

УДК 669.1:681.3.08

О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВАХ

*Чикова О.А.^{1,2}, д.ф.-м.н., профессор кафедры физики,
главный научный сотрудник (chik63@mail.ru)*

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19)

²Уральский государственный педагогический университет
(620017, Россия, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26)

Аннотация. Обсуждается возможность структурных переходов в металлических сложнолегированных расплавах на основе анализа температурных зависимостей их вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения. Механизм структурных переходов в жидких сложнолегированных металлических расплавах заключается в разрушении микронеоднородности не только структуры, но и химического состава. Аномалии температурных и концентрационных зависимостей структурно чувствительных свойств металлических расплавов – вязкости, плотности, электросопротивления и поверхностного натяжения вызваны изменением структуры расплава. Ветвление температурных зависимостей структурно чувствительных свойств сложнолегированных расплавов объясняется необратимым нарушением микронеоднородного состояния, унаследованного в процессе плавления от исходного многофазного химически неоднородного слитка. Микронеоднородности, которые возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) и диапазону 2 – 5 Å. Микронеоднородное состояние металлических расплавов, которое обусловлено сегрегацией атомов флуктуационной природы без четких межфазных границ (кластерами), связано с нарушением среднего порядка (MRO) и диапазоном 5 – 20 Å. Микрогетерогенное состояние расплава, которое характеризуется наличием дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава с четкой межфазной поверхностью, соответствует нарушению дальнего порядка (LRO) и диапазону более 20 Å. Структурные переходы в металлических расплавах также могут пониматься как фазовые переходы «жидкость – жидкость» в плане конкуренции между двумя однородными жидкими фазами, отличающимися величиной энтальпии, которая меняется с ростом температуры. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» наблюдаются в зависимости от температурной предыстории расплава. Ветвление температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом и свидетельством фазового перехода «жидкость – жидкость». Предложен алгоритм априорного анализа температурных зависимостей вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения сложнолегированных расплавов на основе связи с их структурой.

Ключевые слова: металлические расплавы, структурные переходы, фазовые переходы, микронеоднородности, структурно-чувствительные свойства, вязкость, плотность, электросопротивление, поверхностное натяжение.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей связи «технология – структура – свойство» имеет решающее значение для разработки и развертывания инновационных металлургических технологий [1]. Ключевой задачей для выявления закономерностей в цепи «технология – структура – свойство» теория металлургических процессов считает изучение физико-химической природы структурных переходов в сложнолегированных металлических расплавах при изменении температуры [2 – 8]. Указанные переходы проявляются в виде аномалий температурных и концентрационных зависимостей структурно чувствительных свойств расплавов (вязкости, электросопротивления, плотности, коэффициента поверхностного натяжения) и в дифракционных данных. Механизм таких структурных превращений, как правило, связывают с разрушением микронеоднородностей структуры и химического состава [9 – 11]. В настоящее время практически отсутствуют теоретиче-

ские представления о физико-химической природе аномалий структурно чувствительных свойств сложнолегированных металлических расплавов, хотя большинство исследователей считают, что они вызваны изменением структуры расплава – структурными переходами. Цель настоящей работы – разработка алгоритма качественной оценки условий и характеристик структурных переходов в сложнолегированных расплавах на основе связи вязкости, электросопротивления и поверхностного натяжения сложнолегированных расплавов с их структурой.

Ранее на основе анализа опытных данных автор выделил ряд общих закономерностей для бинарных металлических расплавов, обнаруженных при исследовании их вязкости:

– ветвление (гистерезис) температурных зависимостей, полученных при нагреве до определенных для каждого состава температур и последующем охлаждении образца;

– переохлаждение и, как следствие, формирование структуры литого металла, подобной модифици-

рованной, при скоростях охлаждения 1 – 10 К/с [12], что, в свою очередь, вызывает повышение механических свойств слитка [13].

В работе [12] автором сделана попытка интерпретировать аномалии температурных зависимостей вязкости жидких металлических сплавов как свидетельства фазовых переходов. В последние годы активно исследуется взаимосвязь структуры и свойств жидких сплавов [14 – 15]. Неоднократно доказано, что структура жидких сплавов не только связана с элементным составом сплава, но и с термической историей расплава [16 – 18]. Прикладные исследования показали влияние температурной обработки расплава путем перегрева на его свойства, характеристики затвердевания и прочность сплава. При этом изменения условий затвердевания и прочности слитка при увеличении температуры перегрева расплава объясняются изменениями в его структуре [19].

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАК РАЗРУШЕНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАСПЛАВАХ

Существует три принципиально различных подхода к объяснению физико-химической природы микронеоднородного состояния металлических расплавов. Некоторые авторы понимают микронеоднородности как образования, возникающие вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов. Именно так объясняются энергетические стимулы обособления группировок атомов в расплавах, химический состав которых близок к стереохимическому составу интерметаллических соединений в твердой фазе. Другая группа исследователей микронеоднородного состояния металлических расплавов считает сегрегации атомов флуктуационными образованиями без четких межфазных границ (кластерами). Третья группа исследователей придерживается коллоидных представлений о строении микронеоднородных расплавов, трактуя их природу как микрогетерогенное состояние расплава [20]. Под микрогетерогенным состоянием системы понимается наличие в ней дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее четкой межфазной границей. Микрогетерогенность традиционно приписывается жидким металлическим сплавам, компоненты которых взаимодействуют эвтектически или монотектически, отсюда распространилось понятие микрорасслоенного состояния расплава. Разрушение микрогетерогенности также происходит при нагреве до определенной для каждого состава температуры и сопровождается увеличением переохлаждения. Увеличение переохлаждения на фронте кристаллизации приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента, повышению механических свойств литого метал-

