное освоение связаны с тем, что аморфные металлические материалы обладают по сравнению с кристаллическими существенным сочетанием физико-химических свойств. Аморфные металлы обладают высокой прочностью (у некоторых сплавов предел прочности на растяжение достигает 4000—5000 МПа и находится на уровне самых прочных современных сталей), твердостью, хорошей устойчивостью при циклическом изгибе, высоким электрическим сопротивлением, низким температурным коэффициентом электрического сопротивления, высокой магнитной проницаемостью, малой либо наоборот высокой коэрцитивной силой, малыми потерями при перемагничивании, специфической формой петли гистерезиса, высокой коррозионной устойчивостью, повышенной устойчивостью против радиации.

Основную массу аморфных сплавов выпускают сейчас в виде тонких лент (шириной 100—150 мм и толщиной 20—40 мкм). Аморфную ленту используют для изготовления высокоэффективных магнитных экранов, трансформаторов, магнитных головок магнитофонов, магнитных сердечников, бритвенных лезвий и т. п.

1. Методы получения аморфных металлических материалов

Методы получения аморфных металлов и сплавов условно можно разбить на три группы.

1. Охлаждение со сверхвысокими скоростями (10^5 — 10^7 К/с) расплавленного металла (закалка из жидкого состояния). Сюда относятся выстреливание капли расплава на теплопроводящую подложку (холодильник), распыливание капли между медными пластинами, литье струн металлического расплава на вращающийся холодильник (диск или барабан), прокатка струн расплава между вальками, намораживание тонкого слоя расплава на кромке быстровращающегося в вертикальной плоскости диска из высокопроводящего материала и т. п. Такими способами получают ленту, порошки, волокна из металлических сплавов. Скорость охлаждения расплава в этих методах достигает 10^6 К/с и выше.

2. Осаждение металлов из газовой (паровой) фазы на охлаждаемую подложку. Сюда относятся термическое испарение, ионное распыление, плазменное напыление и т. п. Этим методам присуща высокая скорость закалки, что позволяет формировать аморфное состояние также и для сплавов, не аморфизирующихся при закалке из расплава. Недостатками этих методов являются низкая производительность, сложность и дороговизна оборудования. Осаждением расплавов на холодную подложку удалось получить в аморфном состоянии как ряд чистых полуметаллов (Ge, Si, Te, Bi, Sb, Ga, As), так и типичных металлов (Fe, Ni, Cr, Al, Pd, V, Zr, Hf, Re, Nb, Ta, W, Mo). Из металлов закалкой расплава удалось перевести в аморфное состояние пока только никель.

3. Разрушение кристаллической структуры твердого тела за счет внешних воздействий. Здесь наибольший интерес представляет ионная имплантация, с помощью которой можно получить аморфные слои на готовых изделиях из некоторых металлов.

Имеются также методы химического и электролитического осаждения аморфных слоев или получение осадка аморфного металла.

2. Условия аморфизации расплава

Расплавленный металл в процессе охлаждения начинает кристаллизоваться лишь по достижении некоторого переохлаждения (ΔT) относительно равновесной температуры расплав—кристалл

вследствие существования энергетического барьера, который системе необходимо преодолеть флуктуационным путем для образования способного к росту зародыша. Величина этого переохлаждения определяется работой образования зародыша критического размера, зависящего от термодинамических характеристик материала, а также от таких факторов, как начальная вязкость расплава и скорость ее увеличения с понижением температуры, количество и каталитическая активность твердых частиц, инициирующих гетерогенное зародышеобразование, скорость охлаждения расплава. Последний (кинетический) фактор приобретает определяющее значение для достижения больших и сверхбольших переохлаждений. Так, в экспериментах с алюминием установлено, что при скоростях охлаждения до 500 К/с переохлаждение составляет лишь несколько градусов; при скорости охлаждения $5 \cdot 10^3$ К/с $\Delta T = 80$ К, а при скорости охлаждения $5 \cdot 10^5$ К/с ΔT достигает 230 К. В принципе при быстром охлаждении можно достичь значений переохлаждения до половины абсолютной температуры плавления. При таких переохлаждениях в силу большой вязкости и соответственно малой подвижности атомов зародышеобразование и рост кристаллов затруднены, и появляется возможность перехода металлов и сплавов в аморфное состояние. Это происходит при характерной для данного материала температуре, называемой температурой стеклования T_g , когда динамическая вязкость достигает значений 10^{12} Па·с, причем в этом случае вязкость изменяется не скачком, как при кристаллизации, а достаточно плавно (рис. 70).

