

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Запорожская государственная инженерная академия

Проведено аналіз можливостей методу молекулярної динаміки при дослідженні найважливіших термодинамічних функцій металевого розплаву. Запропоновано нову методику визначення парціальних та інтегральних термодинамічних функцій за даними моделювання. Показано, що відповідність розподілу Максвелла може служити критерієм достатності часу експозиції.

Проведен анализ возможностей метода молекулярной динамики при исследовании важнейших термодинамических функций металлического расплава. Предложена новая методика определения парциальных и интегральных термодинамических функций по данным моделирования. Показано, что соответствие распределению Максвелла может служить критерием достаточности времени экспозиции.

Введение. На фоне возрастающих требований к точности термодинамического моделирования сталеплавильных процессов, роста стоимости сложного экспериментального оборудования, а также достигнутого уровня производительности современных вычислительных средств, все большее развитие при исследовании различных физико-химических свойств жидких металлических расплавов получает метод молекулярной динамики (МД) [1].

Применение данного метода непосредственно связано с проблемой экспериментального или теоретического определения потенциала парного взаимодействия между соседними атомами. В большинстве случаев использование потенциала Леннарда-Джонса [2] оказывается достаточным для моделирования взаимодействия ненаправленных атомных связей в металлическом расплаве:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

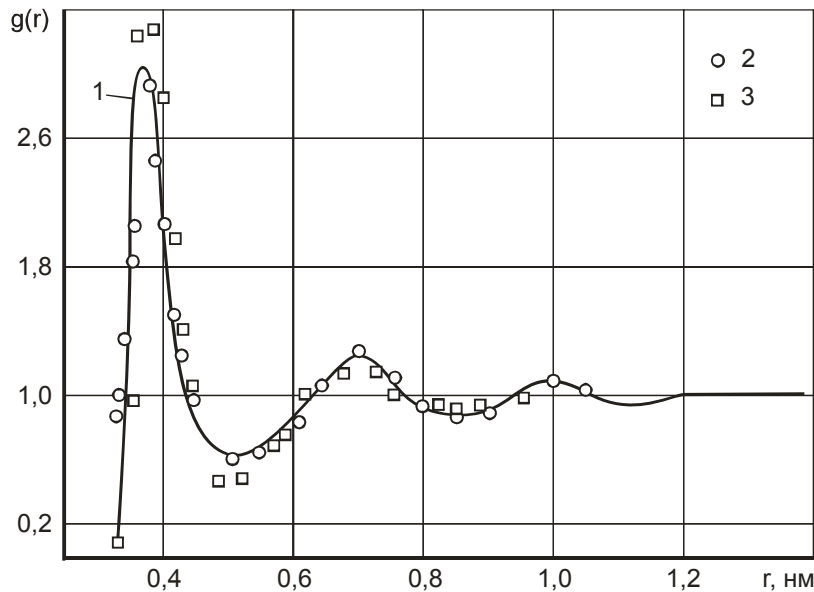
где ε – энергия полного взаимодействия атомных связей; r – расстояние между частицами; σ – расстояние между частицами, при котором $\varphi(r) = 0$ (эффективный диаметр частиц).

Используя метод молекулярной динамики и потенциал $\varphi(r)$, можно получить характерную кривую радиальной функции распределения плотности (рис. 1), близкую к экспериментальной кривой, определяемой дорогостоящим методом дифракционной нейтронографии [3], а также ряд других физико-химических характеристик металлического расплава.

Варьируя эффективный диаметр атомных частиц σ и энергию парного взаимодействия ε , можно решить проблему различимости разнородных атомов в металлическом жидком растворе внедрения или замещения.

Согласно эргодической гипотезе статистической термодинамики большой объем модельной выборки с малым временем экспозиции равнозначен малому модельному объему выборки с большим временем экспозиции. Это обстоятельство, а также

периодические граничные условия, накладываемые на модельный объем, позволяют оптимизировать параметры вычислительного эксперимента, используя относительно малое число атомных частиц ($\sim 10^3$) и большое время экспозиции. В частности, для получения термодинамических функций смещения в двухкомпонентной системе во всем интервале концентраций экспозиция составляет около 24 ч. Кроме того, сопоставление теоретической кривой распределения Максвелла по энергиям с координатами точек, полученных в результате моделирования (рис. 2), позволяет сделать вывод о достаточности времени экспозиции на основании того, что критерий согласия χ^2 стремится к нулю.



