

Мальцев Илья Владимирович

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
РАСПЛАВОВ: КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДВИЖЕНИЯ
ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
профессор А. А. Мирзоев.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Воронцов Борис Сергеевич;

кандидат физико-математических наук,
доцент
Майер Александр Евгеньевич.

Ведущая организация – Институт металлургии УрО РАН.

Защита состоится 15 июня 2011 года, в 14 ч 00 мин, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В. И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
д. т. н.

Рощин А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность темы

Развитие современных технологий остро поставило вопрос о научных основах получения монокристаллов и формирования их свойств. В металлургии, где требуется получать качественные отливки, также необходимо знать законы, управляющие формированием микроструктуры при кристаллизации расплавленного металла. Развитие теории процессов затвердевания веществ продолжается уже более 100 лет, накоплен огромный теоретический и экспериментальный материал, изложенный в монографиях Флемингса [1], Любова [2], Скрипова и др. [3] и обзорах Галенко [4], Хойта и др. [5], Нормана и др. [6]. Однако вплоть до настоящего времени две важные проблемы теории кристаллизации сплавов остаются в центре внимания исследователей. Первая из них — задача предсказания температурной и концентрационной зависимости вязкости кристаллизующегося расплава. Вязкость является важнейшим как физическим, так и технологическим параметром, который, с одной стороны, поддается прямому измерению в условиях металлургического производства, а с другой стороны, является чувствительным индикатором состава и структуры расплава [7]. Второй нерешенной проблемой является задача корректного описания поля температур вблизи движущейся границы раздела фаз при учёте влияния скрытой теплоты (так называемая задача Стефана [2]). Как экспериментальное, так и теоретическое решение обеих проблем сталкивается с рядом принципиальных препятствий [1, 2], что затрудняет разработку количественной теории процессов кристаллизации. В последние десятилетия бурно развивается многомасштабный подход в теории кристаллизации, связанный с применением метода фазового поля (ФП) [5, 8] и метода молекулярной динамики (МД) [9]. При этом метод МД используется для получения параметров моделирования, которые необходимы при моделировании на более высоком уровне, в том числе кинетического коэффициента роста, представляющего собой коэффициент пропорциональности между скоростью роста и разностью температур плавления и фазовой границы. Поэтому в качестве цели настоящего исследования мы определим реалистичное описание строения границы раздела фаз и температурного профиля вблизи этой границы в процессе кристаллизации, а также установление связи атомной структуры жидкостей и расплавов с вязкостью. При этом весьма актуальным является вопрос о согласованности атомистических моделей с моделями непрерывной среды (метод фазового поля [8, 5]) для проведения исследования на больших размерных и временных интервалах (многомасштабное моделирование).

Целью работы является молекулярно-динамическое исследование кинетических характеристик, определяющих процессы кристаллизации металлических

расплавов, а также оценка влияния параметров моделирования на достоверность получаемых результатов.

Научная новизна:

1. Впервые проведено исследование влияния методов термостатирования при молекулярно-динамическом моделировании кристаллизации металлических расплавов на результаты расчета кинетического коэффициента движения границы; показана необходимость учёта выделяющейся скрытой теплоты и определяющее влияние способа теплоотвода в системе.
2. Проведено *прямое* сравнение температурных полей и кинетики кристаллизации в молекулярно-динамической и мезоскопической (метод фазового поля) моделях кристаллизации в применении к одинаковым пространственным масштабам.
3. Проведен расчёт коэффициента сдвиговой вязкости жидкого железа в широком диапазоне температур при нормальном давлении с различными потенциалами межчастичного взаимодействия. Показано, что лучшее согласие результатов моделирования с экспериментом обеспечивает потенциал Менделеева [10].
4. Построена концентрационная зависимость сдвиговой вязкости расплава «железо–углерод», показано отсутствие резких изменений в вязкости при использовании ЕАМ-потенциалов [11] из-за неадекватного описания ковалентных связей.

Практическая ценность данной работы состоит в том, что:

1. Впервые указано на ошибочность распространенного подхода к МД моделированию кинетического коэффициента роста в металлах, в котором, основываясь на опытных данных, пренебрегают эффектом выделения скрытой теплоты. Показано, что учет тепловыделения весьма существенен, поскольку в МД моделях отсутствует электронная подсистема, обеспечивающая высокую теплопроводность.
2. Разработана методика моделирования вязкости расплавов железа и построены температурная зависимость вязкости железа и концентрационная – системы «железо–углерод».

Основные результаты, выносимые автором на защиту:

1. Способ отвода выделяющейся в процессе кристаллизации скрытой теплоты оказывает определяющее влияние на формирование поля температур, что приводит к различной оценке скорости кристаллизации металлических расплавов при моделировании методом молекулярной динамики.
2. Совпадение температурных полей и кинетики кристаллизации в МД модели и модели фазового поля (ФП) достигается лишь при определенных условиях: достаточно большом размере системы и теплоотводе только че-

рез границы системы. Только в этом случае данные подходы оказываются согласованными, и возникает возможность их объединения для проведения многомасштабного моделирования процесса кристаллизации.

3. Определение основных параметров, влияющих на точность моделирования вязкости металлургических расплавов и оценка вносимых ими погрешностей.
4. Исследование температурной зависимости сдвиговой вязкости и структуры модельных МД систем жидкого железа и расплава «железо–углерод».

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается выбором аттестованного и признанного в мире пакета моделирования LAMMPS [12]; апробированными способами контроля температуры и давления; статистическим усреднением результатов и сравнением расчётных данных с результатами экспериментов и данными других исследователей.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. 8-м Всероссийском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, Россия, 2006 г.);
2. Российско-немецком семинаре «Modelling of Interface and Transport Dynamics: Linking Atomistic-Scale and MesoScale Simulations» (Карлсруе, Германия, 2006 г.);
3. XXXII международной конференции физиков-теоретиков «Коуровка–2008» (Новоуральск, Россия);
4. I Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, Россия, 2008 г.);
5. XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, Россия, 2008 г.);
6. 7-м Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах», 2009 г., Новый Афон, Абхазия;
7. 10-м Всероссийском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, Россия, 2010 г.).

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, включая 4 статьи в журналах из списка ВАК.

Диссертация изложена на 141 странице, содержит 2 таблицы, 34 рисунка и список литературы, содержащий 125 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, определены цель и задачи диссертационной работы, описана структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященной исследованию кинетики кристаллизации и вязкости методами молекулярной динамики (МД).

