

УДК 669+541.451-154:539.27

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВБ. Р. Гельчинский<sup>1,\*</sup>, Э. В. Дюльдина<sup>2</sup>, В. Н. Селиванов<sup>2</sup>,  
академик РАН Л. И. Леонтьев<sup>1</sup>

Поступило 22.08.2018 г.

Основываясь на экспериментальных данных о плотности, в приближении модели ионной связи впервые осуществлено молекулярно-динамическое моделирование многокомпонентных оксидно-фторидных расплавов:  $\text{SiO}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaF}_2\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—FeO}$ . Результаты сопоставлены с литературными экспериментальными и расчётными данными. Полученная модель свидетельствует о слабой температурной зависимости структуры исследуемого расплава. Выявлена повышенная диффузионная подвижность ионов фтора, а также ионов щелочных металлов по сравнению с другими элементами. Показано, что компьютерная модель позволяет получить адекватную информацию о структуре расплава определённого химического состава, а также достаточно реалистичную картину атомной структуры шлакового расплава, которая по основным параметрам хорошо согласуется с данными дифракционного эксперимента.

*Ключевые слова:* оксидно-фторидные расплавы, многокомпонентные, структура, свойства, компьютерное моделирование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852186-189>

Исследование многокомпонентных оксидных и оксидно-фторидных расплавов методами компьютерного моделирования представляет значительный интерес как для более глубокого понимания фундаментальных основ строения и свойств этих сложных систем, так и для более эффективного их использования в процессе подбора рационального шлакового режима в металлургических технологиях в виде шлакообразующих смесей (ШОС). Для разработки более эффективных ШОС необходимо знать фундаментальные закономерности, определяющие их физико-химические и технологические свойства. Такую информацию могут дать микроскопическая теория расплавов и современные методы компьютерного моделирования.

В данной работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава многокомпонентной оксидно-фторидной системы  $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—Na}_2\text{O—K}_2\text{O—CaF}_2\text{—FeO}$ , соответствующей составу промышленной ШОС (в мас. %:  $\text{SiO}_2$  35,35;  $\text{CaO}$  30,79;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8,58;  $\text{MgO}$  1,26;  $\text{CaF}_2$  13,73;  $\text{Na}_2\text{O}$  7,57;  $\text{K}_2\text{O}$  0,88;  $\text{FeO}$  1,82). С учётом этих концентраций проведён пересчёт состава на моль-

ные доли и вычислено соответствующее число ионов в модели для каждого компонента.

По результатам моделирования определена структура субкристаллических группировок атомов, присутствующих в расплаве при температуре начала затвердевания. Проведено обсуждение результатов моделирования и их сопоставление с литературными данными.

Моделирование 8-компонентного оксидно-фторидного расплава размером 2003 иона в основном кубе (длина ребра 31,01 Å) с периодическими граничными условиями провели при экспериментально определённой температуре начала затвердевания (1257 К) и при фиксированном объёме. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда—Хансена (см. [1]). Шаг по времени равнялся  $0,05t_0$ , где  $t_0$  — внутренняя единица времени,  $t_0 = 7,608 \cdot 10^{-14}$  с.

Для получения зависимостей средних квадратов смещения частиц от времени просчитывали 50 000–60 000 шагов. Плотность расплава ( $3,04 \text{ г/см}^3$ ) принимали на основании собственных экспериментальных данных [2].

Потенциалы межчастичного взаимодействия были выбраны в форме Борна—Майера

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j \frac{e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{ij}}\right) + \frac{C_{ij}}{r^6},$$

<sup>1</sup> Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

<sup>2</sup> Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

\*E-mail: brg47@list.ru

где  $r$  — расстояние между центрами ионов;  $Z_i$  — заряд  $i$ -го иона в единицах элементарного заряда  $e$ ;  $B_{ij}$  и  $r_{ij}$  — параметры отталкивания ионных оболочек частиц  $i$  и  $j$ ;  $C_{ij}$  — параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия.

Заряды ионов приняли следующими: 4,00 для Si; -2,00 для O; 3,00 для Al; 2,00 для Ca, Mg и Fe; 1,00 для Na и K; -1,00 для F. Параметры  $B_{ij}$  для различных пар ионов одинакового знака, кроме пар O—O, приняли равными нулю, поскольку эти пары из-за кулоновского отталкивания находятся на большом расстоянии. Для пары O—O значение  $B_{ij}$  взяли из работы [3]. Остальные параметры  $B_{ij}$  приведены в обзоре [1]. Все коэффициенты  $\rho_{ij} = 0,29 \text{ \AA}$  [1].

