

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

УДК 54-143

DOI: 10.14529/met190302

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА

Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, И.В. Вандышева, Н.А. Зайцева, А.О. Хоменко

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

Изучены модели строения жидкого железа. Предположено, что структура расплава формируется зоной кластеров и межкластерным пространством, которые представляют собой по форме щели шириной не более 0,1 нм. По свойствам щели – это элементы физического пространства – вакуума, подобно вакансиям в твердых металлах.

При повышении температуры жидкого железа уменьшаются радиусы кластеров, а их количество возрастает, площадь единичного межкластерного разрыва уменьшается, а суммарная площадь и объем межкластерного пространства возрастают. При нагреве расплава может происходить деление межкластерных разрывов, а при охлаждении – объединение вплоть до образования пористости. Кластеры активны, вся их открытая поверхность покрыта активированными атомами, то есть имеющими хотя бы одну свободную связь, возникающую в процессе образования щели. С ростом температуры количество активированных атомов увеличивается. Совершая тепловые колебания, кластеры через активированные атомы постоянно взаимодействуют друг с другом, образуя сообщество кластеров во всем объеме жидкости. Величина и количество кластеров, а также характеристики межкластерного пространства адекватно отражают изменение кинематической и динамической вязкости, плотности и поверхностного натяжения от температуры. Наблюдаемый экспериментально рост электросопротивления жидкого железа при повышении температуры, по-видимому, не связан с изменениями структуры расплава на атомном уровне, а определяется уменьшением количества электронов проводимости. Последнее объясняется увеличением числа электронов, участвующих в укреплении межатомных связей и обеспечении устойчивости кластеров при их измельчении с ростом температуры.

Использование различных существующих моделей строения металлических жидкостей позволяет расширить возможности обсуждения представлений о структуре и свойствах изучаемого объекта и раскрытия существенных его особенностей.

Ключевые слова: жидкое железо, свойства, строение, кластер, межкластерное пространство.

Интерес к металлическим композициям на основе железа во многом определяется не только научной проблематикой, но и их широким использованием в различных областях промышленности и строительства. Отметим также необходимость в научной обоснованности применения различных химических элементов в процессе разработки составов, а также технологических подходов их производства. Все это обусловлено растущими требованиями к качеству и надежности конструкций, работающих в экстремальных условиях жаро-, износо- и радиационных воздействий.

Эффективность научного поиска, как правило, определяется глубиной понимания осо-

бенностей атомного и электронного строения, а также характера межчастичного взаимодействия конденсированного состояния [1, 2].

Поскольку технологический процесс выплавки сталей и сплавов предусматривает нагрев и последующее плавление исходных материалов, т. е. осуществление фазового перехода первого рода, то представляется уместным обратить внимание читателя на следующие обстоятельства.

При любой температуре атомы твердого металла наряду с колебательным движением около положения равновесия совершают поступательное перемещение, обеспечивающее существование таких явлений, как диффузия

и самодиффузия компонентов. Колебания и перемещения происходят в ограниченном пространстве, определенном симметрией силового поля соседних атомов. Объем локальной области и интенсивность движения атомов в ней определяется температурой вещества.

При переходе через точку плавления силовое поле каждого атома и характер их теплового движения не испытывают радикальных изменений, поэтому ближний порядок формирующейся жидкости может иметь внутри локальных областей элементы упорядочения соответствующего твердого состояния.

На атомном уровне ассоциации являются единым элементом структурного упорядочения жидкого и твердого состояний, в которых атомы качественно связаны между собой одними и теми же силами при любой температуре системы. В частности, структурная упорядоченность металлических жидкостей количественно характеризуется наиболее вероятным кратчайшим расстоянием (r_1), числом ближайших соседей (Z_1) и размером кластеров (R), т. е. радиусов корреляции. Именно эти параметры определяют особенности межатомного взаимодействия и, следовательно, макроскопические свойства конденсированных веществ. Поэтому при разработке составов материалов, обладающих определенными свойствами, и технологий их производства важнейшее значение имеет информация о природе исходных чистых элементов, а для сталей прежде всего необходимы сведения о железе [3, 4].

Железо относится к группе переходных металлов с плотной атомной упаковкой. Электронную формулу внешних орбит можно представить в виде $3p^6 4s^2 3d^6$, т. е. $3d$ -слой является незаполненным. В процессе плавления ОЦК структура твердого железа не претерпевает полиморфных превращений. Такой тип структуры предполагает наличие 8 атомов на расстоянии r_1 от атома, принятого за начало отсчета, и еще 6 атомов на расстоянии r_2 .

Плотность твердого и жидкого железа отличается на 3,5 %, т. е. незначительно. Поэтому плавление сопровождается некоторым увеличением объема и незначительным смещением атомов, что в совокупности не оказывает существенного влияния на энергию их взаимодействия. Действительно, теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 15 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ свидетельствует о малом изменении сил связи при плавлении.

По сравнению с твердым металлом структура жидкого железа разупорядочена в большей степени, что подтверждается ростом ее энтропии. При этом абсолютные изменения энтропии в процессе плавления, рассчитанные по формуле $\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{T_{\text{пл}}} = 8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, подтверждают данные о близости параметров структуры железа в твердом и жидком состояниях.

