

**Министерство образования и науки РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное**  
**учреждение высшего профессионального образования «Казанский**  
**(Приволжский) Федеральный университет»**

**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

**КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ**  
**ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Специальность: 050203.65

Физика с дополнительной специальностью информатика

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**Транспортные свойства металлических сплавов  $Al_{(1-x)}Me_x$**   
**[Me=(Ni, Cu)]**

**Работа завершена**

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (Т.Ю. Бурганов)

**Работа допущена к защите:**

Научный руководитель,

к.ф.-м.н., доцент

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2015г. \_\_\_\_\_ (Р.М. Хуснутдинов)

Заведующий кафедрой:

д.ф.-м.н., доцент

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2015 г. \_\_\_\_\_ (А.В.Мокшин)

Казань 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Оглавление</b> .....	<b>3</b>
<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1. Свойства и структура исследуемых сплавов</b> .....	<b>6</b>
1.1. Строение жидкостей и металлических расплавов .....	6
1.2. Структура и свойства расплавов на основе алюминия .....	12
<b>Глава 2. Методы компьютерного моделирования в физике конденсированных сред</b> .....	<b>21</b>
2.1. Первопринципные методы .....	21
2.2. Потенциалы межчастичного взаимодействия .....	24
2.3. Метод Монте-Карло .....	28
2.4. Метод атомарной/молекулярной динамики .....	32
<b>Глава 3. Расчет транспортных свойств металлических сплавов</b> .....	<b>35</b>
3.1 Диффузия .....	35
3.2 Вычисление коэффициента вязкости .....	38
3.3. Модель погруженного атома .....	40
3.4. Моделирование системы .....	41
3.5. Основные результаты и выводы моделирования .....	41
<b>Заключение</b> .....	Ошибка! Закладка не определена.
<b>Список использованной литературы</b> .....	<b>48</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Практическое применение в производстве сплавов алюминия с примесями переходными металлами (ПМ) представляют собой большой интерес благодаря их легкости, пластичности, высокой электропроводности, стойкости к коррозии. Обширное применение сплавов алюминия с никелем можно объяснить высокой жаропрочностью и жаростойкостью. Примеси же никеля, меди, введенные в относительно незначительных количествах, увеличивают объемную долю эвтектики и поэтому свойства сплавов относительно литья качественно улучшаются. Самые важные области применения алюминиевых сплавов на сегодняшний день – авиационная техника и ракетные технологии. Относительно не высокая цена, высокие удельные характеристики, технологичность, – важные свойства, склонившие выбор авиаконструкторов именно к этим сплавам. Условия работы в космическом пространстве также диктуют свои требования. Устойчивость материалов к воздействию высокого вакуума, перепадов температур, радиации становятся решающими условиями. На данной стадии развития технологий и целесообразность выбора материалов говорят, что этим требованиям максимально отвечают алюминиевые деформируемые сплавы.

### **Цель работы:**

Исследование транспортных свойств металлических сплавов  $A_{(x)}B_{(1-x)}$  при малых концентрациях,  $[0 < x < 6\%]$

В соответствие с поставленной целью сформулированы **следующие задачи:**

1. Выполнить масштабное молекулярно-динамическое исследование сплавов:  $Al_{(x)}Cu_{(1-x)}$ ,  $Al_{(1-x)}Ni_{(x)}$ .

2. Исследовать структурные особенности сплавов при различных концентрациях  $[x]$ .
3. Рассчитать транспортные свойства (вязкость) металлических сплавов при низких концентрациях  $[x]$  (металла).

# ГЛАВА 1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ

## 1.1. СТРОЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Имеется внушительное количество теоретических и экспериментальных исследований жидкого состояния вещества ([1-7]), но они не смогли в достаточной степени пролить свет на эту проблему. В случае газообразного и твердого состояний, для которых имеются применимые модели строения вещества: идеальный кристалл и идеальный газ [3], к сожалению, для жидкостей таковой не имеется. В жидкостях энергия взаимодействия частиц и энергия их теплового движения сопоставимы. Поэтому, для жидкостей свойственно прочное сцепление частиц, но при этом и повышенная подвижность. Если не брать в расчет внешние условия жидкости могут обладать свойствами, соответствующим и им газам и твердым телам. Эта несогласованность, которая проявляется в дуалистичной природе жидкой фазы, может объяснить и методы, применяемые для рассмотрения жидкостей.

В металлических расплавах, как и для жидкостей, свойственно присутствие ближнего порядка, но нет дальнего трансляционного порядка, свойственного для кристаллов. Под ближним порядком имеется ввиду наличие общей закономерности в расположении атомов и молекул относительно произвольного выбранного, которая в отличие от дальнего порядка проявляется на расстояниях, соизмеримых с межатомным (1-2 координационные сферы). основными характеристиками ближнего порядка, определяемыми обычно из анализа функций атомного распределения, являются наиболее вероятное расстояние между ближайшими соседями и координационное число. По мере удаления от центрального атома корреляции в расположении атомов уменьшаются.

