

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ РІДКОГО МЕТАЛЕВОГО РОЗПЛАВУ

Харченко О. В., Благодарний В. О.
Запорізький національний університет

Анотація. Проаналізовано можливості методу молекулярної динаміки в процесі дослідження найважливіших термодинамічних функцій рідкого металевого розплаву. Запропоновано нову методику визначення парціальних та інтегральних термодинамічних функцій за показниками моделювання. Продемонстровано, що відповідність розподілу Максвелла за енергіями частинок може слугувати критерієм достатності часу експозиції.

Ключові слова: металевий розплав; моделювання; термодинамічні функції; молекулярна динаміка.

Вступ

Метод молекулярної динаміки (МД) набуває дедалі більшого розвитку в дослідженні різних фізико-хімічних властивостей рідких металевих розплавів [1]. Цьому сприяє низка факторів: зростання вимог до точності термодинамічного моделювання сталеплавильних процесів, збільшення вартості складного експериментального обладнання, а також досягнутий рівень продуктивності сучасних обчислювальних засобів.

Аналіз публікацій

Застосування методу молекулярної динаміки безпосередньо пов'язано з проблемою експериментального чи теоретичного визначення потенціалу парної взаємодії між сусідніми атомами. Здебільшого використання потенціалу Леннарда-Джонса [2] виявляється достатнім для моделювання взаємодії ненаправлених атомних зв'язків у металевому розплаві:

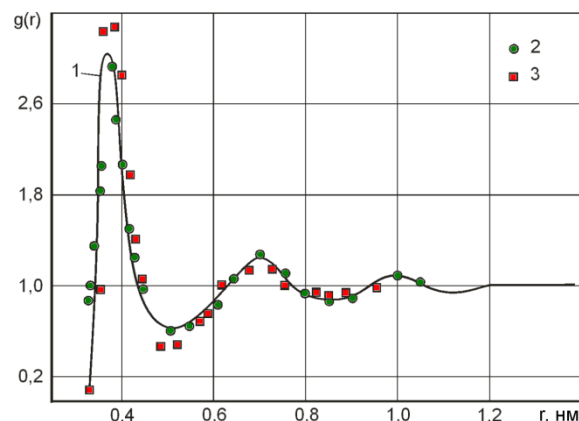
$$\varphi(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (1)$$

де ε – енергія парної взаємодії частинок (глибина потенційної ями); r – фактична відстань між частинками; σ – відстань між частинками, за якої $\varphi(r) = 0$ (ефективний діаметр частинок).

Використовуючи метод МД та потенціал $\varphi(r)$, можна отримати криву радіальної функції розподілу щільності $g(r)$ (рис. 1), близьку до експериментальної кривої, яка визначається коштовним методом дифракційної нейтронографії та рентгенографії [3], а також низку інших фізико-хімічних властивостей металевого розплаву.

У процесі варіювання ефективного діаметра атомних частинок σ та енергії взаємодії ε

можна розв'язати проблему помітності різносортих атомів у металевому рідкому розчині впровадження або заміщення.



1 – крива, отримана методом МД;
експериментальні точки за показниками
дифракційної нейтронографії (2)
та дифракційної рентгенографії (3)

Рис. 1. Функція радіального розподілу атомів

Згідно з ергодичною гіпотезою статистичної термодинаміки [4], значний об'єм модельної вибірки з нетривалим часом експозиції рівнозначний малому модельному обсягу вибірки з тривалим часом експозиції.

Ця обставина, а також періодичні граничні умови, що накладаються на модельний об'єм, дають змогу оптимізувати параметри обчислювального експерименту з використанням відносної малої кількості атомних частинок ($\sim 10^3$) і тривалого часу експозиції. Зокрема для отримання термодинамічних функцій змішування у двокомпонентній системі в усьому інтервалі концентрацій експозиція становить близько 24 год. Крім того, зіставлення теоретичної кривої розподілу

Максвелла за енергіями з поточним фактичним розподілом, отриманим унаслідок моделювання (рис. 2), допомагає зробити висновок про достатність часу експозиції на підставі того, що критерій згоди χ^2 прагне до нуля.

