

УДК 620.186.12:669.539

СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

И.Г. Коснырева, М.А. Спиридонов, М.М. Митько
e-mail: sma@mtf.ustu.ru

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет–УПИ»,
г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 27 марта 2004 г.

Введение

Дифракционными методами исследования структуры ближнего порядка (СБП) установлено [1–3], что при плавлении металлов исчезает дальний порядок, свойственный их кристаллическим решеткам типа ГЦК, ГПУ, ОЦК и др., формируется ближайшее упорядочение не только на их основе, но и на базе икосаэдрических, цепочечных и сферически симметричных структурных обрахований..

Физические основы дифракции при изучении СБП неупорядоченных конденсированных веществ (НКВ) заключаются в следующем. Направляя пучок нейтронов, рентгеновских лучей или электронов на исследуемый расплав и фиксируя интенсивность рассеяния лучей под различными углами, находят так называемый структурный фактор $\alpha(s)$ как функцию угла рассеяния ϑ и длины волны λ применяемого излучения ($s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$). По зависимости структурного фактора от волнового числа s рассчитывают как распределены в жидкости рассеивающие центры (атомы, молекулы, ионы).

В свою очередь, согласно известной гипотезе А.Р. Регеля, СБП в металлических расплавах определяет их физико–химические свойства. Равновесные свойства расплавов, такие как внутренняя энергия U , энтропия S , изохорическая теплоемкость C_V , изотермическая сжимаемость β_T , скорость звука, поверхностное натяжение σ и некоторые технологические свойства, в частности, текучесть (величина обратная динамической вязкости η) связаны интегральными зависимостями с определяемыми в дифракционных экспериментах функциями — структурным фактором $\alpha(s)$ или получаемыми из него численными методами функциями — бинарной $g(r)$ и прямой $C(r)$ корреляционными [1, 2].

Однако, основное предположение в теории жидкого состояния основано на представлении потенциальной энергии системы в виде суммы энергий всех парных взаимодействий. Оно строго справедливо лишь для молекулярных жидкостей или сред с ковалентной связью и не применимо к металлам, так как энергия электронов проводимости не равна сумме вкладов от парных взаимодействий. Однако в первом приближении такой подход применяют и к расплавленным металлам, используя эффективный потенциал межатомного взаимодействия $\phi(r)$, который учитывает особенности электронного газа и его экранирующее влияние на ионный остов.

Эффективный потенциал взаимодействия $\phi(r)$ определяют, в частности, и по данным дифракционных экспериментов [1, 2].

Выполняемые на ЭВМ расчеты, необходимые для получения сведений об атомном упорядочении и потенциалах взаимодействия, ошибки при Фурье–преобразовании экспериментальных

структурных факторов, вызванные обрывом пределов со стороны высоких углов, неоднозначная экстраполяция структурных факторов к нулевому пределу, изученная на примере жидкой меди [4], оказывают существенное влияние на вид функций $\varphi(r)$.

Методика исследования

Вопрос о лучшей методике расчета эффективных потенциалов до настоящего времени остается открытым из-за приближенного характера теорий, лишь в первом приближении учитывающих реальные взаимодействия в жидкостях. Тем не менее, эти потенциалы все же используют для оценки свойств жидких металлов. При этом эффективные потенциалы взаимодействия, в отличие от сжиженных благородных газов, осциллируют относительно оси абсцисс [1, 2].

Ниже в качестве примера приведем уравнение для расчета динамической вязкости

$$\eta = \frac{2}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi \rho_0 \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^4 dr,$$

в котором ρ_0 — средняя атомная плотность, m — масса атома.

Вычисленные величины вязкости ряда цветных металлов сопоставлены с опытными значениями в табл. 1 (числитель — опыт, знаменатель — расчет).

