

УДК 538.913

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ Fe–P МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ*

Маркидонов А.В.^{1,2,3}, д.ф.-м.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин
имени В.М. Финкеля (markidonov_artem@mail.ru)

Лубяной Д.А.², к.т.н., доцент кафедры экономики и управления

Коваленко В.В.¹, д.ф.-м.н., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин
имени В.М. Финкеля

Старостенков М.Д.⁴, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

² Филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева в г. Новокузнецке
(654000, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 7)

³ Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета
(654041, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Циолковского, 23)

⁴ Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова
(656038, Россия, Алтайский край, Барнаул, пр. Ленина, 46)

Аннотация. Проблема дефосфоризации железоуглеродистых сплавов является актуальной для металлургической отрасли, так как высокая концентрация фосфора способствует появлению целого ряда крайне нежелательных явлений. Решению этой задачи посвящено множество экспериментальных работ, но справиться с ней окончательно до сих пор не удалось. Любые натурные эксперименты, направленные на исследование процесса удаления фосфора, требуют немалых материальных и временных затрат, но при этом не гарантируют получение нужного результата. Поэтому для поиска новых подходов к разрешению обозначенной проблемы гораздо рациональнее использование методов численного моделирования с привлечением вычислительных возможностей современных компьютеров. В настоящее время компьютерные эксперименты являются таким же признанным методом исследования, как теоретическое исследование и реальный эксперимент. Для изучения поведения атомов фосфора в железе с помощью численного эксперимента необходимо построить расчетную модель и апробировать ее путем вычисления различных характеристик, значения которых заранее известны. В качестве метода компьютерного моделирования в данной работе был выбран метод молекулярной динамики. С его помощью можно проводить эксперименты с заданными скоростями атомов и описывать динамику исследуемых процессов. Для описания межчастичного взаимодействия использовался потенциал, рассчитанный в рамках метода погруженного атома. Исследование проводилось на расчетной ячейке, имитирующей кристалл α -железа с атомами замещения фосфора. Построенная модель продемонстрировала удовлетворительные результаты при вычислении известных характеристик моделируемой системы. Были установлены зависимости изменения таких характеристик, как температурный коэффициент линейного расширения, температура плавления, скрытая теплота плавления и теплоемкость от концентрации атомов замещения фосфора, а также в отдельных случаях от величины приложенного внешнего давления. Расчеты показали, что, например, концентрация фосфора 0,5 % приводит к росту среднего теплового коэффициента линейного расширения на 9 %, снижению температуры и скрытой теплоты плавления на 5 %, а теплоемкости на 7 %.

Ключевые слова: кристалл, примесь, молекулярная динамика, потенциал, ЕАМ, температура, давление, теплота, энтальпия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-725-731

ВВЕДЕНИЕ

Дефосфоризация железоуглеродистых сплавов является весьма актуальной задачей для металлургической отрасли, так как высокая концентрация фосфора может приводить к ряду крайне нежелательных явлений, таких как хладноломкость, охрупчивание границ зерен и т. д. Существуют различные направления решения проблемы удаления фосфора, которые постоянно совершенствуются [1 – 3]. Но любые натурные исследования процесса

дефосфоризации предполагают привлечение немалых финансовых и временных ресурсов. Поэтому для поиска новых подходов к разрешению обозначенной проблемы гораздо рациональнее использование методов численного моделирования с привлечением вычислительных возможностей современных ЭВМ. Ранее авторами данные методы успешно применялись для исследования процессов модифицирования системы дефектов в кристаллических структурах при внешних высокоинтенсивных воздействиях [4 – 7]. Представленная статья посвящена исследованию влияния примесей фосфора на термодинамические свойства кристаллического железа. Построение и апробация алгоритмов, моделирующих поведение

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Алтайского края в рамках научного проекта № 18-42-220002 p_a.

ние фосфора в железе, позволит в дальнейшем провести исследование, например процессов связывания атомов фосфора фосфидообразующими элементами.

