

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов, В.С. Мушников, Т.К. Костина

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия*

Проанализированы физические модели строения металлических жидкостей. Состояние жидкости может быть описано в физических терминах, если известны: долевое соотношение ее составляющих, количество, состав и размеры кластеров, число атомов, входящих в кластеры, время жизни кластеров, длина свободного пробега электронов и т. д. Рассмотрены возможности количественного описания структурных параметров, которые вытекают из анализа известных публикаций и наших предложений по их использованию. Наибольшее внимание уделено работам, в которых предлагаемые на обсуждение модельные представления опираются на результаты экспериментальных исследований. Для развития количественной теории физической модели необходимы экспериментальные методы определения относительных долей структурных составляющих расплавов: разупорядоченной зоны и зоны кластеров. Можно полагать, что именно этими характеристиками определяются многие структурночувствительные свойства расплавов и процессы, связанные с изменением их структуры. Показано, что наиболее обоснованными выводами о структурных превращениях и изменениях характера химических связей в жидких металлах являются те, которые вытекают из результатов комплексных исследований свойств на одном и том же объекте, а также из результатов рентгеноструктурных, нейтронографических и других прямых методов. Для длительно существующих квазиравновесных метастабильных состояний жидкости предложен квазихимический вариант модели микронеоднородного строения металлических расплавов. Он учитывает три основополагающие идеи: равномерность двух типов движения частиц жидкости, существенную роль сил межатомного притяжения в формировании конденсированного состояния и особенности силовых полей конкретных атомов расплава. При этом особое внимание уделяется учету энергетической неравноценности межатомного взаимодействия атомов разных элементов, что является причиной возникновения кластеров разного состава и строения, обладающих разной устойчивостью во времени.

Ключевые слова: жидкий металл, строение, свойства, моделирование, кластер, межкластерное пространство.

Исследования структуры жидкостей Дебаем и Шеррером с помощью рассеяния рентгеновских лучей впервые показали, что расположение частиц в жидкости не беспорядочно и имеет сходство с их расположением в кристалле. Это принципиально отличало их результат от геометрического подхода Дж. Бернала.

Физическое обоснование рентгеноструктурных данных предложено Я.И. Френкелем [1], а дальнейшее их развитие принадлежит Эйрингу [2]. Так появилась теория дырочного строения в виде квазирешетки с частично вакантными узлами.

Однако еще в 1931 году Стюарт представил на обсуждение модель строения жидкости в виде связанных между собой сиботаксисов, в которых после плавления кристалла сохраняется упорядочение частиц. Сиботаксисы

неустойчивы и характеризуются высокой динамичностью: разрушаясь в одном месте, они возникают в другом. Продолжительность их существования, а также соотношение объемов разупорядоченной и упорядоченной частей жидкости определяются параметрами состояния системы [3]. Основные положения модели нашли применение при разработке таких многоатомных ансамблей, как микрогруппировки, рои, кластеры и т. д.

Прошли годы и, благодаря активным исследованиям строения и свойств жидких металлов и сплавов различными научными школами, можно считать установленным, что металлические жидкости по своей структуре являются микронеоднородными и неравновесными [4, 5]. Как следствие, эти особенности структуры расплава оказывают влияние на

эффективность технологических процессов и формирование качественных показателей металлопродукции [6, 7].

Согласно представлениям, сложившимся в физике металлических жидкостей, тепловое движение атомов в основном составляет их колебательное (волновое) движение вокруг положения равновесия с постоянной частотой $\hbar c/\lambda$, где λ – длина волны колебательного движения, c – скорость света и \hbar – постоянная планка к периодам колебаний 10^{-14} – 10^{-18} с. Квант энергии теплового колебательного движения атомов назван фононом. Время его жизни 10^{-11} с, что на 2–3 порядка превышает продолжительность колебаний одиночных атомов. При нагреве до температуры Дебая количество фононов определяется как $N_\phi \sim T^3$, а выше температуры Дебая $N_\phi \sim T$ [8].

Плотное расположение атомов в жидкости способствует тому, что любое колебательное движение произвольно выбранного атома может происходить только в том случае, если соседствующий с ним атом в своем колебательном движении будет двигаться в том же направлении. Область жидкости, в пределах которой тепловые колебания атомов согласованы – это кластер. Размеры таких микрообластей превышают несколько координационных сфер. От центра кластера к периферии степень атомной упорядоченности уменьшается, что обеспечивает плавное структурное сопряжение с разупорядоченной зоной.

Под влиянием флуктуаций тепловой энергии в одних микрообъемах жидкости кластеры распадаются, а в других – зарождаются. Локальная неустойчивость кластеров характеризуется средней продолжительностью их жизни $\tau_{кл} \geq 10^{-9}$ с, тогда как среднее время жизни термодинамических флуктуаций плотности, по мнению Ашкрофта [9], составляет 10^{-13} с, а по данным работы [10] $\tau_{фл} = 10^{-15}$ – 10^{-14} с.