Процессы кристаллизации и вязкого течения являются важнейшими факторами, которые играют определяющую роль при выращивании монокристаллов и в металлургических технологиях.

Теория кристаллизации фокусируется, во-первых, на получении зависимости между скоростью зарождения и роста кристалла и отклонением от температуры равновесного сосуществования на границе раздела фаз, во-вторых, на энергетической стороне вопроса, а именно, на зависимости скорости кристаллизации от условий отвода выделяющейся скрытой теплоты. Вторая проблема в математической формулировке принимает вид задачи Стефана, для решения которой обычно пренебрегают конвективным теплопереносом и сложной формой границы раздела фаз. Учёт этих факторов производится в численном методе фазового поля (ФП), где различие фаз сводится к введению некоторого непрерывного параметра порядка ϕ . Метод ФП в последнее время достиг значительных успехов, особенно в области дендритной кристаллизации. Для успешного описания реальных материалов в методе ФП требуется знание нескольких параметров: ширины диффузной границы раздела, свободной энергии границы раздела и кинетического коэффициента $\mu = v / \Delta T$, определяемого как коэффициент пропорциональности между скоростью v фронта кристаллизации и разницей ΔT температуры фронта и температуры плавления. Экспериментальное определение этих параметров представляет чрезвычайную трудность. Альтернативой в этом случае служит МД моделирование, которое позволяет получить детальную информацию о явлении на атомном уровне.

Моделирование конденсированных систем требует использования максимально реалистического потенциала взаимодействия. Проблему выбора потенциала можно решить при использовании *ab-initio* МД, но модель, используемая для изучения процесса кристаллизации, должна содержать десятки тысяч атомов, что пока недоступно в *ab-initio* МД. По этой причине для моделирования процессов кристаллизации используют полуэмпирические потенциалы парного взаимодействия. Основной недостаток применения таких потенциалов для моделирования металлических расплавов связан с отсутствием явного учета электронной подсистемы, что приводит к недооценке коэффициента теплопроводности расплава. Поскольку нас интересует именно это обстоятельство, то для рассмотрения влияния скрытой теплоты на процесс кристаллизации выбран простой и хорошо изученный парный потенциал Леннарда-Джонса. Вычисление коэффициента сдвиговой вязкости жидкого железа и расплава «железо–углерод» проводится с помощью потенциалов ЕАМ («embedded-atom method»), основным достоинством которых является учёт многочастичного взаимодействия, что позволяет описывать свой-

ства металлических систем в широком диапазоне температур. В качестве рабочих для железа выбраны потенциал Менделеева [10], построенный с помощью подбора его параметров к данным *ab-initio* моделирования, и Белащенко [13], построенный подгонкой к экспериментальной функции радиального распределения, и потенциал [14] для системы «железо–углерод».

Анализ литературных данных и цель работы позволили определить цель и направление исследований: оценка вносимых погрешностей при МД моделировании процессов кристаллизации металлов; способы их минимизации; сравнение результатов моделирования методом МД и методом ФП; разработка методики расчёта сдвиговой вязкости в расплавах железа; оценка существующих потенциалов для расплавов железа.

Во второй главе описаны использованный программный пакет моделирования LAMMPS и основные схемы контроля температуры в МД системе, проанализированы методы получения информации об исследуемых моделях.

Тепловыделение, которое происходит в процессе кристаллизации, препятствует установлению стационарного роста кристалла, если скрытая теплота не рассеивается и не поглощается термостатом. Важной особенностью стандартных термостатов, используемых во всех основных пакетах МД-моделирования, является то, что он «взаимодействует» с каждой частицей модели непосредственно, а не через перенос энергии через границы исследуемой ячейки. Для анализа и выделения указанного эффекта в настоящей работе используется термостат Нозье–Гувера и «rescaling» с воздействием на различные участки модельной системы: а) воздействие на всю ячейку, то есть температура рассчитывается по всем частицам; б) воздействие на малые области вблизи от границ ячейки, что соответствует переносу энергии между системой и термостатом только через границы ячейки.

Коэффициент сдвиговой вязкости рассчитывается с помощью формулы Грина–Кубо, которая принимает последовательность значений тензора напряжений $P_{\alpha\beta}(t)$ и после построения и интегрирования автокорреляционной функции приводит к значению коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{t_m} dt \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle. \quad (1)$$

Компоненты тензора давления – быстро флуктуирующие величины. Усреднение в (1) проводится с помощью выделения подпоследовательностей значений тензора давления. Эти подпоследовательности имеют одинаковую длину t_m и отстоят друг от друга на определенный промежуток времени такой, что атомные конфигурации в различных подпоследовательностях можно было считать независимыми.

Анализ структуры МД моделей проводится с помощью метода многогранников Вороного и симплексов Делоне [15].

Определение положения фазовой границы проводится с помощью построения профиля плотности и структурного фактора (для одного выбранного значения волнового вектора).

В третьей главе представлены результаты МД моделирования процесса кристаллизации. Исследовано влияние термостата и других параметров моделирования на характеристики процесса кристаллизации. Представлено сравнение результатов МД моделирования и мезоскопического моделирования методом фазового поля. Все числовые характеристики приводятся в единицах Леннарда-Джонса. Рассматривается вытянутая вдоль оси Z МД-ячейка.

Приложение термостата ко всей МД ячейке. Температура рассчитывается как кинетическая энергия частиц всей ячейки, влияние термостата испытывают все частицы.

Для системы с количеством частиц 12000 проводились МД расчёты с одинаковой исходной конфигурацией, но с различными параметрами τ термостата Нозье–Гувера: $\tau = 0,7$, $\tau = 7,0$, $\tau = 70,0$ при температуре $T_t = 0,56$ (рис. 1). Средняя температура, наблюдавшаяся в этих трёх случаях при одинаковом положении границ составила $T = 0,5592$, $T = 0,5611$, $T = 0,6014$, соответственно. Профили температуры при $\tau = 0,7$ и $\tau = 7,0$ сходны между собой. Они характеризуются повышением температуры в области границы раздела фаз, происходящим вследствие выделения скрытой теплоты. Температура на границе раздела фаз в обоих случаях существенно выше установленной температуры $T = 0,56$ и приближается к температуре плавления $T = 0,62$. В то же время видно, что температура в области жидкости ниже, чем температура термостата. Для «слабого» термостата $\tau = 70,0$ эта особенность практически отсутствует, но для других τ падение температуры имеет ярко выраженный характер.

