

УДК 669.154:532.74

А. М. Скребцов

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

СТРУКТУРА ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУС-КИПЕНИЯ

Разработан новый способ определения температуры перехода пара в газоподобное состояние. Построена диаграмма относительной протяженности разных структурных зон жидких металлов в зависимости от их температуры ликвидуса.

Розроблено новий спосіб визначення температури переходу пара в газоподібний стан. Побудована діаграма відносної протяжності різних структурних зон рідких металів залежно від їх температури ліквідуса.

Tension a new method of determination of the temperature of its transformation into the gaseous state has been developed. The extent of different structural zones of the molten metals depending on their liquidus temperature has been diagrament.

Ключевые слова: металлы, пар, кластеры, температура, шихта, металлопродукция.

Общие положения

В последнее время в металлургии интенсивно разрабатываются процессы, опирающиеся на теоретические представления о строении расплавленных металлов. К ним относятся термовременная обработка жидких металлов (ТВО) [1], использование явления структурной наследственности шихты (ЯСН) [2], а также улучшение качества металлопродукции за счет применения нанотехнологий [3]. В науке в настоящее время считают [1, 2], что расплавленные металлы содержат в себе зону кристаллоподобных группировок атомов (кластеры, сиботаксы, комплексы и другие размером 2-3 нм, время жизни - 10^{-7} - 10^{-8} с) и разупорядоченную зону. Обе зоны постоянно обмениваются атомами друг с другом.

В жидком металле в интервале температур $T_{л}$ (ликвидус) и $T_{к}$ (кипения) происходят различные превращения. При $T_{л}$ заканчивается плавление металла и, как считает Е. С. Филиппов [4], он теряет дальний порядок в расположении атомов. Следующая структурная перестройка происходит при температуре $T_{р}$. Она обнаруживается по разрывам кривых свойств (вязкость, плотность и другие) или возникновению их гистерезиса. Как считают научные школы профессора Б. А. Баума [1] и академика В. И. Архарова [5], при $T_{р}$ завершается полное разупорядочение кластеров и жидкость становится газоподобной. Однако, в работе [6] путем анализа результатов дифракционных исследований жидких металлов впервые найдено, что при $T_{р}$ кластеры полностью не разрушаются, но теряется свойство наследственности шихты. Поэтому температуру $T_{р}$ лучше обозначить символом $T_{рм}$, как это сделано в других наших работах.

Одно из основных структурных превращений в жидких металлах с переходом их в газоподобное статистически упорядоченное состояние при температуре $T_{сy}$ нашел Е. С. Филиппов [4]. Он утверждает, что при $T_{сy}$ теряется ближний порядок в расположении атомов.

Задача настоящей работы – обобщение существующих и разработка нового способа определения $T_{сy}$, а также создание приближенной диаграммы состояния жидкости в интервале температур $T_{л} - T_{к}$ с выделением отдельных областей существования ее структурных составляющих.

Температура T_{cy} и способы ее определения

Авторы работ [7-9 и другие] считают, что жидкие металлы переходят в разупорядоченное газоподобное состояние при температуре $T_p = 1,55 T_{л}$ (~ на 100-200 град больше $T_{л}$). Однако есть научные предположения и экспериментальные данные, которые опровергают такое мнение.

Так, например, в работе В. К. Григоровича [10] представлена схема изменения координационного числа жидких металлов при повышении температуры от $T_{л}$ до $T_{к}$. Из схемы видно, что при приближении к $T_{к}$ «должен наблюдаться переход к статистической упаковке шаров» (то есть ионов металла).

Е. С. Филиппов в работе [4] измерял разные физические свойства жидких расплавов в интервале температур $T_{л} - T_{к}$, из комплекса своих работ он сделал следующий вывод. Последнее структурное превращение перед кипением (перегрев над ликвидусом ~ 900 град) приводит к более резкому изменению физических свойств, сопоставимому с эффектом плавления. Это есть фазовое превращение второго рода, которое названо переходом к статистической упаковке атомов (су). Автор экспериментально нашел значение T_{cy} для следующих 11 металлов: Ga, In, Sn, Bi, Pb, Al, Be, Ag, Cu, Ni, Fe.

В работе [11] выполнили измерения вязкости расплавленных Al, Sn и Pb в интервале температур, близких к кипению. Обнаружили, что вязкость сначала убывает до минимума при температурах 1530 (Al), 1380 (Sn) и 1240 °C (Pb), а затем для всех трех металлов возрастает. Увеличение вязкости с температурой характерно для газов. Поэтому авторы [11] сделали бесспорный вывод о том, что жидкие металлы вблизи температуры кипения при минимуме их вязкости, соответствующей T_{cy} , переходят в квазигазовое состояние.