Таким образом, должна существовать некоторая минимальная скорость охлаждения, при которой в рассматриваемом

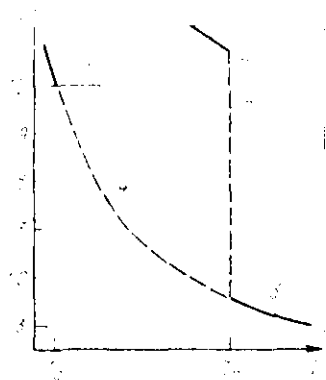


Рис. 70. Изменение вязкости с температурой, соответствующей кристаллизации и стеклованию металлического расплава;

1 — стекло; 2 — кристалл; 3 — жидкость; 4 — стеклование; 5 — кристаллизация

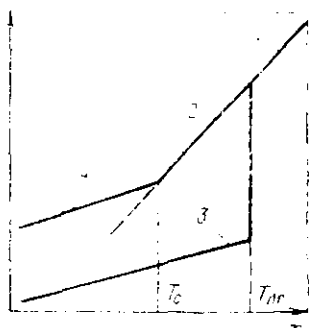


Рис. 71. Зависимость удельного объема фаз от температуры:

1 — жидкая фаза в устойчивом состоянии; 2 — переохлажденная жидкость; 3 — кристаллическая фаза; 4 — стеклообразная фаза

объеме не образуется ни одного способного к росту зародыша. Эту скорость можно использовать в качестве критерия склонности данного материала к стеклованию. Однако это условие аморфизации является чрезмерно строгим. Более полезным и удобным на практике критерием является критическая скорость охлаждения, необходимая для предотвращения образования кристаллической фазы в доступном для обнаружения количестве (обычно эту долю условно принимают равной 10^{-6}). При таком подходе аналитическое рассмотрение процесса стеклования должно включать кинетику как зарождения, так и роста кристаллов.

На рис. 71 показано изменение удельного объема жидкой фазы при кристаллизации и стекловании. В первом случае при достижении температуры фазового равновесия расплав—кристалл $T_{пл}$ переход сопровождается скачкообразным изменением удельного объема, а также энтальпии, энтропии, внутренней энергии и кинетических свойств (вязкости, электросопротивления) и др. Ничего подобного не происходит при образовании аморфного состояния. В этом случае жидкость переохлаждается ниже точки фазового равновесия, и ее свойства непрерывным образом изменяются с температурой. При температуре стеклования T_g прямая 1--2 меняет свой наклон и становится почти параллельной линии 3, характеризующей изменение объема этого вещества в кристаллическом состоянии. Аналогичным образом (не скачком) изменяются и другие свойства, с той только разницей, что температурный коэффициент изменения может быть положительным или отрицательным.

С понижением температуры структура жидкости непрерывно изменяется. При $T > T_g$ жидкость успевает переходить в состояние, соответствующее минимуму ее свободной энергии при заданной температуре. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению подвижности частиц и увеличению времени релаксации структуры. Ниже T_g скорость установления структурного равновесия становится настолько малой, что за время наблюдения жидкость не успевает релаксировать к своему метавывесному (переохлажденному) состоянию. Происходит «замораживание» структуры жидкости, свойственной ей при более высоких температурах. Если кристаллизация подавляется вообще, то вещество отвердевает с образованием аморфной (стеклообразной) структуры, в которой отсутствует дальний порядок.

В. П. Манов, С. И. Попель и П. И. Булер исследовали вопрос о действительной принадлежности аморфных металлических сплавов к стеклам. Типичные стекла (силикатные, боратные, органические) образуются в результате непрерывного нарастания вязкости охлаждаемого расплава. Характерными особенностями их формирования считают наличие переходной области вязкости материала от 10^{12} до $10^{13.5}$ Па·с, отделяющей высоко-

вязкую жидкость от стекла, и возможность перехода расплава в стекло при охлаждении и стекла в расплав при нагревании, минуя стадию кристаллизации.

Аморфная металлическая фаза при $T < T_c$ неравновесна, она склонна к кристаллизации в твердом состоянии. Кристаллизация происходит при нагреве аморфных сплавов с обычно реализуемыми скоростями до 10 К/с в узком интервале температур. Температуру начала кристаллизации при максимальной скорости процесса называют температурой кристаллизации $T_{кр}$. На примере аморфного сплава $Pd_{84}Si_{16}$ (цифры у химических элементов отражают состав сплава в атомных процентах) показано, что при скоростях нагрева, близких к скоростям закалки, можно реализовать переход аморфных металлов в расплав без кристаллизации. Вязкость аморфного сплава при размягчении при $T = 588 \pm 3$ К, рассчитанная по скорости удлинения, как и типичных стекол, составила примерно 10^{12} Па·с. Для этого сплава $T_c = 635$ К, $T_{кр} = 640$ К. Для сплава $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75}P_{16}B_6Al_3}$ $T_c = 688 \pm 712$, а $T_{кр} = 710 \pm 720$ К.