Причина развития неизотермического распределения температуры заключается в самом методе контроля температуры и способе приложения термостата. Дело в том, что термостат Нозье–Гувера, применяемый ко всей системе, фиксирует лишь среднюю температуру. При выделении энергии на границе раздела фаз общая температура системы начинает повышаться и термостат отнимает энергию у каждой частицы в системе, а не только в области энергосыделения. Это вызывает общее понижение температуры во всей ячейке, при этом в областях, удаленных от границы раздела фаз, температура опускается ниже температуры, устанавливаемой термостатом. Аналогичная ситуация должна складываться и при использовании термостатов с подобным принципом действия, например, термостат «rescaling» и Берендсена.

В твёрдой фазе температура выше температуры термостата, в то время как в жидкости ниже (рис. 1). Это объясняется тем, что скрытая теплота, которая не удаляется термостатом, рассеивается неодинаково в кристалле и в жидкости

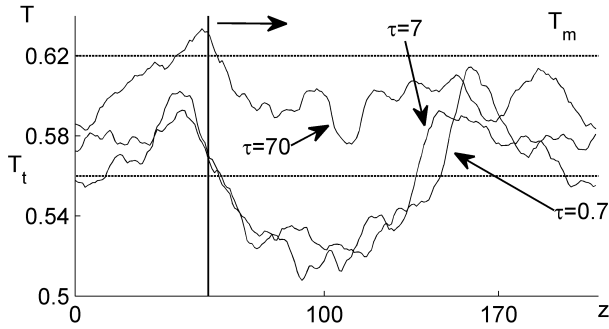


Рис. 1. Профили температуры в системе с 12000 частиц для $\tau = 0, 7$, $\tau = 7, 0$, $\tau = 70, 0$. Вертикальная линия обозначает положение границы раздела фаз. Стрелка указывают направление движения границы из кристалла в жидкость. $T_t = 0,56$ — температура термостата, $T_m = 0,62$ — температура плавления. Используются единицы Леннарда-Джонса

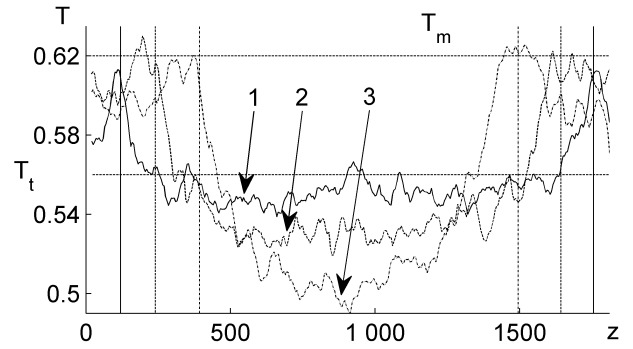


Рис. 2. Профили температуры в системе с 106000 частиц. Кривые 1, 2, 3 показывают профили температуры при $t = 1500$ (сплошная линия), $t = 15000$ (штриховая линия), $t = 30000$ (штрих-пунктирная линия), соответственно. Вертикальные линии обозначают положение границ раздела фаз. $T_t = 0,56$ — уровень температуры термостата, $T_m = 0,62$ — уровень температуры плавления. Используются единицы Леннарда-Джонса

из-за различной теплопроводности, а также из-за того, что граница фаз движется в сторону жидкости, оставляя область повышенной температуры в кристалле. Когда границы кристалла достаточно удаляются друг от друга, то и внутри области кристалла температура начинает падать. Система с бóльшим количеством частиц (106000) обнаруживает такое же поведение (рис. 2).

Вследствие развития неизотермического профиля температуры значение температуры на границе раздела фаз становится отличным от температуры термостата. Таким образом, МД моделирование кристаллизации, полагающееся на равенство температур термостата и границы раздела фаз, приводит к ошибке вычисления кинетического коэффициента.

Приложение термостата к границам системы. Термостат был приложен к области, находящейся около границ ячейки, что соответствует середине кристаллической фазы, на малом, по сравнению с длиной ячейки, участке. Для того, чтобы температура термостата была строго равна заданной $T_t = 0,57$, в качестве термостата использован «rescaling» метод, это имитирует взаимодействие с окружающей средой в пределе мгновенного уравнивания температур между поверхностью образца и средой. Такой способ приложения термостата моделирует систему с переносом тепла исключительно посредством взаимодействия между частицами, в отличие от первого варианта, когда каждая частица непосредственно взаимодействует с термостатом. Температура в такой модели системе не падает ниже температуры термостата (рис. 3).

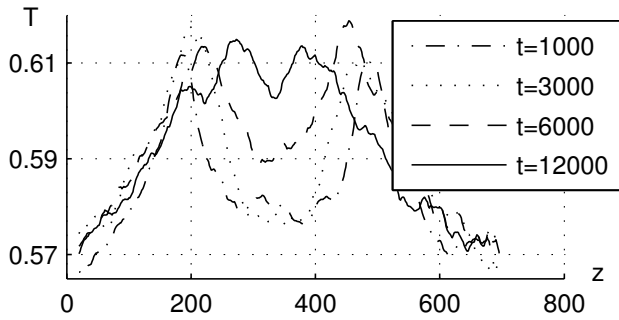


Рис. 3. Профили температуры в системе с контролем температуры только в ограниченной области кристалла (40000 частиц). Температура плавления $T_m = 0,62$. Температура термостата $T_t = 0,57$. Используются единицы Леннарда-Джонса

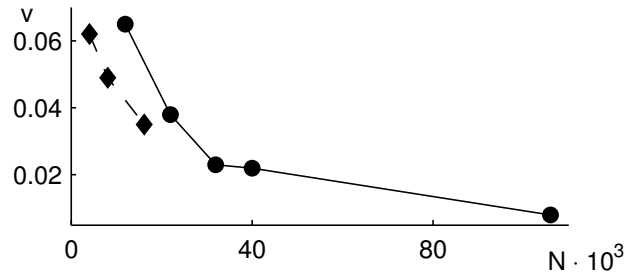


Рис. 4. Скорость границы раздела фаз v как количества частиц N в системе. Маркеры: ● — расчёт автора, ◆ — Terper H. L., Briels W. J. (2001). Используются единицы Леннарда-Джонса

При протекании кристаллизации металла выделяющаяся на границе раздела скрытая теплота очень быстро рассеивается из-за высокой теплопроводности, поэтому переохлаждение ΔT остается практически постоянным и кинетический коэффициент μ хорошо определен. В методе МД существующие потенциалы дают существенно меньшую теплопроводность, что вызывает значительное повышение температуры в области межфазной границы. Определение кинетического коэффициента роста μ как коэффициента пропорциональности между скоростью границы и разницей температур плавления и термостата, полагающееся на постоянство температуры вдоль ячейки и использовавшееся в литературе ранее, некорректно.

