

УДК 541.10+536.421.2+539.219.21+669.0

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

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

О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Исследование структурной микронеоднородности металлических расплавов в рамках квазиполикристаллической модели расплавленных сред ⁽¹⁾ показывает, что относительная доля кластеров ($\Psi_{кл}$) в последних составляет значительную величину даже при сравнительно больших перегревах их над температурами плавления ^(2, 3). В работе ⁽²⁾ найдено, что значение $\Psi_{кл}$ для жидкого никеля при температуре плавления (1453°) составляет около 60% и становится равным нулю только при 2300° . Количественная оценка степени упорядочения жидких щелочных металлов ⁽³⁾ дала близкие величины: около 55–70% для $\Psi_{кл}$ при температурах плавления. Интервалы разупорядочения для щелочных металлов составляют $600\text{--}1000^\circ$, увеличиваясь в ряду Cs — Li.

Оценка размеров кластеров для жидкого свинца в интервале $450\text{--}500^\circ$, выполненная в исследовании ⁽⁴⁾, позволяет заключить, что размеры микрообластей упорядоченной структуры в расплавленных металлах при умеренных перегревах составляют несколько десятков координационных сфер. Есть достаточно оснований полагать, что упаковка атомов в кластерах (несмотря на их динамизм) достаточно совершенна и в основных чертах подобна кристаллической. Все это вместе взятое позволяет считать оправданным перенесение некоторых свойств кристаллического существования вещества на кластеры. В частности, можно предполагать существование кластерного полиморфизма в металлических расплавах. Значительные величины $\Psi_{кл}$ для последних позволяют ожидать существенных эффектов в изменении структурно-чувствительных свойств расплавов. Так же как и полиморфизм в твердых телах, кластерный полиморфизм в жидкостях должен протекать обратимо при определенной температуре и сопровождаться в той или иной мере скачкообразным изменением их структурно-чувствительных характеристик.

Последнее обстоятельство не исследовалось специально. С целью некоторого восполнения указанного пробела в настоящей работе исследована температурная зависимость кинематической вязкости ν жидкого железа в интервале $1540\text{--}1840^\circ$. Как следует из предыдущих работ ^(5, 6), у Fe_ж наблюдается изменение ближнего порядка при $1620\text{--}1700^\circ$. Изменение ближнего порядка в расплавах, фиксируемое экспериментально дифракционными методами или по изменению температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств, в рамках квазиполикристаллической модели ⁽¹⁻⁴⁾, может быть объяснено как проявление полиморфного превращения кластеров в них.

Измерения ν проводились по методу крутильных колебаний тигля с помощью вискозиметра, подобного описанному в ⁽⁷⁾, в проточной атмосфере очищенного водорода. Применение H₂ удерживает содержание кислорода в расплаве железа, оказывающем сильное влияние на его вязкость ⁽⁸⁾, на минимальном уровне (0,001–0,003 вес.% для Fe_ж). В качестве нагревательного элемента применялся графитовый бифиляр, отделяемый от рабочей зоны вискозиметра корупдовой трубкой. Отмеченное наряду с улучшением термостатирования нити подвеса вискозиметра дало возможность повысить надежность и достоверность определения значений ν . Ошибка измерений абсолютных величин ν по указанной методике состав-

ляет 3–5%. В опытах применялось переплавленное дважды в токе водородом особо чистое карбонильное железо марки В-3 с исходным суммарным содержанием примесей около 0,02 вес.% * (без учета кислорода). Полученные таким образом данные представлены на рис. 1. Кривые получены усреднением данных 5–7 опытов. В течение опыта измерялись величины ν как при подъеме, так и при понижении температуры. Абсолютные значения ν и температуры скачкообразного их изменения воспроизводились с погрешностью не хуже $\pm 1\%$. Отмеченное позволяет считать, что приведенные на рис. 1 данные по вязкости ν жидкого железа отвечают его равновесным структурам при всех исследованных температурах.