В связи с тем, что железо является основой большой группы современных конструкционных материалов, исследованиям его структуры и свойств в жидком и твердом состояниях уделяется большое внимание. Однако анализ результатов показывает, что расхождения в экспериментальных данных, полученных разными авторами, весьма значимы [2]. Так, например, величины кратчайших межатомных расстояний, определенные дифракционными методами, отличаются на 5–6 %, поверхностного натяжения – на 15 %, плотности – на 4–5 %, а кинематической вязкости – на 20 %.

Не останавливаясь на субъективной стороне вопроса, отметим объективно существующие причины расхождения результатов исследований, которые, по нашему мнению, состоят в отсутствии стандартизованных методик и конструкций лабораторного оборудования, а также в некачественной аттестации изучаемых образцов.

Наиболее полно изучены концентрационные и температурные зависимости таких свойств железа, как кинематическая вязкость, плотность, поверхностное натяжение, удельное электросопротивление, магнитная восприимчивость и оптические характеристики, а также выполнены рентгеноструктурные исследования. На политермах некоторых из них обнаружены отклонения от известных классических закономерностей, заключающиеся в скачкообразном изменении показателей при аномальных температурах (рис. 1).

По многочисленным и широко известным экспериментальным данным (см., например, [2, 5]) наблюдаемые аномальные изменения не связаны с погрешностями экспериментов и на являются результатом взаимодействия расплава с газовой фазой или материалом тиглей (ВеО), а отражают изменения параметров структуры ближнего порядка жидкого железа. В частности, в интервале 1640–1670 °С происходит увеличение среднего межатомного расстояния от 0,255 до 0,258 нм. По мнению исследователей, обнаруживших аналогичные

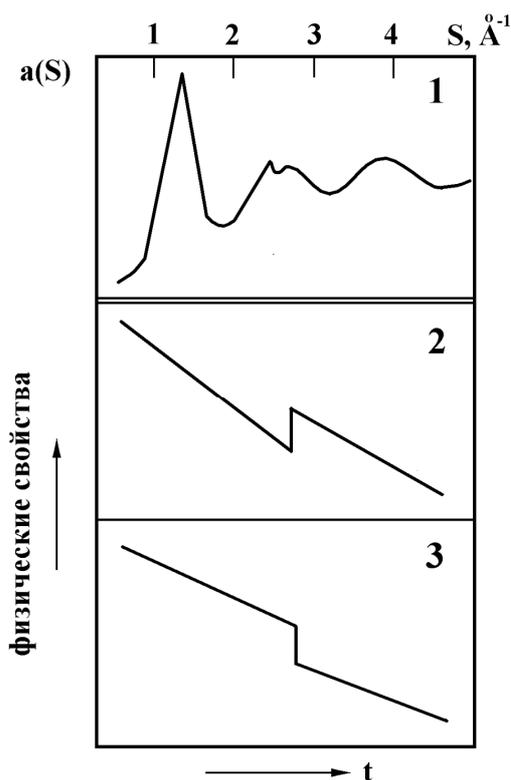


Рис. 1. Особенности изменения структуры и физических свойств жидкого железа: 1 – аномальный вид второго максимума структурного фактора $a(S)$ железа при 1670 °С; 2 – характер изменения политерм кинематической вязкости жидкого железа; 3 – характер изменения политерм динамической вязкости, магнитной восприимчивости, плотности и поверхностного натяжения жидкого железа

отклонения на политермах свойств, аномалии связаны с перестройкой структуры ближнего порядка в более плотную упаковку. Однако по нашим данным качественные изменения зависимостей структурного фактора $a(S)$ и функции радиального распределения атомов $D(R)$ отсутствуют, что свидетельствует о сохранении типа ближнего порядка, подобного ОЦК упаковке. Существуют и другие мнения.

Расчет энергии активации вязкого течения также позволил предположить существование двух структур жидкого железа, области существования которых разделяются аномальной температурой ($t_{ан}$). Низкотемпературная структура от $t_{пл}$ до $t_{ан}$ характеризуется энергией активации $E \approx 70 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а в высокотемпературной области, т. е. выше $t_{ан}$, $E \approx 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Результаты исследований политерм удельного электросопротивления (ρ) и магнитной восприимчивости (χ) приведены на рис. 2. Характер изменения этих свойств практически не отличается от классических Кюри-

Вейсовских зависимостей. Судя по величине ρ железа, условия применимости теории электропроводности Займановского типа оказываются выполненными, т. е. ρ для Fe не превышает $2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м и, следовательно, меньше максимально возможного значения $\rho_{кр} = 50 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, предложенного Моттом в качестве основного показателя [1].