Приведенные значения $\tau_{кл}$ и $\tau_{фл}$ хорошо согласуются с размерами обсуждаемых микрообъемов. Флуктуации плотности не превышают двух координационных сфер, а кластеры, по мнению многих авторов, обладают значительно большими размерами $R_{кл} \geq (10 \dots 25) \cdot 10^{-10}$ м.

Действительно, образование таких больших областей упорядочения в расплавах с упаковкой частиц, близкой к кристаллической, трудно объяснить с позиций флуктуа-

ции плотности в жидких металлах, имеющих ту же частоту, что и тепловые осцилляции атомов [9].

При повышении температуры расплава объем и размеры кластеров уменьшаются. Интенсивность этого процесса определяется химическим составом кластера, т. е. зависит от энергии межатомного взаимодействия и внешних воздействий.

Разупорядоченная зона представляет собой непрерывную трехмерную ячеистую структурную составляющую жидкости, заполняющую промежутки между кластерами. Атомы этой зоны колеблются практически независимо от окружения, т. е. переход атома в разупорядоченную зону можно рассматривать как результат исчезновения (испускания) фонона.

Таким образом, состояние жидкости может быть описано в физических терминах, если известны: доленое соотношение ее составляющих, количество, состав и размеры кластеров, число атомов, входящих в кластеры, время жизни кластеров, длина свободного пробега электронов и т. д.

Поэтому в дальнейшем остановимся на тех возможностях количественного описания структурных параметров, которые вытекают из анализа известных публикаций и наших предложений по их использованию. Отметим лишь, что наибольшее внимание в нашем описании уделено не феноменологическим теориям, а работам, в которых предлагаемые на обсуждение модельные представления опираются на результаты экспериментальных исследований.

С целью изучения температурных и концентрационных зависимостей, как правило, используются методики анализа теплопроводности, магнитной восприимчивости, кинематической вязкости, поверхностного натяжения, термо-э.д.с., плотности, отличающихся высокой чувствительностью к структурным изменениям при плавлении и дальнейшем нагреве. Наиболее обоснованными выводами о структурных превращениях и изменениях характера химических связей являются те, которые вытекают из результатов комплексных исследований свойств на одном и том же объекте, а также из результатов рентгеноструктурных, нейтронографических и других прямых методов.

Детальное описание и количественная оценка структурной и химической микро-

однородности жидкостей является задачей многих исследований. В частности, В.И. Архаровым и И.А. Новохатским предложена квазикристаллическая модель строения расплавов [11, 12]. Для количественного описания микронеоднородности авторы ввели характеристику (ψ), выражающую относительные доли отдельных структурных составляющих жидкой фазы. В случае многокомпонентной (поликластерной) жидкой фазы эти доли связаны уравнением вида

$$\sum (\psi_{\text{кл}})_i + \psi_{\text{раз}} = 1, \quad (1)$$

где $\psi_{\text{кл}}$ и $\psi_{\text{раз}}$ – относительные (атомные или молярные) доли кластеров разных типов и общей разупорядоченной зоны соответственно [13].

Величины $\psi_{\text{кл}}$ и $\psi_{\text{раз}}$ зависят от природы жидкости и температуры. При достижении жидкостью равновесной для данной температуры структуры между всеми ее составляющими устанавливается состояние динамического равновесия.

С ростом температуры равновесное значение относительной доли кластеров уменьшается. При определенной (для каждого типа кластера) температуре ($t_{\text{раз}}$) соответствующие кластеры вырождаются.

Температурная зависимость $\psi_{\text{раз}}$ имеет вид [12]

$$\psi_{\text{раз}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{раз}}^{\circ}}{R \cdot T_0}\right), \quad (2)$$

где A – постоянная; $\Delta H_{\text{раз}}^{\circ}$ – тепловой эффект процесса термического разупорядочения 1 моля кластеров по схеме



Из анализа выражений (1)–(3) следует, что для полного количественного описания структурной микронеоднородности однокомпонентной жидкости необходимо определить тем или иным способом $\psi_{\text{раз}}$ при какой-либо температуре и $\Delta H_{\text{раз}}^{\circ}$.

Относительную долю разупорядоченной зоны при температуре плавления рассчитывают с привлечением справочных термодинамических данных [14].

Используя зависимость (2) по значениям $(\psi_{\text{раз}})_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{раз}}^{\circ}$, оценивают температуру полного разупорядочения и относительные

доли структурных составляющих жидкости при различных температурах.

Другие методы расчетов описаны в работах [15, 16] и основываются на первом следствии модели об аддитивности распределения свойств жидкости Φ_{Σ} по ее структурным составляющим.

