

КИНЕТИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛЬНО ПЕРЕГРЕТЫХ И ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2016 г. *В.И. Мажукин^{1,2}, А.В. Шапранов^{1,2}, В.Е. Пережигин¹, О.Н. Королева^{1,2}, А.В. Мажукин^{1,2}*

¹Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва
vim@modhef.ru

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-11-00032.

В рамках молекулярно-динамического подхода выполнено моделирование процесса гетерогенного плавления/кристаллизации металлов с различными кристаллографическими решетками в условиях, когда фазовый фронт распространяется по перегретой/переохлажденной среде. Для получения температурной зависимости кинетической скорости в аналитической форме результаты атомистического моделирования аппроксимировались функцией, полученной из кинетических представлений. Впервые построены стационарные температурные зависимости кинетической скорости $v(T_{sl})$ вплоть до предельных значений перегрева/переохлаждения меди и железа.

Ключевые слова: атомистическое моделирование, кинетическая скорость, перегретые/переохлажденные состояния, плавление/кристаллизация, молекулярная динамика.

KINETIC MELTING AND CRYSTALLIZATION STAGES OF STRONGLY SUPERHEATED AND SUPERCOOLED METALS

V.I. Mazhukin^{1,2}, A.V. Shapranov^{1,2}, V.E. Perezhigin¹, O.N. Koroleva^{1,2}, A.V. Mazhukin^{1,2}

¹Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS, Moscow

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

Within the framework of the molecular dynamics approach was carried out modeling of heterogeneous melting/crystallization of metals with different crystallographic lattices under conditions where the phase front propagates on overheated/supercooled media. To obtain the temperature dependence of the kinetic velocity in analytical form results of atomistic modeling were approximated by function obtained from the kinetic representations. For the first time were built stationary temperature dependences of kinetic velocity $v(T_{sl})$ for limit values of overheated/supercooling of copper and iron.

Key words: atomistic modeling, kinetic velocity, overheated/supercooled states, melting-crystallization, molecular dynamics.

1. Введение

Плавление твердого тела и затвердевание жидкости относятся к распространенным явлениям в природе. Известны два механизма плавления/кристаллизации металлов: ге-

терогенный (или его ещё называют поверхностным или фронтальным) и гомогенный (объёмный). В первом случае в рамках классической термодинамики [1] плавление твердых тел и затвердевание жидкости относятся к фазовым превращения I-го рода, протекающим при определенной (равновесной) температуре T_m , которой соответствует равенство свободных энергий Гиббса твердого и жидкого состояний. Гетерогенным механизмам плавления/кристаллизации соответствует движение сплошной среды с поверхностью сильного разрыва, на которой скачком изменяются теплофизические и термодинамические характеристики. Гомогенный механизм плавления характеризуется зарождением новой фазы (жидкости) в некотором объеме перегретого кристалла и в данной работе рассматриваться не будет.

В случае быстрых фазовых переходов, типичных для импульсного воздействия концентрированных потоков энергии [2], характерные скорости распространения фазовых фронтов которых находятся в диапазоне $(10 \div 10^2 \text{ m/s}) \leq v_{sl} \leq u_{sound}$, для правильного описания фазовых трансформаций необходимо использовать полный набор континуальных уравнений для потоков массы, импульса и энергии. При этом для корректной формулировки процессов гетерогенного плавления/затвердевания использование на межфазной границе $\Gamma_{sl}(t)$ соотношений, выражающих законы сохранения, уже недостаточно, поскольку требуются некоторые дополнительные кинетические соотношения. Важнейшей кинетической характеристикой гетерогенных фазовых преобразований является подвижность межфазной границы, определяемая скоростью $v_{sl} = v(T_{sl})$, зависящей от величины перегрева/переохлаждения поверхности раздела фаз $\Delta T = T_{sl} - T_m$, [3]. В определении температурной зависимости $v_{sl}(\Delta T)$ известны несколько направлений [4,5], опирающихся на термодинамические, кинетические и молекулярно-динамические подходы и использующие континуальные, атомистические модели и их комбинации.

В данной работе на основе молекулярно-динамического моделирования рассматриваются возможности указанных подходов к определению в широком температурном диапазоне кинетики плавления и кристаллизации металлов в сильно перегретых и переохлажденных состояниях.