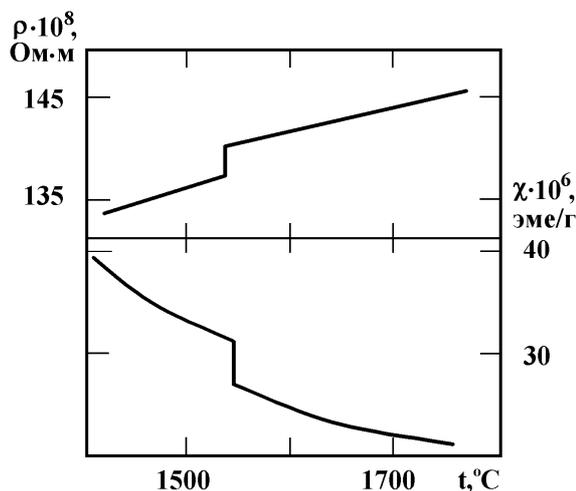


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления (ρ) и магнитной восприимчивости (χ) железа

Переходные металлы, как отмечено выше, характеризуются сложным электронным строением в связи с незаконченностью заполнения внутренних d - и внешних s -оболочек. Уровни энергии внешних s -электронов создают широкую « s -зону», а d -электроны образуют узкую « d -зону», расположенную внутри « s -зоны», что и способствует гибридизации электронов. Таким образом формируется двойственность природы d -электронов. С одной стороны они свободны и коллективизированы, а с другой – связаны, т. е. локализованы на определенных ионах. Кроме того, вследствие незаконченности d -зоны происходит захват ее s -электронов.

Наиболее эффективным методом изучения электронного строения веществ является оптический. Экспериментально изучают частотную зависимость показателей преломления и поглощения, а затем рассчитывают число носителей тока (N), время релаксации (γ), величину волнового вектора на поверхности Ферми (K_F), длину свободного пробега электронов (l) и т. д.

По своим кинетическим характеристикам электроны в металлах могут быть разделены на быстро релаксирующие (d -типа) с време-

Микрохарактеристики электронов железа, рассчитанные в рамках модели единой s-d-полосы

$t, ^\circ\text{C}$	$N \cdot 10^{-22}, \text{cm}^{-3}$	$\gamma \cdot 10^{-15}, \text{c}^{-1}$	$K_F, \text{\AA}^{-1}$	$l_0, \text{\AA}$	$\rho \cdot 10^8, \text{Om} \cdot \text{m}$
1400	9,05	3,47	1,39	4,63	132,0
1600	9,70	3,85	1,42	4,28	142,5

нем релаксации $\tau_d \sim 10^{-16}$ с и медленно релаксирующие (s-типа) с $\tau_s \sim 10^{-14}$ с. Однако несмотря на то, что основоположник теории электропроводности жидких переходных металлов Н. Мотт предложил рассматривать процессы проводимости в подобных системах в двухполосной модели [1, 6], наиболее приемлемой считается модель единой гибридизированной s-полосы.

Результаты исследований железа и других элементов, выполненные К.М. Шваревым и его учениками, опубликованы в работе [5] и частично приведены в таблице.

Данные по удельному электросопротивлению включены в таблицу исключительно для удобства анализа результатов и поиска корреляций. Приведенные микрохарактеристики электронов проводимости железа и его электросопротивление после плавления возрастают, а длина свободного пробега уменьшается. Последнее является несколько неожиданным, так как при плавлении аннулируется важнейший рассеивающий фактор носителей тока – межзеренные границы твердого металла. Даже с учетом того, что с увеличением температуры вещества повышается амплитуда колебаний остовных атомов, трудно объяснить уменьшение длины свободного пробега на 7,5 %. Поэтому вопрос о характере изменения структуры жидкого железа остается открытым.

Вышеприведенные данные о микроструктуре железа не дают адекватного ответа о причинах роста электросопротивления с повышением температуры. Существующие модельные представления также не позволяют оценить вклад различных составляющих в формирование физико-химических свойств. Так, например, многочисленные результаты исследований температурной зависимости плотности железа свидетельствуют о ее уменьшении с ростом температуры (см. рис. 1) и этот общеизвестный факт не требует обсуждений. Однако в квазикристаллической модели В.И. Архарова и И.А. Новохатского какое-либо физическое свойство расплава (плотность, вязкость и др.) являются аддитивной суммой парциальных вкладов структурных

составляющих жидкости. Результаты расчета плотности структурных зон приведены также на рис. 3, но рост плотности разупорядоченной зоны при повышении температуры нуждается в объяснении. Аналогичные результаты получены при расчетах плотности кобальта и никеля [2]. Кроме того, эта модель предполагает постепенное вырождение кластеров с увеличением температуры, что противоречит известным экспериментальным данным о наличии в парах металлов элементов структуры с упорядоченным расположением атомов.

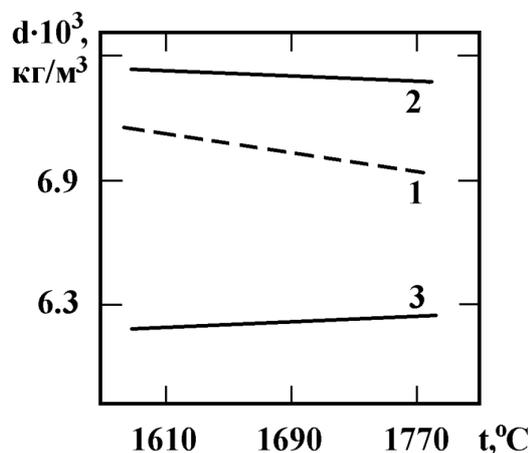


Рис. 3. Температурные зависимости плотности (d) жидкого железа (1) и структурных составляющих: упорядоченной зоны (2) и разупорядоченной зоны (3) [2]

По данным А.В. Романовой, Н.А. Ватолина, Б.А. Баума и др., радиусы кластеров можно рассчитать путем анализа результатов рентгеноструктурных исследований. Для сплавов существует возможность определения размеров кластеров, используя для этого известные методики из физики твердого тела, описанные, в частности, в работах И.Б. Боровского и К.П. Гурова [7], а также Б.И. Шиловского и А.Л. Эфроса [8].