В ряде случаев можно использовать контролируемый переход из аморфного в кристаллическое состояние для получения необходимых свойств материала. Приготовленные двухфазные (аморфная фаза + кристаллическая) или микрокристаллические (одна или несколько кристаллических фаз с очень малым размером зерна) материалы могут иметь уникальные свойства — высокую износостойкость, повышенные прочность, жаростойкость и др. Микрокристаллические материалы можно получать, используя те же методы закалки из жидкого состояния.

3. Составы аморфизирующихся металлических сплавов

Аморфные металлические сплавы при закалке из жидкого состояния получают в системах с диаграммами состояния эвтектического типа, а именно характеризующихся глубокой эвтектической точкой и наличием сложных интерметаллических фаз. Можно выделить две большие группы сплавов, склонных к аморфизации. К первой относятся системы металл — металлоид и металл — полупроводник, ко второй металл — металл.

Первая группа сплавов строится на основе металлов (Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Au) и металлоидных или полупроводниковых элементов (B, C, P, Ge, Si), атомное содержание которых находится обычно в пределах 15—25%. Фазовыми составляющими эвтектики являются чистый металл (твердый раствор на его основе) и интерметаллические соединения типа Fe_2B , Fe_2P , Ni_2B , Ni_3B , Pd_2Si , плавящиеся конгруэнтно или инконгруэнтно. Добавление третьего элемента способствует более легкой аморфизации. В процессе кристаллизации аморфного сплава обычно сначала выделяются метастабильные фазы, например Fe_3B . Примерами аморфных сплавов первой группы являются сплавы

$\text{Fe}_{46}\text{B}_{14}$, $\text{Fe}_{89}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{55}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и др.

Вторую группу аморфизующихся сплавов составляют двухкомпонентные системы: а) простых металлов ($\text{Mg}-\text{Zn}$, $\text{Ca}-\text{Mg}$, $\text{Ca}-\text{Al}$ и др.); б) простых металлов с переходными ($\text{Ti}-\text{Be}$, $\text{Zr}-\text{Be}$ и др.); в) простых металлов с редкоземельными ($\text{Al}-\text{La}$, $\text{Ga}-\text{La}$ и др.); 4) переходных металлов с редкоземельными ($\text{Gd}-\text{Co}$, $\text{Tb}-\text{Fe}$). Характерно, что аморфные состояния во второй группе могут быть образованы в широкой области концентраций обоих компонентов. Фазовыми составляющими эвтектики здесь являются, как правило, чистые компоненты и интерметаллические соединения со сложными кристаллическими ячейками. Примерами аморфных сплавов второй группы являются сплавы $\text{Cu}_{17}\text{Zr}_{43}$, $\text{Nb}_{55}\text{Ir}_{45}$, $\text{Ta}_{40}\text{Ni}_{60}$, $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ca}_{65}\text{Zn}_{35}$, $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{40}$ и др.

4. Структура аморфных металлов и сплавов

«Чистые» аморфные металлы — железо, хром, марганец, кобальт — получают путем напыления на подложку, охлажденную до 4 К. На рис. 72 показаны структурные факторы аморфных пленок марганца, железа, хрома и кобальта. Для них характерно расщепление второго максимума, причем левый субпик выше правого. Высота первого максимума составляет примерно 3,6–4,2 единицы, что гораздо больше, чем у жидких металлов.

Найденные опытным путем парные функции радиального распределения атомов аморфных металлов (рис. 73) имеют характерную форму. Вторым максимум функции расщеплен на два пика, при этом левый субпик заметно выше правого. Положения максимумов для различных металлов довольно близки.

Простой и наглядной моделью структуры аморфных металлов является свободная упаковка жестких шаров. Коэффициент упаковки упаковки равен $\sim 0,63$, что гораздо больше значения 0,45, принятого в модели жестких сфер для жидких металлов (см. гл. VII).

Структуру двойных и более сложных сплавов в аморфном состоянии исследуют как обычными, так и более чувствительными методами.

Структурные факторы большинства аморфных сплавов в основном аналогичны (рис. 74, а) и в общих чертах подобны структурным факторам этих веществ в жидком состоянии, что подтверждает их жидкостноподобную структуру. Это утверждение вытекает также из других экспериментов. Например, удельное электрическое сопротивление и теплоемкость аморфных сплавов экстраполируются к значениям, соответствующим расплавам; вязкость и теплоемкость до начала кристаллизации аморфных сплавов неменяются при нагреве и охлаждении. Справедливо, что является характерным для жидкостей.

