

5. Белов Б. Ф. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, І. Д. Буга, А. І. Троцан та ін. // Свідोцтво про державну реєстрацію авторського права на твір № 48344 від 18.03.2013.
6. Белов Б. Ф. Структурно-химический анализ дуплекс-системы силикаты-силициды железа / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, Ф. С. Крейденко и др. // Бюл. «Черная металлургия». – 2013. – № 10. – С. 31-38.
7. Атлас шлаков. Справочник, пер. с нем. – М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
8. Троцан А. И. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / А. И. Троцан, Б. Ф. Белов, П. С. Харлашин // Изв. ВУЗов. ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 60-64.
9. Банних Д. А. Диаграммы состояния двойных многокомпонентных систем на основе железа / Справочник, под ред. Д. А. Банних // М.: Металлургия. – 1986. – 440 с.

Поступила 21.01.2015

УДК 512.017

Я. Ю. Дмитришина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ II РОДА В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Разработан метод прогнозирования условий, при которых возможны фазовые переходы второго рода в жидкометаллической системе, основанный на представлении о равномерном распределении энергии связи в кристаллической решетке металла. Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: жидкометаллическая система, фазовые переходы, кристаллическая решетка, энергия связей, обработка металлов, микроструктурная неоднородность, структурные превращения.

Розроблено метод прогнозування умов, за яких можливі фазові переходи другого роду у рідкометалевій системі, що базується на уявленнях про рівномірний розподіл енергій зв'язків в кристалічній ґратці металу. Отримані дані узгоджуються з експериментальними.

Ключові слова: рідкометалева система, фазові переходи, ґратка кристалічна, енергія зв'язку, обробка металів, микроструктурна неоднорідність, структурні перетворення.

A method for predicting the conditions, under which second order phase transitions in liquid metal systems are possible, was developed. It is based on the concept of a uniform distribution of energy in the crystal lattice of the metal. The calculated data is in agreement with the experimental.

Keywords: liquid-metal system, phase transition, crystal lattice, binding energy, metal working, microstructure inhomogeneity, structure transformation.

Введение

Эффективность обработки металлов и сплавов в жидком состоянии связывают с определенными температурными режимами, а если обработка осуществляется с помощью физических полей, то еще и со способом их наложения. Исследования последних лет показали, что эффект обработки связан с изменением структуры металлической жидкости, при этом существуют температурные интервалы, в которых эти изменения наиболее вероятны. В работах [1-3] экспериментальным

путем установлено, что для жидкого алюминия структура ближнего порядка границирированный куб (ГЦК) уже при 1123 К приобретает признаки структуры типа объемцентрированного куба (ОЦК). В [2] показано, что для жидкого силумина в диапазоне температур от 953 до 1353 К наблюдаются три структурных превращения. Причем в зависимости от процентного содержания кремния в расплаве, скорости, способа нагрева и обработки расплава условия структурных превращений могут изменяться [4]. Это значит, что для каждого конкретного сплава необходимо экспериментально определить оптимальные режимы и температурные интервалы обработки, а для осуществления требуется время, материальные и энергетические ресурсы.

Поэтому актуален поиск методов прогнозирования и экспресс-оценки условий, при которых структурные превращения в ближнем порядке металлической жидкости наиболее вероятны.

Постановка задачи

Современные представления структуры жидкометаллических систем учитывают их микроструктурную неоднородность, которую описывают некими относительно упорядоченными зонами атомов – кластерами, разделяемыми менее упорядоченными зонами, так называемыми мерцающими границами.

Благодаря постоянному разрушению и образованию кластеров с переходной зоной под воздействием тепловых колебаний определяются такие свойства, как вязкость и жидкотекучесть, интенсифицируется диффузия и самодиффузия атомов [5]. Формулы, описывающие длительность оседлой жизни атомов, находящихся в кластерах в некотором окружении, $\tau_{\text{фл}}$ и длительность пребывания вне кластеров, $\Delta t_{\text{фл}}$, известны из теории Френкеля [5] и теории кинетической прочности твердых тел [6].

$$\begin{cases} \tau_{\text{фл}} = \tau_a \exp\left(\frac{E_{\text{кл}}}{kT}\right), \\ \Delta t_{\text{фл}} \approx \tau_a \frac{E_{\text{кл}}}{kT} \end{cases}, \quad (1)$$

где τ_a – период колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, $E_{\text{кл}}$ – энергия, необходимая для разрушения кластера, k – постоянная Больцмана, T – температура расплава.