В данной работе объектом исследования выбран кристалл железа, содержащий атомы замещения фосфора. При этом необходимо учитывать, что исследуемый материал в процессе эксплуатации может подвергаться высоким температурам и давлениям, поэтому для моделирования требуются алгоритмы, позволяющие имитировать эти воздействия. Если рассматривать объект исследования на атомном уровне, то он будет представлять собой систему взаимодействующих объектов двух типов, различная концентрация которых влияет на свойства всей моделируемой системы. При этом частицы могут обладать высокой кинетической энергией, а также возможно их взаимодействие с внешними полями. Для реализации численного эксперимента, позволяющего смоделировать описанные выше условия, был выбран метод молекулярной динамики. Таким образом, цель проводимого исследования можно сформулировать как определение влияния концентрации фосфора на термодинамические свойства системы Fe–P, в том числе при постоянном внешнем давлении, с помощью метода молекулярной динамики.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

В основе метода молекулярной динамики лежит модельное представление о многоатомной системе как совокупности материальных точек, движение которых описывается классическими уравнениями Ньютона. Для интегрирования данных уравнений использовался скоростной алгоритм Верле, обеспечивающий постоянство энергии моделируемой системы. Учитывая, что объем и количество частиц системы также сохраняются, в данном случае моделируется микроканонический ансамбль (NVE). Для моделирования изотермо-изобарического ансамбля (NPT) использовался пропорциональный термостат Берендсена [8]. Расчеты выполнялись при помощи пакета XMD.

При построении потенциала межчастичного взаимодействия использовался метод погруженного атома (ЕАМ), базирующийся на квантово-механической теории функционала электронной плотности [9, 10]. Потенциальная энергия кристалла в данном случае представляет собой сумму энергии парного взаимодействия атомов и энергии взаимодействия атомов с электронным газом:

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i \left(\sum_{j=1}^N \psi(r_{ij}) \right), \quad (1)$$

где $\varphi(r_{ij})$ – потенциал парного взаимодействия,

$F_i \left(\sum_{j=1}^N \psi(r_{ij}) \right)$ – энергия внедрения i -го атома в электрон-

ную плотность, $\psi(r_{ij})$ – функция одноэлектронной плотности.

При расчетах применялся парный потенциал, представляющий собой кусочно-заданную функцию, включающую экранированный кулоновский потенциал в форме Бирсака-Циглера [11]. Функциональный вид парного потенциала может быть представлен как

$$\begin{aligned} \varphi(r) = & \sum_k a_k (r - r_k)^{n_k} \theta(r_k - r) \theta(r - r_2) + \\ & + \theta(r_2 - r) \theta(r - r_1) \exp(B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3) + \\ & + \theta(r_2 - r) \frac{Q_i Q_j}{r} \xi\left(\frac{r}{r_s}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\xi(x) = 0,1818e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,216x}$, $\theta(r)$ – ступенчатая функция Хевисайда;

$r_s = \frac{0,4683766}{Q_i^{2/3} + Q_j^{2/3}} \cdot Q_{i(j)}$ – заряд ядра $i(j)$ -атома.

Функция плотности записывается в виде кубического сплайна

$$\psi(r) = \sum_k a_k (r_k - r)^3 \theta(r_k - r), \quad (3)$$

а одноэлектронная плотность задается как функция вида

$$F(\rho) = -\sqrt{\rho} + a_2 \rho^2 + a_4 \rho^4. \quad (4)$$

Численные значения параметров функций (2) – (4) указаны в работе [12]. Для их вычисления авторы исходили из результатов квантово-механических расчетов ab-initio. Ковалентная связь частиц фосфора не может быть описана рассмотренным типом потенциалов, поэтому его параметризация осуществлялась для описания взаимодействия примесей фосфора с частицами α -железа. Кроме того, все аллотропные модификации фосфора имеют дальнедействующее Ван-дер-ваальсовое взаимодействие, которое невозможно описать, используя формализм ЕАМ потенциала. Поэтому данным взаимодействием в подобных расчетах пренебрегают [13].