2. Кинетика плавления и кристаллизации сильно перегретых / переохлажденных металлов

Кратко охарактеризуем основные подходы к решению проблемы определения кинетической скорости $v_{sl}(\Delta T)$ в зависимости от величины перегрева/переохлаждения ΔT поверхности раздела фаз на примере металлов с различными кристаллографическими решётками – меди и железа.

2.1. Термодинамический подход. Термодинамика является макроскопической теорией, в которой с энергетической точки зрения рассматриваются свойства макроскопических тел в состоянии равновесия. Это позволяет выводам термодинамики иметь большую общность. В равновесной термодинамике одним из способов описания равновесных процессов является теория термодинамических потенциалов [1]. В основу метода термодинамических потенциалов положена возможность введения для равновесных процессов функций состояния, полные дифференциалы которых описывают изменение со-

стояния термодинамической системы. Обычно достижение системой состояния равновесия характеризуется потенциалом Гиббса, который при этом принимает минимальное значение и становится постоянной величиной: $dG = 0$. Это позволяет использовать условие минимума потенциала Гиббса для описания равновесных состояний, при которых $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Если составные части термодинамической системы не находятся в состоянии равновесия друг с другом, то возникают термодинамические потоки через границы их раздела. При этом будет происходить процесс превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое, то есть фазовое превращение. Считая происходящие в системе процессы квазистатическими, а потоки – бесконечно малыми, можно использовать методы равновесной термодинамики и для описания такой неравновесной системы. В этом случае предполагается бесконечно малое отличие термодинамических параметров в различных частях системы. На этом допущении основывается классический вариант задачи Стефана [6,7].

Движущая сила фазовых переходов 1-го рода определяется разницей свободной энергии двух фаз на границе раздела $\Gamma(t)$ (или величиной перегрева/переохлаждения ΔT). Учитывая, что в процессе фазовых переходов 1-го рода на межфазной границе раздела ряд величин претерпевают скачкообразные изменения, в термодинамических уравнениях символ дифференциала заменим разностью соответствующей величины $dF \approx \Delta F$ при равновесной температуре фазового перехода T_{eq} , а избыток свободной энергии Гиббса для двух фаз на границе раздела может быть записан в двух формах:

$$\Delta G = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + p_{eq}(V_1 - V_2) - T_{eq}(S_1 - S_2) = \Delta\varepsilon + p_{eq}\Delta V - T_{eq}\Delta S, \quad (1)$$

$$\Delta G = V\Delta p - S\Delta T, \quad (2)$$

где $\Delta p = p - p_{eq}$, $\Delta T = T - T_{eq}$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, $\Delta V = V_1 - V_2$, $\Delta S = S_1 - S_2$, T_{eq} , p_{eq} – равновесные значения температуры и давления соответственно. В случае плавления $T_{eq} = T_m$, $p_{eq} = p(T_m)$, в случае испарения $T_{eq} = T_b$, $p_{eq} = p_{sat}(T_b)$, где T_b – равновесная температура кипения при нормальных условиях, p_{sat} – давление насыщенного пара.

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$ равенство (1) принимает вид

$$\Delta\varepsilon + p_{eq}\Delta V - T_{eq}\Delta S = \Delta H - T_{eq}\Delta S = 0,$$

где разность энтальпии $\Delta H = \Delta\varepsilon + p_{eq}\Delta V$ известна как скрытая равновесная теплота превращения

$$L_{eq} = \Delta H = T_{eq}\Delta S. \quad (3)$$

При постоянном давлении P из уравнения (2) следует, что разница свободной энергии линейно пропорциональна переохлаждению (перегреву):

$$\Delta G = -\Delta S \cdot \Delta T = L\Delta T / T_{eq}. \quad (4)$$

В дальнейшем, отождествляя разницу свободной энергии ΔG со скоростью фазового превращения, получаем, что скорость превращения в термодинамическом подходе при постоянном давлении для малых отклонений от равновесия линейно пропорциональна перегреву (переохлаждению) ΔT

$$v \approx \mu \Delta T, \quad (5)$$

где $\Delta T = T_{sl} - T_m$, μ – константа пропорциональности между нормальной скоростью границы и её переохлаждением. Зависимость (5) по внешнему виду совпадает с хорошо известным соотношением для определения линейной скорости роста кристалла, полученной на базе классических молекулярно-кинетических моделей, в которых константа пропорциональности μ получила название кинетического коэффициента [8,9]. Основное применение соотношения (5) и его различных модификаций [10,11] нашло в описании процессов плавления-затвердевания, где коэффициент μ является основным параметром, характеризующим подвижность границы кристалл – расплав. Сравнение с экспериментом показало, что уравнение (5) дает хорошее совпадение в основном при малых переохлаждениях [12,13], т.е в окрестности температуры T_m . Несмотря на большую важность этой характеристики, имеется всего несколько экспериментов по успешному измерению кинетического коэффициента в металлах и сплавах [14,15]. Основные затруднения экспериментального определения связаны с большой сложностью измерения переохлаждения расплава на фронте затвердевания.

