

И. А. НОВОХАТСКИЙ, академик АН УССР В. И. АРХАРОВ

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРНОЙ
МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Для развития количественной теории квазиполикристаллической модели (¹⁻⁶) необходима разработка методов определения относительных долей структурных составляющих расплавов: кластеров и разупорядоченной зоны. Этими характеристиками определяются многие структурно-чувствительные свойства расплавов и процессы, связанные с изменением их структуры.

В настоящем сообщении излагается метод определения этих характеристик в однокомпонентных металлических расплавах в широком интервале температур. Предполагается, что при больших перегревах расплавов кластеры в них полностью исчезают и жидкость становится структурно однородной, состоящей только из разупорядоченной зоны. Температура такого полного разупорядочения расплава ($T_{\text{раз}}$) разделяет две области различных температурных зависимостей какого-либо объемного структурно зависимого свойства жидкого металла. В области $T > T_{\text{раз}}$ температурная зависимость структурно зависимого свойства (Φ) в рамках нашей модели может трактоваться как температурная зависимость парциального свойства для разупорядоченной зоны ($\Phi_{\text{раз}}$). Экстраполяцией в область $T < T_{\text{раз}}$ можно рассчитать значения $\Phi_{\text{раз}}$ и для низких температур — вплоть до температуры плавления металла ($T_{\text{пл}}$). Допуская аддитивность распределения рассматриваемого объемного свойства по структурным составляющим расплава для всех $T \geq T_{\text{пл}}$, можно записать

$$\Phi = \Psi_{\text{раз}} \Phi_{\text{раз}} + \Psi_{\text{кл}} \Phi_{\text{кл}}, \quad (1)$$

где $\Phi_{\text{кл}}$ — парциальное свойство для кластеров, $\Psi_{\text{раз}}$ и $\Psi_{\text{кл}}$ — относительные доли соответственно зоны разупорядочения и кластеров в расплаве, связанные равенством

$$\Psi_{\text{раз}} + \Psi_{\text{кл}} = 1. \quad (2)$$

Располагая значениями Φ , $\Phi_{\text{раз}}$ и $\Phi_{\text{кл}}$, определенными по опытным данным, в общем случае по уравнениям (1) и (2) можно рассчитать $\Psi_{\text{раз}}$ и $\Psi_{\text{кл}}$ для жидких металлов при различных T .

Поскольку одновременное определение парциальных величин $\Phi_{\text{раз}}$ и $\Phi_{\text{кл}}$ составляет трудную экспериментальную задачу, представляет интерес отыскание частных случаев, упрощающих решение. Например, когда $\Phi_{\text{раз}} \gg \Phi_{\text{кл}}$, то вкладом зоны кластеров ($\Psi_{\text{кл}}$, $\Phi_{\text{кл}}$) в общее свойство расплава можно пренебречь. Значение $\Psi_{\text{раз}}$ может быть получено экстраполяцией зависимости $\Phi = f(T)$ для полностью разупорядоченного жидкого металла в область $T < T_{\text{раз}}$. Экспериментальное определение значений Φ в широкой области температур не представляет принципиальных трудностей. Экстраполяционный метод в таком варианте применим только к металлам, у которых отсутствует полиморфизм упорядоченной структуры кластеров во всей области от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{раз}}$.

Можно провести и полное решение уравнения (1) экстраполяционным методом, если значения $\Phi_{\text{раз}}$ получать экстраполяцией Φ из области высоких T ($T > T_{\text{раз}}$), а $\Phi_{\text{кл}}$ найти экстраполяцией в область $T \geq T_{\text{пл}}$ зависимости $\Phi = f(T)$, определенной для твердого металла при $T < T_{\text{пл}}$. В частности, таким методом нами (⁷) были определены $\Psi_{\text{раз}}$ для жидкого никеля. Применимость этого варианта экстраполяционного метода ограничивается металлами, не имеющими полиморфных превращений как в твердом (по крайней мере за 250—300° К до $T_{\text{пл}}$), так и в жидком