Основными структурными характеристиками некристаллических многокомпонентных систем являются парциальные парные корреляционные функции (ППКФ)  $g_{ij}(r)$ , описывающие вероятность обнаружения пары частиц сортов  $i$  и  $j$  на расстоянии  $r$ . Они нормированы так, что при  $r \rightarrow \infty$  все  $g_{ij}(r) \rightarrow 1$ . Эти функции непосредственно рассчитываются в методе молекулярной динамики. Базовую информацию о структуре моделируемого расплава дают ППКФ для пар Si—O и Al—O, показанные на рис. 1. Они имеют чёткий и высокий пик в интервале радиуса от 1,4 до 2,0  $\text{\AA}$ , за которым находится широкая область нулевого значения функции. Это свидетельствует о том, что каждый ион  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  окружён притянутыми к ним ионами  $\text{O}^{2-}$ , образующими своеобразную оболочку. Такие группировки ионов участвуют в структурообразовании расплава как самостоятельные структурные единицы.

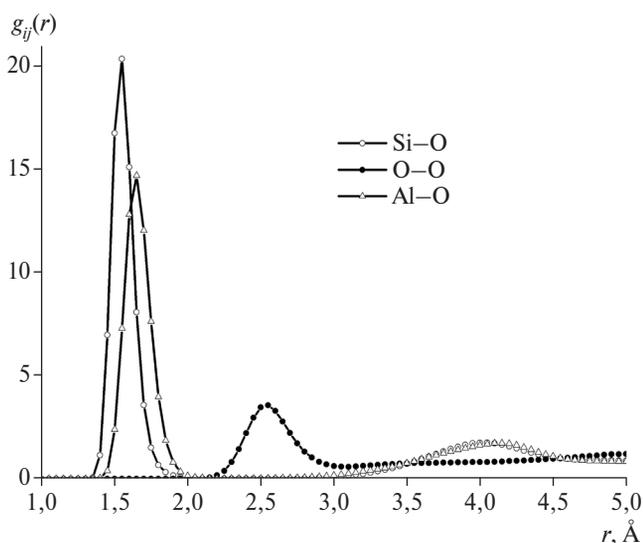


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции для пар Si—O, Al—O и O—O.

Координаты пиков указывают среднее расстояние между центральными ионами  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  и кислородным окружением, составляющее 1,55 и 1,65  $\text{\AA}$  соответственно. Значение 1,55  $\text{\AA}$  близко к расстоянию Si—O в природных силикатах, равному 1,6  $\text{\AA}$ . Количество ионов  $\text{O}^{2-}$ , окружающих ионы  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  (так называемое координационное число  $Z$ ), находится интегрированием ППКФ по ширине пика. Для пиков ППКФ  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  численное интегрирование даёт величину  $Z$ , равную 3,75 и 3,23 соответственно. Эти значения близки к 4, т.е. ионы  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  окружены обычно четырьмя ионами  $\text{O}^{2-}$  и в расплаве присутствуют кремне- и алюмокислородные тетраэдры. Средние размеры тетраэдров (расстояние между центрами ионов кислорода в тетраэдре) определяются по положению максимума ППКФ для пары O—O, составляющему 2,55  $\text{\AA}$  (см. рис. 1).

Небольшое отличие координационного числа для кремния 3,75, полученного по результатам моделирования, от значения 4, вероятно, связано с тем, что в некоторых кремнекислородных тетраэдрах ионы  $\text{O}^{2-}$  замещены практически равновеликими ионами  $\text{F}^{1-}$ . Более значительное отличие от 4 координационного числа пары Al—O, несомненно, связано с тем, что в алюмосиликатах алюминий находится не только в тетраэдрах, но и вне их, выполняя роль связки, аналогично, например, ионам кальция.