Таким образом, кинетический коэффициент μ , определяемый из термодинамического приближения, хорошо описывает поведение фронта вблизи равновесной температуры плавления T_m , где температурная зависимость скорости главным образом контролируется разницей свободных энергий кристалла и жидкой фазы. Однако кинетика плавления/затвердевания вдали от температуры равновесного плавления сильно отличается от кинетики в окрестности T_m из-за сильной температурной зависимости термодинамических движущих сил и подвижности атомов.

Поскольку термодинамика не учитывает внутреннего строения рассматриваемых тел, то ряд ее выводов и положений не обладают достаточной точностью и физической наглядностью. Находящиеся в непрерывном движении структурные частицы вещества отображаются в основных положениях молекулярно-кинетической теории, в которой все процессы рассматриваются на атомарном или молекулярном уровне, а частицы имеют максвелловское распределение по скоростям.

2.2. Кинетический подход. Кинетический подход основывается на феноменологической теории Вильсона-Френкеля [16,17] и некоторых её обобщениях [12,18,19]. Одно из направлений основывается на механизме диффузионного ограничения скорости фронта кристаллизации/плавления, использующего предположение о необходимости преодоления атомами (молекулами) диффузионного барьера, при переходе из жидкости в твердую фазу [16,17]. Второе использует в качестве ограничения частоту теплового столкновения атомов с межфазной границей [20,21].

Скорость фронта кристаллизации/плавления $v_{sl} = v(T_{sl})$ с диффузионным ограничением выражается уравнением типа [12]

$$\begin{aligned} v(T_{sl}) &= \frac{D_0 a}{\lambda^2} f_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_{sl}}\right) \left[\exp\left(\frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}}\right) - 1 \right] = \\ &= C^{\text{WF}} \frac{D}{a} \left[\exp\left(\frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}}\right) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $C^{\text{WF}} = \frac{a^2}{\lambda^2} f_0$, a – межатомное расстояние, λ – средняя длина свободного пробега атомов для этого процесса (предполагается [22], что она пропорциональна параметру решетки a , $\lambda < a$), f_0 – коэффициент эффективности (константа порядка единицы $f_0 < 1$), характеризующий долю столкновений атомов жидкости с твердым веществом, приводящим к кристаллизации, Q – энергия активации для диффузионного движения в жидкости, k_B – постоянная Больцмана, $k_B T$ – средняя тепловая энергия для одного атома, D_0 – предэкспонента, от которой зависит скорость процесса.

Уравнение (6) использовалось для исследования кинетики плавления-кристаллизации кремния в относительно небольшой окрестности температуры T_m [23]. Результаты сравнивались с результатами молекулярно-динамического моделирования с потенциалом взаимодействия Стиллинджера-Вебера [24] и экспериментальными данными. Сравнение показало приемлемое совпадение. Однако для чистых металлов молекулярно-динамическое моделирование кинетики кристаллизации [20] с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонсона [25] показало, что при больших переохлаждениях, где коэффициент диффузии D очень мал, скорость роста новой фазы в одноатомных металлах оказалась значительно выше скорости движения межфазной границы, определяемой из уравнения (6).

Модель Вильсона-Френкеля (6) была модифицирована посредством замены фактора, лимитирующего скорость кристаллизации, частотой столкновений атомов жидкой фазы с гранями кристалла [21] вместо их диффузии. В результате была получена так называемая модель BGJ (Broughton, Gilmer, Jackson) [20], в которой диффузионный член был заменён средней тепловой скоростью атомов $v_T = \sqrt{3k_B T_{sl} / m}$

$$v(T_{sl}) = \frac{a}{\lambda} f_0 v_T \left[\exp\left(\frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}}\right) - 1 \right] = C^{\text{BGJ}} \sqrt{\frac{3k_B T_{sl}}{m}} \left[\exp\left(\frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}}\right) - 1 \right], \quad (7)$$

где $C^{\text{BGJ}} = \frac{a}{\lambda} f_0$ – безразмерный коэффициент, m – атомная масса.