Для рассмотрения систем с высокой теплопроводностью предлагается модификация методики, заключающаяся в использовании набора независимых термостатов с одинаковой температурой, каждый из которых должен прикладываться в отдельных непересекающихся областях МД ячейки. Такой способ позволяет удалять выделяющуюся энергию непосредственно от границы фаз и тем самым приводит к постоянству температуры в ячейке. Поэтому температура фазовой границы оказывается равной температуре термостата и кинетический коэффициент движения границы становится хорошо определен. Переохлаждение границы в этом случае оказывается в 5–7 раз больше, чем в случае единого термостата, поэтому приводит к увеличению расчётной скорости роста в 5–7 раз.

Влияние тепловыделения при кристаллизации на характеристики процесса кристаллизации. С увеличением длины МД ячейки (что для рассматриваемых систем с неизменной величиной сечения XU соответствует увеличению количества частиц) скорость границы монотонно уменьшается (рис. 4). Скорость границы раздела фаз вблизи от точки плавления линейно зависит от переохлаждения,

значит, переохлаждение границы также уменьшается с ростом количества частиц. Характер зависимости схож с полученным в работе Terper H. L., Briels W. J. (2001) для плавления при величине перегрева $\Delta T = 0,017$.

Увеличение параметра термостата τ означает замедление процесса уравнивания температур системы и термостата, поэтому стационарный режим роста наступает при большей средней температуре системы и большей температуре границы раздела фаз, что и вызывает замедление роста кристалла (рис. 5).

Система с термостатом 2-го типа характеризуется малой величиной переохлаждения. Наблюдаемая скорость кристаллизации $v = 0,00725$ оказалась значительно меньше скорости кристаллизации в системе с термостатом 1-го типа при любых использованных параметрах термостата. Это указывает на существенную разницу в обмене энергией с термостатами различных типов: перенос энергии в системе с термостатом 2-го типа осуществляется только посредством взаимодействия частиц, в то время как при термостате первого типа каждая частица напрямую взаимодействует с термостатом, поэтому отвод скрытой теплоты производится более эффективно.

Сравнение атомистической и мезоскопической моделей процесса кристаллизации. Метод фазового поля позволяет описывать процесс кристаллизации на масштабах порядка 1 мкм, что недоступно методу МД. В то же время МД служит источником важных таких параметров, как кинетический коэффициент движения фазовой границы и свободная энергия границы раздела фаз. Возможность передачи параметров с атомистического уровня моделирования на мезоскопический должна подтверждаться согласованностью результатов двух моделей на одинаковых пространственных и временных масштабах.

Уравнения ФП с учетом вытянутой геометрии ячейки были записаны в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{Q}{c_p} \frac{\partial h(\phi)}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\nu} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \frac{1}{2\delta^2} \frac{\partial g}{\partial \phi} - \frac{1}{2\delta} \frac{Q T - T_m}{\gamma T_m} \frac{\partial h}{\partial \phi}, \quad (3)$$

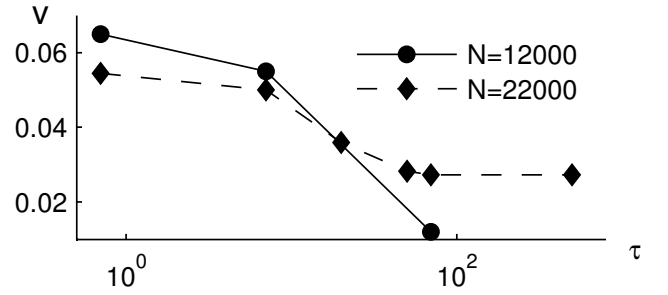


Рис. 5. Скорость границы раздела фаз v как функция параметра термостата τ . Маркеры: \circ — система с 12000 частиц, \diamond — система с 22000 частиц. Используются единицы Леннарда-Джонса

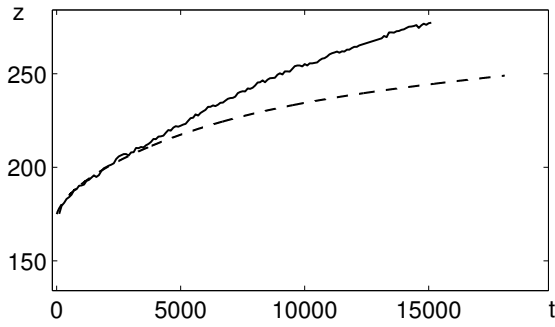


Рис. 6. Положение границы раздела в МД расчетах (сплошная линия) и в модели фазового поля (пунктирная линия) как функция времени. Используются единицы Леннарда-Джонса

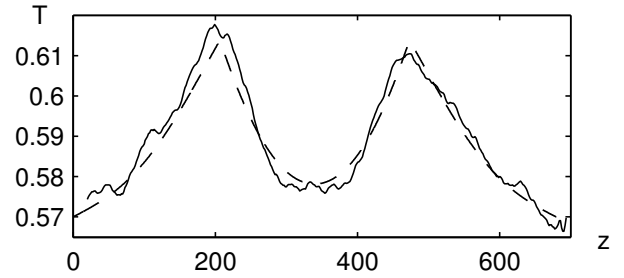


Рис. 7. Профиль температуры в ячейке по данным МД (сплошная линия) и модели фазового поля (пунктирная линия) в момент времени $t = 3000$. Используются единицы Леннарда-Джонса

где первое уравнение описывает температурное поле, второе параметр порядка. В расчетах параметры a – коэффициент температуропроводности, c_p – теплоемкость, Q – скрытая теплота, γ – поверхностная энергия границы раздела, ν – кинетический коэффициент движения границы были подобраны для наиболее полного совпадения распределения температуры с МД моделью. На временном интервале $0 < t < 4000$ совпадает и положение границы раздела фаз. При $t > 4000$ температурные поля движущихся навстречу друг другу границ начинают перекрываться и с этого момента модель фазового поля предсказывает меньшую скорость движения границы раздела по сравнению с результатами молекулярной динамики. Проведенные нами расчеты показывают, что изменением параметров, входящих в уравнения ФП, не удастся добиться удовлетворительного соответствия для положения границы во времени между результатами молекулярной динамики и фазового поля, так как на больших временах наблюдается систематическое расхождение между моделями.