ла [21 – 22]. Представления о микрогетерогенном строении расплавов Fe–C впервые появились в работах А.А. Вертмана и А.М. Самарина [23], которые считали микрогетерогенное состояние жидких чугунов после расплавления неравновесным. Однако утверждали, что при охлаждении гомогенного раствора оно может восстанавливаться, хотя и в более мелкодисперсной форме. Этим объяснялось ветвление температурных зависимостей свойств, полученных при нагреве и последующем охлаждении образцов. Впервые прямое свидетельство существования и необратимого разрушения микрогетерогенности при нагреве расплавов Al–Si эвтектического и заэвтектического состава до определенных для каждого состава температур получено в результате экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов. Было идентифицировано два семейства частиц: малые частицы размером 10 – 40 Å и крупные частицы с размером до 90 Å [24]. В результате анализа температурных зависимостей вязкости микрогетерогенных металлических расплавов в рамках теории Френкеля-Эйринга автором была проведена численная оценка размеров дисперсных частиц в металлических расплавах компоненты, которые взаимодействуют эвтектически и монотектически [25]. На примере жидкой стали 110Г13Л позднее была изучена связь между структурно чувствительными свойствами металлических расплавов (вязкостью, плотностью, поверхностным натяжением и электросопротивлением) в контексте определения условий существования и параметров микрогетерогенности [26].

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ» В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Природа фазовых переходов «жидкость – жидкость» при нагреве до определенной температуры (Temperature-Induced Liquid-Liquid Phase Transition in Metallic Melts) в металлических стеклообразующих расплавах понимается как конкуренция между двумя однородными жидкими фазами, отличающимися величиной энтальпии, которая меняется с изменением температуры [27]. Различные микроскопические модели и эксперименты доказывают, что образование металлического стекла является следствием истинного термодинамического перехода при температуре стеклования [28]. Переохлаждение расплава приводит к образованию металлического стекла. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» наблюдаются в зависимости от температурной предыстории стеклообразующего расплава. Ветвление (гистерезис) температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом фазового перехода «жидкость – жидкость». Представления термодинамики о фазовых переходах используются для прогнозирования значения температуры фазового пе-

рехода «жидкость – жидкость» в металлических стеклообразующих расплавах [29]. Фазовые переходы «жидкость – жидкость» начинают наблюдаться выше температуры плавления T_m и зависят от критического переохлаждения, величина которого определяется критическим перегревом $\Delta T/T_m$ [30]. Хорошо известно, что на фазовых диаграммах металлических систем нет другой определенной фазовой линии (T_L). Благодаря измерениям вязкости, электросопротивления, термическому анализу, дифракции рентгеновских лучей, исследованию условий затвердевания и т. д. для ряда многокомпонентных расплавов построены линии фазового равновесия над ликвидусом на диаграмме состояний, отвечающие структурному переходу «жидкость – жидкость» (TI-LLST) [31]. Исследователи металлических расплавов продолжают получать все новые экспериментальные и теоретические свидетельства того, что они претерпевают фазовый переход «жидкость – жидкость» (ФПЖЖ) при изменении температуры или давления. Физика переходов «жидкость – жидкость» плохо изучена и само их существование в различных системах подвергается сомнению. Ожидается, что такие переходы при атмосферном давлении могут возникать в сильно переохлажденных жидкостях, вследствие чего наблюдение ФПЖЖ затруднено из-за процессов кристаллизации и стеклования. В результате исследования методом ЯМР температурной эволюции жидкого сплава Ga94In6, введенного в опаловую матрицу, в диапазоне температур 300 – 155 К получены свидетельства возможного фазового перехода «жидкость – жидкость» в части расплава, обедненного индием [32].

Вязкость как структурно чувствительное свойство металлических расплавов

Вязкость является важным физическим и литейным свойством металлических расплавов. Как для технологии, так и для теории поведения жидкого металла представляет большой интерес изучение связи между вязкостью и структурой расплава [33].

Вязкость жидких сплавов является структурно-чувствительным свойством в атомном масштабе, изменение структуры жидкости должно сопровождаться изменением вязкости [34]. На основе кинетической теории впервые получено выражение [35] для вязкости жидкости η через относительную функцию радиального распределения атомов $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$, где ρ_0 – средняя атомная плотность, равная числу атомов в единице объема; $\rho(r)$ – парная функция радиального распределения атомов или локальная плотность распределения атомов и межатомного парного потенциала $\phi(r)$:

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} n_0^2 \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} r^4 dr, \quad (1)$$

где m – масса атома, k – постоянная Больцмана, T – температура, К. Наиболее известной формулой, описывающей температурную зависимость вязкости, является уравнение Аррениуса

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации вязкого течения. Традиционно при обсуждении структуры жидких металлических расплавов выделяют структурные порядки, которые отвечают различным масштабам длины. В работе [36] предложено рассматривать три смежные шкалы: ближний порядок (SRO), отвечающий диапазону 2 – 5 Å; средний порядок (MRO) – диапазону 5 – 20 Å и дальний порядок (LRO) – диапазону более 20 Å. Авторы работы [37] обнаружили, что при малых углах рассеяния существует специальный максимум, высота которого зависит от химического состава расплава. Отсюда возникло предположение о структурах MRO: группировки атомов соответствующего данному максимуму химического состава существуют в широком диапазоне концентраций и в расплавленном состоянии. В работе [38] для жидкого эвтектического сплава Au72Ge28 найдено, что этот специальный максимум существовал до 1273 К и уменьшался с повышением температуры. Это указывает на наличие структуры MRO при температуре на 650 К выше точки плавления. В итоге многочисленных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей или рассеянию нейтронов было признано [39], что дополнительный пик перед первым пиком структурного фактора показывает, что в расплаве существует структура среднего порядка.