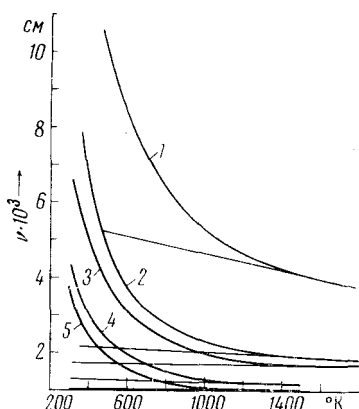


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости жидких металлов: 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Rb, 5 — Cs

степеней перегрева их над температурами плавления (на 1000—1500° K). На рис. 1 представлены, по данным ⁽⁸⁾, температурные зависимости ν щелочных металлов от температур их плавления до 1500—1800° K. Анализ кривых показывает, что экспоненциальная зависимость $\nu = f(T)$, имеющаяся при низких значениях T , сменяется линейной зависимостью $\nu = f(T)$, в свете изложенных выше представлений являющихся температурами полного разупорядочения расплавов. Определенные из рис. 1 значения $T_{\text{раз}}$ представлены в табл. 1 в сопоставлении с таковыми, найденными из температурных зависимостей C_p (рис. 2).

При построении графиков рис. 2 были использованы данные Аладьева и Пчелкина из ⁽⁸⁾ для Li(ж) (100—1300° C), экстраполированные нами до 1600° C с помощью зависимости

$$C_p = 8,5016 - 3,6435 \cdot 10^{-3} t + 1,7350 \cdot 10^{-6} t^2$$

для Na(ж) — (300—1300° C) данные тех же авторов, экстраполированные нами до 1500° C с помощью уравнения

$$C_p = 8,1391 - 2,6450 \cdot 10^{-3} t + 1,4375 \cdot 10^{-6} t^2$$

для K(ж) использованы данные ⁽⁸⁾, до 800° K — по обобщающим таблицам, от 900 до 1400° K — по соотношению

$$C_p = 8,879 - 4,566 \cdot 10^{-3} T + 2,942 \cdot 10^{-6} T^2$$

для Rb(ж) и Cs(ж) — по обобщающим таблицам ⁽⁸⁾. Кривые зависимости $C_p = f(T)$ для всех исследованных щелочных металлов однотипны: они имеют минимум C_p в области средних температур и практически линей-

состояниях и сохраняющим в кластерах тип и параметры упаковки атомов, близкие к таковым для твердого состояния. Возможны и другие (более сложные) частные случаи решения уравнения (1), один из которых ($\Phi_{\text{раз}} \cong \Phi_{\text{кл}}$) использован нами ниже в расчетах $\Psi_{\text{раз}}$ для жидких щелочных металлов по температурным зависимостям их теплоемкостей.

Нами были определены величины $T_{\text{раз}}$, $\Psi_{\text{раз}}$ и тепловых эффектов процесса разупорядочения кластеров ($\Delta H_{\text{раз}}$) для Li, Na, K, Rb и Cs по двум структурно-чувствительным свойствам: по кинематической вязкости ν (динамическое свойство) и по теплоемкости C_p (статическое свойство). В литературе имеются достаточно надежные и хорошо согласующиеся экспериментальные данные по теплофизическим свойствам щелочных металлов, обобщенные в монографии ⁽⁸⁾ для относительно больших

Таблица 1

Температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и полного разупорядочения $T_{\text{раз}}$ для щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}$, °K (⁸)	453,7	371,0	336,7	316,7	301,6
$T_{\text{раз}}$, °K (по ν)	1400	1400	1400	1200	1000
$T_{\text{раз}}$, °K (по C_p)	1600	1600	1200	1000	900

ный подъем C_p — в области высоких. Температуры перехода к линейным участкам на кривых $C_p = f(T)$ также отвечают температурам полного разупорядочения жидких металлов. Сопоставление значений $T_{\text{раз}}$, определенных по температурным зависимостям v и C_p , приведенное в табл. 1, обнаруживает хорошее их согласование. Полное разупорядочение щелочных металлов достигается только при высоких степенях перегрева их над $T_{\text{пл}}$ порядка 600—1100° К (повышаясь в ряду Cs → Li).