Таким образом, количество данных по значению температуры T_{cy} для металлов явно недостаточно с целью построения каких-либо обобщающих зависимостей. Поэтому в настоящей работе поставлена задача – дополнительно найти иной способ определения величины T_{cy} .

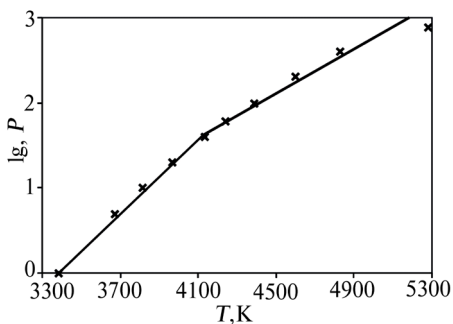


Рис. 1. Логарифм давления пара P (мм. рт. ст) жидкого молибдена в зависимости от температуры T , K

В качестве исходных данных для обнаружения T_{cy} жидкостей использовали сведения по давлению паров металла при разных температурах [12, 13]. Обычно эти данные приводят в виде $f(P)$ в зависимости от $f(T)$. В нашей работе строили графики в координатах $lg P$ и T . В качестве примера в таких координатах на рис. 1 представлены опытные точки для жидкого молибдена. Как видно из рисунка, точки расположены на двух пересекающихся при температуре 4120 K прямых отрезках. Эта точка свидетельствует о каких-то структурных переходах в жидкости, о замедлении скорости роста давления пара с повышением температуры и об усилении в ней связи между атомами.

Существование прочных связей между ионами металла в парах обнаружил Г. М. Мартынкевич в работе [14]. Автор изучал состав паров металлов масс-спектрометрическим способом. В них были найдены комплексы ионов различных металлов Ce_n^+ , Ag_n^+ ($n = 1 \div 4$); Bi_n^+ ($n = 1 \div 4$); Sn_n^+ ($n = 1 \div 6$). Для меди, индия, галлия количество обнаруженных комплексов ионов в парах соответственно увеличивается в пропорции 1:2:8.

Существование прочных связей между атомами в парах жидкости подтверждается также в обзорной работе В. В. Михайлова [15]. Так, например, мышьяк в парах существует в соединении As_4 , а сурьма – в виде Sb_4 . Смесь различных молекул наблюдали в парах селена (Se_2 , Se_5 , Se_6 , Se_7 и Se_8) и парах висмута (Bi_1 , Bi_2 , Bi_3). Отношение давления пара бинарных и одиночных молекул составляет для бора $P_{B_2}/P_{B_1} = 9 \cdot 10^{-5}$, а для палладия - $P_{Pd_2}/P_{Pd_1} = 0,3 \cdot 10^{-5}$. Суммарное парциальное давление паров - $Pd_2 + Pd_3 + Pd_4 < 10^{-8}$ атм.

Чтобы проверить общность зависимостей, подобных рис. 1, использовали полные результаты измерения давления паров металла для всего интервала температур $T_{л} - T_{к}$. Такие

данные имеются в справочнике [12] для 11 металлов (Cd, Ba, K, Ca, Mg, Li, Mn, Mo, Na, Tl, Cs), а в работе [13] – для четырех (Fe, Cu, Al, Pb).

На рис. 2 по оси абсцисс отложены средняя относительная текущая температура T/T_k , а по оси ординат – $\lg P$ (P в мм рт. ст.). Для дискретных давлений пара (1, 5, 10, 20, 40, 60, 100, 200, 400, 760 мм рт. ст.) нашли средние значения величины T/T_k . Как видно из рисунка, опытные точки для металлов и других веществ во всех случаях располагаются на двух пересекающихся отрезках прямых.

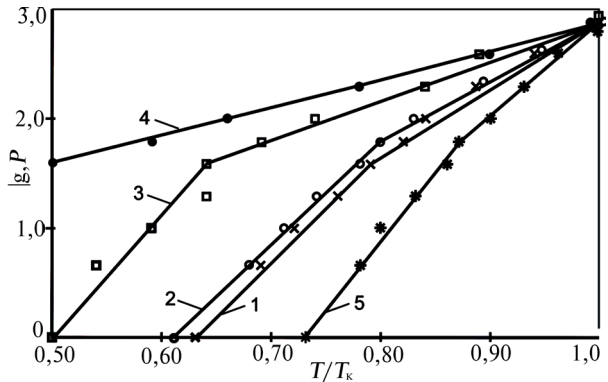


Рис. 2. Логарифм давления пара P (мм. рт. ст.) жидких материалов в зависимости от относительной температуры T/T_k : 1 - металлы (15 элементов); 2 - инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe); 3 - водород; 4 - гелий; 5 - мышьяк

Из рисунка также видно, что изменение свойств веществ наступает при средних значениях относительных температур T/T_k , равных для всех металлов (линия 1) – 0,75; для группы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe – линия 2) – 0,77; для водорода (линия 3) – 0,65; для гелия (линия 4) – 0,62; для мышьяка (линия 5) – 0,87.