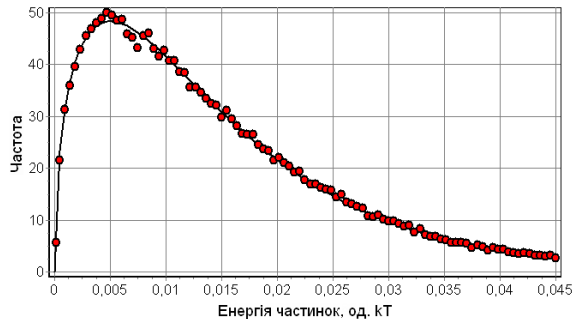


Рис. 2. Розподіл Максвелла за кінетичними енергіями частинок: точки, отримані в роботі методом МД, і теоретична крива

Мета й постановка завдання

Основним завданням дослідження є визначення термодинамічних функцій металевого розплаву за допомогою методу молекулярної динаміки й розроблення відповідної надійної методики.

Виклад основного матеріалу

Очевидним способом визначення хімічного потенціалу методом молекулярної динаміки є додавання до системи (або вилучення із системи) однієї частинки, приведення її до рівноваги та вимірювання кінетичної та потенційної енергії системи до та після акту додавання (вилучення) частинки [5].

Однак результати, досягнуті за допомогою цього методу, не завжди надійні, мають значну похибку, оскільки сильно залежать як від обсягу вибірки, так і від часу експозиції.

Більш надійним є метод обчислення термодинамічних функцій з використанням парціальних тисків компонентів, які визначаються на основі віріального рівняння [6]:

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

де P_{α} – парціальний тиск компонента α ; V – об'єм системи; N_{α} – кількість частинок компонента α ; k_B – константа Больцмана; T – температура системи; d – розмірність (кількість ступенів свободи) системи; $\vec{F}_i$ – вектор результуючої сили, що діє на i частинку ком-

понента α , координати якої визначаються радіус-вектором $\vec{r}_i$. Брекети означають усереднення за часом експозиції по всьому ансамблю частинок.

Парціальні тиски дають змогу визначити активності компонентів у розчині як

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

де $P_{\alpha 0}$ – тиск у системі з чистого рідкого компонента α .

Відповідні їм хімічні потенціали (парціальні енергії Гіббса) змішування визначаються як

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

Для двокомпонентної системи інтегральна атомна енергія Гіббса змішування системи становитиме

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

де x_{α}, x_{β} – мольні частки компонентів розчину.

Особливістю викладеного методу визначення активностей і хімічних потенціалів є необхідність використання канонічного ансамблю частинок (NVT), для якого справедлива формула парціального тиску (2).

На відміну від простого в реалізації мікроканонічного ансамблю (NVE), це дещо ускладнює обчислювальну процедуру, оскільки для розрахунку прискорень частинок необхідне введення добавки Носе – Гувера [7], що забезпечує сувору сталість температури системи (термостат) за умови заданого об'єму та кількості частинок.

Повна енергія системи частинок E розраховується підсумовуванням їх кінетичних і потенційних енергій, усереднених за часом експозиції, а також сумарна потенційна енергія поділяється на два для унеможливлення її подвійного обліку. Ентальпія системи обчислюється як

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

де об'єм системи V є заданою постійною величиною, а тиск P визначається за формулою (2) як сума парціальних тисків усіх компонентів.

У процесі обчислення потенційної енергії, що міститься в повній енергії, точкою відліку приймалася нескінченна дистанція між частинками, за якої потенціал (1) перетворюється на нуль. Щодо інтегральної ентальпії та енергії Гіббса системи це означає, що стан-

дартним станом є чистий одноатомний ідеальний газ. Для обчислення інтегральної мольної ентальпії змішування у всьому концентраційному інтервалі скористаємося співвідношенням

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

де $H_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^0$ – повна та стандартна мольна ентальпія розчину за умови заданих концентрацій компонентів α та β ; H_{α} , H_{β} – мольні ентальпії чистих компонентів.