Рис. 72. Структурные факторы аморфных $3d$ переходных металлов

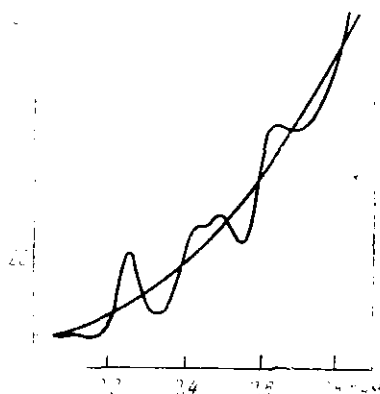
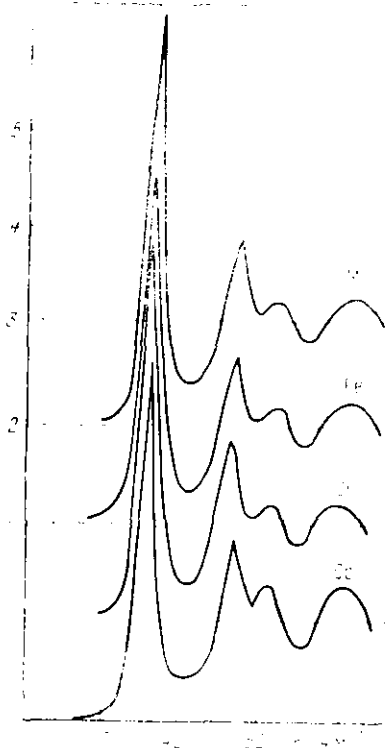


Рис. 73. Парная функция радиального распределения атомов аморфного кобальта

Однако между структурными факторами жидких и аморфных металлических сплавов наблюдаются и некоторые различия: 1) высота первых пиков для расплавов заметно ниже, чем у аморфных сплавов; 2) интенсивность максимумов на кривой $a(K)$ убывает по мере увеличения угла рассеяния в аморфных сплавах менее резко, чем в жидких; 3) расщепление второго максимума кривой $a(K)$, типичное для большинства аморфных сплавов, на структурных факторах расплавов проявляется менее четко. Эти отличия могут быть, с одной стороны, следствием различий в интенсивности теплового колебания частиц, а с другой, свидетельствовать о большей степени упорядоченности в твердых аморфных сплавах по сравнению с жидкими, несмотря на малые различия в плотности (обычно на 0,5—1,0%). Плотности аморфной и кристаллической фаз различаются, как правило, на 0,4—1,6%.

Теоретическое описание структуры аморфных сплавов связано со значительными трудностями, так как не разработан строгий подход к описанию систем, находящихся в термодинамическом неравновесном состоянии. Полное описание структуры

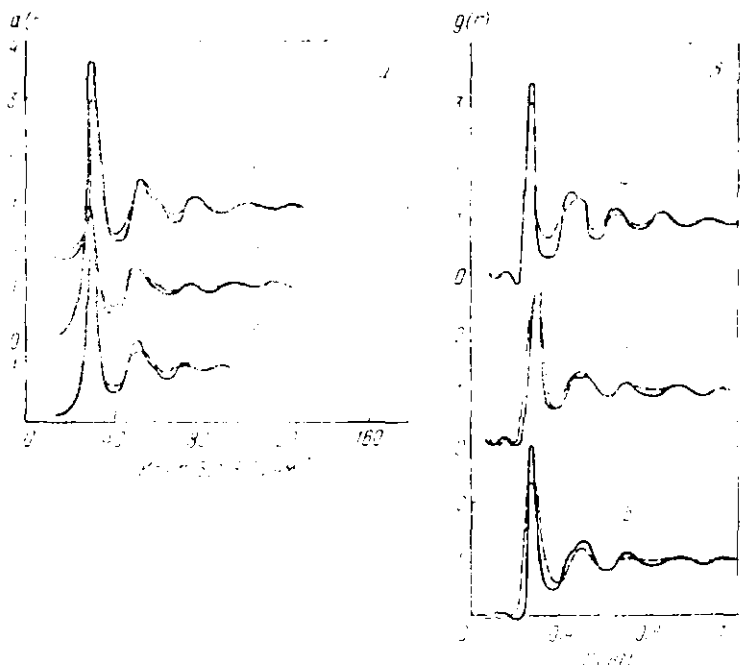


Рис. 74. Структурные факторы (а) и относительные парные функции радиального распределения атомов (б) аморфизирующихся сплавов (сплошные линии — аморфное состояние; штриховые — жидкое);

1 — $\text{Fe}_{20}\text{P}_{15}\text{C}_7$; 2 — $\text{Cu}_{15}\text{Zr}_{13}$; 3 — $\text{Pd}_{55}\text{Si}_{10}$; 4 — $\text{Fe}_{50}\text{P}_{15}\text{C}_7$; 5 — $\text{Pd}_{40}\text{Si}_{10}$; 6 — $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{11}$.