Результаты рис. 2 подтверждают впервые обнаруженную одинаковую качественную зависимость от температуры давления паров различных веществ, сильно отличающихся по своим химическим свойствам. Следует особо подчеркнуть, что характер зависимостей от температуры давлений паров металлов и инертных газов близок друг к другу.

Далее предположили, что пересечение отрезков прямых на рис. 2 происходит при температуре T_{cy} . Для проверки этого предположения построили зависимость (рис. 3). Точку нового превращения структуры обозначили T_{cyn} (индекс при T – статистическое упорядочение атомов в жидкости, найденное по изменению давления пара). На рис. 3 по оси ординат приведены отношения величин T_{cy}/T_l (по источникам [4, 11]) и T_{cyn}/T_l (вычисленное нами по публикациям [12, 13]). По оси абсцисс на этом рисунке приведена относительная температура кипения расплава T_k/T_l .

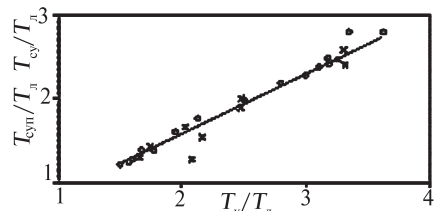


Рис. 3. Отношения T_{cy}/T_l и T_{cyn}/T_l в зависимости от относительной температуры T_k/T_l

Из рисунка видно, что опытные точки величин T_{cy} и T_{cyn} очень хорошо согласуются друг с другом. Кроме того, можно установить, что температуры кипения (T_k) и статистического упорядочения атомов в расплаве (T_{cy}) сильно взаимосвязаны. Эту связь можно выразить уравнением T_{cy}/T_l (или T_{cyn}/T_l) = 0,78 (T_k/T_l) с высокой степенью достоверности.

Следовательно, по зависимости давления пара вещества от температуры можно определить температуру T_{cy} (или T_{cyn}) перехода его к бесструктурной газоподобной жидкости.

Диаграмма состояния жидкости в интервале температур $T_l - T_k$

В литературе [4] уже опубликованы структурные диаграммы различных жидких материалов при сравнительно небольших перегревах над линией ликвидуса или вблизи температуры T_{pm} . Иногда эти температуры достигают значений T_{cy} . В работе [16] приведены относительные величины T_k/T_l и T_p/T_l в зависимости от температуры ликвидуса металла T_l . В работе [17] представлены кривые значений величин T_{pm}/T_l для широкого интервала T_l от 300 до 1200 и от 1200 до 1800 К.

Однако, ни в одной из этих работ не содержатся сведения о границах существования отдельных структурных зон расплава в интервале температур $T_l - T_k$.

Для построения такой диаграммы были выбраны следующие ключевые температуры металла, К: T_l – ликвидус; T_{pm} – достижение равновесной микронеоднородности; T_{cy} (или T_{cyn}) – полное разупорядочение жидкости и переход ее в газоподобное состояние; T_k – кипения. На рис. 4 приведена схема расположения этих температур по отношению друг к другу, для дальнейшего рассмотрения которой использовали экспериментальные данные

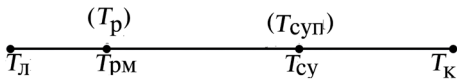


Рис. 4. Схема относительного расположения ключевых температур жидкого металла

$(T_{\text{р}})$, $(T_{\text{суп}})$, $T_{\text{л}}$, $T_{\text{рм}}$, $T_{\text{сy}}$, $T_{\text{к}}$

Они имеют следующий физический смысл – это соответственно доли температурных интервалов: использование ЯСН шихты с «генами» кристаллизации [2]; перегрев расплава для проведения ТВО [1]; существование жидкости в газоподобном состоянии и осуществление нанотехнологий [3]. Все экспериментальные точки этих комплексов в зависимости от температуры ликвидуса $T_{\text{л}}$ представлены на рис. 5. Величина $T_{\text{л}}$ в качестве аргумента выбрана не случайно – в работе [15] показано, что $T_{\text{л}}$ пропорциональна энергии кристаллической решетки вещества. Линии 1 и 4 (рис. 5) представляют собой $T_{\text{л}}$ и $T_{\text{к}}$, линия 2 ограничивает верхний предел зоны ЯСН шихты, а линия 3 – предел полного разупорядочения кластеров и перехода жидкости в газоподобное состояние.

