

ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ И ПЛАВЛЕНИИ ГЦК-ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

М.Н. Магомедов

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,
пр-т Шамиля 39-а, Махачкала, Российская Федерация,
E-mail: mahmag4@mail.ru*

CONCERNING THE STATE EQUATION AND MELTING OF FCC-IRON AT HIGH PRESSURES

M.N. Magomedov

*Federal State Budget-Funded Institution of Science
“Institute for Geothermal Research of Daghestan Scientific Centre of Russian Academy of Sciences”,
39-a Chamilya str., Makhachkala, Russian Federation,
E-mail: mahmag4@mail.ru*

Исходя из парного межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса, получены уравнение состояния (P) и барические зависимости теплофизических свойств ГЦК модификации железа: B_T – модуля упругости и $B'(P)$, α_p – коэффициента теплового расширения, C_v и C_p – изохорной и изобарной теплоемкости, T_m – температуры плавления и $T_m'(P)$.

On the basis of the pairwise interatomic Mie-Lennard-Jones potential the state equation (P) and the baric dependencies of thermophysical properties of the FCC ferrum modification are received: the elastic modulus B_T and $B'(P)$, the coefficient of thermal expansion α_p and $\alpha_p'(P)$, the isochoric and isobaric heat capacities C_v and C_p and $C_v'(P)$, the melting temperature T_m and $T_m'(P)$.

При низких давлениях ($P \cong 0$) твердое железо может существовать в трех кристаллических модификациях [1, 2]:

при $T \leq 1185$ К стабильна фаза α -Fe с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$, где k_n – первое координационное число, k_p – коэффициент упаковки структуры;

при $1185 \text{ К} \leq T \leq 1667$ К стабильна фаза γ -Fe с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой: $k_n = 12$, $k_p = 0.7405$;

при $1667 \text{ К} \leq T \leq T_m = 1811$ К стабильна фаза δ -Fe с ОЦК структурой: $k_n = 8$, $k_p = 0.6802$.

В работах [3, 4] были рассчитаны свойства железа с ОЦК структурой. В данной работе будут рассчитаны барические зависимости теплофизических свойств γ -Fe с ГЦК структурой.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырехпараметрического потенциала Ми-Леннард-Джонса, имеющего вид [5, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – параметры.

Первоначально в [5, гл. 3] все четыре параметра потенциала (1) однозначно вычислялись из замкнутой системы четырех уравнений, в которую входили четыре экспериментально определенных при $T = 0$ К и $P = 0$ величины, которые для α -Fe равны: $V_0 = 7.0494 \text{ cm}^3/\text{mol}$ – молярный объем, $L_0 = 413.8 \text{ kJ/mol}$ – удельная энергия атомизации, $\Theta_0 = 478$ К – температура Дебая и $\gamma_0 = 1.7$ – первый параметр Грюнайзена. Таким путем в [5, гл. 3] для α -Fe был получен следующий набор параметров потенциала (1) (здесь k_B – постоянная Больцмана):

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 12576.7 \text{ К}, \quad b = 8.26, \quad a = 3.58. \quad (2)$$

Именно эти параметры были использованы в работе [3] для изучения изменения поверхностных и диффузионных свойств ОЦК железа при изотермическом сжатии.

Но, как было указано в [5, гл.2], величина Θ_0 определяется из экспериментальных данных не вполне точно. Так как для железа $k_B \Theta_0/D \ll 1$, то неопределенность величины Θ_0 слабо скажется на вычислении параметров D и b , но существенно изменит величину степени притяжения потенциала (a). Поэтому в [4] значение a для ОЦК железа было скорректировано по величине $\alpha_p(P, T)$ – коэффициенту теплового расширения при $P = 0$ и $T = 300 \text{ К}$. Для α -Fe имеем [1, стр. 197]: $\alpha_p(0, 300 \text{ К}) = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Подгонка под это значение и дала величину степени равную: $a(\alpha\text{-Fe}) = 2.95$. Использование параметров потенциала (2) с новым значением $a(\alpha\text{-Fe}) = 2.95$ позволило в [4] получить намного лучшее согласие с экспериментом как по уравнению состояния ОЦК-Fe, так и по барической зависимости его теплофизических свойств.