(указание координат каждого атома в металле или сплаве) пока возможно для кристаллических материалов, а для аморфных металлов и сплавов можно получить лишь среднестатистическую картину расположения атомов относительно друг друга.

При изучении некристаллических материалов важным является создание модели на основе различных физических предположений. Адекватность (соответствие оригиналу) модели проверяют путем сравнения расчетных характеристик (например, интерференционных кривых, парных функций радиального распределения атомов и др.) с экспериментальными. В случае неадекватности модель либо отбрасывают, либо вводят в нее уточнения. Так, по причине несоответствия расчетных интерференционных функций экспериментальным была оставлена микрорекристаллическая модель аморфного сплава, основанная на предположении, что большинство атомов имеет упорядоченное расположение в очень малых микрорекристалликах, которые имеют различную ориентацию осей. Поэтому можно считать, что в аморфных сплавах микрорекристаллики отсутствуют.

Простую модель, описывающую структуру аморфных спла-

нов первой группы (типа Fe—В, Fe—Р и др.), предложил Д. Полак. В этой модели более крупные атомы переходных металлов образуют беспорядоченную упаковку (насыпку) жестких сфер по Дж. Берналу. Анализируя реальные насыпки, Дж. Бернал обнаружил несколько упаковок ближайших шаров, в которых атомы размещались в вершинах: а) тетраэдров; б) октаэдров; в) тригональных призм; г) архимедовых антипризм; д) тетрагональных додекаэдров. Внутренние области этих фигур можно условно назвать пора́ми; атомы металлоида размещаются только в больших порах Бернала. Тетраэдрическая пора может принять без искажения частицу диаметром $\sigma_2 = 0,22\sigma_1$, где σ_1 — диаметр жесткой сферы. Для октаэдрической поры $\sigma_2 = 0,42\sigma_1$, а для остальных $\sigma_2 = 0,68\sigma_1$. Если крупные поры ($\sigma - d$) целиком заполнить атомами меньшего размера (металлоидными), то их число составит 0,27 атома на один атом растворителя. Это дает атомную концентрацию второго компонента 21%. Таким образом, модель Д. Полака объясняет тот факт, что для аморфных сплавов первой группы характерны атомные концентрации металлоида вблизи 20%. Модель Д. Полака и другие разработанные модели не дают полного соответствия с экспериментом. Описание реальных аморфных систем затрудняется еще и тем, что их структура зависит от режимов получения сплавов. Однако разгадка структуры аморфных металлов и сплавов открывает пути совершенствования технологии их получения.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое аморфные металлы и сплавы?
 2. Какими особыми свойствами обладают аморфные металлические материалы?
 3. Каковы методы получения аморфных металлических материалов?
 4. В каком виде производят аморфные материалы?
 5. Каковы условия получения аморфных металлических материалов?
 6. Как изменяются удельный объем расплава и другие свойства при кристаллизации и стекловании?
 7. Соответствуют ли аморфные сплавы понятию стекла?
 8. Какими особенностями характеризуется обратимый переход расплав—стекло?
 9. Что такое температура стеклования и температура кристаллизации аморфного сплава?
 10. Каков состав аморфизирующихся металлических сплавов?
 11. Каков вид структурного фактора и парной функции радиального распределения атомов аморфных металлов и сплавов?
 12. Чем отличаются кривые $\alpha(K)$ и $4\pi r^2 R(r)$ аморфных и жидких металлов?
 13. Какова структура «чистых» аморфных металлов?
 14. Какова структура аморфных металлических сплавов?
 15. Какова область применения аморфных сплавов?
- Литература для самостоятельного изучения: [10, 28] .

ПРИЛОЖЕНИЯ. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Приложение 1. Плотность (d_L), поверхностное натяжение (σ_L) расплавленных чистых металлов при температуре плавления и температурные коэффициенты зависимости σ_L — AT и d_L — BT (по данным В. И. Ниженко)

