

УДК: 512.017

Я.Ю. Дмитрішина*Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, м. Миколаїв***АНАЛІЗ СТІЙКОСТІ СТРУКТУРИ БЛИЖНЬОГО ПОРЯДКУ У РІДКОМУ АЛЮМІНІЇ**

Розроблено метод прогнозування умов, за яких можливі фазові переходи другого роду у рідкометалевій системі, заснований на уявленнях про рівномірний розподіл енергій зв'язку в кристалічній ґратці металу.

Ключові слова: фазовий перехід, кластери, рідкий алюміній, прогнозування, енергія зв'язку, структурні перетворення.

Я.Ю. Дмитрішина*Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, г. Николаев***АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ**

Разработан метод прогнозирования условий, при которых возможны фазовые переходы второго рода в жидкометаллической системе, основанный на представлении о равномерном распределении энергии связей в кристаллической решетке металла.

Ключевые слова: фазовый переход, кластеры, жидкий алюминий, прогнозирование, энергия связи, структурные превращения.

Ya.Yu. Dmytrishyna*Institute of the pulse processes and technology NAS of Ukraine***ANALYSIS OF SUSTAINABILITY OF THE STRUCTURE OF THE MIDDLE ORDER IN LIQUID ALUMINUM**

A method for predicting the conditions, under which second order phase transitions in liquid metal systems are possible, is 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: phase transition, clusters, liquid aluminum, forecasting, binding energy, structural transformations.

Анализ последних исследований и публикаций.

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 такой 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 (гранцентрированный 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 наблюдается три структурных превращения. Причем в зависимости от процентного содержания кремния в расплаве, скорости и способа нагрева расплава и способа обработки, условия структурных превращений могут изменяться [4]. Это значит, что для каждого конкретного сплава необходимо экспериментально определить оптимальные режимы и температурные интервалы обработки, что на практике стоит затрат времени, материальных и энергетических ресурсов.

Преобразование структуры во многом связано с разрушением, либо необратимым нарушением, текущей структуры. Поэтому актуален поиск методов, способных оценить степень хаотичности структуры, вероятность ее существования в некоторых условиях, в итоге - прогнозировать условия, при которых структурные превращения в ближнем порядке металлической жидкости наиболее вероятны.

Постановка задачи

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

Благодаря процессу постоянного разрушения и образования кластеров с переходной зоной под воздействием тепловых колебаний формируются 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, Δt , известны из теории Френкеля [5] и теории кинетической прочности твердых тел [6]

$$\begin{cases} \tau_{\text{фл}} = \tau_0 e^{\frac{E_{\text{кл}}}{kT}}, \\ \Delta t = \tau_0 \frac{E_{\text{кл}}}{kT}, \end{cases} \quad (1)$$

где τ_0 – 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 значение величин $k_1 = \Delta t / \tau_{\text{фл}}$, при котором система кластеров не сможет существовать и согласно положениям неравновесной термодинамики, либо разрушится, либо преобразуется в энергетически более выгодное состояние [7]. Предлагается использовать k_1 как критерий для оценки устойчивости структуры ближнего порядка жидкого алюминия при заданных условиях.

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

$$P = 1 - e^{\frac{-E_{\text{кл}}}{\tau_{\text{фл}}}} \quad (2)$$

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

$$S = P \ln P \quad (3)$$

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

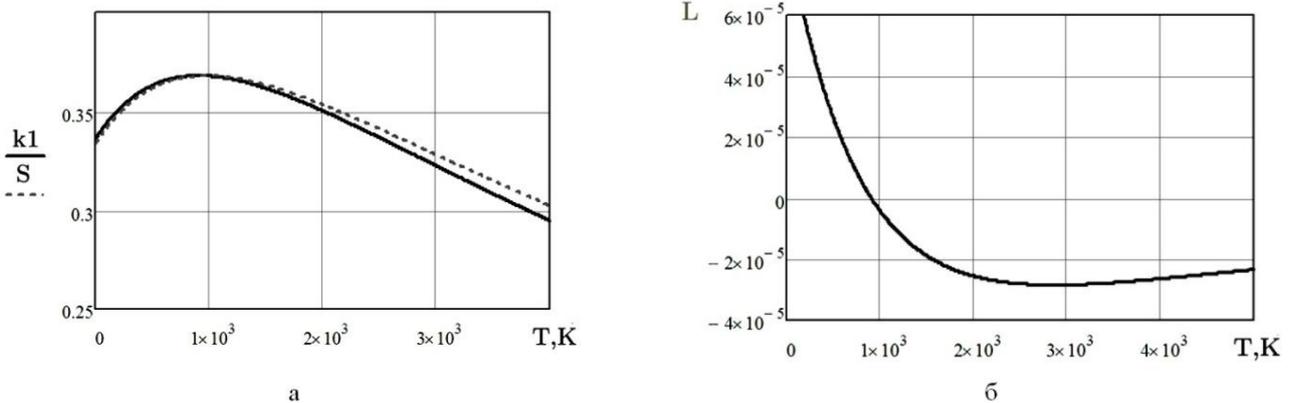


Рис. 1. - Температурные зависимости отношения энтропии Шеннона параметра k_1 к (а) и производной L .