Тип анионных группировок, образовавшихся в моделируемой системе, можно определить по параметрам ППКФ пар Si—Si, Si—Al и Al—Al. На кривых, представленных на рис. 2, имеется по одному пику ППКФ, соответствующему двум ближайшим

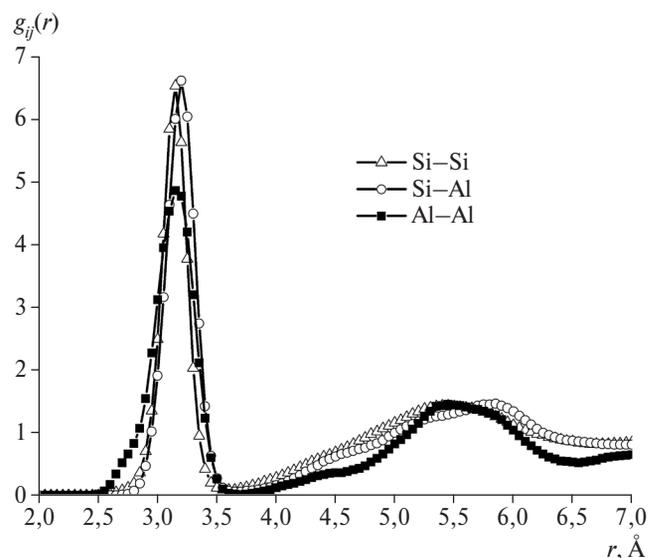


Рис. 2. Парциальные парные корреляционные функции для пар Si—Si, Al—Al и Si—Al.

атомам каждой пары, а также по одному локальному максимуму, соответствующему расположению двух более удалённых атомов пары. Расстояние между двумя ближайшими атомами пар Si–Si, Al–Al и Si–Al в среднем составляет 3,10–3,15 Å, что равно удвоенному расстоянию между ионами этих элементов и кислорода в тетраэдрах. Следовательно, два соседних тетраэдра кремния и алюминия имеют один общий ион кислорода. Расстояние между вторыми максимумами кривых ППРФ рассматриваемых пар атомов составляет 5,5–5,7 Å, что равно удвоенной длине ребра тетраэдров. Следовательно, эти тетраэдры соединены в цепочки, близкие к цепочкам природного минерала волластонита. Цепочечная структура группировок, состоящих из кремне- и алюмокислородных тетраэдров, подтверждается тем, что координационное число для всех пар Si–Si, Al–Al и Si–Al близко к двум. Следует отметить, что положение и высота пиков ППРФ для ряда оксидов, дающих основной вклад в интегральную ПКФ, например SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, хорошо согласуются с данными дифракционного эксперимента для соответствующих расплавов [4]. Нами определена диффузионная подвижность частиц в модели, которая оказалась очень малой, что затрудняет их количественную оценку. Более или менее надёжные данные для коэффициента самодиффузии можно получить только для ионов натрия ( $1,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) и фтора ( $2,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), в меньшей степени — для ионов калия, для которых наблюдаются заметные перемещения частиц в МД-прогоне.

Из теории шлаков известно [5–8], что структура расплавов на основе силикатов и алюмосиликатов кальция и магния определяется тем, как кремнекислородные тетраэдры соединены в полимерные анионы. При этом полагают, что при небольших перегревах над температурой ликвидуса в шлаковых расплавах всех силикатных систем в зависимости от отношения O : Si возникают различные субкристаллические анионные группировки, состоящие из кремнекислородных тетраэдров (изолированных и сдвоенных, колец, цепочек, лент, сеток и трёхмерных каркасов), аналогичные природным минералам и во многом определяющие свойства расплава. Эти положения теории хорошо подтверждают данные визуализации ионной структуры, полученные нами по результатам компьютерного моделирования. На рис. 3 представлен фрагмент системы Si–O–Al в форме шаров. На рисунке стрелками показаны примеры отдельных тетраэдров, состоящих из атома Si или атома Al и четырёх атомов кислорода (стрелка 1), тетраэдрические цепочки (стрелка 2),

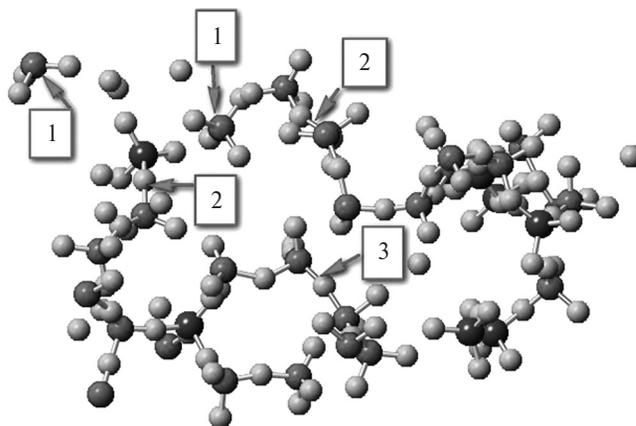


Рис. 3. Фрагмент системы Si–O–Al, где Si — красный, O — голубой и Al — синий шары. Стрелки указывают одиночные тетраэдры (1), цепочки тетраэдров (2) и кольцо из тетраэдров (3).