Подходы к определению понятия «структура жидкости» различаются. Например, Эллиот С.Р. [8] при обсуждении структуры жидких материалов и аморфных материалов оперирует терминами «ближний порядок» в промежутке 2-5 Å, «средний порядок» в промежутке 5-20 Å, «дальний порядок» - больше 21 Å. Лифшиц Б.Г. делит весь объем жидкости на группы [9] и геометрически правильно строит каждую из этих групп называет ближним порядком. Наберухин Ю.И. предлагает по аналогии с кристаллом рассматривать структуру расплава [10] как геометрический объект, задавая список координат всех атомов и определяя законы для создания такого списка. Есть достаточное количество теоретических подходов для описания структуры жидкости, определенных в исследованиях ([11,12]): строгие молекулярно-статистические теории; подходы, базирующиеся на методах компьютерного моделирования.

В молекулярно-статистических теориях подвергается анализу задача определения структурных и динамических характеристик системы, основываясь на свойствах потенциала межатомного взаимодействия ([13]). Они предоставляют возможность рассчитать и определить термодинамические и кинетические параметры системы, но не всегда и необходимой точностью. В источнике говорится [14] что имеющиеся в науке методы оценивания потенциалов дают порой противоречащие результаты. Методы компьютерного моделирования, часто используемые - это методы Монте-Карло и метод молекулярной динамики [15,16], позволяют отследить местоположение каждого атома и с помощью этого определить структуру и динамические свойства исследуемого вещества. Для компьютерного моделирования необходимы потенциалы межатомного взаимодействия. Кроме того, как гласит источник [12]: "Моделирование не позволяет рассматривать поведение систем с большим количеством частиц (порядка числа Авогадро) в пределах больших времен (ограничение, связанное с производительностью вычислительных машин)".

Уникальность модельных теорий — определенные и целесообразные допущения о предпочтительности или не предпочтительности расположения атомов в пространстве вокруг некоего избранного или о их движении [12]. Большинство этих моделей жидкого состояния можно поделить на «квазигазовые» и «квазикристаллические».

В «квазигазовых» моделях (например, модель Бернала Дж. Д. [17], в ней абсолютизируется трансляционное движение атомов данной жидкости, а межчастичное взаимодействие упрощено и сведено к упругому столкновению. В этих моделях почти не используется понятие притяжения. Жидкость предполагается как бесструктурная система.

Если пытаться найти взаимосвязи твердого состояния и жидкого состояния более перспективными видится «квазикристаллическая» модель (к примеру, «дырочная» модель [18], сиботаксическая [19], квазиполикристаллическая [20], квазихимическая [1]). В них учитываются силы межатомного взаимодействия на соизмеримых расстояниях, с эффективными радиусами притяжения между атомами. Метод основывается на сплошности и непрерывности конденсированного состояния вещества и сходстве сил межчастичного притяжения в обоих направлениях интервала плавления.

Модельные представления о строении жидкости, которые предполагают существование в расплавах «структурно упорядоченных» областей (атомные кластеры, сиботаксисы, группировки) или же их неоднородность на микроскопическом уровне больше всего интересует ученых в данной области. Для описания комбинаций отдельных атомных воспользуемся кристаллографической терминологией: ОЦК, ГЦК данная структура, может быть икосаэдрической, цепочечной, кольцевой [1]. Некоторые исследователи пользуются термином «микрोगруппировка», иные — термин «комплексы», редко — «кластеры». Микронеоднородность структуры жидких металлов, в том числе и сплавов подтверждают результаты дифракционных исследований ([21 - 23]). Машинное моделирование также не противоречит

данному представлению, даже наоборот, подтверждает существование локальной пространственной упорядоченности в пределах 1-ой координационной сферы. Компьютерное моделирование жидких металлов показало, что локальная структура образуется в соответствии с действующим эффективным потенциалом межчастичного взаимодействия, а вовсе не хаотически [12]. Рассмотрим модели, которые учитывают данную микронеоднородность жидкости.