Замена постоянного параметра Q на функцию $Q(T) = Q_0(1 + k(T - T_m))$ с подгоночными коэффициентами Q_0 и k позволяет добиться хорошего соответствия между рассчитанным положением границы во времени в модели ФП и МД расчетах, рис. 8. При этом возникает расхождение в температурных профилях: модель фазового поля предсказывает более низкую температуру на границе раздела, что и позволяет обеспечить необходимую динамику движения границы, рис. 9.

Таким образом, метод молекулярной динамики и метод фазового поля обнаруживают согласованность. При этом присутствующие в модели две границы раздела фаз должны находиться далеко друг от друга, это условие может выполняться при больших размерах ячейки. При сближении двух границ наблюдается расхождение, его возможной причиной может быть проявление в МД модели механизмов выделения и распространения тепла, которые не учитываются в ис-

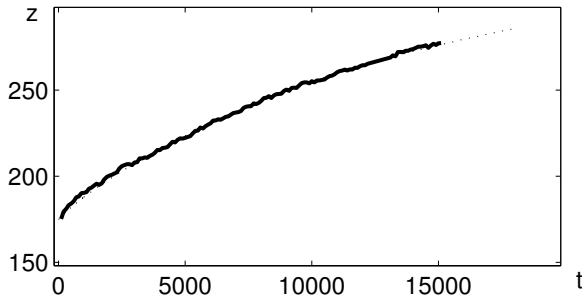


Рис. 8. Положение границы раздела в МД расчетах и модифицированной модели фазового поля (соответственно, сплошная и пунктирная линии) как функция времени. Используются единицы Леннарда-Джонса

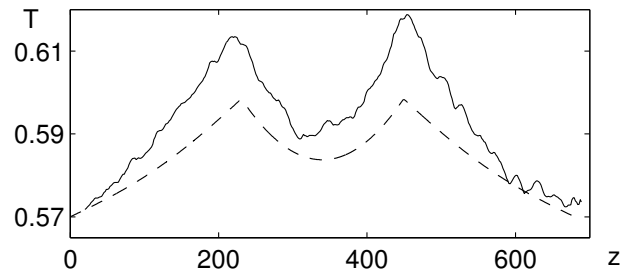


Рис. 9. Температурный профиль в системе. Сплошная линия – модифицированная модель фазового поля, пунктир – данные молекулярной динамики ($t = 1000, 3000, 6000, 12000$, слева направо, сверху вниз). Используются единицы Леннарда-Джонса

пользованной мезоскопической модели вследствие перехода на другой уровень многомасштабного моделирования.

В четвертой главе представлены результаты МД расчёта коэффициента сдвиговой вязкости жидкого железа и расплава «железо–углерод» с ЕАМ-потенциалами. Исследовано влияние параметров моделирования. Проведен анализ структуры атомных моделей с помощью разбиения Вороного и Делоне.

Расчёт проводился в NVT -ансамбле с термостатом Нозье–Гувера (параметр $\tau = 10$ пс). Модельная ячейка состояла из 2000 частиц (или 4000, 16000 для исследования зависимости от числа частиц) с периодическими граничными условиями. Размеры ячейки при заданной температуре устанавливались предварительным уравниванием в NPT -ансамбле с термостатом и баростатом Нозье–Гувера. Плотность жидкого железа для использованных потенциалов приведена на рис. 10. Политермы плотности лежат близко к экспериментальным кривым.

Влияние параметров расчёта. Исследование влияния параметров моделирования проводилось для системы с потенциалом Менделева [10] при температуре системы равной $T = 1950$ К.

Расчёт сдвиговой вязкости при выбранном наборе параметров моделирования включал в себя 100 независимых расчетов с различными начальными конфигурациями. Вычисление сдвиговой вязкости проводилось методом Грина–Кубо (1). Так как вязкость в методе Грина–Кубо представлена как интеграл по времени от автокорреляционной функции тензора напряжений (АКФ), то необходимо задать время t_m , при котором следует оборвать вычисление интеграла. АКФ асимптотически спадает как $t^{-3/2}$. При этом она не обнаруживает отрицательной области ни в компьютерных расчётах, ни в теоретических исследованиях. Существенные флуктуации автокорреляционной функции, такие, что она прини-

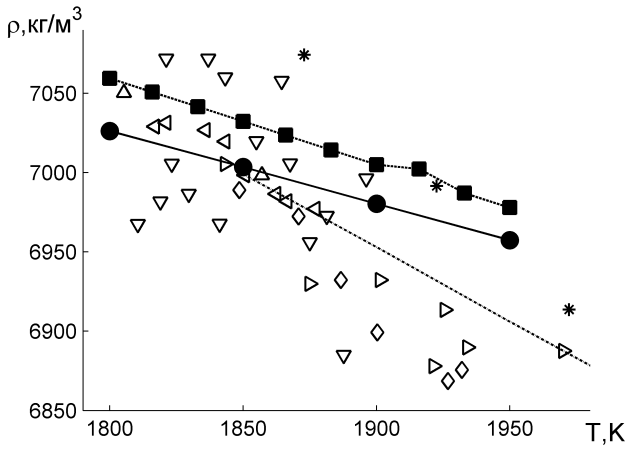


Рис. 10. Плотность чистого железа. Расчёт: ■ — потенциал [10], ● — потенциал [13]. Экспериментальные данные: * — Lucas (1972); ◆ — Lucas (1960); ▽ — Frohberg, Weber (1964); △ — Brillo, Egry (2004); ▷ — Sato (2003); ▷ — Kirchenbaum, Cahill (1962); пунктирная линия — рекомендованные значения ИЮПАК, M. J. Assael и др. (2006)

мают отрицательные значения, начинаются при $t > 1,5$ пс. Рассчитанная в МД моделировании автокорреляционная функция при больших временах перестает отвечать динамическим корреляциям [17], следующими из уравнений Ньютона, и подвержена флуктуациям, связанным с численными ошибками. Поэтому для обрыва хвостовой части в интеграле (1) принято $t_m = 1,5$ пс. Значение интеграла (1) как функции времени выходит на постоянное значение при $t_m = 1,5$ пс.