Соотношение (1) для жидкотекучести металлических расплавов принимает вид

$$1/v = \Psi_{\text{раз}}/v_{\text{раз}} + \Psi_{\text{кл}}/v_{\text{кл}}, \quad (3)$$

в котором $v_{\text{раз}}$ и $v_{\text{кл}}$ — парциальные кинематические вязкости разупорядоченной зоны и кластеров соответственно. Упаковка и состояние атомов в кластерах согласно квазиполикристаллической модели (1) подобны таковым в кристаллах, и, можно полагать, $v_{\text{кл}} \gg v_{\text{раз}}$ (и $v_{\text{кл}} \gg 1$). Тогда, пренебрегая вторым слагаемым уравнения (3), получим:

$$\Psi_{\text{раз}} \cong v_{\text{раз}}/v. \quad (4)$$

Отсюда по величинам $v_{\text{раз}}$ и v , определяемым из графиков рис. 1 ($v_{\text{раз}}$ — по экстраполяции линейного участка, v — по кривой), представляется возможным рассчитать величины $\Psi_{\text{раз}}$ для исследованных металлов в интервале $T_{\text{пл}} - T_{\text{раз}}$. Найденные таким образом значения относительных долей разупорядоченной зоны для различных температур приведены в табл. 2.

На рис. 2 (для Cs(ж)) показано, как с помощью линейной экстраполяции зависимости $C_p = f(T)$ для $T > T_{\text{раз}}$ можно найти парциальные величины теплоемкости разупорядоченной зоны для более низких температур (для $T < T_{\text{раз}}$). Они оказываются в области от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{раз}}$ существенно меньшими по сравнению с общей теплоемкостью расплавов. Если допустить, что парциальные теплоемкости для разупорядоченной зоны и зоны кластеров равны ($C_p^{\text{кл}} \cong C_p^{\text{раз}}$), то превышение общей C_p над $(C_p^{\text{раз}}\Psi_{\text{раз}} + C_p^{\text{кл}}\Psi_{\text{кл}}) \cong C_p^{\text{раз}}$ (обозначенное на рис. 2 как ΔC_p) представляет собой физически удельное тепло, затрачиваемое при данной температуре на разупорядочение кластеров, сопряжающее нагревание расплава. В этом случае изменение энтальпии расплава из-за разупорядочения кластеров

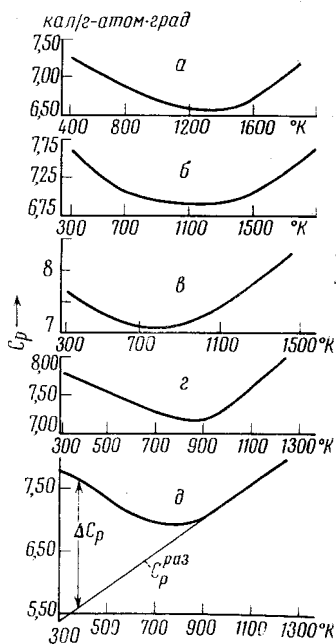


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости жидких металлов: а — Li, б — Na, в — K, г — Rb, д — Cs

Таблица 2
Относительная доля разупорядоченной зоны $\Psi_{\text{раз}}$ для жидких щелочных металлов при различных температурах

T, °K	Li		Na		K		Rb		Cs	
	по v	по C_p	по v	по C_p	по v	по C_p	по v	по C_p	по v	по C_p
$T_{\text{пл}}$	0,50	0,40	0,23	0,38	0,29	0,44	0,31	0,42	0,27	0,45
500	0,51	0,46	0,45	0,57	0,49	0,69	0,57	0,73	0,54	0,81
700	0,69	0,69	0,66	0,76	0,68	0,88	0,77	0,92	0,74	0,97
900	0,80	0,81	0,82	0,88	0,82	0,97	0,92	0,99	0,89	1,00
1100	0,92	0,91	0,92	0,97	0,92	0,99	0,99	1,00	1,00	—
1300	0,97	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	—	—	—
1500	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—	—	—	—	—

при нагревании его от $T_{\text{пл}}$ по заданной T определится равенством

$$\Delta H_1 = \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_p dT.$$

При $T = T_{\text{раз}}$ величина ΔH_1 принимает максимальное значение.