Гипотезы о "микронеоднородном строении жидкости" были впервые представлены в работах таких ученых как Френкель Я.И. и Стюард Г.В. [18-19], которые первыми заметили связь между структурой и характером движения атомов в жидкостях и твердых телах. Дырочная теория Френкеля Я.И. [18] гласит, что дырки в жидкости — это расширяющиеся промежутки между частицами без четкой формы и размером, которые могут случайным образом возникать, расширяться и сжиматься. Расстояния между частицами вне этих областей сильно не отличаются от обычных показателей, вне области разрыва, но резко увеличиваются в этих областях, вплоть до размеров самого разрыва. Дырочную теорию жидкого состояния можно применять лишь для невысоких температур. Стюард Г.В. [19], в следствии анализа рентгенограмм жидкостей с рентгенограммами их микрокристаллических тел, предположил, что жидкость состоящий из гигантского количества бессистемно ориентированных кристаллов субмикроскопических размеров, назвав их «сиботаксические области». В рамках понятия ближнего порядка «сиботаксические области» предполагаются как нечетко очерченные области, небыстро переходящие одна в другую, в рамках которого относительное расположение частиц и их относительная ориентация сохраняют достаточную правильность.

В продолжении сиботаксической модели Бауммом Б.А. с единомышленниками предложена [1] квазихимическая модель микронеоднородного строения расплавов. Она гласит: "предполагается возможность одновременного существования двух и более типов

упорядочения (динамических пространственных ассоциаций) с различной временной устойчивостью, образование которых связано с энергетической неравноценностью и различной прочностью и жесткостью отдельных межатомных связей в случае двухкомпонентных и систем сложнее. В группировках упорядоченная координация атомов по мере удаления от их сердцевины непрерывно сменяется другим их расположением. Время существования группировок, образованных сильно связанными частицами, согласно Баумму, при малой энергии теплового движения последних, зависит непосредственно от температуры."

Результатом развития теории Стюарда Г.В. [19], Архаровым В.И. и Новохатским И.А. выдвинута квазиполикристаллическая модель строения металлических жидкостей [20]. Это теория была развита Ладыновым В.И. и дано название кластерная стохастическая модель [24] жидкого состояния. Согласно этой модели, жидкость рассматривается как динамическая совокупность 2-х структурных составляющих: кластеров — упорядоченных микро-областей и межкластерной неупорядоченной зоны. Кластеры находятся в жидкости в виде совокупности автономных разрозненных микро-образований с определенным типом ближнего упорядочения атомов и со средними размерами в десятки координационных сфер. Неупорядоченная зона представляет собой непрерывную 3х-мерную структуру состоящей из ячеек, которая заполняет межкластерные промежутки. Расположение частиц относительно друг друга и характер их теплового движения в неупорядоченной зоне случайные, как в сильно сжатых реальных газах с большими значениями энергий меж-частичного взаимодействия. Но между отдельными составляющими нет четкого раздела. Вместе с тем, предполагается, что по аналогии с кластерами неупорядоченная зона являются термодинамически неустойчивыми, метастабильными образованиями, которые благодаря энергетическому обмену локально перерождаются с самих себя. Для характеристики структуры жидкости введем дополнительные параметры — величина кластера, время жизни

кластера, количество частиц в кластере. В соответствии с кластерной моделью, многокомпонентные расплавы могут состоять из нескольких различных типов кластеров и общей разупорядоченной зоной. Также следует сказать, что в данной модели средняя продолжительность жизни кластеров составляет  $11^{-8}$  с, что значительно больше чем продолжительность цикла термических колебаний частиц (в источнике [25] время 1-ого цикла термических колебаний атомов жидкости равна  $10^{-13}$  с. Это и есть принципиальное отличие кластерной модели от сиботаксической Стюарда Г.В. В [20] количество типов кластеров и их химическую структуру можно предсказать с помощью диаграмм фазовых равновесий исследуемых систем. Но в жидкостях могут образовываться группировки атомов [26], которые не свойственны для твердого состояния вещества.

В 80-х годах 20 века Попелем П.С. с единомышленниками было предложено и развито [27] представление о метастабильной микрогетерогенности жидких металлических расплавов. В этом предложении, в расплавах после фазового перехода «кристалл-жидкость» отмечаются признаки отсутствие полного перемешивания компонентов веществ на атомном уровне. "В жидкостях с ограниченной смешиваемостью (системы с эвтектикой) по мнению авторов работы [28] возможно длительное существование микронеоднородностей, унаследованных от исходного гетерогенного слитка. Авторы [28] рассматривают микрогетерогенные эвтектические расплавы как коллоидные системы - микроэмульсии капель или микросуспензии твердых частиц, обогащенные одним из компонентов и взвешенных в среде другого состава, при этом считают такую систему метастабильной с достаточным временем жизни. В результате перегрева расплава достигается равновесное гомогенное состояние.