Полученная зависимость (7) использовалась для исследования кинетики плавления-кристаллизации натрия [26] в окрестности температуры T_m . Результаты сравнивались с результатами молекулярно-динамического моделирования с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонсона и экспериментальными данными. При соответствующем выборе подгоночных коэффициентов было получено вполне удовлетворительное совпадение результатов.

В рамках кинетического подхода легко формулируется аналитический вид кинетического коэффициента μ [11,13]

$$\mu = C^{WF} \frac{D}{a} \frac{L_m}{k_B T_m^2}, \quad (8)$$

$$\mu = C^{BGJ} \sqrt{\frac{3k_B T_m}{m}} \frac{L_m}{k_B T_m^2}. \quad (9)$$

Несложно заметить, что уравнения (8), (9) представляют собой первый член в разложении уравнений (6), (7) в окрестности равновесной температуры T_m . Уравнения (8), (9) широко использовались в исследованиях в основном кинетики затвердевания [27-29].

Приведенные подходы к определению кинетики плавления и кристаллизации содержат два основных недостатка:

а) во все уравнения (6)–(9) входят коэффициенты C^{WF} , C^{BGJ} , содержащие величины λ и f_0 , для которых нет строгого определения. Их наличие учитывается в виде подгоночных параметров, способы их подбора неизвестны при глубоком заходе в метастабильную область перегретых и переохлажденных состояний;

б) узкий температурный диапазон (окрестность равновесной температуры T_m) перегретых и переохлажденных состояний, в котором гарантирована адекватность результатов.

2.3. Молекулярно-динамический подход. В настоящее время большая часть текущей информации о понимании физики кинетики плавления/кристаллизации получена из результатов молекулярно-динамического моделирования (МДМ) [11-13,20,23,26-34].

Представление физических процессов на атомистическом уровне с последующим МДМ позволяет по новому взглянуть на свойства межфазных границ кристалл-расплав, относящихся к плавлению и кристаллизации сильно перегретых/переохлажденных микроструктур.

Наблюдения с помощью МДМ образования метастабильных фаз и исследования кинетики быстрых фазовых переходов представляют новые интересные возможности, в том числе, в области математического описания процессов гетерогенного плавления/кристаллизации в континуальном приближении [5,35]. Теоретическое рассмотрение гетерогенных механизмов в фазовых превращениях 1-го рода приводит к различным вариантам задачи Стефана [2,36], под которой в математической физике подразумевается широкий класс задач с подвижными границами, описывающийся уравнениями параболического или эллиптического типа. Основу континуальных моделей, с помощью которых осуществляется наиболее полное описание фазовых превращений, составляют уравнения потоков массы, импульса и энергии. Гетерогенные фазовые переходы 1-го рода (плавление/кристаллизация) трактуются при этом как движение сплошной среды с поверхностью сильного разрыва (фронт нулевой толщины), на который накладываются требования выполнения законов сохранения и притяжения некоторой дополнительной информации о неравновесных особенностях фазовых переходов 1-го рода. Для процессов плавления/кристаллизации эта информация определяется температурной зависимостью кинетической скорости $v(T_{sl})$, изменяемой в диапазоне вплоть до предельно допустимых значений перегрева/переохлаждения.

Воспользовавшись возможностями компьютерного молекулярно-динамического моделирования, рассмотрим процесс гетерогенного плавления/кристаллизации металлов в условиях распространения межфазного фронта по перегретой/переохлажденной среде.

3. Модель и результаты моделирования

В основу молекулярно-динамического подхода положено модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. Таким образом, имеется N точечных частиц, каждая из которых

имеет массу, радиус-вектор и скорость соответственно $m_i, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$, где $i = 1, \dots, N$;

взаимодействует с остальными посредством сил $\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$, где

$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – потенциальная энергия взаимодействия системы из N частиц;

взаимодействует с внешними полями посредством силы \mathbf{F}_i^{ext} .

Эволюция данной модели описывается системой из $2N$ обыкновенных дифференциальных уравнений движения:

$$\begin{cases} m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_i^{ext}, \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \end{cases} \quad (10)$$

$i = 1, \dots, N$.

Для интегрирования системы уравнений (10) требуется знание координат и скоростей $(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)|_{t=0}$ в начальный момент времени $t = 0$ всех N частиц.

