

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА

А.Г. Воронцов, Д.К. Белащенко

В статье проведено исследование атомных моделей расплава железа при температурах от 1833 до 2023 К. Анализ атомной структуры методом Вороного–Делоне показал, что при температурах 1833–1923 К структура изменяется незначительно, в то время как в диапазоне температур 1923–2023 К происходят ощутимые изменения. Около температуры плавления велика доля плотноупакованных фрагментов, а при температуре 2023 К жидкое железо приближается к модели случайной плотноупакованной жидкости.

Введение

Вопреки существовавшему несколько десятилетий назад мнению, сейчас известно, что расплавы металлов претерпевают существенные изменения структуры при нагреве, что чрезвычайно важно для решения прикладных задач материаловедения. Основные трудности при определении изменений в расплавах металлов связаны с их постепенностью и малым количеством экспериментальных данных. Высокие температуры и повышенная реакционная способность сильно затрудняют постановку качественных экспериментов. Появление мощных компьютеров сделало возможным получение компьютерных моделей структуры расплава, воспроизводящих доступные экспериментальные данные по структуре. Это открыло дорогу для анализа изменений происходящих в расплавах и качественном их понимании.

Целью этой работы является исследование моделей расплава железа в диапазоне температур 1833–2023 К с помощью статистико-геометрических методов и определение структурных изменений в нем.

Метод

Для исследования температурных изменений расплава Fe были использованы модели, построенные по данным дифракционного эксперимента методом Реатто [1]. В этом методе парный атомный потенциал выбирается так, чтобы метод молекулярной динамики с этим потенциалом правильно воспроизводил функцию радиального распределения, известную из эксперимента. Были получены модели, содержащие 4000 атомов. Сравнение экспериментальных и модельных функций радиального распределения для двух температур приведено на рис. 1. Экспериментальная и модельная функции радиального распределения практически неразличимы.

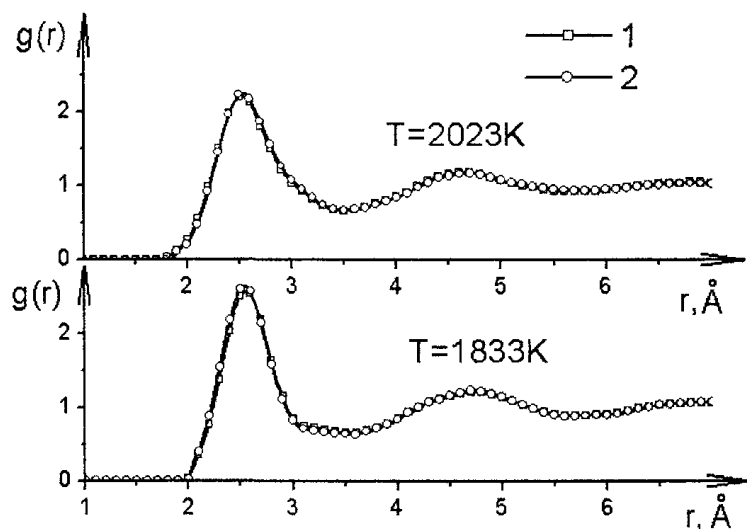


Рис. 1. Функции радиального распределения расплава железа при температурах 1833 и 2023К: 1 – эксперимент, 2 – модель

Для анализа информации, заключенной в моделях использовался метод Вороного–Делоне [2]. В этом методе все пространство разбивается на фигуры простой формы: многогранники Вороного или симплексы Делоне. Разбиение пространства на многогранники Вороного или симплексы Делоне строится без использования трансляционной симметрии, что определило применение этого метода для изучения статистических закономерностей жидкостей и аморфных веществ.

Многогранник Вороного – область пространства, находящаяся ближе к одному из атомов, чем к остальным, является обобщением ячейки Вигнера–Зейца для неупорядоченных структур. Атомы, чьи МВ имеют общую грань,

естественно считать геометрическими соседями. Соединив центры атомов, являющихся геометрическими соседями, можно получить симплексы Делоне, показывающие сетку связей, т.е. направление и количество геометрических связей атома. Анализ разбиения Вороного или Делоне основан на изучении статистических закономерностей форм и размеров получающихся областей. Для многогранников изучаются распределения по объему, количеству граней, площади поверхности многогранника и коэффициенту сферичности (C). Коэффициент сферичности это нормированная мера [2], которая измеряется в пределах от 0 до 1, причем если он близок к 0, то фигура плоская, а если близок к 1, то фигура похожа на сферу.

Для симплексов Делоне используются меры [2] тетраэдричность (T), октаэдричность (O) – безразмерные величины, численно характеризующие близость симплекса к правильному тетраэдру, октаэдру. Эти меры построены таким образом, что для правильных фигур они обращаются в 0, симплексы с мерами далекими от 0 значительно искажены.