Множество авторов, среди которых Торнбалл Д. [29], Полухин В.А. с соавторами [26] придерживаются мнения о возможности образования в расплавах особого некристаллического ближнего порядка на основе икосаэдрических, обладающих на 8,5% меньшей энергией [30] по сравнению

с кристаллическими ГЦК или ГПУ упаковками с тем же числом атомов. Ватолин Н.А. отмечает, что «ближний порядок икосаэдрического типа (и преобладание симметрии 5 порядка) может быть в некотором роде принят за совокупное и идеализированное представление структуры жидкости, характерное для высокотемпературных состояний, где в значительной мере размываются индивидуальности расплавов» [31]. Так же и Попель С.И. с соавторами [32] проводя исследования на дальние максимумы функций распределения, приходят к выводу о том, что при потере дальнего порядка при плавлении кристалла атомы перераспределяются в более симметричную конфигурацию. Для ГЦК и ОЦК - металлов это изменение в 1 координационной сфере соответствует переходу в икосаэдрическую, в каждой из 12-ти вершин которой сходятся по пять граней в виде правильных треугольников.

Не смотря на разногласия относительно размеров, времени существования, строения и составе отдельных кластеров, все авторы рассматривают металлические расплавы с точки зрения микронеоднородного строения. Любая из предложенных моделей может быть использована для описания структуры жидкостей, с учетом индивидуальных особенностей. Предпочтительность модели может, также, быть обусловлена особенностью исследуемых образцов.

Далееинтерпретация полученных экспериментальных результатов основывается "на кластерной стохастической модели микронеоднородного строения жидкости" [20,24]

## ***1.2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ.***

При помощи дифракционных методов исследования было выяснено что жидкий алюминий имеет на комплексное микронеоднородное строение ([21]). Большинство авторов, которые исследуют структуру Al в виде

жидкости, поддерживают теорию о сохранении в нем ближнего порядка на базе ГЦК структуры. Внешние электронные оболочки атомов Al имеют вид  $3s^3p^1$ . В кристалле атом лишается одного электрона, так что ион  $Al^+$  имеет симметричную  $3s$  - оболочку и, образуется ГЦК структура. В итоге полной ионизации в жидкости ионы  $Al^{3+}$  (наивысшая валентная форма) преобразуются в ортогональные  $p^6$  - оболочки. Увеличение концентраций электронного газа повышает силу взаимодействия между ионами, тем самым перекрывая  $p^6$  орбитали и образуя ОЦК (ОЦТ) структуру. Этот переход из ГЦК в ОЦК или ОЦТ упаковку при  $850^\circ C$  описан в работе [21]. При температурах  $666$  и  $690^\circ C$  параметры ближнего порядка идентичны. Положения побочного ( $S_2$   $3.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) и главного ( $s_1$ ,  $2.66 \text{ \AA}^{-1}$ ) максимумов кривой полученной интенсивности совпадают с рефlekсами (200) и (111) от твердого состояния алюминия: с ГЦК решеткой. При перегреве алюминия на  $140$  градусов все на кривой интенсивности рассеяния электронов дифракционные максимумы перемещают по направлению к большим углам, побочный максимум не наблюдается на главном пике, но появляется новый максимум. Можно сделать вывод, что при  $850^\circ C$  в алюминий изменяется ближний порядок вероятно с образованием ОЦК или ОЦТ упаковки.

В исследовании проведен анализ влияния разных методических факторов, (чистоты образцов, изолирующей атмосферы вещества из которого сделан тигль) на коэффициент вязкости жидкого алюминия. Показали, что при нагреве более чистого образца марки А-9-9-9-9 малом интервале температур, около  $890^\circ C$  выявлено скачкообразное снижение вязкости, которое можно объяснить структурной перестройкой.

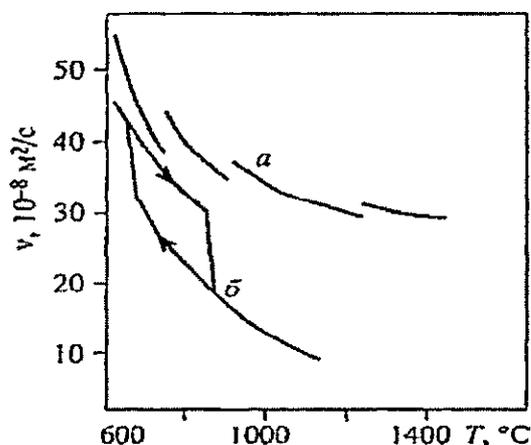
В работе [8] сравнивают зависимость от температуры молярной теплоемкости  $C_p$  (изобарной), по данным работы [8] и плотности  $\rho$  [9] жидкого алюминия в промежутке  $666-1025^\circ C$ . Значения теплоемкости брались в режиме безостановочного увеличения температуры, —  $\rho$  на каждой отсечке температуры в условиях изотермических выдержек. На политермах были выявлены следующие особенности: при  $930$ ,  $820$  и  $715^\circ C$ , в работе

оцениваются как структурные превращения. Первые 2 особенности на температурных зависимостях теплоемкости размазаны по температуре и сопровождаются хорошо заметными тепловыми эффектами, 3-я - атермична. Первые 2, авторы [31], оценивают, как связанные со структурной перестройкой в самой жидкости. Вместе с изменением внутренней структуры жидкого металла по аналогии происходит и скачкообразное увеличение параметров в структурных составляющих относительные его доли, это отмечается по быстрому повышению плотности.