Металл	d_L , кг/м ³	σ_L , мДж/м ²	Интервал температур, °C	A , мДж/(м ² ·К)	B , кг/(м ³ ·К)
Fe	7050	1856	T_L — 1750	0,23	0,72
Co	7840	1812	—	—	—
Ni	7780	1761	T_L — 1790	0,34	0,60
Cr	6210	1590	—	—	—
Cu	8039	1354	T_L — 1630	0,235	0,96
Al	2410	912	T_L — 1600	0,15	0,348
Au	18040	1153	T_L — 1650	0,16	0,127
Ag	9370	918	985—1210	0,16	0,150
Sn	—	510	800—1640	0,092	—
Pb	10630	441	327—450	0,086	1,30
Be	1665	1290	1500	—	—
Ge	5540	616	T_L — 1550	0,095	0,487
Ga	6080	708	T_L — 1500	—	0,06
Si	2530	735	1410—1800	0,0924	0,3375
Li	509	170	287—1307	0,16	0,0825
Na	919	191	98—450	0,10	0,19
K	820	104	T_L — 500	0,062	0,244
Rb	1453	79	52—632	0,052	0,43
Cs	184	65	39—642	0,050	0,60
Mg	1590	583	852—1053	0,149	0,265
Ca	1450	346	800—1000	0,08	0,31
Sr	2370	285	879—1329	0,085	0,262
Ba	3320	224	720—1000	0,095	0,214
Zn	6590	758	—	0,090	0,97
Cd	8100	632	500—1000	0,15	0,60
Hg	13600	497	T_L — 450	0,281	2,4
Y	5330	1056	1450	—	—
La	5900	745	745	0,1	0,32
Pr	6430	706	950—1100	0,08	0,3
Nd	—	688	1030—1186	0,065	—
U	17900	1550	1133—1577	0,14	—
B	—	1060	2200	2,08	—
In	6950	585	620—1020	0,1	0,50
Tl	11170	158	303—1000	0,106	1,4
Ti	4110	1427	1700—2500	1,075	0,702
Zr	6060	1418	>1815	1,15	—
V	5734	1665	1910—2040	1,04	—
Nb	7600	1900	2468	—	—
Ta	15000	1910	2996	—	—
Sb	6480	372	670—1010	0,05	0,60
Bi	10120	360	300—1300	0,053	0,97
Mo	9100	2310	2622	—	—
W	16650	2100	3395	—	—
Mn	6060	1219	1200—1600	0,35	1,20
Re	18900	2510	3180	—	—
Rh	10650	2000	1963	—	—
Pd	10380	1160	1600	0,279	1,169
Pl	19770	1716	1760—2200	0,307	2,40

Приложение 2. Поверхностное натяжение σ (мДж/м²) и молярные объемы V (м³/моль) бинарных расплавов на основе железа и никеля (x_2 — примесь, молярные доли, данные В. И. Ниженко)

x_2	Fe—Al, 1550 °C		Fe—Cu, 1600 °C		Fe—Ga, 1550 °C		Fe—Ge, 1550 °C	
	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$
0	1852	7,94	1841	7,97	1852	7,94	1852	7,94
0,05	1780	8,03	1689	8,00	1630	8,05	1660	8,12
0,1	1700	8,22	1533	8,06	1379	8,18	1450	8,21
0,2	1570	8,47	1383	8,13	1270	8,43	1260	8,47
0,3	1440	8,68	1330	8,19	1100	8,72	1055	8,82
0,4	1320	8,88	1310	8,24	960	9,23	850	9,26
0,5	1210	9,18	1295	8,30	820	9,85	745	9,73
0,6	1095	9,48	1278	8,35	720	10,52	660	10,34
0,7	1000	9,87	1273	8,37	650	11,20	610	11,07
0,8	910	10,35	1263	8,38	610	11,95	590	11,85
0,9	830	11,68	1245	8,39	600	12,75	570	12,81
1,0	780	12,90	1232	8,43	591	13,48	558	13,92

x_2	Fe—Sn, 1550 °C		Fe—Au, 1550 °C		Ni—Al, 1640 °C		Ni—Sn, 1500 °C	
	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$	σ	$V \cdot 10^6$
0	1852	7,94	1852	7,94	1720	7,62	1725	7,53
0,05	980	8,37	1555	8,27	1615	7,62	1298	7,81
0,1	850	8,78	1450	8,53	1555	7,60	1170	8,11
0,2	647	9,62	1318	9,02	1500	7,58	1007	8,84
0,3	570	10,58	1270	9,46	1455	7,58	820	9,66
0,4	525	11,70	1220	9,91	1440	7,68	686	10,66
0,5	497	12,86	1190	10,25	1350	8,08	590	11,79
0,6	485	14,00	1172	10,66	1150	8,65	536	13,06
0,7	485	15,25	1137	11,0	990	9,40	493	14,60
0,8	470	16,75	1124	11,80	865	10,15	477	16,07
0,9	460	18,05	1103	11,60	790	11,18	452	17,92
1,0	450	19,16	1088	11,92	754	12,60	453	19,21