Таким образом, математическая модель состоит из системы дифференциальных уравнений, их разностного аналога (разностной схемы), потенциала межатомного взаимодействия и специфически определяемых начальных и граничных условий.

В качестве объекта исследований были выбраны металлы с различными кристаллографическими решетками: медь с ГЦК и железо с ОЦК решетками. Для обоих металлов температурные зависимости стационарной кинетической скорости плавления/кристаллизации определялись в кристаллографической плоскости (100) в диапазоне предельно допустимых значений перегрева/переохлаждения.

Расчетная область размером $5 \times 5 \times 41$ нм в форме параллелепипеда заполнена 57600 частицами (рис.1). МД расчеты были выполнены с использованием различных многочастичных ЕАМ потенциалов: для меди [37,38] и для железа [39] с параметризацией [40]. Во всех трех пространственных направлениях на границы расчетной области налагаются периодические граничные условия. Частицы образуют слоеную структуру, поддерживающую две фазы в контакте: кристаллическую и жидкую. На начальном этапе для исследования процесса плавления жидкая фаза занимает примерно 18% объема расчетной области, для исследования процесса кристаллизации – ~80%. На рис.1 показано начальное состояние расчетной области для моделирования процесса гетерогенного плавления металла. Слой жидкости в средней части расчетной области выделен темным цве-

ТОМ.

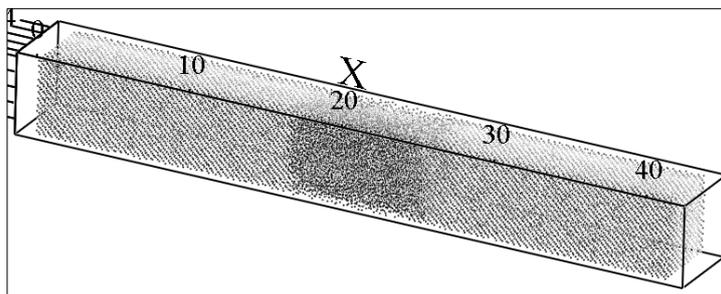


Рис.1. Расчетная область $5 \times 5 \times 41$ нм (57600 частиц).

С помощью термостата во всей расчетной области устанавливается и поддерживается фиксированное значение температуры в течение всего численного эксперимента. В то же самое время баростатом удерживается постоянное значение внешнего давления.

Следует отметить, что использовался термостат, который стремился удерживать заданную температуру в каждой точке расчетной области, в том числе на фронтах плавления/кристаллизации, а не среднюю температуру по всему объёму. Таким образом, исключалось обратное влияние на локальную температуру процесса выделения/поглощения скрытой теплоты плавления на фронтах. В результате процесс гетерогенного плавления/кристаллизации быстро выходит на стационарный режим, и изменение количества новой фазы происходит практически по линейному закону. Отслеживание положения фронтов плавления-кристаллизации осуществлялось автоматически посредством контроля параметра порядка.

Исследование кинетики плавления/кристаллизации осуществлялось постановкой серии вычислительных экспериментов при переохлаждении жидкой и перегреве твердой фазы относительно равновесной температуры плавления T_m в температурном диапазоне: $0.6 T_m - 1.2 T_m$, при нулевом внешнем давлении. Выход за пределы указанного диапазона температур при перегреве ограничивался потерей механической устойчивости кристалла и формированием ошибок упаковки на кристаллографической плоскости при переохлаждении.

Результатом проведенного молекулярно-динамического моделирования было получение дискретного множества значений скорости фазового фронта $v(T_{sl})$, обозначенных на рис.2,3 маркерами, в диапазоне предельных значений перегрева и переохлаждения для Cu и Fe.

Следующим шагом было сопоставление результатов молекулярно-динамического моделирования с результатами кинетической модели BGJ [20] (уравнение (7)). Уравнение (7) содержит два теплофизических параметра – значения равновесной температуры плавления T_m и скрытой теплоты плавления L_m . Поскольку эти значения в молекулярно-динамическом подходе могут несколько отличаться от реальных (в силу несовершенства используемых потенциалов взаимодействия), для чистоты сравнения двух кривых в уравнении (7) использовались значения T_m и L_m , определение которых осуществлялось посредством МДМ по методикам, изложенным в [30] с теми же потенциалами [37-40]. Результаты расчетов приведены в следующей таблице:

Таблица 1.