Для однокомпонентной жидкости при всех $t < t_{\text{раз}}$ следует

$$\Phi_{\Sigma} = \Phi_{\text{кл}} \cdot \psi_{\text{кл}} + \Phi_{\text{раз}} \cdot \psi_{\text{раз}}, \quad (4)$$

где $\Phi_{\text{кл}}$, $\Phi_{\text{раз}}$ – парциальные значения какого-либо свойства для кластеров и разупорядоченной зоны.

Температура полного разупорядочения жидкого металла разделяет две различные области температурной зависимости и свойства Φ_{Σ} . В области $t > t_{\text{раз}}$ последняя представляет собой температурную зависимость парциального свойства для разупорядоченной зоны. Экстраполяцией в область $t < t_{\text{раз}}$ рассчитывают все значения $\Phi_{\text{раз}}$ и для более низких температур.

Таким образом, для развития количественной теории квазиполикристаллической модели необходимы экспериментальные методы определения относительных долей структурных составляющих расплавов: разупорядоченной зоны и зоны кластеров. Можно полагать, что именно этими характеристиками определяются многие структурночувствительные свойства расплавов и процессы, связанные с изменением их структуры [16–19].

Принципиальные основы разработанного экстраполяционного термодинамического метода определения в расплавах относительных долей кластеров и разупорядоченной зоны в широком интервале температур хорошо описаны в работе [4]. Метод основан на допущении, что при больших перегревах расплавов кластеры полностью исчезают, т. е. жидкость становится структурно однородной, состоящей только из разупорядоченной зоны. Существо экстраполяционного метода проиллюстрируем с помощью рис. 1, на котором в полулогарифмических координатах приведена температурная зависимость растворимости водорода в никеле в интервале температур 1200–2630 °С.

На рис. 1 хорошо виден скачок растворимости H_2 , наблюдаемый при плавлении никеля (при $10^4/T = 5,79$), а также нелинейный

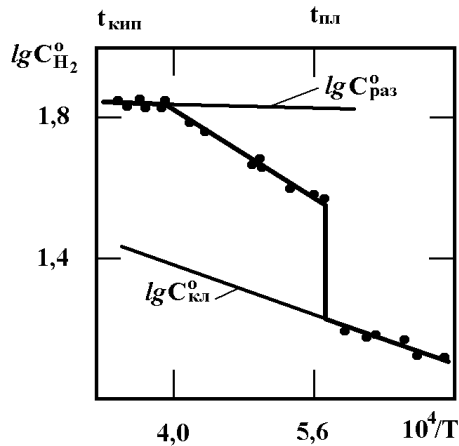


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости водорода при $P_{H_2}^0 = 1$ атм ($C_{H_2}^0$ см³/100 г) в никеле

температурный ход растворимости газа в жидком никеле. В общем же температурная зависимость $C_{H_2}^0$ для рассматриваемого случая может быть представлена в виде двух линейных участков. Изменение угла наклона соответствующей кривой наблюдается при 2300 °С.

Такой температурный ход растворимости водорода в жидком никеле (см. рис. 1) можно представить как результат двух различных температурных зависимостей вкладов в общую растворимость газа, вносимых растворимостью его в кластерах и в разупорядоченной зоне.

Предположим, что левый линейный участок кривой рис. 1 отвечает температурной зависимости растворимости H_2 в полностью разупорядоченном расплаве. Тогда, экстраполируя (линейно) этот участок в область более низких температур, можно получить для них значения растворимости водорода ($C_{раз}^0$) в разупорядоченной зоне. Аналогично, экстраполируя температурную зависимость для твердого никеля (правый линейный участок графика рис. 1) в область более высоких температур, можно получить растворимость H_2 в кластерах ($C_{кл}^0$) для области существования жидкого никеля.

Определив из графика (см. рис. 1) величины парциальных растворимостей водорода в структурных составляющих расплава ($C_{раз}^0$ и $C_{кл}^0$) и общую растворимость $C_{H_2}^0$, расчи-

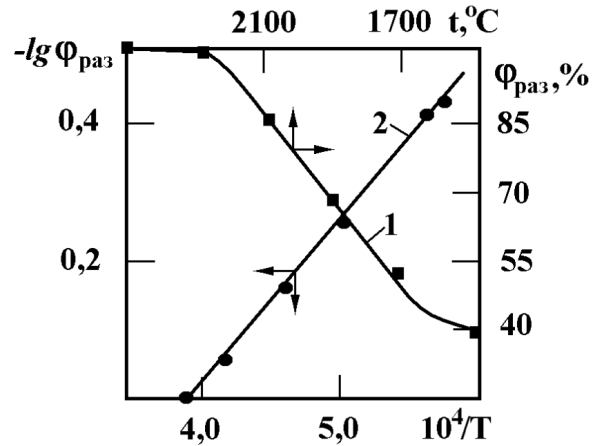


Рис. 2. Температурная зависимость относительной доли разупорядоченной зоны $\psi_{раз}$ для жидкого никеля в координатах $\psi_{раз} - t, ^\circ\text{C}$ (кривая 1) и $\lg \psi_{раз} - 10^4/T$ (кривая 2)