При построении расчетной ячейки моделируемой системы создавалась элементарная ячейка ОЦК-решетки с равновесным параметром $a_0 = 2.855 \text{ \AA}$ и транслировалась вдоль осей x , y , z . Полученная расчетная ячейка имитировала кристалл железа как основного компонента моделируемой системы и включала в себя 16 000 частиц ($20 \times 20 \times 20$ элементарных ячеек). Бесконечная протяженность кристалла достигалась использованием периодических граничных условий.

Известно, что в малых концентрациях фосфор растворяется в железе. Для моделирования атомов замещения в расчетной ячейке случайным образом выбиралось определенное количество частиц, соответствующее задаваемой концентрации, и при расчетах им присваивались свойства второстепенного компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ, ИХ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе проведено исследование температурной зависимости параметра решетки, влияние температуры на который обусловлено несимметричностью потенциала межатомного взаимодействия. Для этого выполнен расчет температурного коэффициента линейного расширения. Истинный изобарический коэффициент вычислялся по формуле

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P, \quad (5)$$

где l – линейный размер расчетной ячейки. При расчете аппроксимации построенной зависимости $l(T)$ использовался полином второй степени вида $l(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$. Численные эксперименты, проведенные с построенной моделью, дают вполне удовлетворительные результаты вычислений. Так, например, вычисленное истинное значение температурного коэффициента линейного расширения при 1200 К равно $21,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что отличается от справочного значения, указанного в работе [14], на 6 %. На всем представленном в данной работе температурном диапазоне погрешность вычисленных значений не превышает 8 %, за исключением результатов при 100 и 1000 К, которые явно выпадают из общей приведенной зависимости. При построении зависимостей $l(T)$ для однокомпонентной системы Fe оказалось, что аналитический вид аппроксимирующих полиномов отличается лишь свободным членом b_0 , а различия в остальных параметрах, как показал регрессионный анализ, являются статистически не значимыми. Таким образом, для рассматриваемой концентрации частиц фосфора в моделируемой системе полученные истинные температурные коэффициенты линейного расширения являются мало отличимыми. В данном случае более наглядной является зависимость среднего температурного коэффициента, определяемого как среднее значение истинных коэффициентов на конечном интервале температур, от концентрации частиц фосфора (рис. 1).

Расчеты показали, что рассматриваемая концентрация второстепенного компонента начинает оказывать существенное влияние (выходящее за рамки статистической погрешности) на свойства моделируемой системы при температурах, значительно превышающих температуру Дебая. Поэтому дальнейшее исследование проводилось при температурах, сопоставимых с температурой плавления рассматриваемого материала.

Температура плавления T_m является важной физической характеристикой вещества. Несмотря на то, что рассматривается двухкомпонентная система частиц, вычислялось определенное значение T_m , а не точка ликвидуса, так как для задаваемой концентрации частицы фосфора не образуют твердый раствор. При моделировании в условиях отсутствия зародыша жидкой

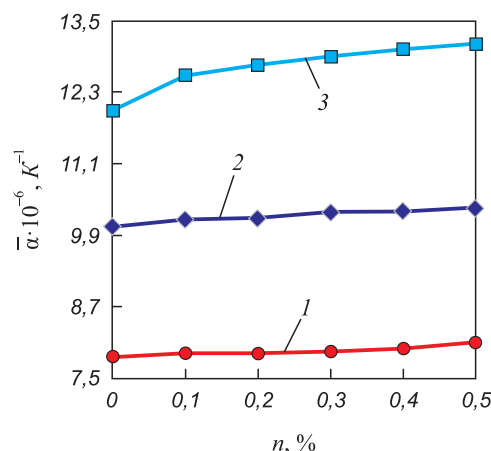


Рис. 1. Зависимость среднего температурного коэффициента линейного расширения $\bar{\alpha}$ от концентрации частиц фосфора n в расчетной ячейке на различных температурных интервалах, К:
1 – 300 – 1100; 2 – 600 – 1400; 3 – 900 – 1700