В данной работе для ГЦК фазы железа потенциальные параметры r_0 , D и a были переопределены с учетом свойств γ -Fe. Значение r_0 определялось из известной зависимости межатомного расстояния от структуры кристалла [6, стр. 141]: если при полиморфном превращении величина первого координационного числа k_n возрастает в последовательности:

$$3 \text{ (структура A9)} \rightarrow 4 \text{ (A4)} \rightarrow 6 \text{ (A5)} \rightarrow 8 \text{ (A2)} \rightarrow 12 \text{ (A1)},$$

то длина межатомной связи возрастает в последовательности:

$$1.00 \rightarrow 1.02 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.11 \rightarrow 1.14.$$

Отсюда легко получить: $r_0(12) = r_0(8)(1.14/1.11) = 2.5445 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Так как для железа при переходе от ОЦК к ГЦК структуре значение энергии межатомной связи кристалла перераспределяется от $k_n = 8$ к связям с $k_n = 12$, то величина глубины парной межатомной связи для ГЦК железа была переопределена по формуле: $D(12) = (8/12)D(8)$.

Значение $a(\gamma\text{-Fe})$ – степень притяжения потенциала (2) для ГЦК- γ -Fe определяли путем подгонки под величину $\alpha_p(0, 1200 \text{ К})$ – коэффициента теплового расширения γ -Fe при $P = 0$ и $T = 1200 \text{ К}$: $\alpha_p(0, 1200 \text{ К}) = 67.2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [1]. Таким образом, для ГЦК γ -Fe были получены следующие параметры парного потенциала межатомного взаимодействия (1):

$$r_0 = 2.5445 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 8384.467 \text{ К}, \quad b = 8.26, \quad a = 2.12. \quad (3)$$

Далее, методом, предложенным в работах [3, 4], были рассчитаны свойства ГЦК железа.

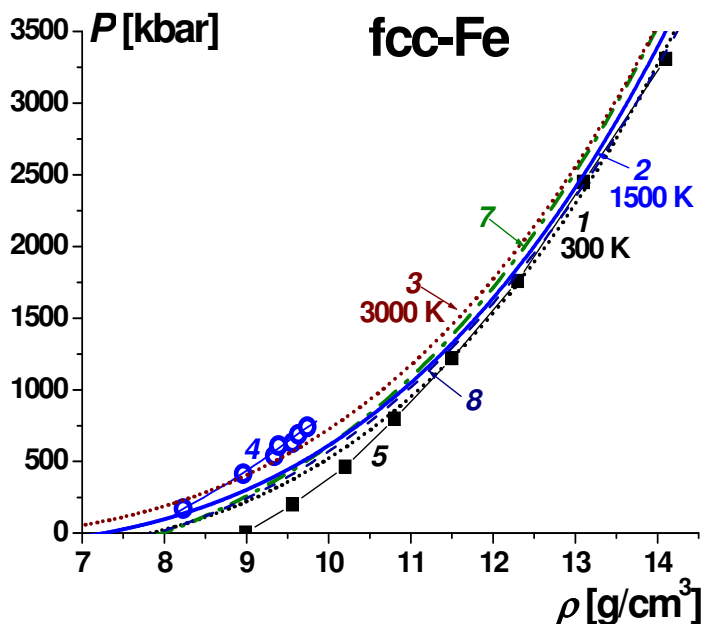


Рис. 1 - Изотермы уравнения состояния ГЦК-Fe, рассчитанные с параметрами (3). Линии 1-3 – наши расчеты при $T = 300, 1500, 3000 \text{ К}$, соответственно

(измерено до $\sim 2.5 \text{ Mbar}$): $\rho_0 = 8.3 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 4.444 \text{ km/s}$, $n = 4.88$.