таем для любой заданной температуры относительные доли разупорядоченной зоны и зоны кластеров (соответственно $\psi_{раз}$ и $\psi_{кл}$) с помощью уравнений:

$$\begin{cases} C_{H_2}^0 = C_{раз}^0 \cdot \psi_{раз} + C_{кл}^0 \cdot \psi_{кл}; \\ \psi_{раз} + \psi_{кл} = 1. \end{cases} \quad (5)$$

На рис. 2 (кривая 1) приведены полученные таким образом значения $\psi_{раз}$ для жидкого никеля при 1453–2500 °С. Величины $\psi_{раз}$ изменяются от 39 % при 1453 °С ($T_{пл}$) до ~ 100 % при 2300 °С.

Как видно из рис. 2, полное разупорядочение расплава наступает при температуре, которой отвечает излом на кривой растворимости H_2 для области жидкого никеля. При этой температуре величины $C_{H_2}^0$ и $C_{раз}^0$ совпадают. Приведенные на рис. 2 результаты по $\psi_{раз}$ прежде всего свидетельствуют о том, что кластеры (сиботаксисы) являются довольно стабильными ассоциациями в расплавах переходных металлов.

Энергия активации в процессе термического распада кластеров, рассчитанная по наклону прямой 2 (см. рис. 2), составляет величину $(11,0 \pm 3,0)$ ккал/г·атом. Найденное значение $E_{раз}$ в пределах ошибок определенней совпадает с таковыми для процессов термического расширения жидкого никеля (7,4–7,9 ккал/г·атом [20]) и его вязкого течения (8,65 ккал/г·атом [21]). Таким образом, определяющим фактором для температурных

зависимостей плотности и вязкости является термическое разупорядочение металлического расплава [22].

Применимость экстраполяционного метода ограничивается металлами, не имеющими полиморфных превращений в высокотемпературном твердом и жидком состояниях, и сохраняющих в кластерах тип и параметры атомов кристаллической упаковки. Рассчитанная [16] по политерме стандартной растворимости водорода в никеле температурная зависимость $\psi_{\text{раз}}$ в Ni_j описывается экспоненциальной функцией

$$\psi_{\text{раз}} = 6,7623 \exp(-4885,2/R). \quad (6)$$

Найденные величины $\psi_{\text{раз}}$ изменяются от 40 ат. % при $t_{\text{раз}} = 1450^\circ\text{C}$ до 100 % при $t_{\text{раз}} = 2180^\circ\text{C}$.

В общем же, по-видимому, экстраполяционный метод (в термодинамическом или кинетическом варианте), может быть применен для аналогичных систем и на основе других объемных структурночувствительных свойств, при распределении которых по структурным составляющим расплавов выполняется правило аддитивности [4].

Учитывая возможность возникновения и весьма длительное существование квазиравновесных метастабильных состояний жидкости, Б.А. Баум с сотрудниками предложили квазихимический вариант модели микронеоднородного строения металлических расплавов [6, 23]. В этом варианте прежде всего учитываются три основополагающие идеи: равномерность двух типов движения частиц жидкости, существенная роль сил межатомного притяжения в формировании конденсированного состояния и особенности силовых полей конкретных атомов расплава. При этом особое внимание уделяется учету энергетической неравноценности межатомного взаимодействия атомов разных элементов, что является причиной возникновения кластеров разного состава и строения, обладающих разной устойчивостью во времени.

Результаты изучения температурных, временных и концентрационных зависимостей физико-химических свойств и данные рентгеноструктурных исследований позволили создать физическую модель структуры расплава, рассчитать размер кластеров, определить тип ближнего упорядочения и коэффициент микронеоднородности, температур-

ный интервал устойчивости первичной (после плавления) структуры жидкого металла, температурный интервал и коэффициент интенсивности высокотемпературной перестройки структуры [24, 25].

Дискуссионными являются вопросы, связанные не только с оценкой доли кластерного объема и разупорядоченной зоны, но и с характером изменения этих зон при нагреве. Так, по вычислениям Г.С. Ершова и В.А. Черныкова [26] объем разупорядоченной зоны вблизи температуры плавления составляет 3–6 %, а по расчетам И.А. Новохатского и В.И. Архарова [24] – 68 % [15]. По теоретическим предположениям И.А. Новохатского, В.И. Ладьянова и других представителей квазиполикристаллической модели строения жидкости, кластеры полностью разрушаются и жидкость переходит в газообразное состояние при $T_{\text{раз}} > 1,55T_{\text{пл}}$, но опубликованы и другие варианты. Однако рентгеноструктурные исследования А.М. Скребцова свидетельствуют лишь об уменьшении размеров кластеров с ростом температуры [27].