Приложение 3. Теплофизические свойства сталей и сплавов

Марка	T_L , °C	T_S , °C	d_L , кг/м ³	d_S , кг/м ³	$\frac{\Delta d}{d_S}$, %	γ , Бт/(м·К)	Авторы
1	2	3	4	5	6	7	8
35Л	1497	1413	6931	7231	4,15	—	Басин А. С.
35ГТРЛ	1487	1406	6926	7221	4,09	—	»
35ХГСЛ	1495	1436	6920	7206	3,97	—	»
110Г13Л	1370	1186	6837	7151	4,39	—	»
10Х18Н9ТЛ	1457	1405	6952	7228	3,82	—	»
9Х	1457	1366	7170	7430	3,50	11	Ермачен- ков В. А.
9Х2	1447	1315	7200	7410	3,23	17	Остров- ский О. И.
9Х2МФ	1454	1336	7100	7360	3,53	12	Григорян В. А.
12Х1МФ	1508	1447	7170	7460	3,89	20	»
15Х1М1Ф	1503	1441	7180	7460	3,75	23	»

1	2	3	4	5	6	7	8
14XНЗМА	1506	1470	6990	7280	4,0	25	Станюкович В. Н.
16XНЗМА	1509	1476	6940	7220	3,9	23	Островский О. И.
20XНЗА	1508	1470	6950	7220	3,7	23	Григорян В. А.
40XНЗМА	1496	1443	6910	7190	3,9	22	»
45XНЗМФА	1491	1430	6890	7170	3,9	21	»
12X13	1504	1470	6890	7100	2,9	—	»
20X13	1498	1465	6860	7070	3,0	—	»
30X13	1499	1450	6800	7030	3,3	—	»
40X13	1485	1433	6790	7040	3,6	—	»
12X17	1507	1485	6800	7020	3,1	22	»
X17T	1507	1466	6810	7030	3,1	—	»
X25T	1487	1424	6750	6970	3,2	—	»
ЭИ943	1375	1317	6960	7240	3,9	—	»
ЭИ696	1415	1370	6880	7130	3,6	—	»
36XНТЮ	1382	1325	6890	7120	3,2	—	»
P6M5	1435	1220	7350	7680	4,3	19	»
P18	1451	1312	8170	8400	3,6	—	»
3X2B8Ф	1492	1420	7400	7660	3,4	—	»
XBГ	1457	1374	7010	7250	3,3	—	»
X6BФ	1445	1380	6990	7250	3,6	—	»
ШХ15	1457	1340	6870	7100	3,24	—	»
ШХ15СГ	1458	1335	6830	7060	3,6	18	»
47НХР	1449	1420	7240	7610	4,8	—	»
42Н	1460	1440	7230	7590	4,7	—	»
36Н	1462	1445	7180	7530	4,6	—	»
50Н	1446	1440	7290	7640	4,6	—	»
80НХС	1401	1380	7470	7890	5,3	—	»

Примечание: T_L и T_S — температуры линий ликвидус и солидус соответственно, °C; d_L и d_S — плотности жидкого металла при температуре ликвидус и твердого металла при температуре солидус соответственно; λ — теплопроводность жидкого металла; Δd , d_S , d_L .

Приложение 4. Динамическая вязкость η и энергия активации вязкого течения E_η чистых жидких металлов, перегретых выше точки плавления на 50 К (данные Д. Р. Вилсона)

Металл	η , мПа·с	E_η , кДж/моль	Металл	η , мПа·с	E_η , кДж/моль
Li	0,55	5,57	Hg	1,61	2,51
Na	0,68	5,23	Ga	1,70	4,19
K	0,64	5,03	In	1,65	5,03
Rb	0,52	5,15	Si	2,0	—
Cs	0,53	4,82	Sn	1,75	5,45
Mg	1,07	30,59	Pb	1,09	9,85
Ca	1,06	27,24	Sb	1,30	22,0
Al	1,13	16,55	Bi	1,58	7,33
Cu	4,1	30,59	Fe	5,4	41,5
Ag	3,62	22,21	Co	4,8	44,41
Au	5,38	21,37	Ni	5,0	50,28
Zn	2,82	10,48	Pu	5,5	13,0
Cd	2,29	10,90			

Приложение 5. Точки плавления и кипения элементов (данные О. Кубашевского и А. Коттрелла)

Элемент	Температура при давлении 0,1013 МПа, К		Температур- ный интер- вал области жидкого со- стояния, К
	точки плавления	точки кипения	
Li	453,7	1597	1143
Na	371,0	1156	785
K	386,4	1061	695
Rb	312	975	665
Cs	301,8	963	661
Be	1556	2756	1200
Mg	923	1376	453
Ca	1123	1756	633
Sr	1043	1648	605
Ba	983	1896	912
Ra	1233	1415	180
B	(2573)	(2823)	(150)
Al	932	2714	1782
Sc	1812	3218	1406
Y	1803	3577	1744
Si	1685	3513	1328
P	317,1	553	236
S	386	717	331
Cu	1357	2846	1489
Ag	1234	2437	1203
Au	1336	3081	1745
Zn	692,7	1181	491
Cd	594	1040	446
Hg	234,3	629,7	395,4
Ga	302,9	2520	2217
In	429,3	2343	1914
Tl	577	1760	1183
Ge	1210	1973	1763
Sn	505	2896	2391
Pb	600,6	2016	1415
Sb	903	1908	1005
Bi	544,5	1986	1391
Se	493,5	958	465
Te	722,8	1263	540
Ti	1940	3575	1635
V	2190	3652	1462
Cr	2176	2938	762
Mn	1517	2324	897
Fe	1809	3148	1330
Co	1768	3174	1306
Ni	1725	3160	1435
Zr	2125	4688	2503
Nb	2740	5007	2267
Mo	2890	4924	2034
Ru	2700	4392	1692
Rh	2239	4900	1761
Pd	1823	3020	1197
Hf	2500	—	—
Ta	3269	5513	2341
W	3650	5808	2158
Re	3453	5960	2507
Os	3300	(4500)	(1200)