Авторы работы [40] на основе предположения, что релаксация может происходить, если минимальное число атомов Z^* собрано в «кооперативно перестраиваемой области» (CRR), число Z^* и, следовательно, размер CRR увеличивается с понижением температуры, записали уравнение для температурной зависимости вязкости расплавов:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{c}{TS_c}\right), \quad (3)$$

где c и η_0 некие постоянные величины; S_c – конфигурационная энтропия. Отношение критического размера Z^* CRR к S_c может быть выражено как

$$Z^* = \frac{N_A S_c^*}{S_c}, \quad (4)$$

где N_A – постоянная Авогадро; S_c^* – критическая конфигурационная энтропия. Как видно из формул (3) и (4), вязкость уменьшается с увеличением Z^* . Имеет смысл предположить, что с увеличением размеров структурных единиц, соответствующих предварительному пику,

Z^* CRR увеличивается. Другими словами, с развитием MRO атомный транспорт становится более затрудненным и тогда вязкость оказывается больше. Структура среднего порядка не остается неизменной, это эволюционный процесс, т. е. MRO существует при более низкой температуре и исчезает при более высокой. Таким образом, изменение от среднего порядка (MRO) к ближайшему порядку (SRO) в расплаве приводит к изменению его вязкости.

Уменьшение вязкости расплава индия с увеличением температуры объяснили сжатием кластеров [41] на основе теории свободного объема, предложенной в работе [42]. Автор работы [43] выдвинул предположение, что свободный объем в жидкости может использоваться как критическая переменная вместо температуры при изучении изменений свойств жидкости. А также что свободный объем – это дополнительная часть объема жидкости из-за теплового расширения в случае отсутствия фазового превращения. Обычно рассматривается относительное значение свободного объема

$$\frac{v_f}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0}, \quad (5)$$

где v_f – общий свободный объем жидкости на грамм; v_0 – объем жидкости на грамм при абсолютном нуле; v – объем жидкости на грамм при произвольной температуре. Автор работы [43] также вывел уравнение для вязкости и свободного объема

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{\frac{v_f}{v_0}}\right), \quad (6)$$

где η – динамическая вязкость; $\frac{v_f}{v_0}$ – относительное значение свободного объема; A и B – постоянные для простого вещества. Авторы работы [44] продолжили разрабатывать теорию свободного объема жидкости и использовали ее для анализа структуры жидкости и соответствующих физических свойств, таких как вязкость, в предположении, что перераспределение свободного объема не меняет локальную свободную энергию. В расплаве с повышением температуры свободный объем увеличивается и перераспределяется, концентрация вакансий между кластерами также увеличивается, что приводит к сокращению кластеров и уменьшению вязкости. С повышением температуры объем расплава увеличивается, в то время как кластеры атомов сжимаются, большие кластеры разбиваются на более мелкие благодаря усиленному тепловому движению и увеличенной диффузии атомов. Кластеры «рассеиваются» в больших масштабах, тогда как перегруппировка атомов внутри кластера превращается из рыхлой структуры в компактную.

В работах по физической химии металлических расплавов уравнение Аррениуса обычно записывают в следующем виде [45]:

$$\ln \eta = \ln \frac{h}{v_m} + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \quad (7)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; h – постоянная Планка, Дж·с; v_m – объем, приходящийся на структурную единицу вязкого течения (атом, кластер), м³; E_a – энергия активации вязкого течения в расчете на моль, Дж·моль⁻¹; R – газовая постоянная, Дж/моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К. Уравнение (7) использовано при сравнительном анализе результатов измерения динамической вязкости и дифракции рентгеновских лучей расплава Ga98Sn2. Аномалия на зависимости $\eta(T)$ в виде разрыва соответствует трансформации кластеров-полиэдров с высоким координационным числом в кластеры с низким координационным числом. Таким образом установлено, что изменение вязкости характеризует трансформацию структуры расплава [46].

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КАК СТРУКТУРНО ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СВОЙСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Изменение структуры металлических расплавов изучается на основе данных о температурных и концентрационных зависимостях их удельного электросопротивления [47]. Удельное электросопротивление чистых жидких металлов согласно [48] может быть записано в виде:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \int_0^1 |U(\vec{q})|^2 4S(\vec{q})\vec{q}^3 d\vec{q} \quad (8)$$

или

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \langle |U(\vec{q})|^2 \rangle, \quad (9)$$

где скобки $\langle \rangle$ определяют среднее значение величины в диапазоне от 0 до 1; Ω_0 – атомный объем; v_F – скорость электрона на поверхности Ферми; S – структурный фактор; $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}^*$ – вектор рассеяния, нормированный на $2k_F$ (\vec{k} и \vec{k}^* – волновые вектора электрона до и после рассеяния); k_F – волновое число Ферми; U – форм-фактор электрон-ионного псевдопотенциала. Фурье-компонент $U(\vec{q})$ рассеивающего потенциала $U(\vec{r})$ определен как

$$U(\vec{q}) = \int U(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (10)$$

Удельное сопротивление жидкого бинарного сплава [49] записано в следующем виде:

$$\rho = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle \sum (x_\alpha x_\beta) S_{\alpha\beta}(\vec{q}) U_\alpha(\vec{q}) U_\beta(\vec{q}) + x_\alpha x_\beta |U_\alpha(\vec{q}) - U_\beta(\vec{q})|^2 \right\rangle, \quad (11)$$

где x_α и x_β – молярные концентрации двух элементов; $S_{\alpha\alpha}$, $S_{\alpha\beta}$ и $S_{\beta\beta}$ – структурные факторы; U_α и U_β – псевдопотенциальные форм-факторы для двух элементов. В работе [50] показана качественная связь между удельным сопротивлением и концентрацией с использованием модели замещения. При этом две составляющие, имеющие одинаковый атомный объем и одинаковые структурные факторы, могут заменять друг друга без какого-либо искажения расположения соседних атомов. Если у атомов нет тенденции к образованию упорядоченных кластеров, то выполняется условие

$$S_{\alpha\alpha} = S_{\beta\beta} = S_{\alpha\beta} = S. \quad (12)$$

Удельное электросопротивление бинарного сплава

$$\rho = \rho_1 + \rho_2;$$

$$\rho_1 = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle (1-x)SU_{\alpha\alpha}^2(\bar{q}) + xSU_{\beta\beta}^2(\bar{q}) \right\rangle;$$

$$\rho_2 = \frac{3\pi\Omega_0}{he^2v_F^2} \left\langle x(1-x)(1-S) \left[U_{\alpha\alpha}(\bar{q}) - U_{\beta\beta}(\bar{q}) \right]^2 \right\rangle. \quad (13)$$

Очевидно, что существует линейная зависимость между ρ_1 и x и параболическая зависимость между ρ_2 и концентрацией, которые соответствуют правилам Маттиссена [51] и Нордгейма [52]. Поведение электросопротивления для сплава замещения зависит в значительной степени от того, является ли ρ_1 или ρ_2 доминирующим, и это, в свою очередь, зависит в значительной степени от величины S [53].