Заметим, что существует такое соотношение $\Delta t/\tau_{\text{фл}}$, при котором система кластеров не сможет существовать и согласно положениям неравновесной термодинамики либо разрушится, либо преобразуется в энергетически более выгодное состояние [7]. Введем обозначение:

$$k_1 = \Delta t/\tau_{\text{фл}}. \quad (2)$$

Вероятность нахождения определенной доли атомов P , находящихся вне кластера за некоторое время наблюдения, опишем с помощью критерия Бейли [8]:

$$P = 1 - e^{\exp(-E_{\text{кл}}/\tau_{\text{фл}})}. \quad (3)$$

На рис. 1 для чистого алюминия показано, что соотношение k_1 при времени наблюдения, равном $2\tau_0$, практически полностью совпадает с энтропией Шеннона S (4), указывающей на меру неопределенности, непредсказуемости информации [9].

$$S = P \ln P \quad (4)$$

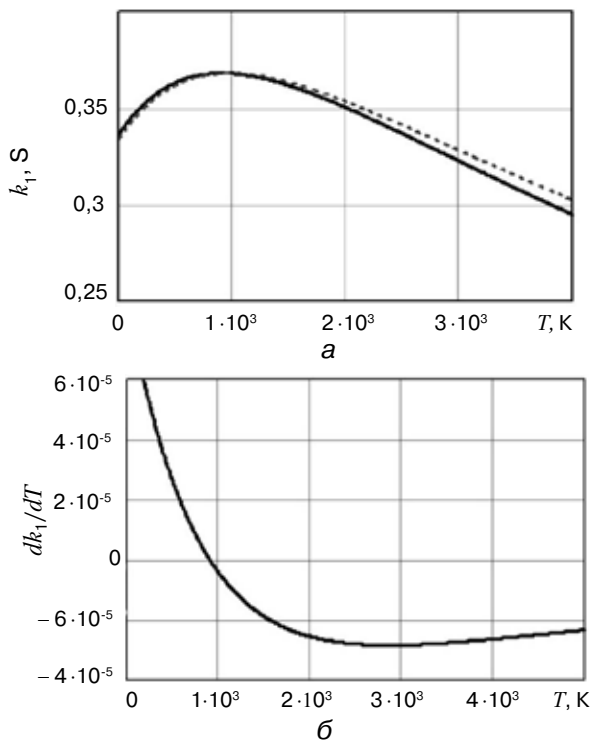


Рис. 1. Зависимости энтропии Шеннона от температуры и соотношения k_1 (а); температурное приращение k_1 (б)

При этом соотношение (4) вычисляется проще и имеет более понятный и однозначный физический смысл. При достижении функцией k_1 максимума, структура ближнего порядка становится максимально неустойчивой. Это условия, при которых структурные преобразования наиболее вероятны. Но пересечение в данном случае оси абсцисс кривой dk_1/dT , согласно теории фазовых переходов Ландау [10], является признаком фазового перехода II-рода.

Исследования структуры ближнего порядка жидких металлов показали, что они сохраняют ближний порядок, подобный такому в твердом состоянии, то есть кластеры как бы сохраняют образ кристаллической решетки твердого состояния, который стремятся воссоздать при «разрушении-создании» в жидком состоянии. По мере учащения «разрушения-создания» возможны такие термодинамические условия, при которых воссоздание такого образа уже не является возможным ($k_1 = \max$). При этом, согласно положениям неравновесной термо-

динамики [7], кластер будет стремиться к установлению более устойчивой и энергетически выгодной структуре в данных условиях. Установление такой структуры возможно путем уменьшения количества атомов в первой координационной сфере ближнего порядка, по сути, структурного превращения, смены образа кристаллической решетки.

Для получения условий, при которых структурное превращение наиболее вероятно, необходимо энергию, поглощенную расплавом, максимально приблизить к энергии связи атомов в структуре ближнего порядка.

Цель работы – показать возможность структурных превращений в некоторых жидких металлах и разработать метод прогнозирования возможного интервала превращений при внешнем воздействии.

Методы решения

Для вычисления энергии связи используются весьма сложные и объемные для расчетов методы, при этом результаты вычислений все еще остаются приближенными. Поэтому актуально разработать более простой и относительно быстрый метод определения энергии связи в ближнем порядке атомов в кластере. Покажем это на примере алюминия.