Для обчислення мольної ентропії змішування використовуємо формулу

$$S^M = (H^M - G^M) / T. \quad (8)$$

Отже, всі основні термодинамічні функції розчину можуть бути визначені методом молекулярної динаміки за показниками моделювання.

Обчислювальний експеримент

Для чисельного моделювання обрано відносно просту для реалізації та аналізу систему, в якій взаємодія різнорідних частинок сильніша, ніж однорідних. Вихідними показниками обчислювального експерименту використовують такі величини: загальна кількість частинок $N = 1000$; парні енергії взаємодії $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0,005$ еВ, $\varepsilon_{12} = 0,01$ еВ; лінійний розмір кубічного осередку $a = 5,6$ нм; канонічний ансамбль NVT (тобто постійна кількість частинок, постійний об'єм та постійна температура); час експозиції $\tau = 24$ год. Діапазон досліджених концентрацій – 0...1 мольних часток з інтервалом 0,05. Усі термодинамічні функції змішування властиві одному атому (молю) речовини.

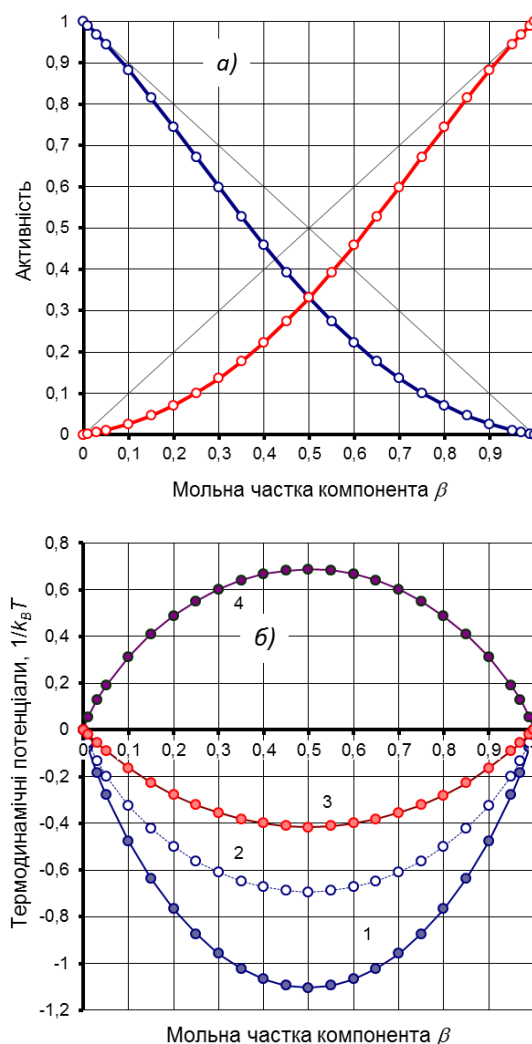
Обговорення досягнутих результатів

Унаслідок моделювання отримані такі термодинамічні функції: парціальний тиск і активності компонентів розчину, парціальні та інтегральні енергії Гіббса, ентальпія та ентропія.

На рис. 3, а запропоновано діаграму активностей компонентів розчину з негативним відхиленням від закону Рауля.

Така поведінка активностей спостерігається в багатьох металевих системах, у яких взаємодія між різнорідними й однорідними частинками суттєво різниться, наприклад у системі Fe-V.

На рис. 3, б продемонстровано зміну термодинамічних функцій змішування за умови зміни концентрації розчину. Точками на графіках рис. 3, а, б позначено результати молекулярно-динамічного моделювання.