Основываясь на равномерном распределении кластеров в расплаве, удельное сопротивление может представлять собой сумму вкладов кластеров и матрицы расплава в удельное сопротивление, т. е. выражение имеет следующий вид:

$$\rho = x\rho_c + (1-x)\rho_m, \quad (14)$$

где x – объемный процент кластеров; ρ_c и ρ_m – удельное электросопротивление кластеров и матрицы расплава соответственно. Удельное электросопротивление матрицы расплава можно рассчитать для бинарного металлического расплава следующим образом:

$$\rho_m = c\rho_{\text{Bi}} + (1-c)\rho_{\text{Zn}} + c(1-c)\rho_R, \quad (15)$$

где c – концентрация висмута; ρ_{Bi} и ρ_{Zn} – удельное сопротивление висмута и цинка соответственно; ρ_R – остаточное сопротивление Нордгейма; $c(1-c)\rho_R$ – остаточное удельное сопротивление. Если предположить, что x близко к единице, когда сплав полностью расплавится, тогда можно рассчитать значение ρ_c и объемный процент кластеров x . Авторами [53] показано, что удельное сопротивление ρ расплавов Zn–Bi и удельное сопротивление матрицы ρ_m увеличиваются с ростом содержания висмута, а удельное сопротивление кластеров

ρ_c и процентное содержание кластеров увеличиваются в диапазоне 20–36% (ат) Bi и снижаются в диапазоне 36–95% (ат) Bi. Кластеры в основном состоят из атомов висмута, вклад кластеров в удельное сопротивление расплава связан с их объемной долей. Авторами работы [54] измерение удельного электросопротивления расплава Sn–Bi эквивалентного состава использовано для изучения фазового перехода «жидкость – жидкость». Результаты показали, что переход «жидкость – жидкость» первого рода завершился в расплаве и зависел от температуры и концентрации. Характер перехода заключался в разрыве остаточных ковалентных связей «Sn–Sn» и выделении свободных электронов.

В работах [26, 55–56] отмечено, что если значения температурного коэффициента удельного сопротивления жидкой стали $\frac{d\rho}{dT}$ мало и близко к нулю, это свидетельствует об избыточном свободном объеме расплава, т. е. большем по величине объеме v , приходящемся на структурную единицу расплава, что трактуется как предпосылка аморфизации расплава. Если $\frac{d\rho}{dT}$ мало и близко к нулю, число электронов проводимости, следовательно и волновое число Ферми увеличивается. В данном случае определяющим фактором является рост величины структурного фактора. Когда удвоенный волновой вектор Ферми становится равным волновому числу, соответствующему положению первого пика структурного фактора, электросопротивление достигает максимального значения. В области, где они близки, температурный коэффициент электросопротивления $\frac{d\rho}{dT}$ равен нулю или отрицателен, так как с ростом температуры уменьшается высота первого пика структурного фактора.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КАК СТРУКТУРНО ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СВОЙСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Аномалии концентрационных зависимостей плотности и коэффициента поверхностного натяжения расплавов Ni–In авторы [57] объясняют неоднородностями структуры как вблизи поверхности расплава, так и в объеме расплава. В работах [58–59] обсуждается связь вязкости и поверхностного натяжения металлических расплавов через структуру металлической жидкости. Интенсивность взаимодействия атомов в металлическом расплаве определяется распределением соседних атомов, которое можно выразить парной функцией распределения. Между тем диффузия жидких атомов должна преодолевать взаимодействие между атомами. Поэтому нет сомнений, что коэффициент поверхностного натяжения расплава взаимосвязан с его вязкостью. Авторы работы [60] выразили поверхностное натяжение γ через функцию радиального

распределения атомов $g(r)$ и межатомный парный потенциал $\varphi(r)$:

$$\gamma = \frac{\pi n^2}{8} \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^4 dr, \quad (16)$$

где n – число атомов в единице объема. Кроме того, в работе [61] приведено выражение для вязкости η через функцию радиального распределения атомов $g(r)$ и межатомного парного потенциала $\varphi(r)$:

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{kT}} \frac{2\pi n^2}{15} \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^4 dr. \quad (17)$$

Объединяя уравнения (16) и (17), можно получить прямую связь между поверхностным натяжением γ и вязкостью η :

$$\gamma = \frac{15}{16} \frac{\eta \sqrt{kT}}{\sqrt{m}}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) можно видеть, что при определенной температуре поверхностное натяжение жидкого сплава линейно зависит от вязкости и на него также влияет масса атома m .

Положительное значение температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\gamma}{dT}$ является аномальным для металлических расплавов. В работе [62] предложено производную поверхностного натяжения по температуре рассматривать как величину удельной поверхностной энтропии в соответствии с выражением $-\frac{d\gamma}{dT} = \Theta$. Величина Θ представляет собой разность энтропии поверхностного слоя и объемной жидкости [63]. Интересно заметить, что предэкспоненциальный множитель A в уравнении Арениуса пропорционален ΔS^\ddagger – энтропии активации вязкого течения, а температурный коэффициент удельного электро-сопротивления $\frac{d\rho}{dT}$ зависит от величины объема v , приходящегося на структурную единицу расплава, и также зависит от энтропии. Таким образом, прослеживается связь между тремя характеристиками структуры металлических расплавов: $\frac{d\gamma}{dT}$, $\frac{d\rho}{dT}$ и ΔS^\ddagger [26].