Из рис. 1 можно видеть, что при $1640 \pm 10^\circ$ вязкость ν чистого жидкого железа изменяется скачкообразно (увеличивается с $8,05 \cdot 10^{-3}$ до $8,55 \cdot 10^{-3}$ ст). Характер температурной зависимости вязкости до и после скачка является экспоненциальным, однако энергия активации вязкого течения изменяется при этом значительно:

$$\nu = \begin{cases} 0,267 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ \frac{12\,500}{RT} \right\} & \text{для } t \leq 1640 \pm 10^\circ, \\ 1,322 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ \frac{7000}{RT} \right\} & \text{для } t \geq 1640 \pm 10^\circ. \end{cases}$$

Полученные нами данные по скачкообразному изменению кинематической вязкости ν жидкого железа при $1640 \pm 10^\circ$ находятся в хорошем принципиальном согласии с результатами работы (6), в которой наблюдалось скачкообразное изменение динамической вязкости η и плотности d Fe_ж в интервале $1600\text{--}1620^\circ$. Данные исследований (5, 9, 10) по температурным зависимостям соответственно магнитной восприимчивости χ , предельной растворимости кислорода [O] и поверхностного напряжения σ для Fe_ж также могут быть интерпретированы кривыми с разрывом непрерывности в области температур от $1640\text{--}1700^\circ$ (см. рис. 1). Сопоставление политерм различных структурно-чувствительных свойств (как динамических, так и статических) расплавленного железа показывает, что в интервале температур $1600\text{--}1700^\circ$ все они претерпевают разрыв со скачкообразным изменением (в ту или иную сторону) соответствующего свойства. Указанные изменения свойств значительны (особенно для плотности и кинематической вязкости) и не могут быть объяснены методическими погрешностями.

Наблюдавшиеся ранее (5) изломы на кривых температурных зависимостей некоторых структурных характеристик Fe_ж в области $1600\text{--}1700^\circ$ являлись, по-видимому, следствием применения недостаточно чувствительной методики измерения и работы с недостаточно очищенными от примесей образцами. Влиянием примесей возможно также объяснить и некоторый разброс температур, при которых наблюдались существенные структурные перестройки в жидком железе.

Специфическим влиянием примесей на характер полиморфизма структурных составляющих возможно объяснить также и несоответствие направлений скачкообразного изменения кинематической ν и динамической η вязкости Fe_ж (см. рис. 1), которое не может быть полностью отнесено за счет уменьшения плотности d расплава. Возможно, в исследовании (6) было использовано недостаточно чистое железо.

С учетом выводов работы (5) по характеру типов ближнего порядка в различных температурных областях можно предполагать, что тип упаковки атомов в кластерах жидкого железа при $t < 1640 \pm 10^\circ$ отвечает о.ц.к., при $t > 1640 \pm 10^\circ$ — г.ц.к.-структуре. Отмеченное, однако, нуждается в дополнительном уточнении с помощью прямых дифракционных методов высокого разрешения. Полученные к настоящему времени дифрактограммы для Fe_ж относятся к ограниченному интервалу температур и не позволя-

* Из них никеля 0,012 вес.%.

ют достаточно однозначно истолковать их в пользу какого-либо определенного типа ближнего порядка (см., например, ⁽¹¹⁾).

В соответствии с развиваемыми в ⁽¹⁻⁴⁾ представлениями о структурной микронеоднородности расплавленных сред величина структурно-чувствительного свойства (Φ_z) в первом приближении для однокомпонентных расплавов может быть представлена суммой вкладов в него структурных составляющих

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

где $\Phi_{кл}$ и $\Phi_{раз}$ — парциальные величины рассматриваемого свойства для кластеров и разупорядоченной зоны соответственно; $\Psi_{раз}$ — относительная

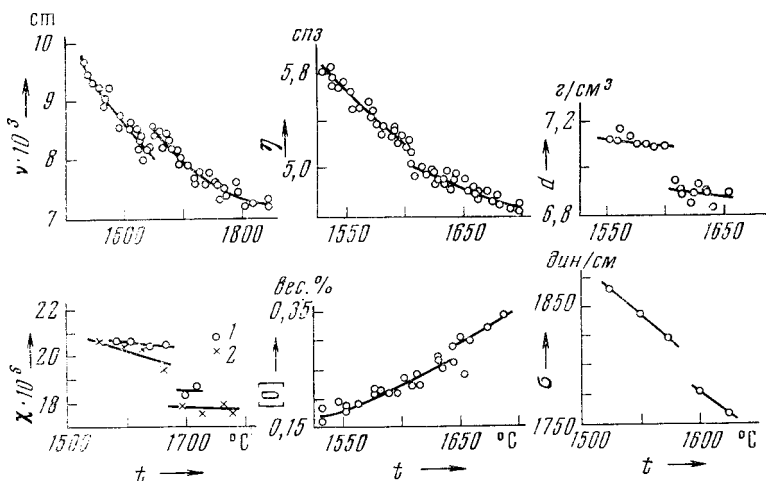


Рис. 1. Температурные зависимости различных структурно-чувствительных свойств для жидкого железа: кинематической вязкости ν по данным авторов; динамической вязкости η по ⁽⁶⁾; плотности d по ⁽⁶⁾; магнитной восприимчивости χ по ⁽⁵⁾ (1 — 1-й опыт, 2 — 2-й опыт); предельной растворимости кислорода [O] по ⁽⁹⁾; поверхностного натяжения σ по данным ⁽¹⁰⁾