Штриховая линия 8 – получена в [9, tabl. 1] путем аппроксимации экспериментальных данных для ГЦК- γ -Fe (полученных до $1 \text{ Mbar} = 100 \text{ GPa}$) уравнением Birch-Murnaghan вида:

На Рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ГЦК-Fe: $P(\rho)$, где $\rho = m/V$ – плотность. Линии 1-3 – наши расчеты с потенциалом (3): точечная линия 1 – изотерма $T = 300 \text{ К}$, сплошная линия 2 – изотерма $T = 1500 \text{ К}$, точечная линия 3 – изотерма $T = 3000 \text{ К}$. Тонкая сплошная линия 4 – изотерма $T = 298 \text{ К}$ рассчитанная в [7]. Кружки – результаты ударного сжатия ГЦК- γ -Fe из [7]. Тонкая сплошная линия с квадратами 5 – расчеты упругой изотермы $T = 0 \text{ К}$ из работы [8]. Штрихпунктирная линия 7 – упругая изотерма для ГЦК- γ -Fe из обзора [2]:

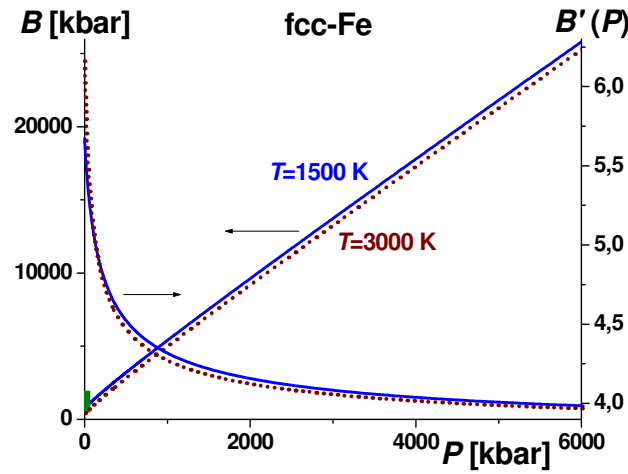
$$P = \frac{\rho_0}{n} C_0^2 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right], \quad (4)$$

где для ГЦК- γ -Fe (измерено до $\sim 0.4 \text{ Mbar}$): $\rho_0 = 7.98 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 4.57 \text{ km/s}$, $n = 4.0$; для гексагональной фазы: ГПУ- ϵ -Fe

$$P = 1.5B_0 \frac{(1-x^2)}{x^7} \left[1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \frac{(1-x^2)}{x^2} \right], \quad (5)$$

где $x = (V/V_0)^{1/3} = (\rho_0/\rho)^{1/3}$, $V_0 = 7.076 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\rho_0 = 7.892 \text{ g/cm}^3$, $B_0 = 1330 \pm 30 \text{ kbar}$, $B_0' = 5$. Как видно из Рис. 1, наши зависимости 1-3 хорошо согласуются с зависимостями как из [2] для ГЦК- γ -Fe, так и с данными из работ [7-9].

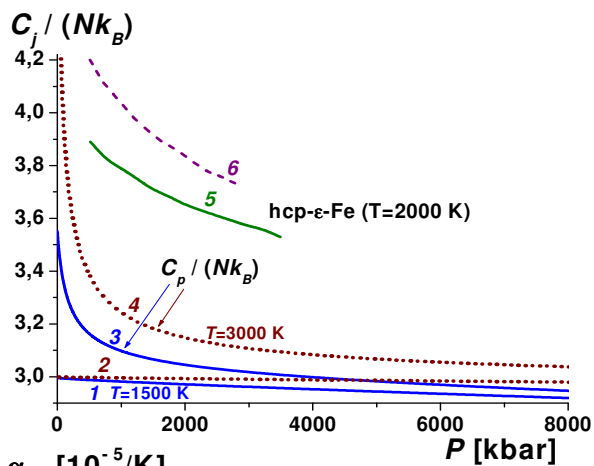
Рассчитав зависимость $P(\rho)$ и зависимость какого-либо свойства $X(\rho)$ вдоль определенной изотермы можно получить барическую зависимость этого свойства $X(P)$ вдоль этой же изотермы.