Выводы

Структурные переходы в металлических расплавах также могут пониматься как фазовые переходы «жидкость – жидкость» и наблюдаться в зависимости от температурной предыстории расплава. Ветвление температурных зависимостей вязкости, плотности и поверхностного натяжения, измеренных при нагреве и последующем охлаждении расплава, также является результатом и свидетельством фазового перехода «жидкость – жидкость».

Микронеоднородности, которые возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) и диапазону 2 – 5 Å. Микронеоднородное состояние металлических расплавов, которое обусловлено сегрегацией атомов флуктуационной природы без четких межфазных границ (кластерами), связано с нарушением среднего порядка (MRO) и диапазоном 5 – 20 Å. Микронеоднородное состояние расплава, которое характеризуется наличием дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава с четкой межфазной поверхностью, соответствует нарушению дальнего порядка (LRO) и диапазон более 20 Å.

Предложен алгоритм качественной оценки условий и характеристик структурных переходов в сложнелегированных расплавах на основе связи вязкости, электро-сопротивления и поверхностного натяжения сложнелегированных расплавов с их структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Khosravani A., Cecen A., Kalidindi S.R. Development of high throughput assays for establishing process-structure-property linkages in multiphase polycrystalline metals: Application to dual-phase steels // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 123. P. 55 – 69.
2. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. – М.: Наука, 1969. – 280 с.
3. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. – М.: Металлургия, 1973. – 288 с.
4. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
5. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
6. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. – М.: Наука, 1982. – 320 с.
7. Баум Б.А. Жидкая сталь. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
8. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 304 с.
9. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
10. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Львов: Вища школа, 1977. – 162 с.
11. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах по данным электронографии. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1997. – 384 с.
12. Чикова О.А. О структурных переходах в жидких металлах и сплавах // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 18 – 29.
13. Li M.Y., Zhang Y.X., Wu C., Geng H.R. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn57Bi43 alloy // *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2016. Vol. 122. No. 3. Article 171.
14. Yu Q., Ahmad A.S., Ståhl K. etc. Pressure-induced structural change in liquid GaIn eutectic alloy // *Science Reports*. 2017. Vol. 7. Article 1139.
15. Xiong L.H., Wang X.D., Yu Q. etc. Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 128. P. 304 – 312.
16. Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R. etc. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al75Bi9Sn16 immiscible alloy // *Journal of Molecular Liquid*. 2017. Vol. 232. P. 457 – 461.

17. Jie Z.Q., Zhang J., Huang T.W. etc. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 706. P. 76 – 81.
18. Han G., Liu X. Phase control and formation mechanism of Al–Mn(–Fe) intermetallic particles in Mg–Al-based alloys with FeCl₃ addition or melt superheating // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 114. P. 54 – 66.
19. Su H., Wang H., Zhang J. etc. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation ni-based single-crystal superalloy // *Metallurgical and Material Transactions B*. 2018. Vol. 49. No. 4. P. 1537 – 1546.
20. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S. Thermal melt processing of metallic alloys // *Springer Series in Materials Science*. 2018. Vol. 273. P. 277 – 315.
21. Лыкасов Д.К., Чикова О.А. Оптимизация технологии легирования сплава 2124 марганцем на основе изучения связи структуры и свойств жидкого и литого металла // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 31 – 35.
22. Конашков В.В., Цепелев В.С., Чикова О.А., Белоносов А.В. Связь механических свойств литых изделий из стали 40Х24Н12СЛ с их микроструктурой и вязкостью расплава // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2015. Т. 58. № 3. С. 167 – 173.
23. Вертман А.А., Самарин А.М., Туровский Б.М. Строение жидких сплавов системы железо-углерод // *Изв. АН СССР. ОТН.: Металлургия и топливо*. 1960. № 6. С. 123 – 129.
24. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. etc. Structure of molten Al-Si alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. No. 32 – 40. P. 3005 – 3010.
25. Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П. Оценка параметров микрогетерогенной структуры металлических расплавов из результатов вискозиметрического эксперимента на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. № 6. С. 925 – 930.
26. Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. Параметры микрогетерогенной структуры жидкой стали 110Г13Л // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138 – 1146.
27. Lan S. etc. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition // *Applied Physics Letters*. 2016. Vol. 108. No. 21. P. 211907.
28. Albert S., Bauer Th., Michl M. etc. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers // *Science*. 2016. Vol. 352. No. 6291. P. 1308 – 1311.
29. Robert F. Tournier. Glass phase and other multiple liquid-to-liquid transitions resulting from two-liquid phase competition // *Chemical Physics Letters*. 2016. Vol. 665. P. 64 – 70.
30. Robert F. Tournier. First-order transitions in glasses and melts induced by solid superclusters nucleated and melted by homogeneous nucleation instead of surface melting // *Chemical Physics*. 2019. Vol. 524. P. 40 – 54.
31. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: a brief review on the new physical phenomenon // *Metals*. 2015. Vol. 5. P. 395 – 417.
32. Нефедов Д.Ю., Чарная Е.В., Усков А.В. и др. Возможный переход жидкость–жидкость в расплаве Ga–In, введенном в оплавную матрицу // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. Вып. 1. С. 169 – 173.
33. Iida T., Guthrie R.I.L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. – Oxford: Clarendon Press, 1993.
34. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu–23% Sn alloy // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 13 – 14. P. 2001 – 2006.
35. Born M., Green H.S. A general kinetic theory of liquids III. Dynamical properties // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1947. Vol. 190. No. 1023. P. 455 – 474.
36. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids // *Nature*. 1991. Vol. 354. No. 6353. P. 445.
37. Steeb S., Entress H. Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legierungen // *Z. Metallkde*. 1966. Vol. 57. P. 803 – 807.
38. Hoyer W., Jödicke R. Short-range and medium-range order in liquid Au-Ge alloys // *Journal of non-crystalline solids*. 1995. Vol. 192. P. 102 – 105.
39. Alblas B.P. etc. Structure of liquid Na-Sn alloys // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1983. Vol. 13. No. 12. P. 2465.
40. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids // *The journal of chemical physics*. 1965. Vol. 43. No. 1. P. 139 – 146.
41. Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhanga J.-X. etc. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt // *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. No. 26 – 27. P. 4191 – 4195.
42. Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates // *The Journal of chemical physics*. 1936. Vol. 4. No. 4. P. 283 – 291.
43. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space // *Journal of Applied Physics*. 1951. Vol. 22. No. 12. P. 1471 – 1475.
44. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach // *Physical Review B*. 1979. Vol. 20. No. 3. P. 1077.
45. Nishimura S., Matsumoto S., Terashima K. Variation of silicon melt viscosity with boron addition // *Journal of Crystal Growth*. 2002. Vol. 237 – 239. Part 3. P. 1667 – 1670.
46. Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy // *Chinese Journal of Physics*. 2018. Vol. 56. No. 6. P. 2684 – 2688.
47. Jia P., Geng H., Ding Y. etc. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 70 – 76.
48. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1961. Series 8. Vol. 6. No. 68. P. 1013 – 1034.
49. Shimoji M. *Liquid Metals. An Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*. – London: Academic Press, 1977. – 391 p.
50. Faber T.E., Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1965. Vol. 11. No. 109. P. 153 – 173.
51. Kittel C. etc. *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. – New York: Wiley, 1976. – 704 p.
52. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / S. Kasap, P. Capper eds. Springer, 2017.
53. Jia P., Geng H., Ding Y. etc. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 70 – 76.
54. Jia P., Zhang J., Teng X. etc. Liquid phase transition of Sn50Bi50 hypereutectic alloy and its thermodynamic and kinetic aspects // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 251. P. 185 – 189.
55. Боровых М.А., Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В. Измерение электросопротивления жидкой стали 32Г2 и 32Г1 методом вращающегося магнитного поля // *Металлы*. 2017. № 2. С. 17 – 22.
56. Chikova O., Tsepelev V., V'yukhin V. etc. Viscosity and electrical resistivity of liquid CuNiAl, CuNiAlCo, CuNiAlCoFe alloys of equiatomic compositions // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019. Vol. 25. No. 4. P. 259 – 266.
57. Mudryi S.I., Lytvyn M.A. Influence of low nickel contents on the surface tension and density of nickel–indium melts // *Ukrainian Journal of Physics*. 2017. Vol. 62. No. 2. P. 118 – 118.
58. Ning Z., Ming-Liang H., Hai-Tao M. etc. Viscosities and wetting behaviors of Sn-Cu solders // *Acta Physica Sinica*. 2013. Vol. 62. No. 8. Article 086601.
59. Yang J., Wang Y., Huang J. etc. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag-Cu-X wt % Ti active filler metals // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 772. P. 438 – 446.