В [32] установлено, что коэффициент растворимости водорода в чистом Al (99,99), с увеличением T растет примерно до 795°C, потом уменьшается.

Результаты анализа политерм плотности и интенсивности излучения света [33] говорят о том, что объём расплава алюминия резко меняется при 795 - 890°C.

На рис. 1.1. показаны температурные зависимости вязкости жидкого алюминия.



*Рис. 1.1. Политермы вязкости алюминия, а - данные [34]*

[34]. В работе [34] обнаружено 3 области аномального поведения вязкости: 722-769, 855-910 и 1085-1225°C. Здесь параметры снимались сразу же после их плавления, в условиях изотермических выдержек в каждой отсечке изменения температуры. Параметры снимались сразу и пошагово в режиме

изотермических выдержек на каждой точке изменения температуры. Быстрое изменение значений вязкости авторы [34] объясняют структурными превращениями. В [34] вычисления вязкости производились так: при 1111°C проводилось вакуумирование образца, далее снималась политерма во время охлаждения от 1111 С. На политерме фиксировался аномальный рост вязкости при температуре 890-910°C. Образец закристаллизовывали и далее снимали политерму в режимах охлаждения и нагрева. В условиях нагрева фиксировался скачок вязкости при 1040-1090°C. С повышением содержания примесей подобные аномалии сдвигаются в промежуток температур ниже. На рис. 1.3 поведение политерм вязкости алюминия зависело от режима проведения эксперимента и в зависимости от авторов может иметь разный вид.

В исследовании [34] на кривых температурной зависимости вязкости алюминия при 750- 790°C зафиксирован изгиб, который авторы объясняют превращением типа полиморфного, следующим с перестройкой самой структуры данной жидкости.

В исследовании [33] показано, что в жидком алюминии происходит структурирование на основе ГЦК решетки (размытой) до 1390°C.

В исследовании [32] по изучению структуры жидкого алюминия, в которой предлагается методика для моделирования структуры систем (неупорядоченных) по данным дифракции. Она основывается на методике правдоподобия на уровне максимум. За основной критерий рассмотрения взята экспериментальная функция (парная) распределения атомов (П-Ф-Р-Р), которая может быть получена из структурного фактора. Метод был апробирован на жидком Al при  $T = 955$  и  $1368$  К. Были использованы многогранники Вороного и угловые корреляционных функций для жидкого алюминия, зафиксировано наличие областей с упорядочением, схожим к ГЦК для  $T = 955$  и  $1368$  К. Ответственные за присутствие упорядочения ОЦК типа многогранники, не обнаружены. С ростом температуры вклад многогранников, отвечающие за ГЦК тип упорядочения заметно снижается.

Снижаются и размеры кластеров (кристаллоподобных). Как отмечают авторы, эти структурные изменения не связаны с перестройкой ГЦК - ОЦК, а с распадом ГЦК зародышей, и с увеличением доли многогранников, характеризующие не кристаллические типы упорядочения.

В исследованиях есть данные по температурным зависимостям вязкости (динамической) чистого алюминия в промежутке от 670 до 865°C. Зависимость вязкости от температуры в этом промежутке нелинейная функция: ниже 673°C (в пред-кристаллизационном уровне) вязкость резко растёт при незначительном снижении температуры, оказывается линейной и вертикальной, что исследователи объясняют изменениями в непосредственно структуре металла.

Экспериментальные результаты, которые были рассмотрены по изучению жидкого алюминия показывают, что они имеют сложную зависимость от температуры, авторы этим работ связывают с вероятными структурными превращениями в самом расплаве.

Имеется и альтернативная точка зрения на природу возникновения аномалий на политермах чистых металлов структурно - чувствительных свойств, включая алюминии.

В зависимости от температуры динамической и кинематической вязкости алюминия в области 670-965°C по сравнению с исследованием Островского отклоняются от экспоненциальной зависимости.