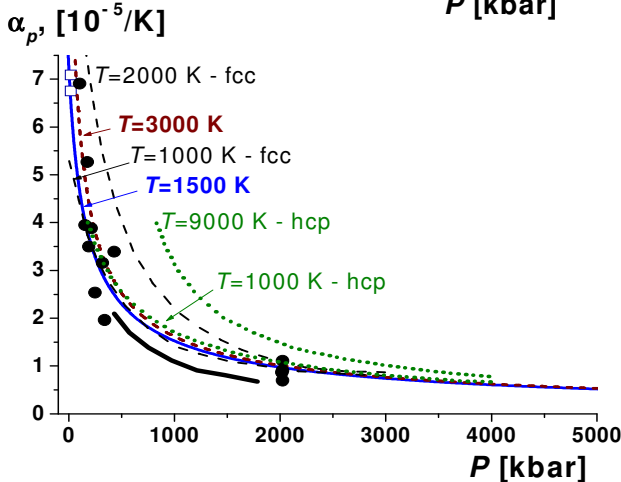
На Рис. 2 показаны барические зависимости для $B_T(P)$ – изотермического модуля сжатия (в kbar, возрастающие линии, левая шкала) и для $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ – производной модуля сжатия по давлению вдоль изотермы (спадающие линии, правая шкала). Сплошные линии получены при $T = 1500 \text{ K}$, точечные – при $T = 3000 \text{ K}$. Оценки других авторов для ГЦК-Fe при $P = 0$ лежат в интервалах: $B_T = 838 \div 1550 \text{ kbar}$, $B'(P) = 4.3 \div 9.6$. Наши данные хорошо вписываются в указанные интервалы. Из Рис. 2 видно, что при низких давлениях $B'(1500 \text{ K}) < B'(3000 \text{ K})$, но с ростом

давления неравенство меняется на противоположное. Видно, что с ростом давления функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а $B'(P)$ стремится к постоянной.

На Рис. 3 сверху показаны изотермы барических зависимостей для $C_V/(Nk_B)$ – изохорной



(линии 1 и 2) и для $C_p/(Nk_B)$ – изобарной (линии 3 и 4) удельных теплоемкостей для ГЦК-Fe. Сплошные линии 1 и 3 получены при $T = 1500 \text{ K}$, пунктирные линии 2 и 4 – изотермы $T = 3000 \text{ K}$. Линии 5 и 6 – расчеты изохорной теплоемкости для ГПУ- ϵ -Fe при $T = 2000 \text{ K}$ из работ [10; 11, fig. 7].



На Рис. 3 внизу показаны изотермы зависимости $\alpha_p(P)$ – коэффициента теплового расширения (в 10^{-5} 1/K) для ГЦК и ГПУ железа. Квадратами около вертикальной оси показаны экспериментальные значения для ГЦК-Fe при $T = 1200 \text{ K}$, $P = 0$. Две тонкие пунктирные линии на интервале $0 \div 3000 \text{ kbar}$ – расчетные данные для ГЦК-Fe из [12]: верхняя кривая для 2000 K , а нижняя – для 1000 K . Две тонкие точечные линии на интервале $180 \div 4000 \text{ kbar}$ – расчетные данные для ГПУ- ϵ -Fe из [13]: верхняя кривая для 9000 K , а нижняя – для 1000 K . Точки и нижняя толстая сплошная линия (для $430 \div 1780 \text{ kbar}$) – экспериментальные оценки, полученные при $T = 1000 \div 5200 \text{ K}$ (см. обзор в [12, 13]). Наши расчетные изотермы при 1500 и 3000 K показаны сплошной и пунктирной линиями для всего интервала давлений.

Для изучения зависимости температуры плавления (T_m) от давления используем формулу Линдемманна. Тогда при $T_m \gg \Theta$, для зависимости T_m от относительного объема (V/V_0) можно получить выражение вида [14]:

$$T_m = T_m(0) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \left[\frac{\Theta(V/V_0)}{\Theta(1)} \right]^2 = T_m(0) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-b/3}, \quad (6)$$

где $T_m(0)$ – температура плавления при $P = 0$, $\Theta(1) = \Theta(V/V_0 = 1)$.