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные значения вязкости

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Cd		Zn	Hg		Al		Ga
t, °C	180	100	65	40	40	675	350	650	450	-35	80	670	750	50
$\eta, 10^{-3}$ Па·с	$\frac{0,59}{0,22}$	$\frac{0,68}{0,71}$	$\frac{0,51}{0,59}$	$\frac{0,67}{0,59}$	$\frac{0,63}{0,34}$	$\frac{1,1}{1,2}$	$\frac{2,5}{2,7}$	$\frac{1,3}{1,6}$	$\frac{3,5}{2,7}$	$\frac{2,0}{1,8}$	$\frac{1,3}{1,4}$	$\frac{3,0}{2,2}$	$\frac{2,3}{2,1}$	$\frac{2,1}{0,9}$
Металл	In	Tl	Sn		Pb			Sb		Bi				
t, °C	160	315	250	300	340	550	750	660	800	300			500	
$\eta, 10^{-3}$ Па·с	$\frac{1,7}{2,6}$	$\frac{2,4}{2,2}$	$\frac{1,8}{2,0}$	$\frac{1,6}{1,9}$	$\frac{2,4}{2,2}$	$\frac{1,6}{1,2}$	$\frac{1,3}{0,9}$	$\frac{1,4}{0,8}$	$\frac{1,2}{0,6}$	$\frac{1,5}{0,7}$			$\frac{1,1}{0,5}$	

Видим, что расхождения рассчитанных значений с опытными в нескольких случаях превышает 100 %. Для бинарных растворов расчеты оказываются еще более сложными и менее достоверными.

Наряду с прямыми экспериментальными исследованиями структуры металлических расплавов, в основном определяющей их высокотемпературные свойства [4—10], используют и полуэмпирические методы оценки трудно поддающихся определению физико-химических свойств. В частности, по концентрационным зависимостям изученных свойств расплавов, таких как молярный объем, теплота образования, поверхностное натяжение оказывается возможным оценить без проведения специально поставленных опытов и другие их свойства, например, термодинамическую активность их компонентов в бинарных системах [11].

Рассмотрим распределение атомов в бинарных расплавах, выявляемое дифракционными методами, и расчет на этой основе некоторых физико-химических свойств. В бинарных расплавах структурный фактор $\alpha(s)$ является составным, так как формируется рассеянием лучей от атомов разных сортов. Для выявления геометрического размещения атомов его обычно разлагают на парциальные составляющие, соответствующие рассеянию от атомов первого сорта $\alpha_{11}(s)$, второго $\alpha_{22}(s)$ и разноименного $\alpha_{12}(s)$ (разложение Фабера-Займана)

$$\alpha(s) = W_{11}(s)\alpha_{11}(s) + W_{12}(s)\alpha_{12}(s) + W_{22}(s)\alpha_{22}(s),$$

где $W_{11}(s)$, $W_{22}(s)$ и $W_{12}(s)$ — весовые коэффициенты, зависящие от мольных долей компонентов и усредненных значений их атомных факторов рассеяния [2, 3].

При расчетах физико–химических свойств, особенно в растворах с сильным взаимодействием разноименных частиц, более подходящим является разложение структурного фактора по иным (флуктуационным) составляющим $\alpha_{XX}(s)$, $\alpha_{NN}(s)$ и $\alpha_{NX}(s)$ (приближение Торнтонна и Бхатия). Первый из этих факторов $\alpha_{XX}(s)$ отражает вклад от флуктуационного состава, так как состав вокруг атомов разного сорта может существенно отличаться от среднего, второй $\alpha_{NN}(s)$ — от флуктуаций плотности, а $\alpha_{NX}(s)$ — учитывает их перекрестное влияние. Преимуществом такого разложения заключается в том, что при $s \rightarrow 0$ (длинноволновой предел) парциальный флуктуационный фактор $\alpha_{XX}(0)$ непосредственно связан с термодинамическими свойствами, о чем будет сказано ниже. Пересчет одних парциальных факторов (Фабера–Займана) на другие (Торнтонна–Бхатия) осуществляется сравнительно просто [2].

В бинарных расплавах типичных металлов атомное упорядочение определяется соотношением размеров частиц (r_1 и r_2) и энергий взаимодействия между одноименными (ε_{11} и ε_{22}) и разноименными атомами (ε_{12}).

Если $\varepsilon_{12} > (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$ и различны размеры частиц, то в расплаве формируются преимущественно группировки атомов разного сорта (1–2), что обуславливает отрицательные отклонения свойств расплавов от идеальных растворов. На диаграммах состояния могут появляться максимумы, отвечающие химическим соединениям.

При $\varepsilon_{12} < (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$ в расплавах преобладают одноименные межатомные группировки (1–1 и 2–2). Такие расплавы характеризуются микронеоднородным строением и имеют диаграммы состояния эвтектического типа. Поскольку эвтектические расплавы составляют основу многих технически важных систем и имеют интересные особенности в атомном распределении, остановимся на их рассмотрении подробнее.