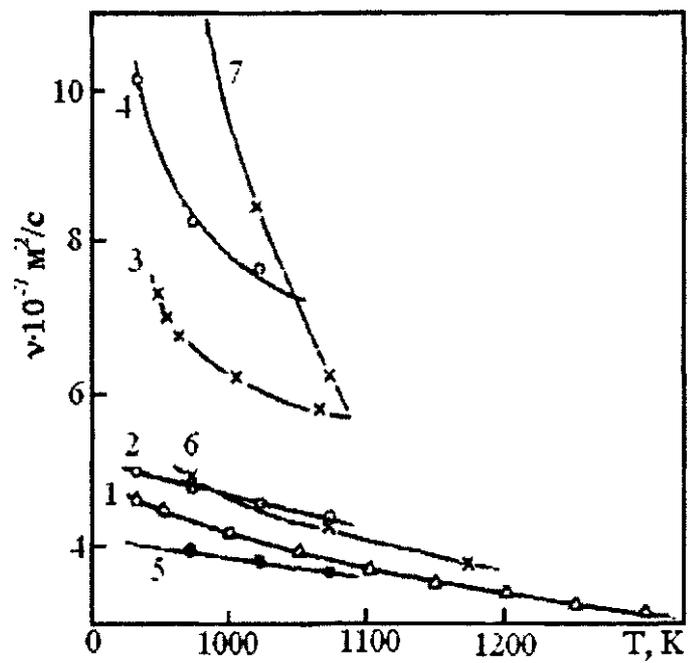
В работе Бражкина выдвигается гипотеза, что структурные превращения могут быть связаны с изменениями в структуре в оксиде, находящийся на поверхности или немного растворенный его в объеме.

Гельчинский Б.Р. в своей работе высказывает свой умозаключение, что даже в металлах с относительно простым структурным строением оболочек электронов (цезии итд) потенциалы их межатомного взаимодействия зависят не простым образом от расстояния между соседними атомами. Тогда тепловое расширение расплава вероятно может сопровождаться быстрыми изменениями внутренней энергии, а также свойств, более того в

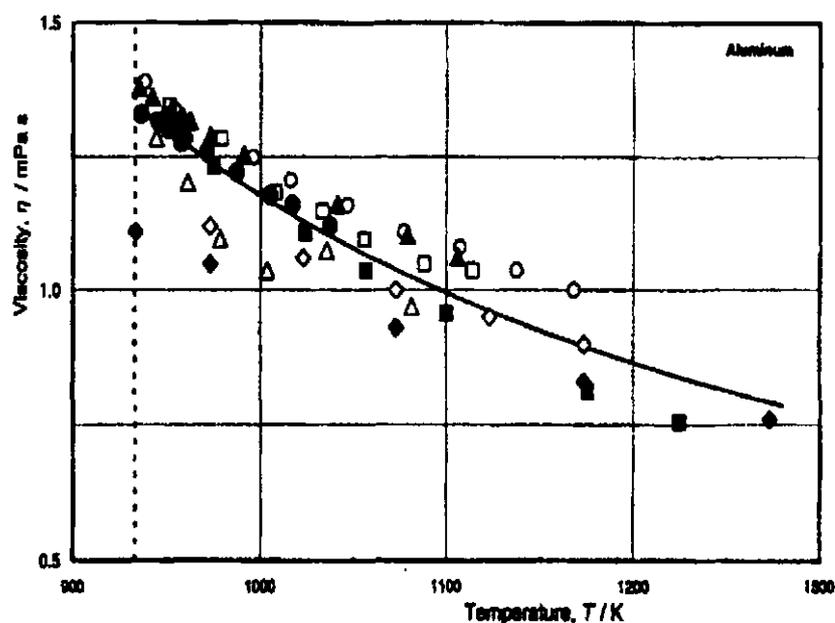
расположении атомов структуры ближнего упорядочения. Но для алюминия не имеет своих особенностей зависимость потенциала взаимодействия атомов от расстояния между атомами. Из-за этого, согласно используемой модели, в расплавах превращения (структурные) быть не должны.

В исследованиях [22] (см. кривую- 1- на рис.- 1.2); [23] (см. кривые -2 и -3, рис. -1.4); [24] (см. кривые -4 и -5, рис.1.2); (см. кривую 6, рис.1.2), [25] (см. кривую 7, рис.1.2) на политермах вязкости аномалий нет. Но нужно отметить достаточно сильный разброс данных от разных авторов, данные кинематической вязкости, на рисунке, различаются друг от друга у всех авторов. Кривые 2--7 построены основываясь на малом количество данных. Различия данных по вязкости Al кривых 3,4,7 исследователи, аргументируют наличием не растворимых примесей в объеме данного металла и наличием кислорода в среде, а разброс в пределах 11 % кривых 1-2-5-6 также объясняется наличием металлических примесей и точностью методики вычисления вязкости. Наличие нерастворимых примесей, переводящие его в иное, отличное от нормального состояние по структуре, увеличивает вязкость металлов. Это одна из вероятных причин расхождений данных по вязкости у исследователей. Также оксидная пленка сильно влияет на вязкость. Алюминий окисляется при абсолютно любой температуре с появлением на поверхности слоя пленки(оксидной)  $Al_2O_3$  толщиной при первичном окислении около 9 нм. Растворимость в пределе <0,03 вес.%. Увеличение продолжительности выдержки алюминия в состоянии жидкости в окислительной атмосфере влечет за собой увеличение значений вязкости.