а – діаграма активностей компонентів;
б – інтегральні функції змішування:
1 – енергія Гіббса; 2 – ідеальна частина енергії Гіббса; 3 – ентальпія; 4 – ентропія (TS)

Рис. 3. Термодинамічні функції в симетричній подвійній системі з негативним відхиленням від закону Рауля, отримані методом МД:

На графіку також подано порівняльну криву енергії Гіббса для ідеального розчину. Отримані функції змішування відповідають експериментальним показникам для подвійної рідкої системи залізо-ванадій за температури 1600 °C [8, 9], які позначено на графіках інтерпольованими кривими.

Важливо зауважити, що активності та інші термодинамічні функції модельного розчину в подвійній системі Fe-V з високою

точністю відтворюють формули, отримані в роботі [10] на підставі статистичної конфігураційної суми.

Висновки

1. Метод молекулярної динаміки дає змогу з *перших принципів* отримувати надійні значення термодинамічних функцій у двокомпонентному металевому розчині в усьому інтервалі концентрацій, що підтверджується в цій роботі результатами обчислювального експерименту.

2. Запропонований метод розрахунку термодинамічних функцій може бути використаний також для моделювання багатокомпонентних металевих і шлакових систем, зокрема в твердому стані. Для шлакових систем потенціал взаємодії (1) потребує модифікації з огляду на валентні міжатомні зв'язки.

3. Адекватність методу молекулярної динаміки зумовлює можливість його потенційного використання як потужного інструмента налаштування термодинамічних моделей, що застосовуються в системах управління металургійними процесами, зокрема для електродугового плавлення сталі в автоматичному режимі, позапічного оброблення сталі в агрегатах «ківш-піч», легування та розкислення сталі на випуску із кисневого конвертера.

4. Розроблені алгоритми 3D-візуалізації модельних систем у реальному часі можуть бути впроваджені для вдосконалення адитивних технологій створення мікро- й нанооб'єктів.

Література

1. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1991. 385 p. ISBN 0-19-855375-7.
2. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. Critical and cooperative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids. *Proc. Royal Society London*. 1939. V. A169. P. 317–338.
3. Kharchenko O. V. Thermodynamic modeling of «metal-slag-gas» system in control systems for melting, deoxidation, alloying and out-of-furnace steel processing. Monograph. Kyiv: Naukova Dumka, 2023. 240 p. ISBN 978-966-00-1911-9.
4. Papoulis A., Pillai S. U. Probability, random variables, and stochastic processes. 4th ed. New York: Mc Graw-Hill, 2002. 861 p.
5. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation. From algorithms to simulations. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p. ISBN 0-12-267351-4.
6. Hansen J.-P., McDonald I. R. Theory of Simple Liquids. London: Academic Press, 2006. 416 p. ISBN-13: 978-0-12-370535-8.

7. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *Journal of Chemical Physics*. 1984. V. 81. P. 511–519.
8. Elliott J. F., Gleiser M., and Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking. Vols. I and II, Addison-Wesley Pub. Co., Inc., Reading, Mass. – Palo Alto/London. 1963.
9. Chipman J. Molten Metals, Slags and the Third Law. *Pure and Applied Chemistry*, 1962, Vol. 5, No. 3–4, P. 669–682.
10. Kharchenko O. V., Lichkonenko N. V. Thermodynamic mixing functions of a multicomponent liquid metal and slag. *Scientific Journal "Metallurgy"*. 2021. Iss. 2. P. 14–22.