Флуктуационный структурный фактор $\alpha_{XX}(0)$ в длинноволновом пределе связан с термодинамической активностью i -го компонента α_i уравнением

$$\alpha_{XX}(0) = \frac{1 - x_i}{(\partial \ln \alpha_i / x_i)_{p,T}}. \quad (1)$$

Численные значения неотрицательной концентрационной зависимости $\alpha_{XX}(0)$ большие произведения $x_i(1 - x_i)$ свидетельствуют о тенденции к образованию в растворе упорядочений одноименных атомов, вплоть до расслоения фаз. Напротив, меньшие по сравнению с произведением $x_i(1 - x_i)$ величины $\alpha_{XX}(0)$ приводят к заключению о наличии в системе ассоциатов разноименных атомов с вероятным образованием химических соединений.

Изменение парциально–молярной энергии Гиббса при переводе моля i -го компонента в раствор с мольной долей x_i равно

$$\Delta \bar{G}_i = \mu_i(x_i) - \mu_i^0 = RT \ln \alpha_i,$$

где μ_i^0 и $\mu_i(x_i)$ — химические потенциалы соответственно чистого компонента в стандартном состоянии и в растворе.

Беря производную от $\Delta \bar{G}_i$ по x_i и комбинируя с (1), получим

$$\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial x_i} = (1 - x_i) \frac{RT}{\alpha_{XX}(0)}. \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет по известной концентрационной зависимости флуктуационного структурного фактора $\alpha_{XX}(0)$ найти изменение парциально–молярной энергии Гиббса интегрированием и далее рассчитать активности компонентов в металлических расплавах.

Расчеты показали, что в растворах, близких к идеальным (система Fe–Co), как и в растворах с сильными отрицательными отклонениями от идеальных (система Fe–Si) рассчитанные значения активностей близки к полученным экспериментально [2, 11].

Возможно также решение обратной задачи [11], например, без проведения специальных экспериментов по измерению скорости звука в расплаве вычислить изотермическую сжимаемость или в рамках приближения регулярных растворов рассчитать их теплоты образования. Отметим также возможность в рамках подхода Фабера–Займана, привлекая данные дифракционного эксперимента, определить такие электрические свойства металлических расплавов как удельное сопротивление и термо–эдс [2].

Представляет интерес также нахождение активностей компонентов в металлических растворах с помощью термодинамических расчетов по концентрационным зависимостям поверхностного натяжения [13]. Так в ряде случаев целесообразно воспользоваться этим уравнением, применяемым для расчетов поверхностных свойств металлических систем с различными типами взаимодействия, вследствие его универсальности и надежности. Обычно для расчетов используют теоретические значения активностей компонентов, реже экспериментальные. В работе [14] уравнение С.И. Попеля применяли для расчетов поверхностных свойств расплавов платины с оловом и кремнием и получили удовлетворительное совпадение с экспериментом. Данная методика расчетов подтверждает возможность оценки величин активностей компонентов в бинарных расплавах по измеренным в независимых экспериментах данным о поверхностных свойствах, определение которых является более доступным. Обе методики расчета активностей компонентов в расплавах представляют, на наш взгляд, как теоретическое, так и практическое значение.

Результаты

Приведенные выше методики оценки физико–химических свойств жидких металлов наряду с экспериментальными данными по их свойствам применили для оценки некоторых свойств практически важных многокомпонентных сплавов. Двойные расплавы, образованные легкоплавкими металлами, имеют диаграммы состояния, относятся к простым эвтектическим, то есть для них характерна выше линии ликвидус неограниченная растворимость компонентов. Фазовые равновесия в тройных и четырехкомпонентных системах на основе этих металлов, по видимому, схожи с эвтектическими, хотя их диаграммы состояния, как и физико–химические свойства, исследованы далеко не полностью.

В работе дана оценка ряда свойств (температура плавления, плотность, удельная теплоемкость, электрическое сопротивление, теплопроводность) многокомпонентных расплавов эвтектического типа. Результаты приведены в табл. 2 (так сплав № 1 — известен как сплав Вуда, № 2 – Д'Арсе, № 3 — Липовитца, № 4 — Ньютона, № 5 — сплав Розе).