В работе исследована зависимость коэффициента сдвиговой вязкости от количества частиц в системе, шага интегрирования уравнений движения и от параметра термостата Нозье–Гувера. В предположении аддитивности ошибок, вносимых каждым параметром моделирования, оценкой суммарной ошибки служит величина $\sim 1,5\%$.

Вязкость жидкого железа. Коэффициент сдвиговой вязкости жидкого железа с потенциалом Менделева [10], рис. 11 убывает во всем исследованном интервале с ростом температуры. В области от 1900 К до 1950 К зависимость вязкости отклоняется от экспоненциальной зависимости. Представленная зависимость $\eta(T)$ отражает значения вязкости модели жидкого железа в равновесном состоянии, что подтверждается, помимо установившихся значений внутренней энергии, энтальпии, амплитуды флуктуаций компонент тензора напряжений и максвелловского распределения скоростей частиц, еще и тем, что до и после расчёта вязкости структурные характеристики, полученные с помощью разбиения Вороного–Делоне, являются практически совпадающими (рис. 12).

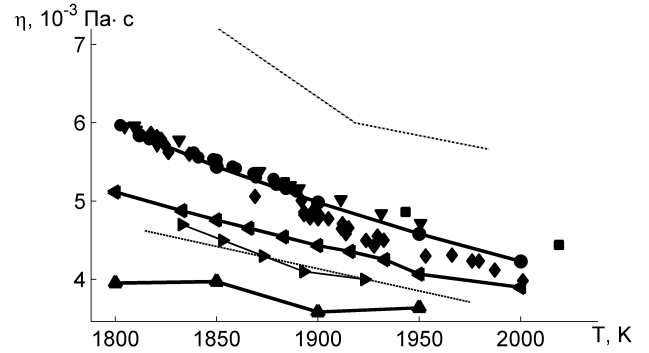


Рис. 11. Коэффициент сдвиговой вязкости для различных потенциалов. Маркеры: ◀ — потенциал [10], ▲ — потенциал [13]. Отдельными маркерами показаны множество экспериментальных результатов по данным ИЮПАК. ● — рекомендованные значения ИЮПАК. ▶ — Waseda (1974). Пунктирные линии обозначают максимальные и минимальные наблюдавшиеся значения вязкости (по данным [16])

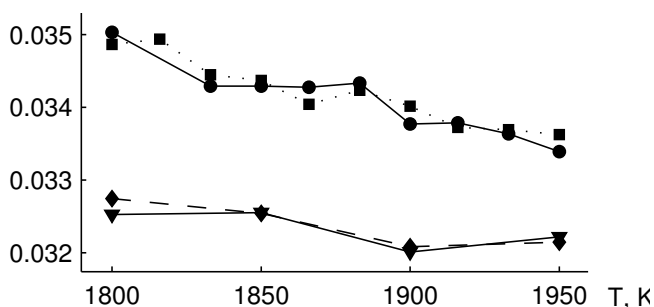


Рис. 12. Температурная зависимость максимального значения гистограммы распределения коэффициента сферичности. ■ — до расчёта [10]; ● — после расчёта [10]; ◆ — до расчёта [13]; ▼ — после расчёта [13]

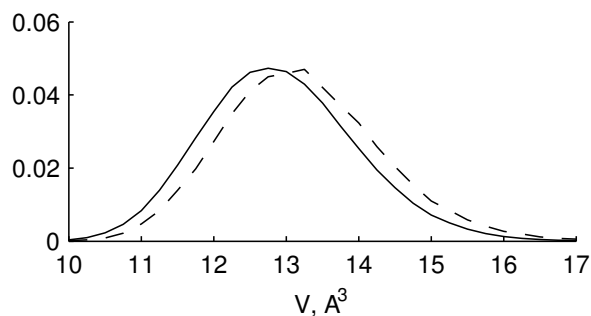


Рис. 13. Распределение при $T = 1950$ К по объемам МВ. Линии: пунктирная — [10]; сплошная — [13]

Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости для потенциалов Менделеева и Белащенко сведены на рис. 11. Экспериментальные данные по сдвиговой вязкости чистого железа обнаруживают большой разброс. Значения вязкости, рассчитанные с потенциалом [10], лежат в пределах экспериментальных зависимостей. Сдвиговая вязкость для модели с потенциалом Белащенко лежит несколько ниже. Предположительно, заниженное значение вязкости связано с глубиной потенциальной ямы. Увеличение величины минимума приводит к увеличению вязкости. В парной составляющей используемых потенциалов эта величина практически одинакова, но в потенциале [10] минимум функции погружения лежит ниже, чем в потенциале [13]. Вследствие этого коэффициент сдвиговой вязкости в модели с потенциалом [13] меньше, чем в потенциале [10].

Анализ структуры жидкого железа проводится методом разбиения на многогранники Вороного (МВ) и симплексы Делоне (СД) для выявления разницы структур, возникающих при использовании различных потенциалов, а также с целью подтвердить, что конкретная МД система находится в равновесии. Предполагается, что метрические и топологические характеристики будут изменяться, если МД система не находится изначально в равновесии.

Максимум любой гистограммы для модели железа с потенциалом [10] для каждой из температур остается практически постоянным (например, сферичности на рис. 12). Такая же картина наблюдается для моделей с потенциалом [13]. Вместе с термодинамическим равновесием, которое диагностируется по отсутствию дрейфа внутренней энергии, энтальпии, этот результат говорит о том, что модельные системы достигли равновесия в течение этапа подготовки модели.

Общие тенденции изменения структуры для двух рассматриваемых моделей оказываются одинаковыми. С ростом температуры увеличивается рыхлость упа-

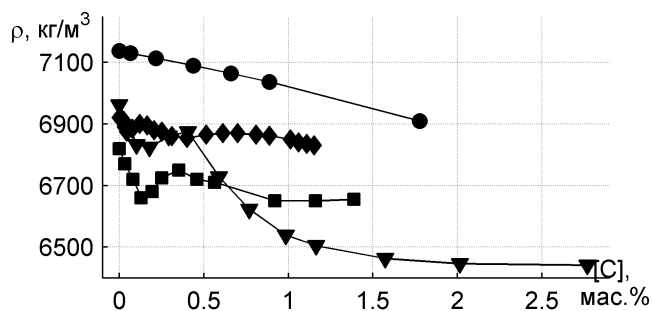


Рис. 14. Концентрационная зависимость плотности расплава «железо–углерод» при $T = 1950$ К ($T = 1677$ °C). ● — расчётные данные с потенциалом [14]; ■ — А. Н. Учаев, Г. Н. Еланский, В. Н. Кудрин; ◆ — Н. С. Косилов, Б. А. Баум; ▼ — А. А. Куприянов, С. И. Филиппов.