Однако существующие модели строения металлических жидкостей, основанные на моноатомном подходе, кроме дискуссии о размерах кластеров при плавлении или механизме реализации идей Гурова – Боровского, других вариантов развития кластерных структур не предлагают.

Другой подход к моделированию структуры металлических жидкостей предложил И.В. Гаврилин [9, 10], который рассматривает агрегатное состояние как систему взаимодействующих элементов вещества и пространства. Идея эта появилась еще во времена Исаака Ньютона, когда пространство представлялось как инертная среда – вместилище вещества. С той поры в науке осталось воспринятым понятие свободного пространства внутри вещества.

По мнению А. Эйнштейна пространство есть физический объект, составляющий неразрывное единство с веществом [11]. Исходя из этого постулата, Е.С. Федоров, являющийся одним из основателей современной кристаллографии, предложил для описания структуры твердого металла систему прерывно-непрерывных кристаллических решеток, в которых, несмотря на неоднородность пространства, существует связь и взаимодействие компонентов вещества и пространства. Аналогичное явление обнаружил академик Н.С. Курнаков в процессе изучения условий равновесия химических реакций и построения диаграмм «состав – структура – свойства» [12].

Основатели теории точечных дефектов в кристаллах – Шоттки, Френкель – считали, что вакансии являются элементами пространства в кристаллах. Я.Е. Гегузин, Б.Я. Пинес и другие рассматривали вакансии как равновесный компонент, имеющий объем, но не имеющий массы. Позднее появились первые диаграммы равновесия «металл – вакансии».

В качестве некоторого обобщения приведенных выше результатов исследования различных авторов приведем слова академика В.И. Вернадского: «Все различным состояниям вещества не могут соответствовать одни и те же пространственные структуры» [13].

Изучая работы И.В. Гаврилина, в частности [10], невольно оцениваешь его восторженность и уважительность перед неизвестным в окружающем нас мире, существующим на всех иерархических уровнях и состоящим в глубоком единстве вещества и пространства. Прежде всего подчеркивается: агрегатное состояние – это система, состоящая из двух компонентов: вещества и пространства. Отдельные частицы (атомы и молекулы) обладают только химическими признаками того или иного вещества, но не несут признаков агрегатного состояния. Поэтому структурной единицей вещества применительно к жидко-

сти являются кластеры, образующиеся при плавлении, состоящие из сотен атомов, и их радиусы колеблются в пределах 1–10 нм. Структурные единицы пространства – это межкластерные разрывы шириной до 0,1 нм. Они образуются в процессе тепловых колебаний кластеров. Любое свойство любой материальной системы определяется суммой вкладов двух неразделимых элементов вещества и пространства [10].

Размеры кластеров несомненно зависят от химического состава и температуры. Влияние различных элементов на $r_{\text{кл}}$ железа – это отдельная тема, а температурные зависимости, рассчитанные по методике И.В. Гаврилина, приведены на рис. 4. Здесь же показан характер изменения количества кластеров (n) и атомов в кластере (N) при нагреве. С ростом температуры величина кластеров уменьшается, и этот вывод подтверждают полученные экспериментальные данные наших рентгеноструктурных исследований. На рис. 4 нанесены пунктирной линией данные [19].

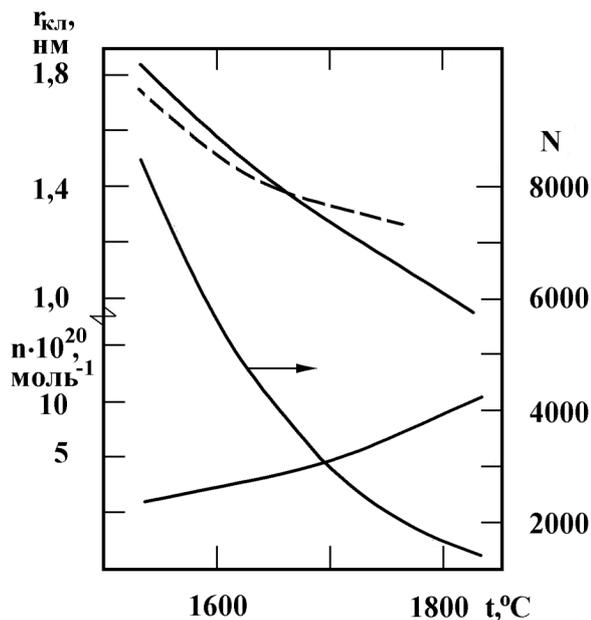


Рис. 4. Температурные зависимости некоторых параметров кластеров железа: $r_{\text{кл}}$ – радиус кластера, нм; n – количество кластеров в одном грамме расплава, моль⁻¹; N – среднее количество атомов в кластере

Уменьшение радиуса кластеров сопровождается естественным снижением числа атомов (N), находящихся в кластерах. Однако это не приводит к росту разупорядоченной зоны, и на рис. 4 видно увеличение числа кластеров с ростом температуры.