доля разупорядоченной зоны; $\Psi_{кл}$ — уже известная величина. Количественные характеристики структурной микронеоднородности расплавов $\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$ связаны между собой соотношением

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

В общем случае логично допустить, что при изменении типа упаковки атомов в кластерах скачкообразно изменяются величины $\Phi_{кл}$, $\Psi_{кл}$ и соответственно $\Psi_{раз}$. Из структуры уравнений (1) и (2) при этом следует, что при температурах полиморфных превращений кластеров величина Φ_z также претерпевает скачкообразное изменение. Вместе с тем при рассматриваемых температурах сменяется и характер температурных зависимостей Φ_z .

В соответствии с таким выводом при температурах, отвечающих полиморфным превращениям в кластерах, скачкообразно должны изменяться не только структурно-чувствительные свойства расплава, но и кинетические параметры процессов с участием $\text{Fe}_ж$ (например, химических реакций).

Вопрос о поведении разупорядоченной зоны при кластерном полиморфном превращении требует дополнительных исследований. Возможно, что строение разупорядоченной зоны, а следовательно, и ее свойства остаются при этом неизменными. С другой стороны, если разупорядоченная зона получается в расплаве в результате разрыхления и разупорядочения кластеров, то она может наследовать в той или иной мере некоторые особен-

ности структуры кластеров. Тогда кластерный полиморфизм может сопровождаться неким подобием полиморфизма и в разупорядоченной зоне. О возможности такой структурной перестройки в разупорядоченной зоне, которая формально может быть зафиксирована как небольшое скачкообразное изменение координационного числа и среднего межатомного расстояния в первой координационной сфере межкастерной среды, свидетельствуют и данные рис. 16. В рамках квазиполикристаллической модели поверхностные свойства расплава определяются в основном структурой разупорядоченной зоны, поскольку кластеры не выходят, по-видимому, на межфазную границу жидкость — газ (вакуум). Поэтому некоторое скачкообразное изменение структуры разупорядоченной зоны, вызываемое полиморфным превращением кластеров, и сопровождается существенным скачкообразным изменением поверхностного натяжения σ расплава при соответствующей температуре (см. рис. 1).

Для дальнейшего исследования явления полиморфизма структурных составляющих металлических расплавов необходимо привлечение различных дифракционных методов (рентгенографии, нейтронографии, электронографии) с разделением получаемых с их помощью интегральных величин (угловых зависимостей рассеяния излучений и радиальных функций распределения атомов) по структурным составляющим жидкости с использованием величин $\Psi_{кл}$ и $\Psi_{раз}$ и экстраполяционного метода (², ³).

Следует отметить, что явление полиморфизма структурных составляющих свойственно, по-видимому, всем структурно микронеоднородным расплавам — как металлическим, так и окисным, солевым и др.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
1 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). ² И. А. Новохатский, В. И. Архаров, Физ. мет. и металловед., 31, № 6, 1263 (1971). ³ И. А. Новохатский, В. И. Архаров, ДАН, 201, № 4, 905 (1971). ⁴ В. П. Ведюханов, В. И. Архаров, И. А. Новохатский, Физ. мет. и металловед., 33, № 2, 303 (1972). ⁵ А. А. Вертман, А. М. Самарин, Свойства расплавов железа, «Наука», 1969. ⁶ M. Zen-ichiro, O. Yoshikiyo et al., J. Japan Inst. Metals, 34, № 2, 248 (1970). ⁷ А. А. Вертман, А. М. Самарин, Методы исследования свойств металлических расплавов, «Наука», 1969. ⁸ И. А. Новохатский, В. И. Архаров и др., ДАН, 194, № 4, 827 (1970). ⁹ C. R. Taylor, J. Chipman, Trans. AIME, 154, 228 (1943). ¹⁰ Ван Цзин-тан, Р. А. Карасев, А. М. Самарин, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 1, 30 (1960). ¹¹ Е. З. Спектор, ДАН, 190, № 6, 1322 (1970).