Элемент	Температура при давлении 0,1013 МПа, К		Температур- ный интер- вал области жидкого со- стояния, К
	точки плавления	точки кипения	
Ir	2727	4662	1935
Pt	2043	4097	2054
La	1193	3634	2441
Ce	1077	3742	2665
Pr	1200	3295	2095
Nd	1297	3335	2008
Pm	(1320)	(2700)	(1380)
Sm	1345	2076	631
Eu	1099	1764	665
Gd	1623	(3273)	(1050)
Tb	1638	(2800)	(1162)
Dy	1773	2905	1132
Ho	1773	2973	1200
Er	1798	2900	1102
Tm	1873	(2005)	(132)
Yb	1097	(1900)	(803)
Lu	1973	(2200)	(327)
Th	1968	5120	3152
U	1405	4473	3068
Pu	913	3508	2595

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей.— Киев: Изд-во АН УССР, 1956.— 566 с.
2. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов.— Изд. 2-е, испр. и доп.— М.: Металлургия, 1966. Ч. 2.— 703 с.
3. Физика простых жидкостей/Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулисона, Дж. Рашбука. Пер. с англ.— М.: Мир, 1971.— 308 с.
4. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов.— Л.: Наука, 1972.— 424 с.
5. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей.— М.: Физматгиз, 1961.— 280 с.
6. Физико-химические основы металлургических процессов/А. А. Жуховицкий, Д. К. Белащенко, Б. С. Бокингс и др.— М.: Металлургия, 1973. С. 60—105.
7. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства.— М.: Металлургия, 1976.— 376 с.
8. Марч Н. Г. Жидкие металлы/Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1972.— 126 с.
9. Уббелодде А. Р. Расплавленное состояние вещества/Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1982.— 376 с.
10. Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов.— М.: Металлургия, 1985.— 192 с.
11. Крокстон К. Физика жидкого состояния/Пер. с англ.— М.: Мир, 1973.— 400 с.
12. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов.— М.: Наука, 1980.— 189 с.
13. Полухин В. П., Ухов В. Ф., Дзугутов М. М. Компьютерное моделирование динамики и структурных жидких металлов.— М.: Наука, 1981.— 323 с.
14. Вильсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов.— Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1972.— 247 с.
15. Хрущев Б. И. Структура жидких металлов.— Ташкент: Фан, 1970.— 111 с.
16. Баум Б. А. Металлические жидкости — проблемы и гипотезы.— М.: Наука, 1979.— 120 с.
17. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов/Пер. с англ.— М.: Мир, 1968.— 368 с.
18. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа.— М.: Наука, 1970.— 280 с.
19. Еришов Г. С., Червяков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
20. Жидкая сталь/Б. А. Баум, Г. А. Хасин, Г. В. Тягунов и др.— М.: Металлургия, 1984.— 209 с.
21. Еланский Г. Н., Кудрин В. А. Строение и свойства металлических расплавов — Технология плавки — Качество стали.— М.: Металлургия, 1984.— 239 с.
22. Глазов В. М., Айвазов А. А. Энтропия плавления металлов и полупроводников.— М.: Металлургия, 1980.— 172 с.
23. Бокид Г. Б. Кристаллохимия.— М.: Наука, 1971.— 400 с.
24. Григорович В. К., Шефтель Е. Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов.— М.: Наука, 1980.— 303 с.
25. Физико-химические методы исследования металлургических процессов/П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников, Л. А. Пронин, Е. С. Филиппов.— М.: Металлургия, 1988.— 512 с.
26. Линчевский Б. В. Техника металлургического эксперимента: Учебн. пособие.— Изд. 3-е, доп. и перераб.— М.: Металлургия, 1991.
27. Островский О. И., Григорян В. А., Вишкарев А. Ф. Свойства металлических расплавов.— М.: Металлургия, 1988.— 304 с.
28. Аморфные сплавы/А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин.— М.: Металлургия, 1984.— 160 с.