Симплексы Делоне имеют еще одно интересное свойство, он определяет не только связи атомов, но и положение сферических полостей между атомами. Можно показать [2], что 4 атома, касающиеся «пустой» сферы, образуют симплекс Делоне, и наоборот симплекс Делоне задает положение «пустой» сферы. Под «пустой» понимается сфера, не пересекающаяся с другими атомными сферами. Симплициальные полости несут информацию о взаимном расположении 4-х атомов, поэтому связаны не только с парными корреляциями расположения атомов. Система полостей, как показали недавние работы [3–5], помогает полнее раскрыть особенности атомной структуры модели. Симплициальные полости могут пересекаться, образуя пустоты сложной формы. Число пересечений симплициальной полости с соседними полостями не может превышать 4-х и численно характеризует рыхлость расположения 4-ки атомов симплекса [5]. Симплексы с числом пересечений 0, 1 и 2 являются частью плотной структуры (такие симплексы доминируют в кристаллах и плотноупакованных системах), симплексы с 3 и 4 пересечениями – фрагменты рыхлой структуры. Эти типы симплексов преобладают в простых жидкостях при околоскритических температурах [5]. Симплексы с числом соседей $0 \dots 4$ для краткости будем обозначать $n0 \dots n4$.

Результаты

В моделях расплава железа для температур 1833, 1873, 1923 и 2023 К были построены многогранники Вороного и симплексов Делоне. На рис. 2 и 3 представлены изменения параметров многогранников Вороного при повышении температуры расплава железа. Можно отметить постепенное увеличение среднего объема приходящегося на 1 атом и изменение коэффициента сферичности. Значительное изменение распределения многогранников по объему между температурами 1923 и 2023 К, и появление многогранников с малыми коэффициентами сферичности при этих же температурах говорит о том, что при этих температурах наблюдается ощутимое изменение геометрии взаимного расположения атомов.

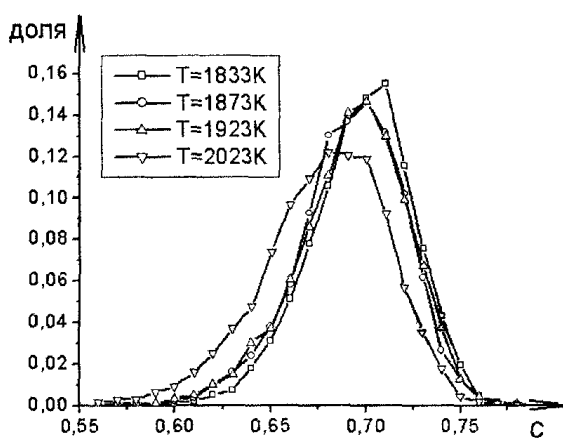


Рис. 2. Распределение многогранников Вороного по значению коэффициента сферичности в моделях расплава железа при различных температурах

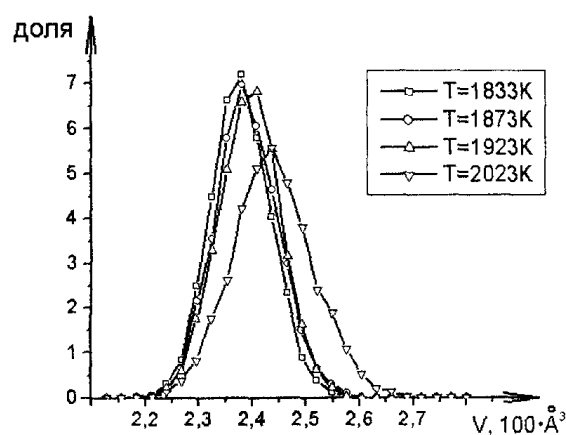


Рис. 3. Распределение многогранников Вороного по значению объема в моделях расплава железа при различных температурах

Распределение симплексов Делоне по значению мер T и O показаны на рис. 4, 5, вертикальными линиями показана условная граница правильных симплексов. Она определяется по сим-

плексам, присутствующим в немного деформированных плотноупакованных кристаллах [2]. По результатам представленным на графике можно отметить незначительные изменения в диапазоне температур 1833–1923 К и заметное снижение доли правильных тетраэдров в интервале температур 1923–2023 К. Зависимость октаэдричности от температуры менее наглядна, но на ней так же проявляются незначительные изменения при температурах 1833–1923 К, которые становятся более заметны при температурах 1923–2023 К.

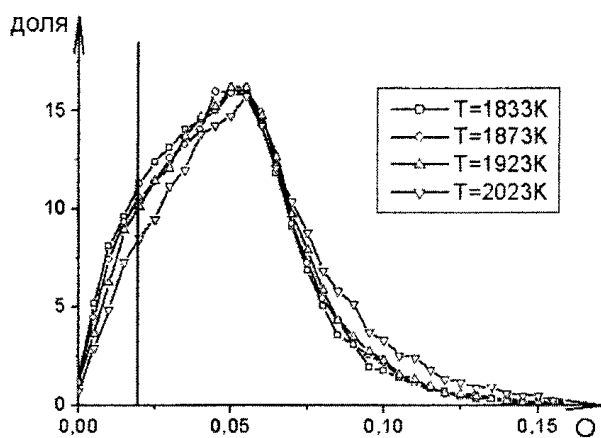


Рис. 4. Распределение симплексов Делоне по значению меры октаэдричности в моделях расплава железа при различных температурах