References

1. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1991. 385 p. ISBN 0-19-855375-7.
2. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F. Critical and cooperative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids. *Proc. Royal Society London*. 1939. V. A169. P. 317–338.
3. Kharchenko O. V. Thermodynamic modeling of «metal-slag-gas» system in control systems for melting, deoxidation, alloying and out-of-furnace steel processing. Monograph. Kyiv: Naukova Dumka, 2023. 240 p. ISBN 978-966-00-1911-9.
4. Papoulis A., Pillai S. U. Probability, random variables, and stochastic processes. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2002. 861 p.
5. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation. From algorithms to simulations. San Diego: Academic Press, 2002. 638 p. ISBN 0-12-267351-4.
6. Hansen J.-P., McDonald I. R. Theory of Simple Liquids. London: Academic Press, 2006. 416 p. ISBN-13: 978-0-12-370535-8.
7. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *Journal of Chemical Physics*. 1984. V. 81. P. 511–519.
8. Elliott J. F., Gleiser M., and Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking. Vols. I and II, Addison-Wesley Pub. Co., Inc., Reading, Mass. – Palo Alto/London. 1963.
9. Chipman J. Molten Metals, Slags and the Third Law. *Pure and Applied Chemistry*, 1962, Vol. 5, No. 3–4, P. 669–682.
10. Kharchenko O. V., Lichkonenko N. V. Thermodynamic mixing functions of a multicomponent liquid metal and slag. *Scientific Journal "Metallurgy"*. 2021. Iss. 2. P. 14–22.

Харченко Олександр Вікторович, канд. техн. наук, доц. кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, тел. +38 050-481-94-48, odds@i.ua;

Благодарний Вячеслав Олегович, магістрант, тел. +38 099-555-75-38, blagodarnyj@gmail.com.

Запорізький національний університет, 69011, Україна, м. Запоріжжя, вул. Університетська, 66.

Molecular dynamics modeling of thermodynamic functions of liquid metal melt

Abstract. Problem. Avenues of the molecular dynamics method in the study of the most important thermodynamic functions of a liquid metal melt have been analyzed. A new method for determining partial and integral thermodynamic functions from simulation data is proposed. It is shown that compliance to the Maxwell distribution of particle energies can serve as a criterion for the sufficiency of the exposure time. **Goal.** The main research objective is to determine thermodynamic functions of a metal melt using the molecular dynamics method, and to develop a corresponding reliable methodology. **Methodology.** For numerical modeling, a relatively simple system for implementation and analysis was chosen, in which the interaction of heterogeneous particles is stronger than that of homogeneous ones. The following quantities are used as the initial data of the computational experiment: total number of particles $N = 1000$; pair interaction energies $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0.005$ eV, $\varepsilon_{12} = 0.01$ eV; linear size of the cubic cell $a = 5.6$ nm; canonical ensemble NVT (i.e., constant number of particles, constant volume, and constant temperature); exposure time $\tau = 24$ h. The range of investigated concentrations is 0...1 mole fractions with an interval of 0.05. All thermodynamic mixing functions are referred to one atom (mole) of the substance. **Results.** As a result of the modeling, the following thermodynamic functions were obtained: partial pressure and activities of the solution components, partial and integral Gibbs energies,

enthalpy and entropy. All these values were presented on the diagrams. Diagram of activities of the solution components shows a negative deviation from Raoult's law. This behavior of activities is inherent in many metallic systems in which the interaction of heterogeneous and homogeneous particles differs significantly, for example, in the Fe-V system. **Originality.** It is proposed to use developed real time algorithms for 3D visualization of model systems to improve additive technologies for creating micro- and nano-objects. **Practical value.** Adequacy of the molecular dynamics method determines the possibility of its potential use as a powerful tool for tuning thermodynamic models used in metallurgical process control systems, in particular, for conducting electric arc melting of steel in automatic mode, out-of-furnace processing of steel in ladle-furnace units, alloying and deoxidation of steel at the outlet from the oxygen converter.

Key words: metal melt, modeling, thermodynamic functions, molecular dynamics.

Kharchenko Oleksandr¹, Ph.D., Assoc. Prof. Dept. of metallurgical technologies, ecology and technogenic safety. tel. +38 050-481-94-48, odds@i.ua;

Blagodarnyj Vyacheslav¹, master's student, tel. +38 099-777-77-77, blagodarnyj@gmail.com.

¹Zaporizhzhia National University, 66, University Str., Zaporizhzhia, 69011, Ukraine.