Таким образом, при нагреве железа после плавления радиус кластеров уменьшается, то есть они становятся меньше, количество атомов в каждом кластере в среднем уменьшается, а число кластеров увеличивается, что создает условия для формирования более устойчивой и равновесной структуры.

Элементы пространства, то есть межкластерные разрывы связей, представляют собой по форме щели шириной не более 0,1 нм. В процессе тепловых колебаний каждый период сопровождается раскрытием и закрытием щели. По свойствам щели – это элементы физического пространства – вакуума, подобно вакансиям в твердых металлах.

Совместно с зоной кластеров межкластерное пространство формирует структуру расплава. Расчеты некоторых параметров межкластерного пространства приведены на рис. 5. При повышении температуры жидкого железа площадь единичного межкластерного разрыва ($S_{\text{мк раз}}$) уменьшается, а суммарная площадь ($\Sigma S_{\text{мк раз}}$) и объем межкластерного пространства ($V_{\text{мкп}}$) возрастают.

При нагреве расплава может происходить деление межкластерных разрывов, а при охлаждении – объединение вплоть до образования пористости.

Кластеры активны, вся их открытая поверхность покрыта активированными атомами ($C_{\text{ак}}$), то есть имеющими хотя бы одну свободную связь, возникающую в процессе образования щели. С ростом температуры количество $C_{\text{ак}}$ увеличивается (см. рис. 5). Со-

вершая тепловые колебания, кластеры через активированные атомы постоянно взаимодействуют друг с другом, образуя сообщество кластеров во всем объеме жидкости.

Физические свойства расплава железа не однозначно зависят от величины и количества кластеров, а также характеристик межкластерного пространства. Однако судя по политермам параметров (см. рис. 4), они адекватно отражают изменение кинематической и динамической вязкости, плотности и поверхностного натяжения от температуры. В меньшей степени параметры агрегатного состояния оказывают влияние на удельное электросопротивление и магнитную восприимчивость, так как эти свойства в основном зависят от состояния электронной подсистемы переходных металлов. Наличие вакансий и нескомпенсированных щелей и дисклинаций в тройных стыках кластеров способствует формированию пространства, обладающего повышенной энергией.

Дальнейшее поле напряжений неравновесного межкластерного пространства характеризуется тензором деформации, компоненты которого внутри кластера пропорциональны величине $r^{-1/2}$, где r – расстояние до условной границы кластера. Следовательно, поле напряжений приводит к возникновению упругих и энергетических искажений структурно упорядоченных кластеров, величина которых максимальна вблизи границ кластера [14, 15].

Согласно выводам работы [16], теоретические представления о влиянии размера

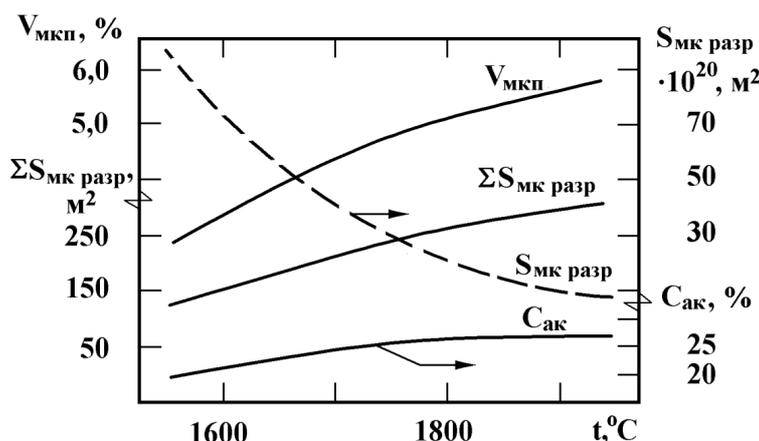


Рис. 5. Температурные зависимости некоторых параметров межкластерного пространства жидкого железа: $V_{\text{мкп}}$ – объем межкластерного пространства в % от общего объема расплава; $S_{\text{мк разр}}$ – площадь единичного межкластерного разрыва; $\Sigma S_{\text{мк разр}}$ – суммарная площадь межкластерных разрывов в грамм-атоме жидкого железа; $C_{\text{ак}}$ – концентрация активированных атомов

зерен нанокристаллических материалов на рассеяние электронов проводимости успешно развиваются при условии выполнения следующего соотношения

$$\frac{\rho_{\text{МК}}}{\rho_{\text{ПК}}} = \frac{l_{\text{ПК}}}{l_{\text{МК}}} \quad (1)$$

где $\rho_{\text{МК}}$ и $l_{\text{МК}}$ – удельное электросопротивление и длина свободного пробега электронов в монокристалле, а $\rho_{\text{ПК}}$ и $l_{\text{ПК}}$ – соответственно в поликристалле.