Из рис. 5 видно, что максимальная протяженность структурных зон расплава наблюдается при средних значениях температур $T_{\text{л}}$ в пределах 800–1400 К. При увеличении

по величинам $T_{\text{сy}}$ из работ [4, 11] и значениям $T_{\text{суп}}$, вычисленных нами по справочным данным из публикаций [12, 13]. Кроме этого, величины $T_{\text{рм}}$ взяты по наиболее достоверным данным работ, приведенных в публикации [6]. Далее составили температурные комплексы $(T_{\text{р}} - T_{\text{л}})/(T_{\text{к}} - T_{\text{л}})$, $(T_{\text{сy}} - T_{\text{л}})/(T_{\text{к}} - T_{\text{л}})$ и $(T_{\text{к}} - T_{\text{сy}})/(T_{\text{к}} - T_{\text{л}})$. Они имеют следующий физический смысл – это соответственно доли температурных интервалов: использование ЯСН шихты с «генами» кристаллизации [2]; перегрев расплава для проведения ТВО [1]; существование жидкости в газоподобном состоянии и осуществление нанотехнологий [3]. Все экспериментальные точки этих комплексов в зависимости от температуры ликвидуса $T_{\text{л}}$ представлены на рис. 5. Величина $T_{\text{л}}$ в качестве аргумента выбрана не случайно – в работе [15] показано, что $T_{\text{л}}$ пропорциональна энергии кристаллической решетки вещества. Линии 1 и 4 (рис. 5) представляют собой $T_{\text{л}}$ и $T_{\text{к}}$, линия 2 ограничивает верхний предел зоны ЯСН шихты, а линия 3 – предел полного разупорядочения кластеров и перехода жидкости в газоподобное состояние.