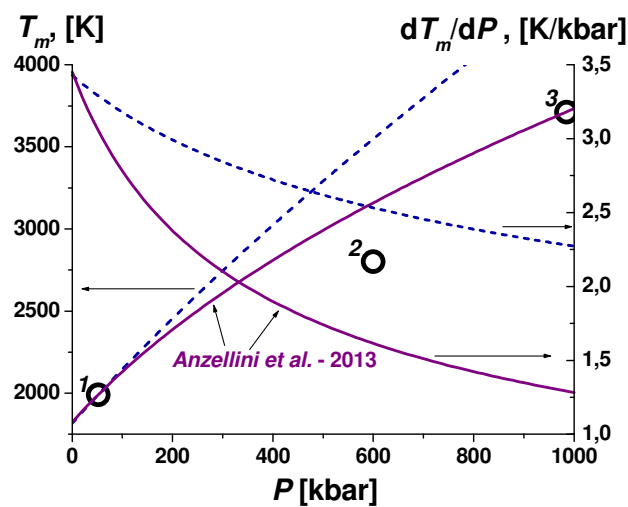
Как видно из Рис. 1, зависимость $P(V/V_0)$ слабо меняется с температурой. Поэтому положим, что относительный объем при плавлении зависит от давления так же, как это описывается упругой изотермой. Взяв экспериментально определенную для ГЦК железа зависимость (4), получим:

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{nP}{\rho_0 C_0^2} \right)^{-1/n}. \quad (7)$$

Учтя, что для железа тройная точка δ - γ -liquid имеет координаты [2, 15]: $P_{t1} = 52$ kbar, $T_m(P_{t1}) = 1991$ К, из (6) и (7) получим:

$$T_m(P) = T_m(P_{t1}) \left[1 + \frac{n(P - P_{t1})}{\rho_0 C_0^2} \right]^{b/(3n)}. \quad (8)$$

На Рис. 4 показаны барические зависимости $T_m(P)$ – (в К, возрастающие линии, левая шкала) и dT_m/dP (в К/кбар, спадающие линии, правая шкала) для ГЦК-железа полученные в [15]



и рассчитанные по формуле (8). Кружками показаны тройные точки: 1 – δ - γ -liquid [2, 15], 2 – γ - ϵ -liquid [2], 3 – γ - ϵ -liquid [15]. Из Рис. 4 видно, что зависимость $T_m(P)$ из (8) проходит выше экспериментальной зависимости из [15], что указывает на приближенность формулы (6): в ней не учитывается рост объема с ростом $T_m(P)$.

Выводы: Используя метод из [3, 4] и корректно определенные параметры межатомного потенциала (1), можно рассчитать изотермы уравнения состояния и барические зависимости решеточных свойств как для ОЦК-Fe, так и для ГЦК-Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_a и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

Список использованных источников:

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. Москва: Наука. 1974. 294 с.
2. Фунтиков А.И. // Теплофизика Высоких Температур. 2003. Т. 41. № 6. С. 954 – 969.
3. Магомедов М.Н. // Физика Металлов и Металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227 – 236.
4. Магомедов М.Н. // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 – 54.
5. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Москва: Физматлит. 2010. 544 с.
6. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. Москва: Диалог-МГУ. 2000. 292 с.
7. Medvedev A.B. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2014. V. 50. № 5. P. 582–598.
8. Asker C., Kargen U., Dubrovinsky L., Abrikosov I. // Earth and Planetary Science Letters. 2010. V. 293. № 1-2. P. 130-134.
9. Campbell A., Danielson L., Richter K., Seagle C.T., Wang Y., Prakapenka V. // Earth and Planetary Science Letters. 2009. V. 286. P. 556 – 564.

10. *Stixrude L., Wasserman E., Cohen R.E.* // *Journal of Geophysical Research.* 1997. V. 102. № B11. P. 24729 – 24739.
11. *Vocadlo L., Alfe D., Gillan M.J., Price G.D.* // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 2003. V. 140. № 1-3. P. 101 – 125.
12. *Wasserman E., Stixrude L., Cohen R. E.* // *Physical Review B.* 1996. V. 53. № 13. P. 8296 – 8309.
13. *Belonoshko A.B.* // *Condensed Matter Physics.* 2010. V. 13. № 2. P. 23605 (11).
14. *Магомедов М.Н.* // *Физика Металлов и Металловедение.* 2008. Т. 105. № 2. С. 127 – 136.
15. *Anzellini S., Dewaele A., Mezouar M., Loubeyre P., Morard G.* // *Science.* 2013 V. 340. № 6131. P. 464 – 466.