Исследования структуры ближнего порядка жидких металлов показали, что они сохраняют ближний порядок, подобный такому в твердом состоянии, т.е. 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 термодинамики [7] кластер будет стремиться к установлению более устойчивой и энергетически выгодной структуры при данных

условиях. Установление такой структуры возможно путем уменьшения количества атомов в первой координационной сфере ближнего порядка, по сути, структурного превращения.

Для того, чтобы достичь условий, при которых структурное превращение наиболее вероятно, необходимо, чтобы энергия, поглощенная расплавом, была максимально приближена к энергии связи атомов в структуре ближнего порядка.

Цель работы – показать возможность структурных превращений в жидком алюминии и разработать метод прогнозирования возможного интервала превращений при внешнем воздействии.

Изложение основного материала

Для вычисления энергии связи используются весьма сложные и ресурсоемкие для расчетов методы, при этом результаты вычислений остаются приближенными. Поэтому актуально разработать более простой и относительно быстрый метод определения энергии связи в ближнем порядке атомов в кластере. Возможность такого подхода 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 с решеткой гранцентрированный куб (ГЦК) – 12). Координационные числа, свойственные алюминию в жидком состоянии, меньше таковых в твердом (от 10 до 8). Логично предположить, что это связано не с изменением структуры ближнего порядка, а с периодичностью разрушения кластеров $\tau_{фл}$. Таким образом, есть некое среднее количество атомов, находящихся в свободном состоянии, и среднее количество атомов, находящихся в оседлом состоянии;

- степень окисления (валентность), алюминия, равна 3, т.е. один атом алюминия может присоединить к себе еще три атома своего типа, структура для элемента из 4-х атомов геометрически может быть описана как 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

$$E_{св} = \frac{E_{п.и.}}{(n_e + 1)z_c - n_e} \quad (4)$$

где $E_{п.и.}$ - 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.

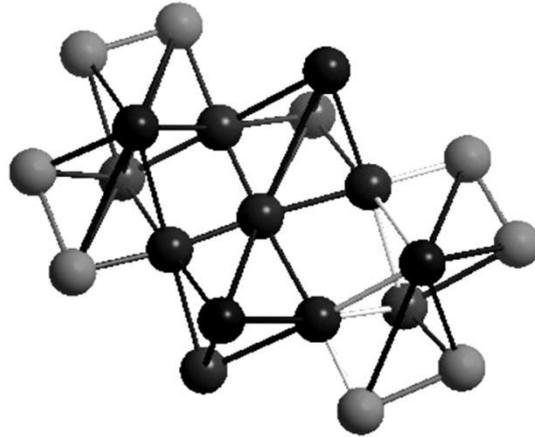


Рис. 2. - Модельная структура кристаллической решетки ГЦК, собранная из тетраэдров.

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.

Таблица 1.

Сравнение данных, полученных разработанным методом, с данными из литературных источников, полученными различными методами.

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

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 температуру, при которой структурные преобразования в жидком алюминии наиболее вероятны. Так как расчеты весьма приближенны и направлены на получение

экспресс-оценки, логично будет представить эту температуру интервалом с разбросом в 20К. Эти данные представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Данные, полученные в результате вычислительного эксперимента для алюминия.

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

Выводы

1. Предложен критерий оценки устойчивости структуры ближнего порядка в жидком алюминии, который коррелирует с энтропией Шеннона, полученной для той же структуры.
2. Показана возможность вычисления температурных интервалов структурных превращений алюминия в жидком состоянии, которые согласуются с интервалами, полученными экспериментальным путем.
3. Предложен простой метод экспресс-прогнозирования интервалов структурных превращений при внешнем воздействии, выраженных в Дж/эл.ячейку и в эВ/эл. ячейку.
4. Предложен метод экспресс-оценки энергии связи в кристаллической решетке, основанный на принципе равномерного распределения энергий по связям и пропорциональности энергии первого потенциала ионизации.

Список использованной 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. дисс. на соиск. уч. степени канд.техн. наук. по специальности 05.16.03 – Металлургия цветных и редких металлов. - 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. Т. I. М.: Наука, 1969. – 512 с.
- 11 Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Общая химия XXI век // СПб.: Химиздат, 2002. – 328 с.
- 12 Физическое материаловедение. Т.1. Физика твердого тела. Под. ред. Калина Б.А. М.: Московский инженерно-технический институт, 2007. – 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, фононные 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.

Рецензент статьи –

Кускова Н.И., в.н.с., д.т.н., проф..