Fig. 1. Dependence of the average temperature coefficient of linear expansion $\bar{\alpha}$ on the concentration of phosphorus particles n in the calculation cell at different temperature ranges, K:
1 – 300 – 1100; 2 – 600 – 1400; 3 – 900 – 1700

фазы температура плавления, определяемая путем наблюдения за структурой кристаллической решетки при поэтапном нагревании, будет давать завышенное значение T_m , так как в данном случае система в области перегрева будет находиться в метастабильном состоянии, соответствующем кристаллической структуре [15, 16]. Поэтому для определения T_m моделируемая система разбивалась на две равные области, одна из которых содержала твердую, а вторая жидкую фазу, подтверждением наличия которых являлись построенные радиальные функции распределения. Если при заданной температуре T_0 устанавливается фазовое равновесие в системе (считалось, что система прибывает в равновесии, если не наблюдался фазовый переход в течение 30 000 шагов вычислительного эксперимента), то принимали $T_0 = T_m$. При $T_0 \neq T_m$ наблюдалось смещение межфазной границы с последующим плавлением или кристаллизацией расчетной ячейки. В англоязычной литературе данный способ вычисления температуры плавления получил название «метод сэндвича» [17].

Учитывая то, что температура плавления зависит от давления P , проведено исследование фазового равновесия системы при различном внешнем давлении и построена зависимость $T_m(P)$ однокомпонентной (рис. 2, а) и двухкомпонентной (рис. 2, б) системы.

Использование описанного выше подхода позволяет с достаточной точностью определить T_m . Полученные значения температуры плавления железа отличаются от справочных значений, представленных в работе [14], не более, чем на 2 %. Однако при этом угловой коэффициент dT/dP прямой и отличается от справочного значения на 12 %. Высокая погрешность обусловлена тем, что в работе [14] значения приведены для давле-

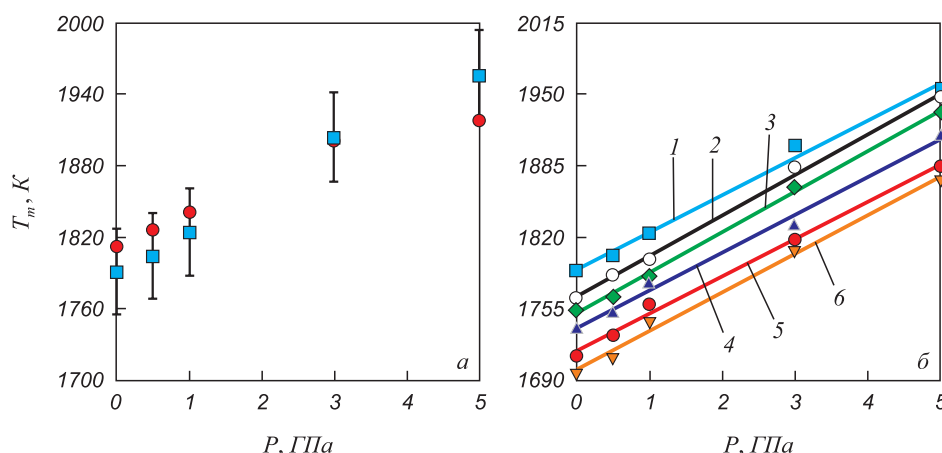


Рис. 2. Зависимость температуры плавления железа от давления (а), полученная в результате численного эксперимента (■), и ее сравнение со справочными значениями [14] (●) (построены планки погрешностей с относительными ошибками 2 %) и зависимость температуры плавления моделируемой двухкомпонентной системы от давления (б) при различной концентрации атомов фосфора (выполнена линейная аппроксимация данных), %:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Fig. 2. Dependence of the melting point of iron on pressure (a), obtained as a result of a numerical experiment (■), and its comparison with reference values [14] (●) (error bars were constructed with relative errors of 2 %). Dependence of the melting point of the simulated two-component system on pressure (б) at different concentrations of phosphorus atoms (linear approximation of the data was made), %:
1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5

ния, не превышающего 1 ГПа. Добавление частиц фосфора снижает значение T_m , но угловые коэффициенты аппроксимирующих прямых можно считать равными. То, что температура плавления однокомпонентной системы имеет наибольшее значение, вполне справедливо, так как известно, что примеси понижают температуру плавления кристаллического вещества.