Выполненная нами замена в уравнении (1) $\rho_{\text{МК}}$ и $l_{\text{МК}}$ на электросопротивление жидкого железа при 1600 °С – ρ_{1600} , а вместо $l_{\text{МК}}$ поставим l_{1600} , то есть длину свободного пробега электронов в жидком железе при 1600 °С, оказалась адекватной процедурой реконструкции этого уравнения в вариант:

$$\frac{\rho_{1600}^{\text{ж}}}{\rho_{1400}^{\text{ТВ}}} = \frac{l_{1400}^{\text{ТВ}}}{l_{1600}^{\text{ж}}} \quad (2)$$

Используя данные приведенной выше таблицы, рассчитали левую и правую части выражения (2). Полученное соотношение $1,08 \approx 1,081$ позволяет сделать вывод о реальных возможностях данного подхода как аналога к развитию представлений о структуре и свойствах металлических жидкостей, которые также являются сложными динамическими системами.

Используя выражение (1) и выводы, вытекающие из его анализа, авторы работ [17, 18] представили зависимость удельного электросопротивления нанокристаллического материала от среднего размера зерна в виде уравнения

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\infty}}\right) = \frac{l}{D} \ln\left(\frac{1}{r}\right), \quad (3)$$

где D – диаметр нанокристалла; r – коэффициент рассеяния электронов проводимости, изменяющийся в нанокристаллических материалах в пределах $0 < r < 1$.

Применительно к жидкому состоянию выражение (3) имеет вид

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\text{л}}}\right) = \frac{l_{\text{ж}}}{D_{\text{кл}}} \ln\left(\frac{1}{r}\right), \quad (4)$$

где $\rho_{\text{л}}$, ρ – удельное электросопротивление жидкого железа при температуре ликвидус или температуре анализа; $l_{\text{ж}}$ – длина свободного пробега электронов жидкого железа; r – коэффициент рассеяния электронов проводимости.

Поскольку коэффициент рассеяния изменяется в пределах $0 < r < 1$, то из выражения (4) следует, что с уменьшением размера кластеров электросопротивление расплава

должно расти. Справедливость этого вывода подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 2. Аналогичные результаты получены при исследовании структуры и свойств кобальта и никеля.

За исключением значений коэффициента рассеяния (r) все члены уравнения определены экспериментально. Поэтому

$$\ln\left(\frac{1}{r}\right) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{\text{ж}}}\right) \cdot \frac{D}{l_{\text{ж}}} \quad (5)$$

Выполненные расчеты показали, что при $t = 1600$ °С $r_{1600} = 0,97$, а при $t = 1800$ °С $r_{1800} = 0,86$, то есть при нагреве r уменьшается, а ρ растет. Следовательно, наблюдаемый экспериментально рост электросопротивления жидкого железа при повышении температуры, по-видимому, не связан с изменениями структуры расплава на атомном уровне, а определяется уменьшением количества электронов проводимости. Последнее объясняется увеличением числа электронов, участвующих в укреплении межатомных связей и обеспечении устойчивости кластеров при их измельчении с ростом температуры.

Таким образом, представленное авторами исследование посвящено обсуждению строения и свойств расплавленного железа. С этой целью использовали модельные подходы, разработанные в частности Н. Моттом, В.И. Архаровым и И.А. Новохатским, Б.А. Баумом, И.В. Гаврилиным и др. Приведены экспериментальные данные, а также результаты расчетов температурных зависимостей структурных параметров жидкого железа.

Показано, что расплавленное железо как агрегатное состояние состоит из кластеров и межкластерного пространства. Структура кластеров характеризуется ОЦК-подобным упорядочением атомов. Межкластерное пространство представлено в виде щелевых разрывов, образующихся в процессе тепловых колебаний кластеров и обладающих свойствами вакуума. Разрыв межатомных связей активизирует часть атомов, находящихся в составе кластеров и имеющих хотя бы одну свободную связь. В принципе активированные атомы благоприятно влияют на проводимость тока и химическую активность железа.

При нагреве расплавленного железа с ростом температуры наблюдаются следующие изменения параметров структуры:

- уменьшаются радиусы кластеров, а их количество возрастает;
- увеличивается суммарная площадь

межкластерных разрывов и объем межкластерного пространства;

– увеличивается концентрация активированных атомов;

– снижается коэффициент рассеяния.

Последнее как бы противоречит наблюдаемому экспериментально росту электросопротивления при повышении температуры, что, по-видимому, связано с увеличением количества электронов проводимости. В связи с уменьшением размеров кластеров, возможно, происходит некоторое перераспределение электронов, то есть увеличивается число электронов, необходимых для усиления внутривкластерных связей атомов и обеспечения устойчивости кластеров при их измельчении с ростом температуры.

Что же касается электронной составляющей структуры железа, описанной выше, то следует иметь в виду некоторые особенности *d*-электронов. По сравнению с *s*-электронами они обладают значительно большей эффективной массой и плотностью состояний на уровне Ферми. Поэтому их влияние на *s*-электроны с ростом температуры неоднозначно. Так, например, длина свободного пробега электронов проводимости в *s-d*-полосе уменьшается на 30–35 %.

В целом, политермы кинематической и динамической вязкости, плотности, поверхностного натяжения жидкого железа соответствуют известным классическим зависимостям, электросопротивление – принципу Дебая о пропорциональности $\rho \sim T$, а характер изменения магнитной восприимчивости от температуры не противоречит Кюри-Вейсовским закономерностям.