Варианты поликристаллической модели жидкости, предложенные Г.С. Ершовым с сотрудниками [26, 28], имеют достаточно разработанный аппарат для количественной оценки структурной и химической микронеоднородности. Получены выражения для определения количества атомов в кластере (n) и его радиуса (R) при различных типах решетки.

В кластере с ОЦК-упаковкой:

$$n_{\text{ОЦК}} = \frac{9}{16} \left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \right)^3; \quad (7)$$

$$R_{\text{ОЦК}} = \left(\sqrt[3]{\frac{3 \cdot n_{\text{ОЦК}}}{4}} - 1 \right) \cdot \frac{d}{2}, \quad (8)$$

где d – межатомное расстояние в жидком металле.

Для кластеров с гранецентрированной упаковкой атомов:

$$n_{\text{ГЦК}} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \right)^3; \quad (9)$$

$$R_{\text{ГЦК}} = \left(\sqrt[3]{\frac{n_{\text{ГЦК}}}{2}} - 1 \right) \cdot \frac{d}{2}, \quad (10)$$

Приведенные уравнения можно использовать и для металлов, имеющих гексоганальную плотноупакованную структуру [4].

Анализ выражения (2) приводит к выводу, что для полного количественного описания структурной микронеоднородности однокомпонентной жидкости необходимо располагать лишь двумя величинами: $\psi_{\text{раз}}$ (при какой-либо температуре) и $\Delta H_{\text{раз}}$ [29, 30]. С учетом принципа аддитивности доля разупорядоченной зоны при температуре плавления определяется соотношением

$$\left(\psi_{\text{раз}}\right)_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{раз}}}. \quad (11)$$

Теплоты разупорядочения жидких металлов в общем случае близки к их энергиям активации самодиффузии и, следовательно,

$$\left(\psi_{\text{раз}}\right)_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\left(E_{\text{д}}\right)_{\text{сам}}}. \quad (12)$$

Если величины $E_{\text{д}}$ неизвестны, то для их оценки можно использовать значения энергии активации вязкого течения (E_{η}) расплавов. Согласно модифицированному уравнению Стокса – Энштейна [31], коэффициенты самодиффузии $D_{\text{сам}}$ и динамической вязкости (η) связаны соотношением

$$D = \frac{k \cdot T}{4\pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (13)$$

где r – радиус диффундирующих частиц.

Изучая характер температурных зависимостей самодиффузии и динамической вязкости, Д.К. Белашенко пришел к выводу [32]:

$$E_{\text{д}} = E_{\eta} + T. \quad (14)$$

Известно [33, 34], что различным типам кристаллических структур соответствуют и различные механизмы их разупорядочения при плавлении. В.И. Ладьянову, например, удалось использовать характерные значения энтропий плавления. С учетом энтропийного коэффициента $a_3 = R/\Delta S$

$$\left(\psi_{\text{раз}}\right)_{\text{пл}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл}}}{\left(H_{\text{кр}}\right)_{\text{пл}}}. \quad (15)$$

При таком способе расчета $\left(\psi_{\text{раз}}\right)_{\text{пл}}$ для разных типов кристаллов составляет 0,23–0,46, а температура полного разупорядочения $t_{\text{раз}} \sim 1,55t_{\text{пл}}$.

Таким образом, степень структурного разупорядочения при фазовом переходе «кристалл – жидкость» определяется двумя величинами: температурой плавления, которую можно рассматривать как интегральный па-

раметр прочности межатомной связи в кристалле, и энтальпией кристалла при этой температуре, характеризующей предельный уровень полученной им тепловой энергии.

Литература

1. Френкель, Я.И. *Кинетическая теория жидкости* / Я.И. Френкель. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 375 с.
2. Glesston, C. *The Theory of Rate Processes* / C. Glesston, K. Laidler, G. Eyring. – New York: Princeton University Publ., 1941. – 583 p.
3. Stewart, G.W. *X-ray diffraction in water: the nature of molecular association* / G.W. Stewart // *Phys. Rev.* – 1931. – Vol. 37, no. 1. – P. 9–21. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.9>
4. Еланский, Г.Н. *Строение и свойства металлических расплавов* / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
5. Еланский, Г.Н. *Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева* / Г.Н. Еланский. – М.: МГВМИ, 2011. – 196 с.
6. *Жидкая сталь* / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
7. *Металлические жидкости. Стали и сплавы* / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев и др. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 268 с.
8. *Физический энциклопедический словарь / гл. ред. Ю.В. Прохоров.* – М.: Большая рос. энциклопедия, 1995. – 928 с.
9. Ашкрофт, Н. *Жидкие металлы* / Н. Ашкрофт // *Успехи физических наук.* – 1970. – Т. 101, № 3. – С. 519–535. DOI: 10.3367/UFNr.0101.197007g.0519
10. Шахпоронов, М.И. *Механизмы быстрых процессов в жидкостях* / М.И. Шахпоронов. – М.: Высшая школа, 1980. – 352 с.
11. Архаров, В.И. *О внутренней адсорбции в расплавах* / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // *Доклады АН СССР.* – 1969. – Т. 185, № 5. – С. 1069–1071.
12. Архаров, В.И. *О квазиполикристаллической модели расплавов* / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов.* – Свердловск, Имет УрО РАН, 1984. – С. 52–53.
13. Кисунько, В.З. *Физико-химическая микронеоднородность металлических жидкостей и наследственность в металлах и сплавах: дис. ... д-ра техн. наук* / В.З. Кисунько. – Донецк, 1990. – 497 с.
14. *О методе расчета относительных долей структурных составляющих жидких*