60. Takamichi Iida, Roderick I. L. Guthrie. The Physical Properties of Liquid Metals. – Clarendon Press, 1988. – 288 p.
61. Abtey M., Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics // Material Science Engineering: Reports. 2000. Vol. 27. No. 5 – 6. P. 95 – 141.
62. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкости // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 400 – 405.
63. Вьюхин В.В., Чикова О.А., Цепелев В.С. Поверхностное натяжение жидких высокоэнтропийных эквиатомных сплавов системы Cu–Sn–Bi–In–Pb // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 582 – 585.

Поступила в редакцию 23 января 2020 г.
После доработки 23 января 2020 г.
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 3-4, pp. 261–270.

STRUCTURAL TRANSITIONS IN COMPLEXLY ALLOYED MELTS

O.A. Chikova^{1,2}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

²Ural State Pedagogical University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. The possibility of structural transitions in the metal melts is discussed based on analysis of the temperature dependences of their viscosity, electrical resistance, and surface tension. Mechanism of structural transitions in complexly alloyed melts consists in destruction of microinhomogeneity not only of the structure, but also of the chemical composition. Anomalies in the temperature and concentration dependences of the structurally sensitive properties of metal melts – viscosity, density, electrical resistance, and surface tension – are caused by a change in the melt structure. Branching of the temperature dependences of the structurally sensitive properties of such melts is explained by an irreversible violation of the microinhomogeneous state inherited from the initial multiphase chemically inhomogeneous ingot. Microinhomogeneities that arise due to the predominant interaction of single-sort or not single-sort atoms correspond to short-range order violation in atomic arrangement (SRO) and to a range of 2 – 5 Å. Microinhomogeneous state of the metal melts is caused by the segregation of atoms of fluctuation nature without clear interphase boundaries (by clusters), and is associated with violation of the middle order (MRO) and with a range of 5 – 20 Å. Microheterogeneous state of the melt, which is characterized by the presence of dispersed particles enriched by one of the components suspended in an environment of a different composition and separated from it by a interfacial surface, corresponds to the long-range order (LRO) and to a range of more than 20 Å. Structural transitions in metal melts can also be understood as “liquid – liquid” phase transitions in terms of competition between two homogeneous liquid phases, which differ in the magnitude of the enthalpy, which varies with increasing temperature. Liquid – liquid phase transitions are observed depending on the temperature background of the melt. Branching of the temperature dependences of viscosity, density, and surface tension, measured during heating and subsequent cooling of the melt, is also the result and evidence of the liquid-liquid phase transition. The author proposes an algorithm for a priori analysis of the temperature dependences of viscosity, electrical resistance, and surface tension of complexly alloyed melts based on their structure.