Процесс фазового перехода в моделируемой системе сопровождается поглощением или выделением скрытой теплоты плавления. При моделировании NVE-ансамбля процесс поглощения/выделения осуществляется за счет изменения кинетической энергии частиц, что определяется по изменению температуры системы. Скрытую теплоту плавления L_m можно определить, рассчитав изменения энтальпии:

$$L_m = \Delta H = \Delta E_{tot} + P\Delta V, \quad (6)$$

где ΔE_{tot} – изменение полной энергии системы при фазовом переходе, ΔV – изменение объема системы при фазовом переходе. В данном случае точность вычислений достигает приемлемых значений. Например, мольная скрытая теплота плавления для однокомпонентной системы железа получилась равной 15,7 кДж/моль, что отличается на 1,8 % от справочного значения [18]. Результаты вычислений L_m , полученные при различном давлении и концентрации частиц фосфора, представлены на рис. 3.

Еще одной важной теплофизической характеристикой моделируемой системы является теплоемкость. Для расчета теплоемкости использовалась формула $C = dH/dT$. Следует отметить, что для твердого тела C

практически не зависит от давления, поэтому, как правило, изохорные C_V и изобарные C_P теплоемкости считаются равными. Поэтому при проведении численных экспериментов моделировался только NPT-ансамбль. Построена зависимость $H(T)$ для интервала температур 1670 – 2000 К. В работе [19] температурная зависимость теплоемкости кристаллического железа задается уравнением вида $C(T) = b_1 + b_2 T$, поэтому для аппроксимации построенной зависимости $H(T)$ на интервале

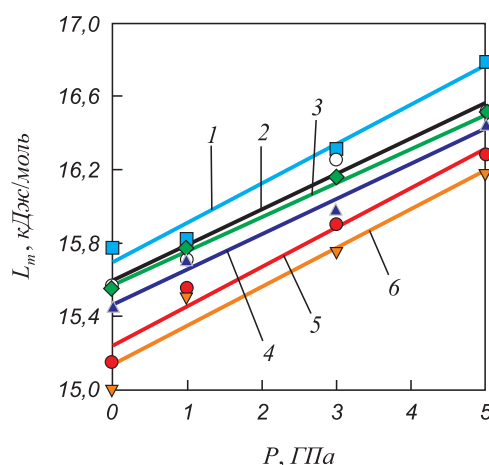


Рис. 3. Зависимость мольной скрытой теплоты плавления от давления при различной концентрации частиц фосфора (выполнена линейная аппроксимация данных), %:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Fig. 3. Dependence of the molar latent heat of fusion on pressure at various concentrations of phosphorus particles (linear approximation of the data was made), %:
1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5

1670 – T_m К использовался полином вида $H(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$. Поскольку после плавления теплоемкость меняется пренебрежительно мало, то для аппроксимации $H(T)$ на интервале $T_m - 2000$ К использовалось уравнение вида $H^*(T) = b_0^* + b_1^* T$. Оценки показали, что построенные уравнения описывают расчетные зависимости со средней ошибкой аппроксимации, не превышающей 3 %. Далее рассчитаны аналогичные зависимости $H(T)$ при различной концентрации частиц фосфора в моделируемой системе с последующей аппроксимацией и вычислением теплоемкостей. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Вычисленные значения хорошо согласуются со справочными данными [20]. Так теплоемкость однокомпонентной системы, состоящей из частиц железа, при температуре T_m составила 791 Дж/(кг·К), что меньше справочного значения на 2 %, а теплоемкость расплава при 2000 К составила 809 Дж/(кг·К) (отличие от [20] составляет 3 %). Кроме того, полученное значение изменения энтальпии при плавлении однокомпонентной системы равно 15,7 кДж/моль, а разница со справочными данными [19] при этом составляет чуть более 1 %.