металлов / И.А. Новохатский, В.И. Ладьянов, И.И. Усатюк и др. // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 62–65.

15. Новохатский, И.А. Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов / И.А. Новохатский, В.И. Архаров // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 201, № 4. – С. 905–908.

16. Новохатский, И.А. Определение относительных долей структурных составляющих металлических расплавов / И.А. Новохатский, В.И. Архаров // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Т. 31, № 6. – С. 1263–1266.

17. Архаров, В.И. Разделение дифракционных эффектов металлических расплавов по структурным составляющим / В.И. Архаров, В.П. Велюханов, И.А. Новохатский // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 205, № 6. – С. 1332–1334.

18. Метод двух изотерм в дифрактографии расплавов / И.А. Новохатский, В.И. Ладьянов, В.И. Архаров, В.П. Велюханов // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 211, № 4. – С. 814–817.

19. Определение парциальных дифракционных эффектов структурных составляющих металлических расплавов / В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, В.И. Архаров, В.П. Велюханов // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 36, № 4. – С. 795–802.

20. Вертман, А.А. Плотность железа, никеля и кобальта в твердом и жидком состоянии / А.А. Вертман, А.М. Самарин, Е.С. Филиппов // Доклады АН СССР. – 1964. – Т. 155, № 2. – С. 323–325.

21. Hiebler, H. Entwicklung einer Versuchseinrichtung zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Viskosität metallischer Schmelzen und Messung von flüssigem Eisen, Kobalt, und Nickel / H. Hiebler, H. Trenkler // Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. – 1967. – Bd. 112, Nr. 5. – S. 150–163.

22. Вертман, А.А. Свойства расплавов железа / А.А. Вертман, А.М. Самарин. – М.: Наука, 1969. – 280 с.

23. Баум, Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1978. – 135 с.

24. Свойства металлических расплавов / В.С. Цепелев, В.С. Конашков, Б.А. Баум и др. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – Ч. 1. – 358 с.; Ч. 2 – 383 с.

25. Тягунов, Г.В. Жидкий металл. Порошки / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, В.С. Цепелев. – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2014. – 192 с.

26. Еришов, Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Еришов, В.А. Черняков. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

27. Скребцов, А.М. Разрушение кластеров металлического расплава при его нагреве / А.М. Скребцов // Процессы литья. – 2009. – № 5. – С. 6–11.

28. Еришов, Г.С. Микронеоднородность металлов и сплавов / Г.С. Еришов, А.А. Поздняк. – М.: Металлургия, 1985. – 212 с.

29. О методе расчета относительных долей структурных составляющих жидких металлов / И.А. Новохатский, В.И. Ладьянов, И.И. Усатюк, Ю.Ф. Каверин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 62–65.

30. Ладьянов, В.И. Термодинамический метод оценки степени микронеоднородности жидких металлов / В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, Е.В. Кузьменных // Металлы. – 1997. – № 1. – С. 17–23.

31. Лепинских, Б.М. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа / Б.М. Лепинских, А.В. Кайбичев, Ю.А. Савельев. – М.: Наука, 1974. – 191 с.

32. Белащенко, Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках / Д.К. Белащенко. – М.: Атомиздат, 1970. – 399 с.

33. Ubbelohde, A.R. The molten state of matter / A.R. Ubbelohde. – London: John Wiley and Sons Ltd, 1978. – 412 p.

34. Регель, А.Р. Физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.

Тягунов Геннадий Васильевич, д-р техн. наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; g.v.tyagunov@urfu.ru.

Барышев Евгений Евгеньевич, д-р техн. наук, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; e.e.baryshev@urfu.ru.

Тягунов Андрей Геннадиевич, канд. техн. наук, заведующий кафедрой полиграфии и веб-дизайна, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; adi8@yandex.ru.

Мушников Валерий Сергеевич, канд. техн. наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; mushnikov@hotmail.com.

Костина Татьяна Кирилловна, канд. техн. наук, доцент кафедры физики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; t.k.kostina@urfu.ru.