1 - кривая, полученная методом МД; экспериментальные точки по данным дифракционной нейтрографии (2) и дифракционной рентгенографии (3)

Рисунок 1 – Функция радиального распределения атомов в жидком аргоне при температуре 84,4 К:

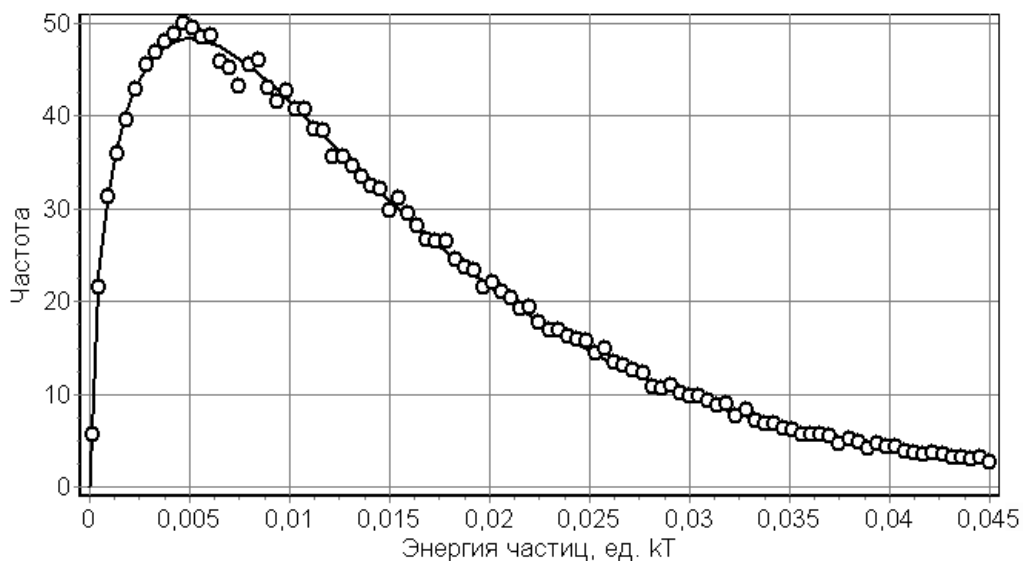


Рисунок 2 – Распределение Максвелла по кинетическим энергиям частиц: точки, полученные в работе методом МД, и сплошная линия - теоретическая кривая

Постановка задачи. В данной работе основной задачей исследований является определение термодинамических функций металлического расплава с помощью метода МД и разработка соответствующей надежной методики.

Основная часть исследований. Очевидным способом определения химического потенциала является добавление в систему (или извлечение из системы) одной частицы, приведение ее в равновесие, а также измерение кинетической и потенциальной энергии системы до и после акта добавления (извлечения) частицы [4]. Однако результаты, получаемые данным методом, не всегда надежны, так как они сильно зависят как от объема выборки, так и от времени экспозиции. Более надежным представляется метод вычисления термодинамических функций смешения с использованием парциальных давлений компонентов, определяемых на основе вириального уравнения [5]:

$$P_{\alpha} \cdot V = N_{\alpha} \cdot k_B \cdot T + \frac{1}{d} \cdot \left\langle \sum_{i \in \alpha} \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle, \quad (2)$$

где P_{α} – парциальное давление компонента α ; V – объем системы; N_{α} – число частиц компонента α ; k_B – константа Больцмана; T – температура системы; d – размерность (число степеней свободы) системы; \vec{F}_i – вектор результирующей силы, действующей на i -ую частицу компонента α , координаты которой определяются радиус-вектором \vec{r}_i .