Металл	Давление [кбар]	T_m [K]	L_m [кДж/моль]
Cu	0	1315	11.48
Fe	0	1775	15.57

С использованием в качестве аппроксимирующей функции уравнения (17) дискретное множество $v(T_{sl})$ было приближено уравнением

$$v(T_{sl}) = \alpha \sqrt{\frac{3k_B}{m} T_{sl}} \left[\exp\left(\beta \frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}} \right) - 1 \right], \quad (11)$$

где α , β – параметры аппроксимации, причём $\alpha = C^{BGJ}$, т.е. неизвестные в BGJ модели коэффициенты C^{BGJ} автоматически определяются из МДМ. Введением дополнительных параметров β в показатель экспоненты достигается необходимая точность температурной зависимости $v(T_{sl})$ в широком температурном диапазоне.

Наилучшее согласование с погрешностью, не превышающей несколько процентов во всем температурном диапазоне, было достигнуто при значениях аппроксимирующих коэффициентов, представленных в табл.2:

Таблица 2.

	Cu		Fe	
	α	β	α	β
$P = 0$	0.45	4.91	0.365	6.34

На рис.2,3, сплошными линиями показаны аппроксимации результатов моделирования с использованием формулы (2).

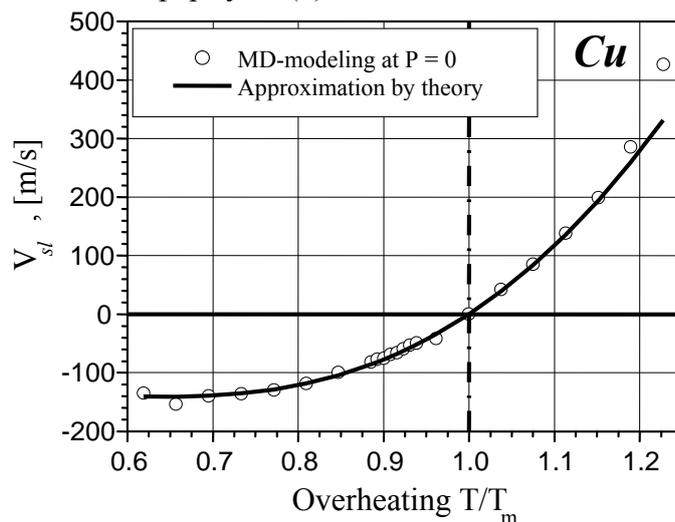


Рис.2. Зависимость скорости фронта плавления/кристаллизации от величины перегрева/переохлаждения для меди.

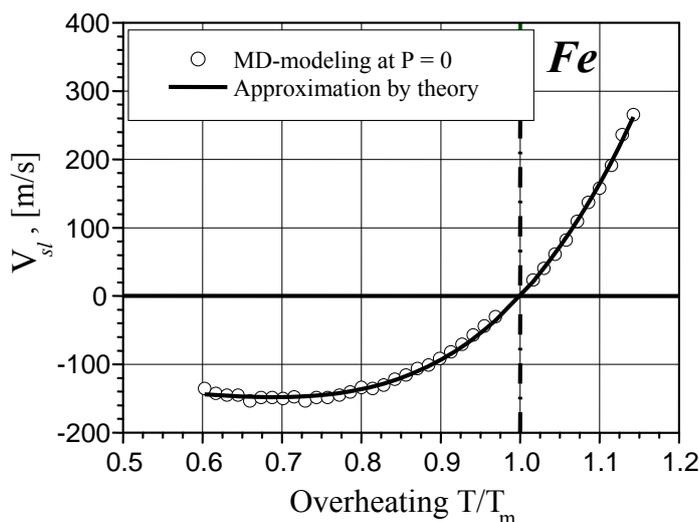


Рис.3. Зависимость скорости фронта плавления/кристаллизации от величины перегрева/переохлаждения для железа.

4. Заключение

Использование равновесной теории термодинамических потенциалов для описания фазовых превращений (неравновесные процессы) позволяет учитывать только неглубокий заход в метастабильную перегретую/переохлажденную область и исследовать фазовые превращения вблизи линии равновесия. Недостатки термодинамического подхода состоят также в том, что константа μ , судя по её размерности [$\text{см} \cdot \text{с}^{-1} \text{K}^{-1}$], не имеет четкого физического смысла и подбирается экспериментально для каждого вещества в отдельности.