Поступила в редакцию 25 июня 2018 г.

DOI: 10.14529/met180302

ON SOME STRUCTURING FEATURES OF METALLIC FLUIDS

G.V. Tyagunov, g.v.tyagunov@urfu.ru,
E.E. Baryshev, e.e.baryshev@urfu.ru,
A.G. Tyagunov, adi8@yandex.ru,
V.S. Mushnikov, mushnikov@hotmail.com,
T.K. Kostina, t.k.kostina@urfu.ru

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

Physical models of metallic fluids structure have been analyzed. The state of a fluid can be described in physical terms if the proportion ratio is known: the number, composition and size of clusters, the number of atoms in clusters, the lifetime of clusters, the mean free path of electrons, etc. The possibilities of a quantitative description of the structural parameters which follow from the analysis of well-known publications and our proposals for their use have been considered. The greatest attention is paid to works in which the model representations proposed for discussion are based on the results of experimental studies. To develop a quantitative theory of a physical model, experimental methods are needed to determine the relative proportions of the structural components of the melts: the disordered zone and the cluster zone. It can be assumed that exactly these characteristics determine many structural-sensitive properties of melts and the processes associated with a change in their structure. It is shown that the most substantiated conclusions about structural transformations and changes in the nature of chemical bonds in liquid metals are those based on the results of complex studies of properties on the same object, as well as from the results of X-ray diffraction, neutron diffraction and other direct methods. For quasi-equilibrium metastable states of liquid that exist for a long time, a quasi-chemical version of the model of the microinhomogeneous structure of metallic melts has been proposed. Three fundamental ideas are taken into account: the uniformity of the two types of motion of fluid particles, the essential role of the forces of interatomic attraction in the formation of a condensed state and the features of the force fields of specific melt atoms. At the same time, special attention has been paid to the energy disparity in the interatomic interaction of atoms of different elements that is the cause for the emergence of clusters of different composition and structure which have different stability in time.

Keywords: liquid metal, structure, properties, modeling, cluster, intercluster space.

References

1. Frenkel' Ya.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkosti* [Kinetic Theory of Fluid]. Moscow, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1945. 375 p.
2. Glesston C., Leidler K., Eyring G. *The Theory of Rate Processes*. New York, Princeton University Publ., 1941. 583 p.
3. Stewart G.W. X-ray Diffractition in Water: the Nature of Molecular Association. *Phys.Rev.*, 1931, vol. 37, no. 1, pp. 9–21. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.9>
4. Elanskiy G.N., Elanskiy D.G. *Stroenie i svoystva metallicheskih rasplavov* [Structure and Properties of Metallic Melts]. Moscow, MGVMI, 2006. 228 p.
5. Elanskiy G.N. *Stal' i Periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Steel and Mendeleev Periodic Table of Elements]. Moscow, MGVMI, 2011. 196 p.
6. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V. et al. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgy, 1984. 208 p.
7. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. et al. *Metallicheskie zhidkosti. Stali i splavy* [Metallic Fluids. Steels and Alloys]. Ekaterinburg, UrFU, 2016. 268 p.
8. *Fizicheskiy entsiklopedicheskiy slovar'* [Encyclopedic Dictionary of Physics]. Prokhorov Y.V. (Ed). Moscow, The Big Encyclopedia, 1995. 928 p.
9. Ashcroft N. [Liquid Metals] *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1970, vol. 101, no. 3, pp. 519–535. (in Russ.) DOI: 10.3367/UFNr.0101.197007g.0519
10. Shakhporonov M.I. *Mekhanizmy bystrykh protsessov v zhidkostyakh* [Mechanisms of Fast Processes in Fluids]. Moscow, Higher School, 1980. 352 p.
11. Arkharov V.I., Novokhatskiy I.A. [On Internal Adsorption in Melts]. *Report of AN SSSR*, 1969, vol. 185, no. 5, pp. 1069–1071. (in Russ.)
12. Arkharov V.I., Novokhatskiy I.A. [On a Quasi-Polycrystalline Model of Melts]. *Stroenie i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov* [Structure and Properties of Metal and Slag Melts]. Sverdlovsk, IMet UrO RAN Publ., 1984, pp. 52–53. (in Russ.)
13. Kisun'ko V.Z. *Fiziko-khimicheskaya mikroneodnorodnost' metallicheskih zhidkostey i nasledstvennost' v metallakh i splavakh. Dis. d-ra tekhn. nauk* [Physicochemical Microinhomogeneity of Metallic Fluids and Heredity in Metals and Alloys. Dokt. Diss.]. Donetsk, 1990. 497 p.
14. Novokhatskiy I.A., Lad'yanov V.I., Usatyuk I.I., Kaverin Yu.F. et al. [On the Method of Calculating the Relative Fractions of the Structural Components of Liquid Metals]. *Izvestiya AN SSSR. Metalliya*, 1985, no. 2, pp. 62–65. (in Russ.)
15. Novokhatskiy I.A., Arkharov V.I. [A Quantitative Estimate of the Structural Microinhomogeneity of Liquid Metals]. *Doklady AN SSSR*, 1971, vol. 201, no. 4, pp. 905–908. (in Russ.)
16. Novokhatskiy I.A., Arkharov V.I. [Determination of the Relative Proportions of the Structural Constituents of Metallic Melts]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1971, vol. 31, no. 6, pp. 1263–1266. (in Russ.)
17. Arkharov V.I., Velyukhanov V.P., Novokhatskiy I.A. [Separation of the Diffraction Effects of Metallic Melts on the Structural Components]. *Doklady AN SSSR*, 1972, vol. 205, no. 6, pp. 1332–1334. (in Russ.)
18. Novokhatskiy I.A., Lad'yanov V.I., Arkharov V.I., Velyukhanov V.P. [The Method of Two Isotherms in the Record of Melts Diffraction]. *Doklady AN SSSR*, 1973, vol. 211, no. 4, pp. 814–817. (in Russ.)
19. Lad'yanov V.I., Novokhatskiy I.A., Arkharov V.I., Velyukhanov V.P. [Determination of Partial Diffraction Effects of Structural Constituents of Metallic Melts]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1973, vol. 36, no. 4, pp. 795–802. (in Russ.)
20. Vertman A.A., Samarin A.M., Filippov E.S. [The Density of Iron, Nickel and Cobalt in the Solid and Liquid State]. *Doklady AN SSSR*, 1964, vol. 155, no. 2, pp. 323–325. (in Russ.)
21. Hiebler H., Trenkler H. *Entwicklun einer Versuchseinrichtung zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Viskositat metallischer Schmelzen und Messung von flüssigem Eisen, Kobalt, und Nickel / Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 1967, Bd. 112, Nr. 5, S. 150–163.
22. Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoystva rasplavov zheleza* [Properties of Iron Melts]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 280 p.