Выводы

Методом молекулярной динамики проведено исследование термодинамических характеристик железа, содержащего малые концентрации фосфора, присутствующего в моделируемой системе в виде атомов замещения. Установлены зависимости изменения рассмотренных характеристик от концентрации атомов замещения и величины приложенного внешнего давления. Численные эксперименты показали, что наличие

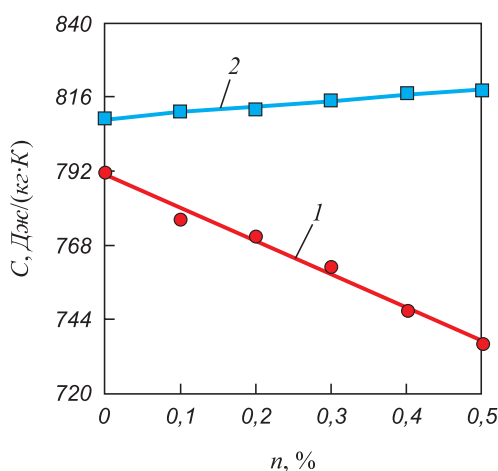


Рис. 4. Зависимость теплоемкости системы, пребывающей в твердом и жидком состоянии при температуре плавления, от концентрации частиц фосфора (выполнена линейная аппроксимация данных): 1 – solidus; 2 – liquidus

Fig. 4. Dependence of heat capacity of the system in solid and liquid state at melting point, on concentration of phosphorus particles (linear approximation of the data was made): 1 – solidus; 2 – liquidus

примесей приводит к росту среднего теплового коэффициента линейного расширения и понижению температуры плавления, скрытой теплоты плавления, а также теплоемкости. Полученные результаты подтвердили адекватность построенной модели и ее пригодность для изучения более сложных процессов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дауд А.Д., Семин А.Е., Котельников Г.И., Щукина Л.Е. Дефосфоризация хромистых расплавов с использованием оксидов редкоземельных металлов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 1. С. 54 – 59.
2. Робей Р., Уайтхед М. Внедоменная обработка чугуна с учетом конкретных производственных условий // МРТ. Металлургическое производство и технология металлургических процессов. 2014. № 1. С. 16 – 24.
3. Георгадзе А.Г., Гернер В.И., Елашвили М.И. и др. Условия дефосфоризации жидкого металла в разливочном ковше // Литье и металлургия. 2012. № 3(67). С. 117 – 119.
4. Starostenkov M.D., Potekaev A.I., Grinkevich L.S. etc. Dynamics of edge dislocations in a low-stability fcc-system irradiated by high-energy particles // Russian Physics Journal. 2017. Vol. 59. No. 9. P. 1446 – 1453.
5. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Smirnova M.V. Self-diffusion process in an FCC crystal caused by the passage of a shock wave // Russian Physics Journal. 2015. Vol. 58. No. 6. P. 828 – 832.
6. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Poletaev G.M. Transformation of nanopores in gold under conditions of thermoactivation and the effects of acoustic and shock waves // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. Vol. 79. No. 9. P. 1089 – 1092.
7. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Splitting vacancy voids in the grain boundary region by a post-cascade shock wave // Materials Physics and Mechanics. 2013. Vol. 18. No. 2. P. 148 – 155.
8. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // The Journal of Chemical Physics. 1980. Vol. 72. No. 4. P. 2384 – 2393.
9. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals // Physical Review B. 1984. Vol. 29. No. 12. P. 6443 – 6453.
10. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys Rev B. 1986. Vol. 33. No. 12. P. 7983 – 7991.
11. Biersack J.P., Ziegler J.F. Refined universal potentials in atomic collisions // Nuclear Instruments and Methods. 1982. Vol. 194. P. 93 – 100.
12. Ackland G.J., Mendelev M.I., Srolovitz D.J. etc. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. P. 2629 – 2642.
13. Ko W.-S., Kim N.-J., Lee B.-J. Atomistic modeling of an impurity element and a metal-impurity system: pure P and Fe-P system // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. Vol. 14. P. 225002 – 225016.
14. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
15. Belonoshko A.B., Skorodumova N.V., Rosengren A., Johansson B. Melting and critical superheating // Physical Review B. 2006. Vol. 73. P. 0122011 – 0122013.
16. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Perezhigin V.E. etc. Kinetic melting and crystallization stages of strongly superheated and supercooled metals // Mathematical Models and Computer Simulations. 2017. Vol. 9. No. 4. P. 448 – 456.
17. Yang H., Lu Y., Chen M., Guo Z. A molecular dynamics study on melting point and specific heat of Ni_3Al alloy // Science in China.