в которых два соседних тетраэдра кремния и алюминия имеют один общий ион кислорода. Стрелкой 3 отмечено тетраэдрическое кольцо. Используемая нами система визуализации позволяет выявлять в модели тетраэдрические структуры. На рис. 4 представлен тот же фрагмент модели, что на рис. 3, но уже в форме тетраэдров. Здесь отдельные тетраэдры, цепочки и кольцо также отмечены стрелками 1, 2, 3 соответственно.

В заключение следует отметить, что в работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование 8-компонентного оксидофторидного расплава при температуре ликвидуса. Показано, что компьютерная модель позволяет получить достаточно реалистичную картину атомной структуры указанного расплава, которая по основным параметрам хорошо согласуется с данными дифракционного эксперимента и позволяет получить адекват-

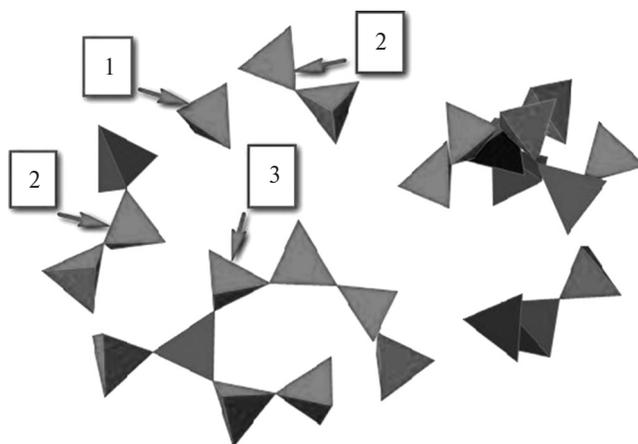


Рис. 4. Фрагмент системы Si–O–Al, где Si–O-тетраэдры — красные и Al–O-тетраэдры — синие. Стрелки указывают одиночные тетраэдры (1), цепочки тетраэдров (2) и кольцо из тетраэдров (3).

ватную информацию о структуре исследованного расплава определённого химического состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
2. *Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Лозовский Е.П., Истомин С.А., Рябов В.В., Ченцов В.П.* Физико-химические свойства расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // *Расплавы*. 2009. № 6. С. 3–10.
3. *Белащенко Д.К., Сапожникова С.Ю.* Компьютерное исследование структуры, термодинамических свойств и механизма переноса ионов в криолит-глиноземных расплавах // *ЖФХ*. 1997. Т. 71. № 6. С. 1036–1040.
4. *Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 355 с.
5. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. М.: Metallurgia, 1966. 702 с.
6. *Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G.* Activities and Ionic Distribution in Liquid Silicates: Application of Polymer Theory // *Can J. Chem.* 1970. V. 48. P. 1456–1464.
7. *Gaskell D.R.* Activities and Free Energies of Mixing in Binary Silicate Melts // *Met. Trans.* 1977. V. 8B. № 1. P. 131–145.
8. *Новиков В.К.* Развитие полимерной модели силикатных расплавов // *Расплавы*. 1987. Т. 1. В. 6. С. 21–33.

## COMPUTER SIMULATION OF THE STRUCTURE OF MULTICOMPONENT OXIDE-FLUORIDE MELTS

**B. R. Gelchinski, E. V. Dyul'dina, V. N. Selivanov, Academician of the RAS L. I. Leontiev**

Received August 22, 2018

Based on the experimental data on the density, the molecular dynamics simulation of multicomponent oxide-fluoride melts was first carried out in the ionic bond model approximation:  $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaF}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--FeO}$ . The results are discussed and compared with the experimental and calculated data. An increased diffusion mobility of fluorine ions as well as ions of alkali metals in comparison with other elements has been revealed. It is shown that the computer model allows obtaining adequate information about the structure of the melt of a certain chemical composition, as well as a fairly realistic picture of the atomic structure of the slag melt, which, according to the main parameters, agrees well with the data of the diffraction experiment.

*Keywords:* oxide-fluoride melts, multicomponent, structure, properties, computer simulation.