Парциальные давления, в свою очередь, позволяют определить активности компонентов в растворе как

$$a_{\alpha} = \frac{P_{\alpha}}{P_{\alpha 0}}, \quad (3)$$

где $P_{\alpha 0}$ – давление в системе из чистого компонента α и соответствующие им химические потенциалы (парциальные энергии Гиббса) смешения:

$$\mu_{\alpha}^M = k_B \cdot T \cdot \ln a_{\alpha}. \quad (4)$$

Для двухкомпонентной системы интегральная атомная энергия Гиббса смешения системы составит:

$$G^M = x_{\alpha} \cdot \mu_{\alpha}^M + x_{\beta} \cdot \mu_{\beta}^M, \quad (5)$$

где x_{α}, x_{β} – мольные доли компонентов раствора α и β .

Особенностью изложенного метода расчета активностей и энергий Гиббса является необходимость использования канонического ансамбля частиц (NVT), для которого справедлива формула парциального давления (2). В отличие от простого в реализации микроканонического ансамбля (NVE), это несколько усложняет вычислительную процедуру, так как при расчете ускорений частиц требуется введение добавки Носе-Гувера [6], обеспечивающей строгое постоянство температуры системы (термостат) при заданном объеме и числе частиц.

Полную энергию системы частиц E получают суммированием их кинетических и потенциальных энергий, усредненных по времени экспозиции, причем, суммарную потенциальную энергию делят на два для исключения ее двойного учета. Энтальпию системы вычисляют как

$$H = E + P \cdot V, \quad (6)$$

где объем системы V является заданной постоянной величиной, а давление P определяется по формуле (2) как сумма парциальных давлений всех компонентов.

При вычислении потенциальной энергии, входящей в полную энергию, в качестве точки отсчета принимали бесконечную межчастичную дистанцию, при которой потенциал $\varphi(r)$ обращается в ноль. Применительно к интегральной энтальпии и энергии Гиббса системы это означает, что стандартным состоянием является чистый одноатомный идеальный газ. Для вычисления интегральной энтальпии смешения во всем концентрационном интервале используют соотношение

$$H_{\alpha\beta}^M = H_{\alpha\beta} - H_{\alpha\beta}^0 = H_{\alpha\beta} - (x_\alpha \cdot H_\alpha + x_\beta \cdot H_\beta), \quad (7)$$

где $H_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^0$ – полная и стандартная энтальпия раствора при заданных концентрациях компонентов α и β соответственно; H_α , H_β – энтальпии чистых компонентов α и β соответственно.

Для вычисления энтропии смешения используют формулу

$$S^M = \frac{H^M - G^M}{T}. \quad (8)$$

Таким образом, все основные термодинамические функции раствора определены и могут быть непосредственно получены из данных моделирования.

Вычислительный эксперимент. В качестве исходных данных вычислительного эксперимента используются следующие величины: число частиц $N = 1000$, парные энергии взаимодействия $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0,005$ эВ, $\varepsilon_{12} = 0,01$ эВ, линейный размер кубической ячейки $a = 5,6$ нм, канонический ансамбль (то есть постоянное число частиц, постоянный объем и постоянная температура), время экспозиции $\tau_{\text{экс}} = 24$ ч. Диапазон исследованных концентраций $0 \dots 1$ мольных долей с интервалом $0,05$. Все термодинамические функции смешения отнесены к одному атому (молю) вещества.