Keywords: metal melts structural transitions, phase transitions, microinhomogeneities, structurally sensitive properties, viscosity, density, electrical resistance, surface tension.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-261-270

REFERENCES

- Khosravani A., Cecen A., Kalidindi S.R. Development of high throughput assays for establishing process-structure-property linkages in multiphase polycrystalline metals: Application to dual-phase steels. *Acta Materialia*. 2017, vol. 123, pp. 55–69.
- Vertman A.A., Samarin A.M. *Svoistva rasplavov zheleza* [Properties of iron melts]. Moscow: Nauka, 1969, 280 p. (In Russ.).
- Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskii M.S. *Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva* [Melts of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1973, 288 p. (In Russ.).
- Arsent'ev P.P., Koledov L.A. *Metallicheskie rasplavy i ikh svoistva* [Metal melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 376 p. (In Russ.).
- Ershov G.S., Bychkov Yu.B. *Fiziko-khimicheskie osnovy ratsional'nogo legirovaniya stalei i splavov* [Physicochemical foundations of rational alloying of steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 376 p. (In Russ.).
- Regel' A.R., Glazov V.M. *Zakonomernosti formirovaniya struktury elektronnykh rasplavov* [Formation patterns of electronic melts structure]. Moscow: Nauka, 1982, 320 p. (In Russ.).
- Baum B.A. *Zhidkaya stal'* [Liquid steel]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 208 p. (In Russ.).
- Ostrovskii O.I., Grigoryan V.A., Vishkarev A.F. *Svoistva metallicheskikh rasplavov* [Properties of metal melts]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 304 p. (In Russ.).
- Wilson J.R. *The Structure of Liquid Metals and Alloys*. Metall. Rev., 1965. (Russ.ed.: Wilson J.R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov*. Moscow: Metallurgiya, 1972, 247 p.).
- Dutchak Ya.I. *Rentgenografiya zhidkikh metallov* [X-ray analysis of liquid metals]. L'vov: Vishcha shkola, 1977, 162 p. (In Russ.).
- Popel' S.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. *Atomnoe uporyadochenie v rasplavlennykh i amorfnykh metallakh po dannym elektronografii* [Atomic ordering in molten and amorphous metals according to electron diffraction data]. Ekaterinburg: UGTU-UIP, 1997, 384 p. (In Russ.).
- Chikova O.A. Structural transitions in liquid metals and alloys. *Rasplavy*. 2009, no. 1, pp. 18–29. (In Russ.).
- Li M.Y., Zhang Y.X., Wu C., Geng H.R. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn57Bi43 alloy. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*. 2016, vol. 122, no. 3, article 171.
- Yu Q., Ahmad A.S., Stáhl K., Wang X.D., Su Y., Glazyrin K., Liermann H.P., Franz H., Cao Q.P., Zhang D.X., Jiang J.Z. Pressure-induced structural change in liquid GaIn eutectic alloy. *Scientific Reports*. 2017, vol. 7, article 1139.
- Xiong L.H., Wang X.D., Yu Q., Zhang H., Zhang F., Sun Y., Cao Q.P., Xie H.L., Xiao T.Q., Zhang D.X., Wang C.Z., Ho K.M., Ren Y., Jiang J.Z. Temperature-dependent structure evolution in liquid gallium. *Acta Materialia*. 2017, vol. 128, pp. 304–312.
- Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R., Yang Z.X., Teng X.Y., Zhao D.G., Wan Y., Zuo M., Sun N.Q. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al75Bi9Sn16 immiscible alloy. *Journal of Molecular Liquid*. 2017, vol. 232, pp. 457–461.
- Jie Z.Q., Zhang J., Huang T.W., Liu L., Zu H.Z. The influence of melt superheating treatment on the cast structure and stress rupture property of IN718C superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 706, pp. 76–81.
- Han G., Liu X. Phase control and formation mechanism of Al–Mn (–Fe) intermetallic particles in Mg–Al-based alloys with FeCl₃.