- Series G: Physics, Mechanics & Astronomy. 2007. Vol. 50. No. 4. P. 407–413.
18. Таблица физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кирина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
 19. Зайцев И.Д., Зозуля А.Ф., Асеев Г.Г. Машинный расчет физико-химических параметров неорганических веществ. – М.: Химия, 1983. – 256 с.

20. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.

Поступила в редакцию 18 февраля 2019 г.

После доработки 21 марта 2019 г.

Принята к публикации 3 августа 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 9, pp. 725–731.

CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF Fe–P SYSTEM BY METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

A.V. Markidonov^{1,2,3}, D.A. Lubyanoi², V.V. Kovalenko¹, M.D. Starostenkov⁴

¹Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

²Novokuznetsk Branch of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

³Novokuznetsk branch of Kemerovo State University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

⁴Altai State Technical University, Barnaul, Altai Territory, Russia

Abstract. The problem of dephosphorization of iron-carbon alloys is relevant for the metallurgical industry, since a high concentration of phosphorus contributes to the appearance of a number of extremely undesirable phenomena. A lot of experimental work has been devoted to solving this problem, but it has still not been completely possible to cope with it. Any field experiments aimed at studying the process of phosphorus removal, require considerable material and time costs, but at the same time do not guarantee getting the desired result. Therefore, to search for new approaches to solving this problem, it is much more rational to use numerical simulation methods involving the computational capabilities of modern computers. At present, computer experiments are the same recognized research method as theoretical research and real experiment. To study the behavior of phosphorus atoms in iron using a numerical experiment, it is necessary to build a computational model and test it by calculating various characteristics whose values are known in advance. In this paper, the method of molecular dynamics was chosen as the method of computer simulation. Using this method, one can conduct experiments with given atomic velocities and describe dynamics of the studied processes. To describe the interparticle interaction, we used the potential calculated in the framework of the immersed atom method. The study was conducted on a computational cell simulating α -iron crystal with phosphorus substitution atoms. The constructed model demonstrated satisfactory results when calculating the known characteristics of the simulated system. Dependences of changes in such characteristics as temperature coefficient of linear expansion, melting point, latent heat of melting and heat capacity on the concentration of phosphorus atoms, as well as in some cases on magnitude of the applied external pressure were established. Calculations showed that, for example, the phosphorus concentration of 0.5 % leads to an increase in the average thermal coefficient of linear expansion by 9 %, a decrease in temperature and latent heat of fusion by 5 % and a heat capacity by 7 %.

Keywords: crystal, impurity, molecular dynamics, potential, EAM, temperature, pressure, heat, enthalpy.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-725-731

REFERENCES

1. Dawood A.D., Semin A.E., Kotelnikov G.I., Shchukina L.E.. Dephosphorization of high-chromium steels by using rare earth oxides.

- Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 1, pp. 54–59. (In Russ.).
2. Robei R., Uaitkhed M. Ladle treatment of pig iron at specific production conditions. *MRT. Metallurgicheskoe proizvodstvo i tekhnologiya metallurgicheskikh protsessov*. 2014, no. 1, pp. 16–24. (In Russ.).
3. Georgadze A.G., Gerner V.I., Elashvili M.I., Nikiforov P.A., Pletnev A.N., Smirnov S.A. Conditions for dephosphorization of liquid metal in a casting ladle. *Lit'e i metallurgiya*. 2012, vol. 67, no. 3, pp. 117–119. (In Russ.).
4. Starostenkov M.D., Potekaev A.I., Grinkevich L.S., Kulagina V.V., Markidonov A.V. Dynamics of edge dislocations in a low-stability fcc-system irradiated by high-energy particles. *Russian Physics Journal*. 2017, vol. 59, no. 9, pp. 1446–1453.
5. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Smirnova M.V. Self-diffusion process in an FCC crystal caused by the passage of a shock wave. *Russian Physics Journal*. 2015, vol. 58, no. 6, pp. 828–832.
6. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Poletaev G.M. Transformation of nanopores in gold under conditions of thermoactivation and the effects of acoustic and shock waves. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1089–1092.
7. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Splitting vacancy voids in the grain boundary region by a post-cascade shock wave. *Materials Physics and Mechanics*. 2013, vol. 18, no. 2, pp. 148–155.
8. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*. 1980, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393.
9. Daw M. S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals. *Physical Review B*. 1984, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453.
10. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*. 1986, vol. 33, no. 12, pp. 7983–7991.
11. Biersack J.P., Ziegler J.F. Refined universal potentials in atomic collisions. *Nuclear Instruments and Methods*. 1982, vol. 194, pp. 93–100.
12. Ackland G.J., Mendelev M.I., Srolovitz D.J., Han S., Barashev A.V. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, vol. 16, pp. 2629–2642.
13. Ko W.-S., Kim N.-J., Lee B.-J. Atomistic modeling of an impurity element and a metal-impurity system: pure P and Fe–P system. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012, vol. 24, pp. 225002–225016.
14. Grigor'ev I.S., Meilikhov E.Z. *Fizicheskie velichiny: spravochnik* [Physical quantities: Reference book]. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p. (In Russ.).
15. Belonoshko A.B., Skorodumova N.V., Rosengren A., Johansson B. Melting and critical superheating. *Physical Review B*. 2006, vol. 73, pp. 0122011–0122013.
16. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Perezhigin V.E., Koroleva O.N., Mazhukin A.V. Kinetic melting and crystallization stages of strong-

- ly superheated and supercooled metals. *Mathematical Models and Computer Simulations*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 448–456.
17. Yang H., Lu Y., Chen M., Guo Z. A molecular dynamics study on melting point and specific heat of Ni_3Al alloy. *Science in China. Series G: Physics, Mechanics & Astronomy*. 2007, vol. 50, no. 4, pp. 407–413.
 18. *Tablitsa fizicheskikh velichin: spravochnik* [Table of physical quantities: Reference book]. Kikoin I.K. ed. Moscow: Atomizdat, 1976, 1008 p. (In Russ.).
 19. Zaitsev I.D., Zozulya A.F., Aseev G.G. *Mashinnyi raschet fiziko-khimicheskikh parametrov neorganicheskikh veshchestv* [Machine calculation of physico-chemical parameters of inorganic substances]. Moscow: Khimiya, 1983, 256 p. (In Russ.).
 20. Zinov'ev V.E. *Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh: spravochnik* [Thermophysical properties of metals at high temperatures: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 384 p. (In Russ.).
- Funding.** The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Altai Territory Administration as part of the scientific project No. 18-42-220002 r_a.
- Information about the authors:**
- A.V. Markidonov**, Dr. Sci. (Phys.-math), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (markidonov_artem@mail.ru)
- D.A. Lubyanoi**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Economics and Management
- V.V. Kovalenko**, Dr. Sci. (Phys.-math), Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel
- M.D. Starostenkov**, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair of Physics
- Received February 18, 2019
Revised March 21, 2019
Accepted August 3, 2019