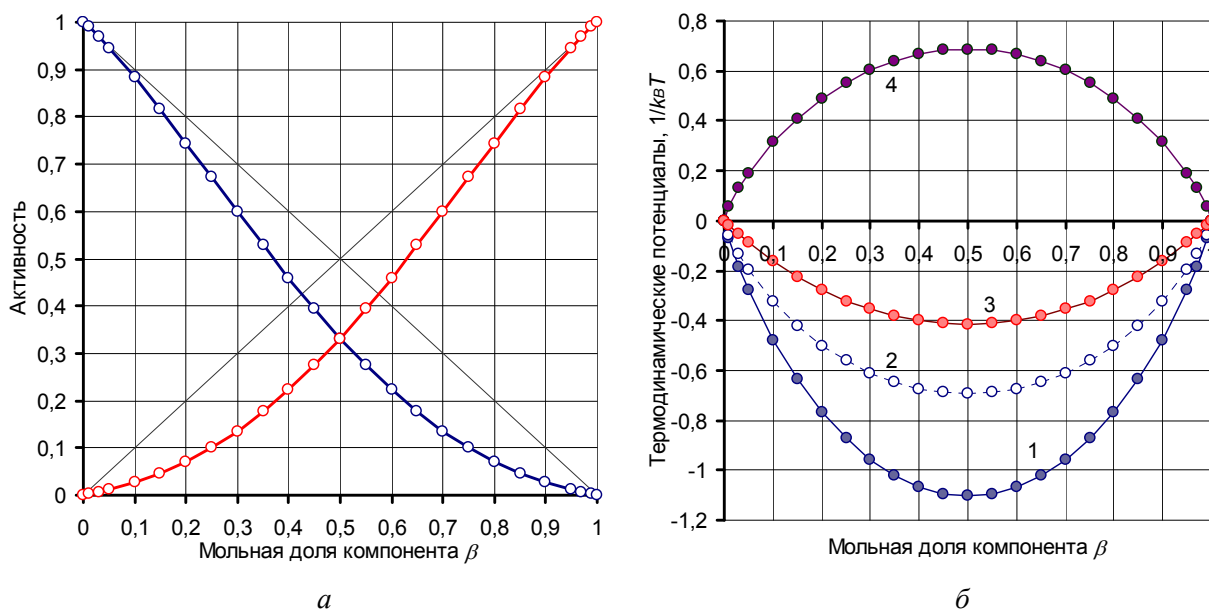


Рисунок 3 – Термодинамические функции в симметричной двойной системе с отрицательным отклонением от закона Рауля, полученные методом МД:

а - диаграмма активностей компонентов; *б* - интегральные функции смешения:

1 - энергия Гиббса; 2 - идеальная часть энергии Гиббса; 3 - энтальпия; 4 - энтропия TS

Обсуждение полученных результатов. В результате моделирования получены термодинамические функции: давления и активности компонентов раствора, парциальная и интегральная энергии Гиббса, энтальпия и энтропия. На рис. 3,а представлена диаграмма активностей компонентов раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля. Такое поведение активностей проявляется в системах, где взаимодействие разнородных частиц сильнее, чем однородных.

На рис. 3,б показано изменение термодинамических функций смешения при изменении концентрации раствора. Приведены также сравнительные кривые энергии Гиббса и энтропии для идеального раствора.

Как видно, активности и другие термодинамические функции модельного раствора в двойной системе близки к таковым в двойной системе «железо-ванадий».

Выводы. Метод молекулярной динамики позволяет надежные значения термодинамических функций в многокомпонентном металлическом растворе во всем интервале концентраций, что подтверждается в данной работе результатами вычислительного эксперимента. Предложенный метод расчета термодинамических функций может быть использован также для моделирования многокомпонентных металлических и шлаковых систем.

Адекватность расчетов МД обуславливает ее потенциальное использование в качестве мощного инструмента настройки термодинамических моделей, применяемых в системах управления металлургическими процессами в реальном масштабе времени, в частности, для ведения электродуговой плавки стали в автоматическом режиме, внепечной обработки стали в агрегатах «ковш-печь», легирования и раскисления стали на выпуске из кислородного конвертера или мартеновской печи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lennard-Jones, J. E.* Critical and cooperative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids [Text] / J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire // Proc. Royal Society London. – 1939. – V. A169. – Pp. 317-338.
2. *Арсентьев, П. П.* Металлические расплавы и их свойства [Текст] / П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов. – М. : Металлургия, 1976. – 376 с. – Библиогр. : с. 356-371.
3. *Frenkel, D.* Understanding molecular simulation. From algorithms to simulations. [Text] / D. Frenkel, B. Smit. – San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p. – Bibliog. : Pp. 589-617. – ISBN 0-12-267351-4.
4. *Hansen, J.-P.* Theory of Simple Liquids [Text] / J.-P. Hansen, I. R. McDonald. – London: Academic Press, 2006. – 416 p. – Bibliography at the end of every division. – ISBN-13: 978-0-12-370535-8.
5. *Nosé, S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method [Text] / S. Nosé // Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – Pp. 511-519.

Стаття надійшла до редакції 16.10.2012 р.

Рецензент, проф. М.Ф. Колесник