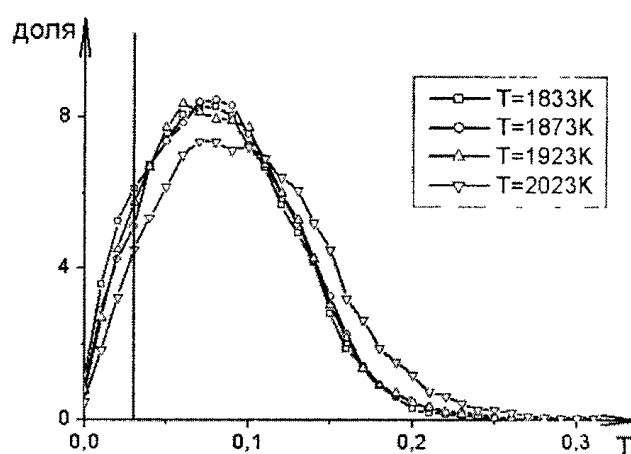


Рис. 5. Распределение симплексов Делоне по значению меры тетраэдричности в моделях расплава железа при различных температурах

Исследование числа соседей симплициальных полостей является наглядным способом оценить изменения пространственной геометрической структуры. Эти параметры не зависят от плотности системы, а характеризуют изменение взаимного расположения атомов [5]. Изменение доли симплициальных полостей с различным числом соседей представлено на рис. 6. Можно заключить, что расплав железа вблизи температуры плавления обладает плотной структурой, с доминирующим числом симплексов n2. Доля симплексов n2 составляет порядка 45 %, что свойственно структурам с плотной упаковкой (в идеальных кристаллах ГЦК и ГПУ доля симплексов n2 = 66 %). При повышении температуры доля симплексов n2, характерных для плотных структур падает до 40%, а доля симплексов n3 и n4, характерных для рыхлых структур, растет и достигает около температуры 2023 К 29 % и 19 % соответственно. Такое соотношение более характерно для идеальной случайной плотноупакованной [6] жидкости.

Изменение доли симплициальных полостей с различным числом соседей представлено на рис. 6. Можно заключить, что расплав железа вблизи температуры плавления обладает плотной структурой, с доминирующим числом симплексов n2. Доля симплексов n2 составляет порядка 45 %, что свойственно структурам с плотной упаковкой (в идеальных кристаллах ГЦК и ГПУ доля симплексов n2 = 66 %). При повышении температуры доля симплексов n2, характерных для плотных структур падает до 40%, а доля симплексов n3 и n4, характерных для рыхлых структур, растет и достигает около температуры 2023 К 29 % и 19 % соответственно. Такое соотношение более характерно для идеальной случайной плотноупакованной [6] жидкости.

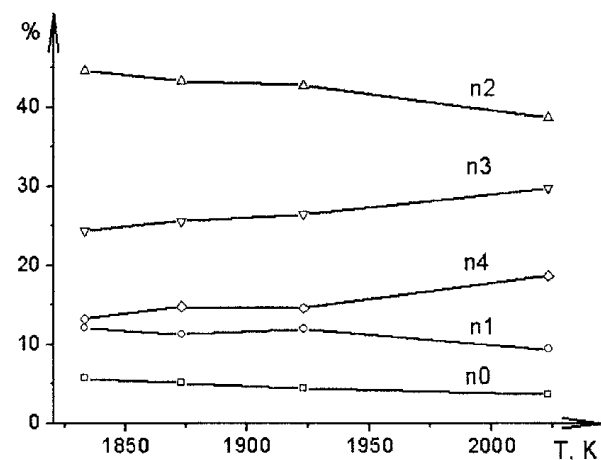


Рис. 6. Доля симплексов с различным числом соседей в моделях расплава железа при различных температурах

Заключение

В данной работе проанализированы модели расплава железа при нескольких температурах, от 1833 до 2023 К. Анализ атомной структуры методом Вороного–Делоне показал, что при температурах 1833–1923 К структура изменяется незначительно, в то время как в диапазоне температур 1923–2023 К происходят ощутимые изменения. Около температуры плавления велика доля плотноупакованных фрагментов, а при температуре 2023 К жидкое железо приближается к модели случайной плотноупакованной жидкости

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-03-32368-а, № 04-02-96013-р2004урал_а.

Литература

1. L. Reatto, D. Levesque and J.J. Weis Iterative Predictor-corrector method for extraction of the pair interaction from structural data for dense classical liquids // Phys. Rev. A. – 1986. – V. 33. – № 5. – P. 3451–3465.
2. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2000. – 214 с.
3. V.P. Voloshin, S. Beaufils and N.N. Medvedev Void space analysis of the structure of liquids // Journal of molecular liquids. – 2002. – V. 96–97. – P.101–112.
4. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Анализ межатомного пространства в жидком цезии // ЖФХ. – 2003. – Т. 77. – № 11. – С. 1800–1804.
5. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р. Статистико-геометрическое исследование структуры расплавов цезия и ртути // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Т. 1. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – С. 204–208.
6. Займан Дж. Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982. – 592 с.

Поступила в редакцию 3 марта 2005 г.