В исследовании собраны результаты измерения вязкости (динамической) различных авторов (рис. 1.3). Все политермы, полученные исследователями в температурном



*Рис. 1.2. Политермы вязкости алюминия. 1 - данные [22], 2,3 - данные [23], 4,5 данные [24], 7 - данные [25]*



*Рис.1.3. Динамическая вязкость жидкого алюминия в зависимости от температуры [102] «... (o) Sato (2004); (□) Wang and Overfelt (2002); (♦) Mills (2001); (A) Yamasaki et al. (1993); (■) Arsent'ev and Polyakova (1977); (•) Pakiewicz (1970); (▲) Rothwell (1961-1962); (◇) Gebhardt and Becker (1995); (—) fitted equation; (- - -) melting point»*

интервале от ликвидуса до 1215 К, имеют экспоненциальную зависимость. Данных авторов в пределах погрешности согласуются друг с другом, аномалии на политемах вязкости не обнаруживаются.

Из этого следует, что многочисленные данные различных авторов по определению структурного состояния алюминия (жидкого) в достаточно широком температурном интервале являются противоречивыми. Вероятные причины данных расхождений или не воспроизводимости экспериментальных данных различных исследователей обсуждаются в работе [1]. Одной из вероятных причин может быть присутствие в расплаве не контролируемых примесей, иная - взаимодействие его с фазой (газовой) и веществом из которого состоит тигль, еще возможно образование оксидных пленок, не точное контролирование температуры итд. Т.е., изменение свойств исследуемых расплавов возможно могут стать причиной как

физические изменения (колебание сил межатомного взаимодействия, электронного и атомного строения), так и погрешностями (экспериментальными). Решение данной проблемы требует прецизионных методик и экспериментов специально поставленных для этого.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

### 2.1. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ МЕТОДЫ

Компьютерные методы моделирования, такие как Монте-Карло или молекулярной динамики, очень мощные вычислительные методы, которые обеспечивают детальную и точную информацию для решения классических задач многих тел. С появлением первопринципных методов молекулярной динамики, где силы вычисляются налету точных вычислений электронной структуры, область этого метода была сильно расширена. Этот новый подход, который объединяет уравнения Ньютона и уравнения Шредингера, позволяет для моделирования сложных систем, не учитывая плавающие параметры. Этот обзор призван очертить основные принципы, а также обзор метода.

Наиболее важно использовать первопринципные методы для получения сил, необходимых для моделирования молекулярной динамики

Это может быть сделано двумя очевидными способами:

- Место эмпирического потенциала с использованием результатов первопринципных расчетов.
- Формирование сил непосредственно из расчетов электронной структуры

Для того чтобы получить аналитические потенциалы, необходимо точное описание взаимодействий между всеми интересующими типами атомов.

Экспериментальные данные для этих взаимодействий очень редки

Тем не менее, даже лучший фиксированный потенциал имеет некоторые недостатки, самое главное:

- Много различных типов атомов, включенных в модель приводит к быстро растущему числу взаимодействий, которые должны быть оптимизированы.
- Изменения в электронной структуре

Таким образом, для моделирования многих явлений, первопринципные методы незаменимы.

Кроме того, эти методы обладают мощной предсказательной силой.

Термин "первопринципные", как правило, применяется для обозначения методов, которые лишены экспериментальной ввода. Другими словами, полученных из "первых принципов". Как мы увидим, многие из методов обычно называют неэмпирическими содержат эмпирические параметры. Поэтому выражение "расчеты электронной структуры" наиболее подходящий. Они основаны на уравнении Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{r_i\}, \{R_i\}; t) = \mathcal{H} \Phi(\{r_i\}, \{R_i\}; t) \quad (2.2.1)$$

Пренебрегается:

- взаимодействием между нуклонами
- Почти всегда уместно
- релятивистские эффекты.
- Проблематично для тяжелых элементов.

В принципе, решение нестационарного уравнения Шредингера описывает динамическое поведение системы без какого-либо дополнительного алгоритма MD. Чтобы решить его потребуется много времени, поэтому мы должны прибегать к различным приближениям.

Есть три основных подхода для выполнения расчетов

- Борна-Оппенгеймера

- Эфенфеста
- Кар-Парринелло

Для метода Борна-Оппенгеймера Гамильтониан можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= - \sum \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\
 &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_i|} + \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \right) \quad (2.2.2) \\
 &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \mathcal{H}_e(\{r_i\}, \{R_i\})
 \end{aligned}$$

Здесь  $\mathcal{H}_e$  считается гамильтонианом электронной системы, когда ядра являются стационарными.