23. Baum B.A. *Metallicheskie zhidkosti* [Metallic Fluids]. Moscow, Nauka Publ, 1978. 135 p.
24. Tsepelev V.S., Konashkov V.S., Baum B.A. et al. *Svoystva metallicheskih rasplavov* [Properties of Metallic Melts]. Ekaterinburg, UGTU – UPI Publ., 2008, Part 1, 358 p.; Part 2, 383 p.
25. Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. *Zhidkiy metall. Poroshki* [Liquid Metal. Powders]. Ekaterinburg, UMTs UPI Publ., 2014. 192 p.
26. Ershov G.S., Chernyakov V.A. *Stroenie i svoystva zhidkikh i tverdykh metallov* [Structure and Properties of Liquid and Solid Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 248 p.
27. Skrebtsov A.M. [Destruction of Clusters of a Metallic Melt during Its Heating]. *Protsessy lit'ya*, 2009, no 5, pp. 6–11. (in Russ.)
28. Ershov G.S., Pozdnyak A.A. *Mikroneodnorodnost' metallov i splavov* [Microinhomogeneity of Metals and Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 212 p.
29. Novokhatskiy I.A., Lad'yanov V.I., Usatyuk I.I., Kaverin Yu.F. [On the Method of Calculating the Relative Fractions of the Structural Constituents of Liquid Metals]. *Izvestiya AN SSSR. Metallurgy*, 1985, no 2, pp. 62–65. (in Russ.)
30. Lad'yanov V.I., Novokhatskiy I.A., Kuz'menykh E.V. [Thermodynamic Method for Estimating the Degree of Microinhomogeneity of Liquid Metals]. *Metally*, 1997, no 1, pp. 17–23. (in Russ.)
31. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Savel'ev Yu.A. *Diffuziya elementov v zhidkikh metallakh gruppy zheleza* [Diffusion of Elements in Liquid Metals of the Iron Group]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 191 p.
32. Belashchenko D.K. *Yavleniya perenosa v zhidkikh metallakh i poluprovodnikakh* [Transport Phenomenon in Liquid Metals and Semiconductors]. Moscow, Atomizdat, 1970. 399 p.
33. Ubbelohde A.R. *The Molten State of Matter*. London, John Wiley and Sons Ltd, 1978. 412 p.
34. Regel' A.R., Glazov V.M. *Fizicheskie svoystva elektronnykh rasplavov* [Physical Properties of Electron Melts.]. Moscow, Nauka Publ., 1980. 296 p.

Received 25 June 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

О некоторых особенностях структурирования металлических жидкостей / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, А.Г. Тягунов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 16–25. DOI: 10.14529/met180302

FOR CITATION

Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Mushnikov V.S., Kostina T.K. On Some Structuring Features of Metallic Fluids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 16–25. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180302