В заключение отдельно отметим следующее. Использование различных существующих моделей строения металлических жидкостей и информации о нанокристаллических материалах как аналога позволяет расширить возможности обсуждения представлений о структуре и свойствах изучаемого объекта и раскрытия существенных его особенностей, не обсуждаемых ранее [2–5, 20].

Литература

1. Mott, N.F. *Electrons in Disordered Structures* / N.F. Mott // *Advances in Physics*. – 1967. – Vol. 16. – P. 49–144.
2. Еланский, Г.Н. *Строение и свойства расплавов* / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
3. *Жидкая сталь* / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. – М.: *Металлургия*, 1984. – 208 с.
4. Еланский, Г.В. *Сталь и периодическая система элементов Д.И. Менделеева* / Г.В. Еланский. – М.: МГВМИ, 2011. – 196 с.
5. *Свойства металлических расплавов* / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, Б.А. Баум и др. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – Ч. 1. – 358 с.; ч. 2 – 383 с.
6. Faber, T.E. *A theory of the electrical properties of liquid metals* / T.E. Faber, J.M. Ziman // *Phil. Mag.* – 1965. – Vol. 11. – P. 153–173.
7. Боровский, И.Б. *К теории твердых растворов на основе переходных металлов* / И.Б. Боровский, К.П. Гуров // *ФММ*. – 1957. – Т. 4, вып. 1. – С. 187–189.
8. Шкловский, Б.И. *Электронные свойства легированных полупроводников* / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: *Наука*, 1976. – 416 с.
9. Гаврилин, И.В. *Основы модели микронеподобного строения жидких металлов* / И.В. Гаврилин // *Повышение качества отливок и слитков*. – Горький: Изд-во ГПИ, 1979. – Вып. 2. – С. 5.
10. Гаврилин, И.В. *Плавление и кристаллизация металлов и сплавов* / И.В. Гаврилин. – Владимир: Владимир. гос. ун-т., 2000. – 260 с.
11. Фейнман, Р. *Фейнмановские лекции по физике: в 10 т.* / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М.: *Мир*, 1966. – Т. 1–2. – 275 с.
12. Курнаков, Н.С. *Избранные произведения: в 3 т.* / Н.С. Курнаков. – Л.: Изд-во АН СССР, 1939. – Т. 3. – 340 с.
13. Вернадский, В.И. *Размышления натуралиста. Пространство и время в живой и неживой материи* / В.И. Вернадский. – М.: *Наука*, 1975. – 290 с.
14. Валиев, Р.З. *Структура и свойства металлических материалов с субмикроструктурной структурой* / Р.З. Валиев, А.В. Корзников, Р.Р. Мулюков // *ФММ*. – 1992. – Т. 73, № 4. – С. 70–86.
15. Гусев, А.И. *Нанометаллы, наноструктуры, нанотехнологии* / А.И. Гусев. – М.: *Физматлит*, 2009. – 416 с.
16. Maydas, A.F. *Electrical resistivity model for polycrystalline films: The case of arbitrary reflection at external surfaces* / A.F. Maydas, M. Shatzkes // *Phys. Rev. B*. – 1970. – Vol. 1, no. 4. – P. 1382–1389. DOI: 10.1103/physrevb.1.1382
17. Reiss, S. *Grain-boundary resistance in*

polycrystalline metals / S. Reiss, J. Vancea, H. Hofman // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 56, no. 19. – P. 2100–2103. DOI: 10.1103/physrevlett.56.2100

18. Birringer, R. *Phonon-induced anomalous specific heat of a model nanocrystal by computer simulation* / R. Birringer, C. Krill, H. Gleiter // *Nanostructured Materials.* – 1995. – Vol. 6, no. 5–8. – P. 747–750.

19. Романова, А.В. *О структуре жидкой ртути* / А.В. Романова, Б.А. Мельник // *Украинский физический журнал.* – 1970. – Т. 15, № 1. – С. 101–106.

20. Михайлов, Г.Г. *Термодинамика металлургических процессов и систем* / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 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.

Вандышева Ирина Владимировна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; i.v.vandysheva@urfu.ru.

Зайцева Наталия Владимировна, канд. техн. наук, доцент кафедры физики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; n.a.zaytseva@urfu.ru

Хоменко Александр Олегович, канд. техн. наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; homenko-uap@yandex.ru

Поступила в редакцию 29 июля 2019 г.

DOI: 10.14529/met190302

STRUCTURE AND PROPERTIES OF LIQUID IRON

G.V. Tyagunov, g.v.tyagunov@urfu.ru,

E.E. Baryshev, e.e.baryshev@urfu.ru,

I.V. Vandysheva, i.v.vandysheva@urfu.ru,

N.A. Zaytseva, n.a.zaytseva@urfu.ru,

A.O. Khomenko, homenko-uap@yandex.ru

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

This work studies models of liquid iron's structure. It has been assumed that the melt structure is formed by the cluster zone and inter-cluster distance, which have the form of slits with a width of not more than 0.1 nm. According to their properties, the slits are the elements of the physical space – the vacuum, like vacancies in solid metals.