Основной недостаток кинетического подхода состоит в наличии двух плохо определяемых величин, что затрудняет его использование в широком температурном диапазоне.

Проблему определения кинетической скорости гетерогенного плавления/кристаллизации можно решить с помощью молекулярно-динамического подхода, использующего атомистическое представление процессов фазовых превращений. Его применение позволило получить следующие результаты:

- На основе МДМ предложен простой метод построения важнейшей кинетической характеристики гетерогенного механизма плавления-кристаллизации металлов – скорости движения фазового фронта $v(T_{sl})$.

- Впервые для кристаллов меди и железа построена стационарная температурная зависимость скорости гетерогенного плавления/кристаллизации $v(T_{sl})$ для широкого температурного диапазона, ограниченного предельными значениями перегрева/переохлаждения фаз. Построенная зависимость содержит два аппроксимационных коэффициента, не зависящих от температуры и определяемых заранее из молекулярно-динамического моделирования.

- На примере металлов с различными кристаллографическими решётками (меди и железа) показано, что предложенный метод позволяет строить температурные зависимости кинетической скорости $v(T_{sl})$ для широкого класса металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин.* Техническая термодинамика. – М.: Энергоатомиздат, 5 изд., 2008, 416 с.;
V.A. Kirillin, V.V. Sychev, A.E. Sheindlin. Tekhnicheskaja termodinamika. – М.: Energoatomizdat, 5 izd., 2008, 416 s.
2. *V.I. Mazhukin, A.A. Samarskii.* Mathematical Modeling in the Technology of Laser Treatments of Materials // Review. Surv. Math. Industry, 1994, v.4, №2, p.85-149.
3. *J.W. Christian.* The theory of transformations in metals and alloys: an advanced textbook in physical metallurgy. – Oxford: Pergamon Press, 1965, 975 p.
4. *K.A. Jackson.* Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, 409 p.
5. *V.I. Mazhukin.* Kinetics and Dynamics of Phase Transformations in Metals Under Action of Ultra-Short High-Power Laser Pulses. Chapter 8 // Laser Pulses – Theory, Technology, and Applications / Ed. by I. Peshko. – InTech, Croatia, 2012, 544 p.
6. *J. Stefan.* Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere // Ann. Physik Chemie, 1891, v.42, p.269-286.
7. *G. Lamé, B.P. Clapeyron.* Mémoire sur la solidification par refroidissement d'un globe liquide // Ann. Chimie Physique, 1831, v.47, p.250-256.
8. *B. Chalmers.* Principles of Solidification. – N.-Y. John Wiley & Sons, 1964, 129 p.
9. *S.R. Coriell, D. Turnbull.* Relative roles of heat transport and interface rearrangement rates in the rapid growth of crystals in undercooled melts // Acta Metallurgica, 1982, v.30, №12, p.2135-2139.
10. *M. Amini, B.B. Laird.* Kinetic Coefficient for Hard-Sphere Crystal Growth from the Melt // Physical Review Letters, 2006, v.97, p.216102-1 - 216102-4.
11. *M.I. Mendeleev, M.J. Rahman, J.J. Hoyt, M. Asta.* Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng., 2010, v.18, p.074002 (18).
12. *K.A. Jackson.* The interface kinetics of crystal growth processes // Interface Science, 2002, v.10, p.159-169.
13. *J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma.* Atomistic Simulation Methods for Computing the Kinetic Coefficient in Solid-Liquid Systems // Interface Science, 2002, v.10, №2-3, p.181-189.
14. *M.E. Glicksman, R.J. Schaefer.* Investigation of solid/liquid interface temperatures via isenthalpic solidification // J. Crystal Growth, 1967, v.1, №5, p.297-310.
15. *G.H. Rodway, J.D. Hunt.* Thermoelectric investigation of solidification of lead. I. Pure lead // J. Cryst. Growth., 1991, v.112, №2-3, p.554-562.
16. *H.A. Wilson.* On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids // Philos. Mag., 1900, v.50, p.238-250.
17. *Ja.I. Frenkel.* Note on the relation between the speed of crystallization and viscosity // Phys. Z. Sowjet Union, 1932, v.1, p.498-499.
18. *K.A. Jackson, B. Chalmers.* Kinetics of solidification // Can. J. Phys., 1956, v.34, p.473-490.
19. *J. Frenkel.* Kinetic Theory of Solids. – Oxford University Press, N.-Y., 1946, 500 p.
20. *J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, K.A. Jackson.* Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid. Phys. // Rev. Lett., 1982, v.49, p.1496-1500.
21. *D. Turnbull.* On the relation between crystallization rate and liquid structure // J. Phys. Chem., 1962, v.62, №4, p.609-613.
22. *D. Turnbull, B.G. Bagley.* Treatise on solid state chemistry / Ed. N.G. Hannay. – New York: Plenum, v.5, 1975, p.526.
23. *M.D. Kluge, J.R. Ray.* Velocity versus temperature relation for solidification and melting of silicon: A molecular-dynamics study // Phys. Rev. B, 1989, v.39 №3, p.1738-1746.
24. *F.H. Stillinger, T.A. Weber.* Computer simulation of local order in condensed phases of silicon //