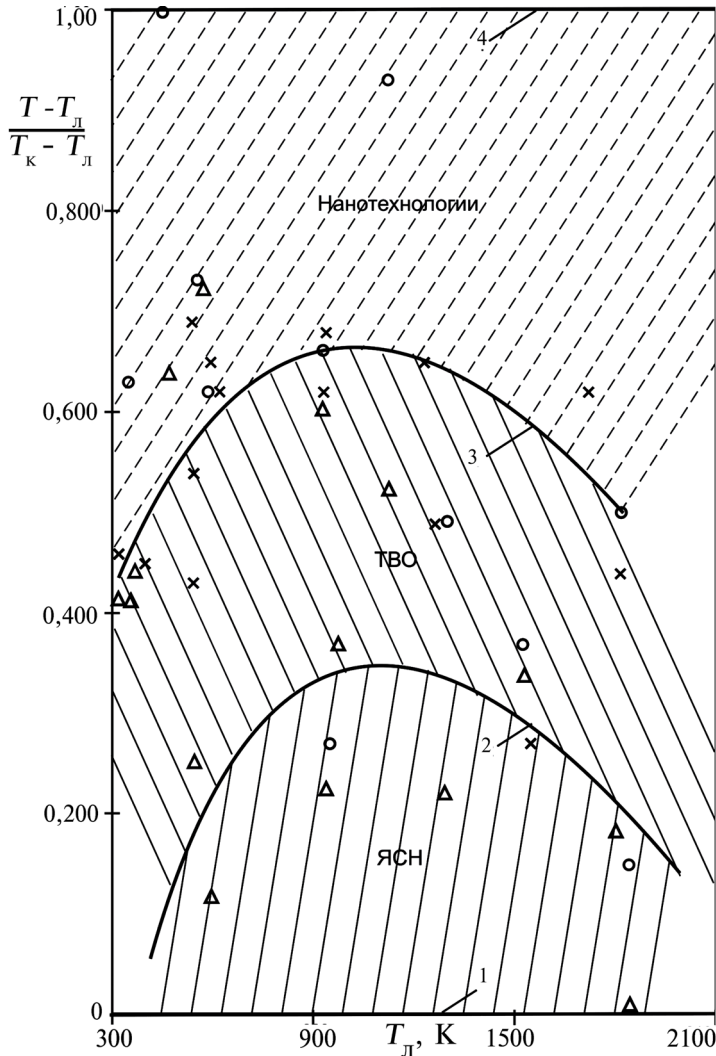


Рис. 5. Температурные доли $(T - T_{\text{л}})/(T_{\text{к}} - T_{\text{л}})$ структурных зон металлического расплава в зависимости от его ликвидуса $T_{\text{л}}$; обозначения точек: Δ - $T_{\text{рм}}$ [16, 17], x - $T_{\text{сy}}$ [16, 17], o - $T_{\text{суп}}$ расчет по данным [12, 13]; обозначение линий: 1 - $T_{\text{л}}$, 2 - верхний предел $T_{\text{рм}}$, 3 - то же $T_{\text{сy}}$ ($T_{\text{суп}}$), 4 - $T_{\text{к}}$

или уменьшении величины T_d от приведенных пределов протяженность структурных зон уменьшается. Диаграмма рисунка может служить ориентиром при выборе различных способов термической обработки расплавленных металлов.

Выводы

- Разные по своим свойствам вещества – металлы, группа инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), гелий, водород, мышьяк и другие обладают одинаковым характером изменения давления пара в зависимости от температуры со скачком замедления роста этого свойства при температуре перехода жидкости в газоподобное состояние.

- По аномалиям структурночувствительных свойств металлов (вязкость, плотность и т. п.) обобщены результаты известных способов определения температуры перехода жидкости в газоподобное состояние. Разработан новый способ определения той же характеристики вещества по точке перегиба кривой давления пара в зависимости от температуры.

- Построена диаграмма относительной протяженности структурных зон жидких металлов в зависимости от их температуры ликвидуса, которая позволяет определить величину их нагрева для осуществления различных способов термической обработки расплавов (использование ЯСН шихты, ТВО, нанотехнологий).



Список литературы

1. Жидкая сталь / Б. А. Баум, Г. А. Хасин, Г. В. Тягунов и др. - М.: Металлургия, 1984. - 208 с.
2. *Никитин В. И.* Наследственность и технология генной инженерии в литых сплавах // Литейн. пр-во. - 2002. - № 10. - С. 8-10.
3. *Молотилев Б. В.* Нанотехнологии – новое направление в прецизионной металлургии // Сталь. - 2005. - № 1. - С. 97–100.
4. *Филиппов Е. С.* Строение, физика и химия металлических расплавов. - М.: Металлургия, 1995. - 304 с.
5. Структурные микронеоднородности расплавов кадмия, висмута, индия, олова и свинца / В. И. Ладьянов, В. И. Архаров, И. А. Новохатский, В. З. Кисунько // ФММ. - 1972. - Т. 34, вып. 5. - С. 1060-1065.
6. *Скребицов А. М.* Поведение кластеров металлического расплава при его нагреве до высоких температур // Научные проблемы современной металлургии. - Мариуполь: ПГТУ, 2007. - С. 36-55.
7. *Архаров В. И., Новохатский И. А.* О внутренней адсорбции в расплавах // АН СССР. - 1969. - Т. 185, № 5. - С. 1069-1071.
8. *Ладьянов В. И., Новохатский И. А., Кузьминых Е. В.* Термодинамический метод оценки степени микронеоднородности жидких металлов // Металлы. - 1997. - № 1. - С. 17-23.
9. *Новохатский И. А., Ярошенко И. В.* Влияние кластерной адсорбции на подвижность атомов в приповерхностных слоях жидких металлов // Изв. вузов. Чер. металлургия. - 2003. - № 1. - С. 3-6.
10. *Григорович В. К.* Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. - М.: Наука, 1966. - 288 с.
11. *Новохатский И. А., Архаров В. И., Ладьянов В. И.* О вязком течении металлических расплавов при большом перегреве // Докл. АН СССР. - 1979. - Т. 247, № 4. - С. 849-851.
12. Таблица физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. - 1006 с.
13. *Даниэльс Ф., Альберти Р.* Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1967. - 800 с.
14. *Мартинкевич Г. М.* Масс-спектры и структуры паров металлов // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. - 1960. - № 6. - С. 145-147.
15. *Михайлов В. В.* Давление пара металлов // Химическая термодинамика и равновесие. - М.: Итоги науки и техники. - 1972. - Т. 2. - С. 366-407.
16. *Скребицов А. М.* О термодинамическом методе вычисления температуры разупорядочения структуры металлических расплавов // Изв. вузов. Чер. металлургия. - 2005. - № 12. - С. 5-8.
17. *Скребицов А. М.* Разные представления авторов об разупорядочении кластеров металлического расплава // Процессы литья. - 2005. - № 3. - С. 3-10.

Поступила 15.09.2008