Общее изменение энтальпии 1 г-атома металла при переходе его из твердого состояния при $T_{\text{пл}}$ в жидкое при $T < T_{\text{раз}}$ составляет

$$\Delta H_2 = \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_p dT,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления. Полагая, что $\Psi_{\text{раз}}$ пропорциональна количеству теплоты, потраченному на разупорядочение металла при плавлении и нагревании его от $T_{\text{пл}}$ до T , получим

$$\Psi_{\text{раз}} = \left(\Delta H_{\text{раз}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_p dT \right) / \left(\Delta H_{\text{раз}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{раз}}} \Delta C_p dT \right). \quad (5)$$

По уравнению (5) графическим интегрированием зависимостей рис. 2 с привлечением данных (⁸) по теплотам плавления рассчитаны значения $\Psi_{\text{раз}}$ для щелочных металлов (табл. 2). Величины $\Psi_{\text{раз}}$, рассчитанные по двум структурно-чувствительным свойствам (v и C_p) двумя принципиально различными вариантами экстраполяционного метода, вполне удовлетворительно согласуются между собой для всех рассмотренных металлов. Степень разупорядочения расплавленных щелочных металлов при $T_{\text{пл}}$ составляет 30—45% и увеличивается с ростом T . Зависимость $\Psi_{\text{раз}} = f(T)$ может быть описана экспонентой вида $\Psi_{\text{раз}} = A \cdot \exp \{ -\Delta H_{\text{раз}} / RT \}$, где A — постоянный множитель. Величины $\Delta H_{\text{раз}}$ процессов разупорядочения кластеров в исследованных расплавах, рассчитанные по данным табл. 2, представлены в табл. 3. Они находятся в пределах 950—1250 кал/г-атом.

Таблица 3

Тепловые эффекты процессов термического разупорядочения кластеров $\Delta H_{\text{раз}}$ в расплавах щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{\text{раз}}$ по v , кал/г-атом	1000	1400	1100	1000	1100
$\Delta H_{\text{раз}}$ по C_p , кал/г-атом	1300	1000	1300	1000	800

Таким образом, в рамках квазиполикристаллической модели расплавленных сред предлагаемый экстраполяционный метод позволяет по экспериментальным данным о температурных зависимостях объемных структурно-чувствительных свойств (аддитивно распределяемым по структурным составляющим расплава) определить температуры полного разупорядочения расплавов, относительные доли структурных составляющих при различных температурах и тепловые эффекты процессов термического разупорядочения кластеров в них. В описанном варианте область применимости экстраполяционного метода ограничивается однокомпонентными расплавами — как металлическими, так и окисными, соевыми и др.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
27 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). ² И. А. Новохатский, В. И. Архаров и др., ДАН, 194, № 4, 827 (1970). ³ В. И. Архаров, Г. С. Ершов и др., ДАН, 190, № 2, 366 (1970). ⁴ В. И. Архаров, Г. С. Ершов, И. А. Новохатский, Физ. мет. и металловед., 31, № 3, 652 (1971). ⁵ В. И. Архаров, И. А. Новохатский и др., ДАН, 190, № 6, 1329 (1970). ⁶ В. И. Архаров, Г. С. Ершов, И. А. Новохатский, Физ. мет. и металловед., 29, № 4, 876 (1970). ⁷ И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Физ. мет. и металловед., 31, № 6, 1263 (1971). ⁸ Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович и др., Теплофизические свойства щелочных металлов, М., 1970.