- addition or melt superheating. *Acta Materialia*. 2016, vol. 114, pp. 54–66.
19. Su H., Wang H., Zhang J. etc. Influence of melt superheating treatment on solidification characteristics and rupture life of a third-generation Ni-based single-crystal superalloy. *Metallurgical and Material Transactions B*. 2018, vol. 49, no. 4, pp. 1537–1546.
 20. Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S. Thermal melt processing of metallic alloys. *Springer Series in Materials Science*. 2018, vol. 273, pp. 277–315.
 21. Lykasov D.K. Chikova O.A. Optimization of alloying technology for alloy 2124 with manganese based on the study of relation between the structure and properties of liquid and cast metal. *Raspilavly*. 2009, no. 1, pp. 31–35. (In Russ.).
 22. Konashkov V.V., Tsepelev V.S., Chikova O.A., Belonosov A.V. Influence of microstructure and melt viscosity on the mechanical properties of cast 40X24H12CJI steel components. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 3, pp. 179–184.
 23. Vertman A.A., Samarin A.M., Turovskii B.M. Structure of liquid alloys of Fe–C system. *Izv. AN SSSR. OTN.: Metallurgiya i toplivo*. 1960, no. 6, pp. 123–129. (In Russ.).
 24. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M., Cuello G., Dewhurst C.D., Kramer M.J., Morris J.R. Structure of molten Al–Si alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, vol. 353, no. 32–40, pp. 3005–3010.
 25. Chikova O.A., Tsepelev V.S., Moskovskikh O.P. Estimating the parameters of the microheterogeneous structure of metal melts according to viscometric experimental data in terms of the absolute reaction rate theory. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017, vol. 91, no. 6, pp. 979–983.
 26. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. Parameters of the Microheterogeneous Structure of Liquid 110G13L Steel. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2019, vol. 93, no. 8, pp. 1435–1442.
 27. Lan S. etc. Structural crossover in a supercooled metallic liquid and the link to a liquid-to-liquid phase transition. *Applied Physics Letters*. 2016, vol. 108, no. 21, pp. 211907.
 28. Albert S., Bauer Th., Michl M., Biroli G., Bouchaud J.-P., Loidl A., Lunkenheimer P., Tourbot R., Wiertel-Gasquet C., Ladieu F. Fifth-order susceptibility unveils growth of thermodynamic amorphous order in glass-formers. *Science*. 2016, vol. 352, no. 6291, pp. 1308–1311.
 29. Robert F. Tournier. Glass phase and other multiple liquid-to-liquid transitions resulting from two-liquid phase competition. *Chemical Physics Letters*. 2016, vol. 665, pp. 64–70.
 30. Robert F. Tournier. First-order transitions in glasses and melts induced by solid superclusters nucleated and melted by homogeneous nucleation instead of surface melting. *Chemical Physics*. 2019, vol. 524, pp. 40–54.
 31. Zu F.-Q. Temperature-induced liquid-liquid transition in metallic melts: a brief review on the new physical phenomenon. *Metals*. 2015, vol. 5, pp. 395–417.
 32. Nefedov D.Y., Podorozhkin D.Y., Charnaya E.V., Uskov A.V., Haase J., Kumzerov Y.A., Fokin A.V. Liquid-liquid transition in supercooled gallium alloys under nanoconfinement. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2019, vol. 31, no. 25, article 255101.
 33. Iida T., Guthrie R.I.L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1993.
 34. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. Medium-range order and viscosity of molten Cu–23 % Sn alloy. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 13–14, pp. 2001–2006.
 35. Born M., Green H.S. A general kinetic theory of liquids III. Dynamical properties. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. *Mathematical and Physical Sciences*. 1947, vol. 190, no. 1023, pp. 455–474.
 36. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature*. 1991, vol. 354, no. 6353, p. 445.
 37. Steeb S., Entress H. Atomverteilung sowie spezifischer elektrischer widerstand geschmolzener Magnesium-Zinn-Legierungen. *Z. Metallkde*. 1966, vol. 57, pp. 803–807. (In Germ.).
 38. Hoyer W., Jödicke R. Short-range and medium-range order in liquid Au–Ge alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, vol. 192, pp. 102–105.
 39. Alblas B.P. etc. Structure of liquid Na–Sn alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1983, vol. 13, no. 12, p. 2465.
 40. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 1965, vol. 43, no. 1, pp. 139–146.
 41. Cheng S.-J., Biana X.-F., Zhanga J.-X., Qina X.-B., Wang Z.-H. Correlation of viscosity and structural changes of indium melt. *Materials Letters*. 2003, vol. 57, no. 26–27, pp. 4191–4195.
 42. Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*. 1936, vol. 4, no. 4, pp. 283–291.
 43. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*. 1951, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475.
 44. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B*. 1979, vol. 20, no. 3, p. 1077.
 45. Nishimura S., Matsumoto S., Terashima K. Variation of silicon melt viscosity with boron addition. *Journal of Crystal Growth*. 2002, vol. 237–239, Part 3, pp. 1667–1670.
 46. Xiaolin Z., Xiufang B., Changchun W., Yunfang L. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy. *Chinese Journal of Physics*. 2018, vol. 56, no. 6, pp. 2684–2688.
 47. Jia P., Geng H., Ding Y., Li M., Wang M., Zhang S. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods. *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 214, pp. 70–76.
 48. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: the monovalent metals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1961, S. 8, vol. 6, no. 68, pp. 1013–1034.
 49. Shimoji M. *Liquid Metals. An Introduction to the Physics and Chemistry of Metals in the Liquid State*. London: Academic Press, 1977, 391 p.
 50. Faber T.E., Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 1965, vol. 11, no. 109, pp. 153–173.
 51. Kittel C. etc. *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. New York: Wiley, 1976, 704 p.
 52. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Kasap S., Capper P. eds. Springer, 2017.
 53. Jia P., Geng H., Ding Y., Li M., Wang M., Zhang S. Liquid structure feature of Zn–Bi alloys with resistivity and viscosity methods. *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 214, pp. 70–76.
 54. Jia P., Zhang J., Teng X., Zhao D., Wang Y., Hu S., Xiang J., Zhang S., Hu X. Liquid phase transition of Sn50Bi50 hypereutectic alloy and its thermodynamic and kinetic aspects. *Journal of Molecular Liquids*. 2018, vol. 251, pp. 185–189.
 55. Borovykh M.A., Chikova O.A., Tsepelev V.S., V'yukhin V.V. Measurement of the electrical resistivity of liquid 32G2 and 32G1 steels by the rotating magnetic field method. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, vol. 2017, no. 3, pp. 175–178.
 56. Chikova O., Tsepelev V., V'yukhin V., Shmakova K., Il'in V. Viscosity and electrical resistivity of liquid CuNiAl, CuNiAlCo, CuNiAlCoFe alloys of equiatomic compositions. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2019, vol. 25, no. 4, pp. 259–266.
 57. Mudryi S.I., Lytvyn M.A. Influence of low nickel contents on the surface tension and density of nickel–indium melts. *Ukrainian Journal of Physics*. 2017, vol. 62, no. 2, pp. 118–118.
 58. Ning Z., Ming-Liang H., Hai-Tao M., Xue-Min P., Xiao-Ying L. Viscosities and wetting behaviors of Sn–Cu solders. *Acta Physica Sinica*. 2013, vol. 62, no. 8, article 086601.
 59. Yang J., Wang Y., Huang J., Wang W., Ye Z., Chen S., Zhao Y. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag–Cu–X wt % Ti active filler metals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, vol. 772, pp. 438–446.

60. Takamichi Iida, Roderick I.L. *Guthrie. The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon Press, 1988, 288 p.
61. Abtew M., Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics. *Material Science Engineering: Reports*. 2000, vol. 27, no. 5-6, pp. 95–141.
62. Summ B.D. New correlations of surface tension with bulk properties of liquid. *Vestnik MGU. Ser. 2. Khimiya*. 1999, vol. 40, no. 6, pp. 400–405. (In Russ.).
63. V'yukhin V.V., Chikova O.A., Tsepelev V.S. Surface tension of liquid high-entropy equiatomic alloys of a Cu–Sn–Bi–In–Pb sys-

tem. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017, vol. 91, no. 4, pp. 613–616.

Information about the author:

O.A. Chikova, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Chair of Physics, Chief Researcher (chik63@mail.ru)

Received January 23, 2020

Revised January 23, 2020

Accepted March 3, 2020