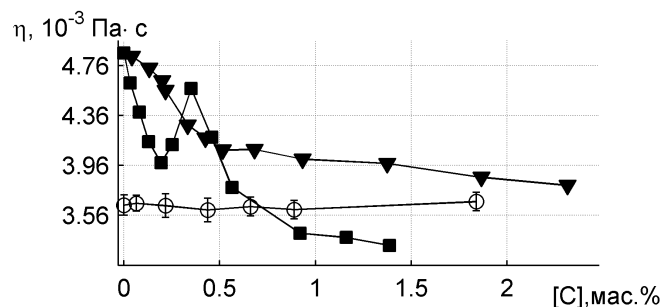


Рис. 15. Концентрационная зависимость вязкости расплава «железо–углерод» при $T = 1950$ К ($T = 1677$ °C). ○ — расчётные данные с потенциалом [14]; ■ — Г. Н. Еланский; ▼ — П. П. Арсентьев с сотр.

ковок, остается всё меньше правильных и близких к правильным МВ и СД. Это вызывает размытие распределений и уменьшение их максимального значения.

Распределения по тетраэдричности, октаэдричности и коэффициенту сферичности характеризуются тем, что в модели с потенциалом [10] в среднем геометрические элементы имеют форму, более близкую к совершенной, чем в модели с потенциалом [13].

Концентрационная зависимость вязкости системы «железо–углерод». Среди примесей железа углерод занимает особое место, поскольку его содержание определяет тип и область применения получаемых железоуглеродных сплавов [7]. Уже небольшие изменения концентрации углерода приводят к значительным изменениям свойств расплава.

Результаты множества экспериментальных работ свидетельствуют о немонотонности концентрационной зависимости плотности (рис. 14). Полученные нами в МД расчетах с потенциалом [14] значения плотности оказываются в исследованной области всюду выше экспериментальных кривых и убывают с ростом концентрации монотонно.

Концентрационная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости (рис. 15) в области малых концентраций $< 0,5\%$ лежит несколько ниже экспериментальных данных. В области концентраций $> 0,5\%$ значения вязкости лежат в пределах экспериментальных кривых. Последние при этом обнаруживают существенный разброс. Все изменения с изменением концентрации лежат в пределах погрешности. Отсутствие сложного поведения сдвиговой вязкости коррелирует с малым изменением кратчайшего расстояния r_1 между атомами железа с увеличением концентрации. Анализ структуры моделей показывает, что положение мак-

симума меры ОЦК увеличивается с ростом концентрации углерода. Меньшему значению этой меры соответствует более совершенная упаковка [15], поэтому такое смещение максимума свидетельствует о разрушении ОЦК упаковки, хотя, по-видимому, настолько слабо, что это не находит отражения на коэффициенте сдвиговой вязкости.

Многие модели строения металлических расплавов предполагают существование в жидкости кластеров, главным образом из-за наличия примесных атомов, взаимодействие которых с ведущим компонентом расплава может приводить к изменению локального порядка [7, 16]. Поведение концентрационных зависимостей коэффициента вязкости и других свойств трактуется как отражение внутренних структурных изменений, в первую очередь, распада или образования кластеров. Система с потенциалом для расплава «железо–углерод» [14] не обнаруживает особенностей поведения как структурных характеристик, так и плотности и коэффициента вязкости.

Также рассчитана концентрационная зависимость коэффициентов диффузии железа и углерода в расплаве «железо–углерод» (рис.16) при $T = 1950$ К. При рассмотренных концентрациях коэффициент диффузии углерода оказывается выше коэффициента диффузии железа. Экспериментальные результаты по диффузии углерода лежат выше расчётных.

В заключении подведены итоги исследования и представлены выводы по результатам выполненной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Показано, что стандартные способы использования термостатов при молекулярно-динамическом моделировании кристаллизации металлических расплавов приводят к развитию сложных профилей температуры в межфазной области и неверной оценке коэффициента подвижности границы радела фаз.
2. Предложена модификация методики моделирования процесса кристаллизации металлических расплавов для расчёта кинетического коэффициента: использование множества независимых термостатов с одной температурой.

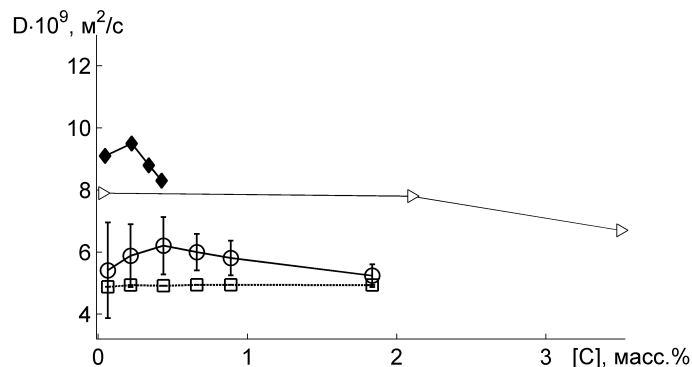


Рис. 16. Коэффициенты диффузии железа и углерода в расплаве «железо–углерод». \circ — D_C , МД с потенциалом [14]; \square — D_{Fe} , МД с потенциалом [14] при $T = 1950$ К; \blacklozenge — D_C , Goldberg D., Belton G. R. (1974); \blacktriangleright — D_C , Morgan D. W., Kitchener J. A. (1954) при $T = 1830$ К

Это позволяет выдерживать температуру в системе постоянной, что важно для систем с большой теплопроводностью.