With rising temperature of liquid iron, the radii of the clusters decrease, and their number increases, the area of a single inter-cluster discontinuity decreases, while the total area and volume of inter-cluster distance increase. Division of inter-cluster discontinuities can occur during heating of the melt, and while cooling, unification up to the formation of porosity can occur. The clusters are

active, their entire open surface is covered with activated atoms, which have at least one free bond emerging during the formation of a slit. With increasing temperature, the number of activated atoms increases. Carrying out thermal vibrations, the clusters constantly interact with each other through activated atoms and form a clusters community in the entire fluid volume. The size and number of the clusters, as well as the characteristics of inter-cluster distance adequately reflect the change in kinematic and dynamic viscosity, density and surface tension according to the temperature. The experimentally observed increase of liquid iron's electrical resistance when heated is apparently not linked to changes in the melt structure at the atomic level, but to the quantity reduction of conduction electrons. The latter is explained by the increase in the number of electrons participating in the strengthening of interatomic bonds and ensuring the stability of the clusters during their refinement when the temperature rises.

The use of various existing models of the metallic liquids' structure allows expanding the possibilities of discussing the ideas about the structure and properties of the studied object, as well as revealing its essential characteristics.

Keywords: liquid iron, properties, structure, cluster, inter-cluster distance.

References

1. Mott N.F. Electrons in Disordered Structures. *Advances in Physics*, 1967, vol. 16, pp. 49–144.
2. Elanskiy G.N., Elanskiy D.G. *Stroyeniye i svoystva rasplavov* [The Structure and Properties of the Melts]. Moscow, MGVMI Publ., 2006. 228 p.
3. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V. et al. *Zhidkaya stal'* [Liquid Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 208 p.
4. Elanskiy G.V. *Stal' i periodicheskaya sistema elementov D.I. Mendeleeva* [Steel and the Periodic System of Elements Mendeleev]. Moscow, MGVMI Publ., 2011. 196 p.
5. Tsepelev V.S., Konashkov V.V., Baum B.A. et al. *Svoystva metallicheskih rasplavov* [Properties of Metal Melts]. Ekaterinburg, USTU–UPI Publ., 2008. Part 1, 358 p.; Part 2, 383 p.
6. Faber T.E., Ziman J.M. A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals. *Phil. Mag.*, 1965, vol. 11, pp. 153–173.
7. Borovskiy I.B., Gurov K.P. [To the Theory of Solid Solutions Based on Transition Metals]. *FMM*, 1957, vol. 4, iss. 1, pp. 187–189. (in Russ.)
8. Shklovskiy B.I., Efros A.L. *Elektronnyye svoystva legirovannykh poluprovodnikov* [Electronic Properties of Doped Semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 416 p.
9. Gavrilin I.V. [Fundamentals of the Model of Microinhomogeneous Structure of Liquid Metals]. *Povysheniye kachestva otlivok i slitkov*. Gor'kiy, GPI Publ., 1979, iss. 2, p. 5. (in Russ.)
10. Gavrilin I.V. *Plavleniye i kristallizatsiya metallov i splavov* [Melting and Crystallization of Metals and Alloys]. Vladimir, VSU Publ., 2000. 260 p.
11. Feynman R., Leighton R., Sands M. *The Feynman Lectures on Physics*. 3 volumes 1964, 1966.
12. Kurnakov N.S. *Izbrannyye proizvedeniya* [Featured Works]. Leningrad, Academy of Sciences USSR Publ., 1939, vol. 3. 340 p.
13. Vernadskiy V.I. *Razmyshleniya naturalista. Prostranstvo i vremya v zhivoy i nezhyvoy materii* [The Thoughts of a Naturalist. Space and Time in Living and Nonliving Matter]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 290 p.
14. Valiyev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. [The Structure and Properties of Metallic Materials with Submicrocrystalline Structure]. *FMM*, 1992, vol. 73, no. 4, pp. 70–86. (in Russ.)
15. Gusev A.I. Nanometally, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanometals, Nanostructures, Nanotechnologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 416 p.
16. Maydas A.F., Shatzkes M. Elektrikal Resistivity Model for Polycrystalline Films: The Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Phys. Rev. B.*, 1970, vol. 1, no. 4, pp. 1382–1389. DOI: 10.1103/physrevb.1.1382
17. Reiss S., Vancea J., Hoffman H. Grain-Boundary Resistance in Polycrystalline Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 56, no. 19, pp. 2100–2103. DOI: 10.1103/physrevlett.56.2100
18. Birringer R., Krill C., Gletler H. Phonon-Induced Anomalous Specific Heat of a Model Nanocrystal by Computer Simulation. *Nanostruct. Mater.*, 1995, vol. 6, no. 5–8, pp. 747–750.

19. Romanova A.V., Mel'nik B.A. [About the Structure of Liquid Mercury]. *Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal*, 1970, vol. 15, no. 1, pp. 101–106. (in Russ.)

20. Mikhaylov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsesov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS Publ., 2009. 520 p. (in Russ.)

Received 29 July 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Структура и свойства жидкого железа / Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев, И.В. Вандышева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 13–23. DOI: 10.14529/met190302

FOR CITATION

Tyagunov G.V., Baryshev E.E., Vandysheva I.V., Zaytseva N.A., Khomenko A.O. Structure and Properties of Liquid Iron. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 13–23. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190302