Из классических представлений о строении и свойствах металлов, в том числе и в жидком состоянии, выделим следующее:

- В жидком состоянии металл сохраняет ближний порядок с типом строения решетки, подобным такому в твердом состоянии (например, для алюминия 12). Координационные числа, свойственные алюминию в жидком состоянии, меньше такового в твердом (от 10 до 8). Логично предположить, что это связано не с изменением структуры ближнего порядка, а с периодичностью разрушения кластеров. Таким образом, есть некое среднее количество атомов, находящихся в свободном состоянии, и среднее количество атомов, находящихся в оседлом состоянии.

Получение и обработка расплавов

– Степень окисления (валентность), например, алюминия – 3, а оптимальная структура для элемента из 4-х атомов – тетраэдр. В твердом состоянии каждый атом такого тетраэдра может быть объединен еще с 9-ю такими же атомами. Таким образом, количество атомов в первой координационной сфере для решетки типа ГЦК равно 12. Согласно исследованиям [11], энергия связей всех атомов в элементарной ячейке является результатом равномерного распределения энергии связи 4-атомной тетраэдрической микрогруппировки.

Таким образом, зная энергию связей 4-х атомов для металла с тремя свободными электронами, несложно вычислить энергию связей для различных конфигураций, состоящих из 4-атомных элементов. При этом формирование различных структур из базовых 4-атомных тетраэдров не противоречит представлениям о полиморфных или политипичных структурных превращениях [12].

Энергия связи атомов в предполагаемом тетраэдре $E_{св}$ пропорциональна энергии первого потенциала ионизации, так как при отрыве хотя бы одного электрона такой базовый элемент будет терять устойчивость. Таким образом, можно предположить, что энергия первого потенциала ионизации – это энергия, необходимая для нарушения устойчивости базового элемента структуры, в основе которого лежат наиболее сильные связи.

$$E_{св} = \frac{E_{1п.и}}{(n_e + 1)Z_c - n_e}, \quad (5)$$

где $E_{1п.и.}$ – энергия первого потенциала ионизации, n_e – количество свободных электронов у атома алюминия, z_c – количество атомов, влияние которых учитывается. В соотношении (5) учитывалось влияние первой и частично второй координационных сфер для решетки ГЦК, при этом общее количество атомов $z_c = 12 + 4 = 16$. Такой подход связан с тем, что атомы первой координационной сферы (12 атомов) связаны не только друг с другом и центральным атомом, но и с атомами второй сферы, которые принадлежат к общим с ними тетраэдрам. На рис. 2 показан принцип построения решетки ГЦК, где атомы первой и второй координационных сфер выделены разным цветом.

Таких атомов, не входящих в первую координационную сферу, но образующих общие тетраэдры с входящими в нее атомами, – 8; учитывая, что они находятся на вдвое большем расстоянии от центрального атома, их влияние грубо можно считать вдвое меньшим. Таким образом учитывается влияние 12-ти атомов в первой координационной сфере и влияние половины от указанных 8-ми атомов во второй сфере (всего 16).

Используя предложенный подход, были получены значения для энергии связи в элементарной ячейке алюминия, близкие к значениям, полученным разными исследователями, но с использованием более сложных и объемных вычислений.

Как видно из табл. 1, значения энергии связи в элементарной ячейке алюминия, полученные предложенным методом, превышают энергии, полученные для парной связи и близки к энергиям многочастичной связи. Также следует отметить, что приведенные данные по энергиям связи из различных литературных источников не учитывают возможность структурных перестроек в жидком алюминии. Таким образом, подставляя полученные значения энергии $E_{св}$ в выражения (1) и (2), получаем температурный интервал, при котором структурные преобразования в жидком алюминии наиболее вероятны. Эти данные представлены в табл. 2.