Таблица 2

Составы и физические свойства легкоплавких сплавов

№	Sn	Bi	Pb	Cd	In	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^{-3},$ кг/м ³	$C_p,$ Дж/кг $^\circ\text{C}$	$R,$ Ом·м	$\Lambda,$ Вт/М $^\circ\text{C}$
1	12,5	50,0	25,0	12,5	—	68	9,23	0,218	68,15	25,4
2	9,6	45,3	45,1	—	—	79	8,14	0,195	76,01	19,55
3	12,9	49,4	27,7	10,0	—	70	9,29	0,22	69,23	24,53
4	18,75	50,0	31,25	—	—	96	9,33	0,21	72,98	21,82
5	25,0	50,0	25,0	—	—	94	9,04	0,20	69,66	23,19
6	12,3	52,55	25,64	9,5	—	66	9,32	0,20	70,98	24,26
7	11,5	57,0	23,0	8,5	—	68...73	9,36	0,21	73,66	25,4
8	12,0	49,0	18,0	—	21,0	58	8,68	0,23	61,99	23,75
9	8,3	44,7	22,6	5,3	19,1	47	8,79	0,23	60,64	26,21
10	10,5	40,0	21,5	8,0	20,0	48...50	8,62	0,24	56,44	26,79
11	11,5	45,0	24,0	9,5	10,0	52...55	8,93	0,23	62,43	28,21
12	9,0	33,0	18,0	7,0	33,0	56...59	8,25	0,26	48,97	26,61
13	13,0	49,0	27,0	10,0	1,0	68...69	9,28	0,20	68,39	30,33
14	20,0	33,5	35,0	9,5	—	67...90	9,04	0,22	60,67	24,82
15	15,0	39,0	31,0	15,0	—	68...85	9,1	0,23	61,79	26,64
16	9,3	50,0	34,5	6,2	—	70...80	9,59	0,202	73,71	22,25

Примечание: составы сплавов указаны в мас. %.

Одной из областей широкого применения легкоплавких металлов являются маловязкие низкотемпературные припои, за исключением жидких Ga и Hg. Первый — в силу дороговизны и большой химической активности по отношению к конструкционным материалам (одна из главных причин, по которой его не удается использовать в качестве теплоносителя в ядерных реакторах), второй — в силу токсичности. Остальные сплавы, по-видимому, также могут использоваться в качестве припоев и жидких токоподводов, вследствие близости составов к вышеперечисленным. Сплавы № 1, 6, 8, 9 являются эвтектическими, остальные — доэвтектическими или заэвтектическими. В целом сплавы близки по свойствам; некоторое отличие наблюдается для сплавов, содержащих индий и не содержащих кадмий. Наличие последнего нежелательно в силу его токсичности (например, сплавы № 2, 4, 5, 8).

Заключение

Таким образом, модельно-теоретическое изучение структуры металлических расплавов на данном этапе позволяет лишь качественно оценить их физико-химические свойства. Однако, дополнение их полуэмпирическими расчетами и опытными исследованиями свойств жидких металлов и бинарных расплавов на их основе расширяют представления о взаимосвязи структуры ближнего порядка с их свойствами и позволяют оценить свойства многокомпонентных систем.

Список литературы

1. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Металлургия, 1980. 188 с.
2. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург: УГТУ, 1997. 384 с.
3. Спиридонов М.А., Жукова Л.А., Попель С.И. Атомное упорядочение и свойства бинарных металлических расплавов // Сталь, 2000. № 9. С. 79—82.
4. Лавров А.В., Спиридонов М.А. Влияние малоугловой экстраполяции структурного фактора на эффективный потенциал межчастичного взаимодействия в жидкой меди // Расплавы, 1988. Т. 2. № 6. С. 99—102.
5. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
6. Марч Н.Г. Жидкие металлы. М.: Металлургия, 1972. 128 с.
7. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.
8. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
9. Спиридонов М.А., Попель С.И. Метод расчета теплот образования бинарных расплавов // Высокотемпературные расплавы, 1995. № 1. С. 36—40.
10. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М: Металлургия, 1981. 208 с.
11. Спиридонов М.А., Попель С.И., Коснырева И.Г. Модельные представления и связь флуктуационных парциальных зависимостей с термодинамическими свойствами в бинарных расплавах // Расплавы, 1995. № 6. С. 43—49.
12. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
13. Чегодаев А.И., Дубинин Э.Л., Митько М.М., Тимофеев А.И. Исследование поверхностного натяжения и металлических сплавов на основе платины // Изв. АН СССР. Металлы, 1979. № 5. С. 76—77.
14. Митько М.М., Дубинин Э.Л., Тимофеев А.И., Чегодаев А.И. Поверхностное натяжение и плотность расплавов родия с алюминием, кремнием и палладием // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979. № 2. С. 86—77.