- Phys. Rev. B, 1985, v. 31, №8, pp. 5262-5271.
25. J.E. Jones. On the Determination of Molecular Fields // Proc. R. Soc. Lond., 1924, A 106 (738), p.463-477.
 26. C.J. Tymczak, J.R. Ray. Asymmetric Crystallization and Melting Kinetics in Sodium: A Molecular-Dynamics Study // Phys. Rev. Let., 1990, v.64 (11), p.1278-1281.
 27. J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma. Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification // Materials Science and Engineering R, 2003, v.41, p.121-163.
 28. Y. Ashkenazy, R.S. Averbach. Kinetic stages in the crystallization of deeply undercooled body-centered-cubic and face-centered-cubic metals // Acta Materialia, v.58, 2010, p.524-530.
 29. D. Buta, M. Asta, J.J. Hoyt. Kinetic coefficient of steps at the Si (111) crystal-melt interface from molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys., 2007, v.127, p.074703 (11).
 30. В.И. Мажукин, А.В. Шапранов, В.Е. Пережигин. Математическое моделирование теплофизических свойств, процессов нагрева и плавления металлов методом молекулярной динамики // Mathematica Montisnigri, 2012, т. XXIV, с.47-66;
V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, V.E. Perezhigin. Matematicheskoe modelirovanie teplofizicheskikh svoystv, protsessov nagreva i plavleniia metallov metodom molekuliarnoi dinamiki // Mathematica Montisnigri, 2012, т. XXIV, с.47-66.
 31. J. Monk, Y. Yang, M.I. Mendeleev, M. Asta, J.J. Hoyt, D.Y. Sun. Determination of the crystal-melt interface kinetic coefficient from molecular dynamics simulations // Model. Simul. Mater. Sci. Eng., 2010, v.18, p.015004 (18).
 32. V.I. Mazhukin, A.A. Samokhin, A.V. Shapranov, M.M. Demin. Modeling of thin film explosive boiling – surface evaporation and electron thermal conductivity effect // Mater. Res. Express, 2015, v.2, №1, p.016402 (1-9).
 33. Yu. Kuksin, G.E. Norman, V.V. Pisarev, V.V. Stegailov, A.V. Yanilkin. Theory and molecular dynamics modeling of spall fracture in liquids // Phys. Rev. B, 2010, v. 82, № 17, p.174101.
 34. A.K. Upadhyay, N.A. Inogamov, B. Rethfeld, H.M. Urbassek. Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold // Phys. Rev. B, 2008, v.78, p.045437-1 - 045437-10.
 35. V.I. Mazhukin, M.M. Demin, A.V. Shapranov. High-speed laser ablation of metal with pico- and subpicosecond pulses // Applied Surface Science, 2014, v.302, p.6-10.
 36. A.A. Samokhin. First-order phase transitions induced by laser radiation in absorbing condensed matter // Proceedings of the Institute of General Physics Academy of Science of the USSR. – Commack, NY, 1990, v. 13, p.1-161.
 37. K. Nordlund, R.S. Averbach. Role of Self-Interstitial Atoms on the High Temperature Properties of Metals // Phys. Rev. Let., 1998, v.80, №19, p.4201-4204.
 38. S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. Embedded – atom method functions for fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt // Phys. Rev. B, 1986, v.33, p.7983-7991.
 39. M.I. Mendeleev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, D.Y. Sun, M. Asta. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // Philosophical Magazine, 2003, v.83, №35, p.3977-3994.
 40. G.J. Ackland, M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, S. Han, A.V. Barashev. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // J. Phys. Condens. Matter, 2004, v.16, p.s2629 (1-14).