3. Совпадение температурных полей и кинетики кристаллизации в атомистической (метод молекулярной динамики) и мезоскопической (метод фазового поля) моделях достигается лишь при определенных условиях: достаточно большом размере системы, чтобы исключить влияние движущихся навстречу двух фронтов кристаллизации (они присутствуют в МД модели для удовлетворения периодическим граничным условиям), и теплоотводе только через границы системы. Только в этом случае данные подходы оказываются согласованными, и возникает возможность их объединения для проведения многомасштабного моделирования процесса кристаллизации.
4. Определены основные параметры, оказывающие влияние на точность расчёта вязкости металлических расплавов: количество МД шагов и размер МД ячейки. Такие параметры, как термостат и величина МД шага интегрирования уравнений движения, мало влияют на точность получаемых значений.
5. Построена температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости жидкого железа с ЕАМ-потенциалами в рамках метода молекулярной динамики. Модель жидкого железа с потенциалом [10] приводит к значениям вязкости, лежащим в пределах разброса экспериментальных данных во всём интервале температур. Потенциал [13] в случае моделирования вязкости приводит к несколько заниженным значениям. Структурно-геометрический анализ показал бóльшую искаженность структурных элементов жидкости с потенциалом [13].
6. Получена концентрационная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости расплава «железо–углерод» при $T = 1950$ К в модели с потенциалом [14]. При малых концентрациях углерода $< 0,5\%$ модель предсказывает заниженные по сравнению с экспериментальными значениями. При бóльших концентрациях значения вязкости лежат в пределах разброса экспериментальных данных. Особенности хода изотерм вязкости и плотности, наблюдаемые в эксперименте, отсутствуют в модели.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Atomistic and mesoscale simulations of free solidification in comparison / I. V. Maltsev, A. A. Mirzoev, D. A. Danilov, Britta Nestler // *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.*— 2009.— Vol. 17.— P. 055006–055015.
2. Мальцев, И. В. Трудности достижения предела изотермического режима при МД-моделировании кристаллизации с термостатом Нозье–Гувера / И.

- В. Мальцев, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Физика. Химия»*. — 2008. — Вып. 11. — № 22(122). — С. 56–61.
3. *Мальцев, И. В.* Вязкость жидкого железа: молекулярно-динамический расчет с потенциалом погруженного атома / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2009. — Вып. 1. — № 22(155). — С. 79–83.
 4. *Мальцев, И. В.* Методика расчета сдвиговой вязкости жидкого железа методом Грина–Кубо / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. — 2010. — Вып. 2. — № 9(185). — С. 76–78.
 5. *Мальцев, И. В.* / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // Труды VIII российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». — Курган. — 2006. — С. 6–7.
 6. *Мальцев, И. В.* Сравнение результатов атомистических и мезоскопических моделей процесса кристаллизации / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев, Д. А. Данилов // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — Екатеринбург. — 2008. — Т. 1. — С. 228–231.
 7. *Мальцев, И. В.* Неизотермические эффекты при молекулярно-динамическом моделировании процессов кристаллизации и плавления / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // Тезисы докладов XXXII международной зимней школы физиков – теоретиков «Коуровка–2008». — Екатеринбург. — 2008. — С. 96.
 8. *Мальцев, И. В.* Многоуровневое моделирование процесса кристаллизации / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев, Д. А. Данилов // Тезисы докладов I Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». — 2008. — С. 212–214.
 9. *Мальцев, И. В.* Вязкость жидкого железа: молекулярно-динамический расчет с потенциалом погруженного атома / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // Тезисы докладов 7-го Российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах». — 2009. — С. 10–11.
 10. *Мальцев, И. В.* Вязкость жидкого железа: влияние параметров молекулярно-динамического моделирования / И. В. Мальцев, А. А. Мирзоев // Труды X российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». — Курган. — 2010. — С. 13–15.

Библиографический список

1. *Флемингс, М.* Процессы затвердевания / М. Флемингс. — М.: Мир, 1977. — 423 с.
2. *Любов, Б. Я.* Теория кристаллизации в больших объемах / Б. Я. Любов. — М.: Наука, 1975. — 255 с.
3. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии / В. П. Скрипов, Е. Н. Сеницын, П. А. Павлов и др. — М.: Атомиздат, 1980. — 208 с.
4. *Галенко, П. К.* Модель высокоскоростного затвердевания как проблема неравновесных фазовых переходов / П. К. Галенко // *Вестник Удмуртского университета.* — 2005. — № 4. — С. 61–98.
5. *Hoyt, J. J.* Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification / J. J. Hoyt, M. Asta, A. Karma // *Materials Science and Engineering.* — 2003. — Vol. R41. — P. 121–163.
6. Standard of molecular dynamics modelling and simulation of relaxation / A. Y. Kuksin, I. V. Morozov, G. E. Norman et al. // *Molecular simulation.* — 2005. — Vol. 31. — P. 1005–1017.
7. Свойства металлических расплавов: Сборник. В 2 т. / Сост. В. С. Цепелев, В. В. Конашков, Б. А. Баум и др. — Екатеринбург.: УГТУ-УПИ, 2008. — Т. 1. — 358 с.
8. Phase-field simulation of solidification / W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, A. Karma // *Annual Review of Materials Research.* — 2002. — Vol. 32, no. 1. — P. 163–194.
9. *Полухин, В. А.* Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов / В. А. Полухин, В. Ф. Ухов, М. М. Дзугутов. — М.: Наука, 1981. — 324 с.
10. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron / M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz et al. // *Philosophical Magazine A.* — 2003. — Vol. 83, no. 35. — P. 3977–3994.
11. *Daw, M. S.* Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals / M. S. Daw, M. I. Baskes // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Apr. — Vol. 50, no. 17. — P. 1285–1288.
12. *Plimpton, S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics.* — 1995. — Vol. 117, no. 1. — P. 1 – 19.
13. *Белащенко, Д. К.* Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо / Д. К. Белащенко // *Журнал физической химии.* — 2006. — Т. 80, № 5. — С. 872–883.

14. *Belashchenko, D. K.* Molecular dynamics modelling of fe-c liquid alloys / D. K. Belashchenko, A. A. Mirzoev, O. Ostrovsky // *High Temperature Materials and Processes A special issue in memory of Professor Dr. Akira Yazawa on Materials Chemistry; Thermodynamics and Materials Processing.* — 2011. — Vol. 4-5. — to be published.
15. *Медведев, Н. Н.* Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н. Н. Медведев. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000. — 214 с.
16. *Еланский, Г. Н.* Свойства и свойства металлических расплавов / Г. Н. Еланский, Д. Г. Еланский. — М.:МГВМИ, 2006. — 228 с.
17. *Стегайлов, В. В.* Теоретические основы исследования методом молекулярной динамики фазовых превращений в метастабильных кристаллах и жидкостях: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.02 / Моск. физ.-тех. инст. — 2005. — 22 с.