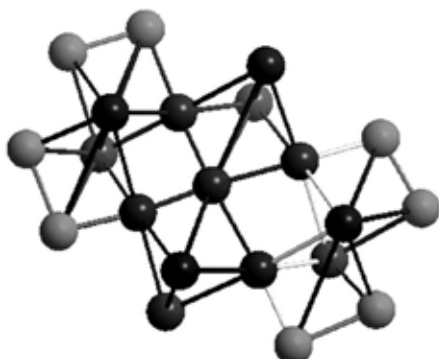


Рис. 2. Принцип построения структуры ГЦК

Таблица 1. Сравнение данных, полученных разработанным методом, с данными из различных литературных источников

Метод	Энергия связи
Разработанный метод	0,124 эВ эл. яч.
Погруженного атома [13]	0,06 эВ/атом
Модифицированный потенциал Морзе [14]	0,08 эВ/атом
Потенциал Шоммерса [14]	0,088 эВ/атом
Псевдопотенциалов [15]	0,075 эВ/атом
Метод Сироты М. М. [16]	0,252 эВ эл. яч.
Трехионное взаимодействие [17]	933К: 0,186 эВ/(3 атома) 1500К: 0,203 эВ/(3 атома) 2100К: 0,223 эВ/(3 атома)

Таблица 2. Данные, полученные в результате вычислительного эксперимента для алюминия

Структура	$E_{св}$, эВ/эл. яч.	$E_{св} \cdot 10^{20}$, Дж/эл. яч.	$T_{превр}$, К	
			расчетная	литературная
ГЦК (алюминий)	0,124	1,997	1139 ± 20	1133 ± 20

Выводы

Показана возможность вычисления температурных интервалов структурных превращений алюминия в жидком состоянии, которые согласуются с интервалами, полученными экспериментальным путем.

Предложен простой метод экспресс-прогнозирования интервалов структурных превращений при внешнем воздействии, выраженных в Дж/эл.яч. и в эВ/эл. яч.

Предложен метод экспресс-оценки энергии связи в кристаллической решетке, основанный на принципе равномерного распределения энергий по связям и пропорциональности энергии первого потенциала ионизации.



Список литературы

1. Васин М. Г., Ладьянов В. И. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях: Часть 1. Экспериментальные данные // Вестник удмуртского университета. Физика. – 2005. – № 4. – С. 99-116.
2. Погорелов А. И. Совершенствование технологии плавки и литья алюминиевых сплавов на основе исследования их строения и свойств в жидком состоянии. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Запорожье. – 1998. – 19 с.
3. Попель С. И., Спиридонов М. А., Жукова Л. А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах (по данным электронографии) // УГТУ, Екатеринбург. – 1997. – 121 с.

4. Скребцов А. М., Иванов Г. А., Петренко Д. И. Структурные превращения в алюминиевом расплаве в зависимости от режимов температурно-временной обработки // Труды Одесского политехнического университета. – 2005. – № 2. – С. 75-78.
5. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Под ред. академика С. В. Вонсовского. – 4-е изд. – Л.: Наука. – 1972. – 424 с.
6. Регель В. Р., Слущер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая теория прочности твердых тел // УФН. – 1972. – С. 193-228.
7. Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1976. – 141 с.
8. Глебовский П. А., Петров Ю. А. Кинетическая трактовка структурно-временного критерия разрушения // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 1021-1024.
9. Шеннон К. Э. Работы по теории информации и кибернетике. – М.: ИЛ, 1963. – 829 с.
10. Ландау Л. Д. Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т. I. – 512 с.
11. Ганкин В. Ю., Ганкин Ю. В. Общая химия XXI век // СПб.: Химиздат, 2002. – 328 с.
12. Физическое материаловедение. Физика твердого тела. Под ред. Б. А. Калина. – М.: Московский инженерно-технический институт, 2007. – Т. 1. – 306 с.
13. Руденко А. Н., Мазуренко В. Г., Кислов А. Н. Моделирование динамики решетки икосаэдрического квазикристалла Al-Cu-Fe // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 2. – С. 342-345.
14. Сдобняков Н. Ю. Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокпель алюминия с использованием потенциала Шоммерса // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.
15. Чудинов В. Г. Кооперативный механизм самодиффузии в металлах // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – № 7. – С. 133-135.
16. Сирота Н. Н. Энергия связи, фоновые спектры и термодинамические свойства элементов со структурами A1, A2, A3, A4 – Al, Cu, V, Ti, Mg, Si, Sn // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – № 9. – С. 1674-1679.
17. Василиу Е. В. Трехионные взаимодействия и структура жидких металлов // Труды Одесского политехнического университета. – 2001. – № 1. – С. 35-42.

Поступила 18.12.2014

Вниманию авторов!

*Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь аннотации и ключевые слова на русском, украинском и английском языках. Объем статьи – не более **10 стр.**, рисунков – не более **5**.*

*Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.*

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.