Далее, предположим, что это точное решение уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_e(\{r_i\}; \{R_i\}) \psi_k = E_k(\{R_i\}) \psi_k(\{r_i\}; \{R_i\}) \quad (2.2.3)$$

Известно, для всех возможных положений ядер. Теперь возможно расширить полную волновую функцию для нестационарного уравнения Шредингера

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_i\}; t) = \sum_{i=0}^{\infty} \psi_i(\{r_i\}; \{R_i\}) \chi_i(\{R_i\}; t) \quad (2.2.4)$$

- Ядра двигаются в соответствии с классической механикой, в качестве эффективного потенциала, задается потенциал Борна-Оппенгеймера.
- Кинетическая энергия получается путем решения зависящий от времени уравнения Шредингера

Уравнение для  $k$ -того состояния в данной конфигурации  $\{R_i(t)\}$  ядер

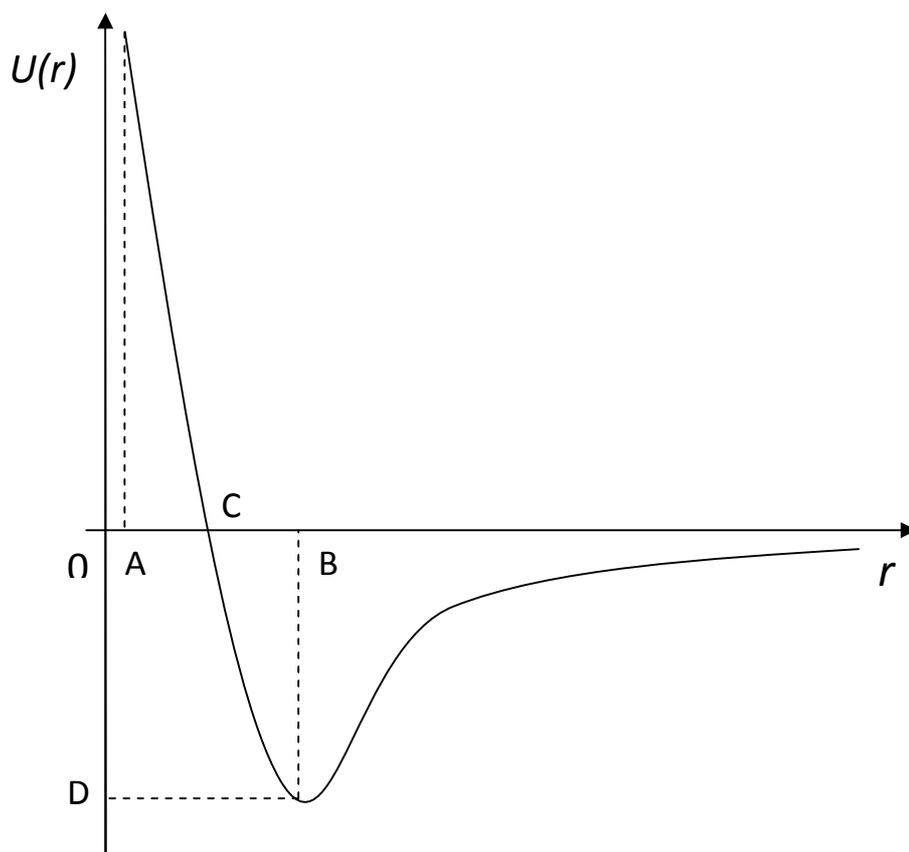
- Потому что мы в настоящее время получаем силы от полной энергии Борна-Оппенгеймера, этот подход часто называют метод Борна-Оппенгеймера для молекулярной динамики.
- Из-за нестационарного уравнения Шредингера которая была использована для электронной системы, этот подход не поддерживается квантовой механикой для времени эволюции системы.

## **2.2. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Для вычисления коэффициентов диффузии необходимо знание о природе межмолекулярного взаимодействия. Так как точный вид потенциала межчастичного взаимодействия не известен, то на практике обычно используют различные модельные потенциалы (твёрдых тел, твёрдых сфер с притяжением, упругих шаров, степенной закон отталкивания, потенциал Леннарда-Джонса, функция Морзе, потенциал Дьюсбери-Тейлора и т.д.). Самый простой и распространенный из них потенциал Леннарда-Джонса.

$$U(r) = 4\xi \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.3.1)$$

$\xi = OD$  – глубина потенциальной ямы,  $\sigma = OC - U(\sigma) = 0$



*Рис №2.1. Потенциал Леннард-Джонса*

*OA – область взаимного непроницания частиц, можно принять за диаметр молекулы. OB – наиболее вероятное расстояние между молекулами.*

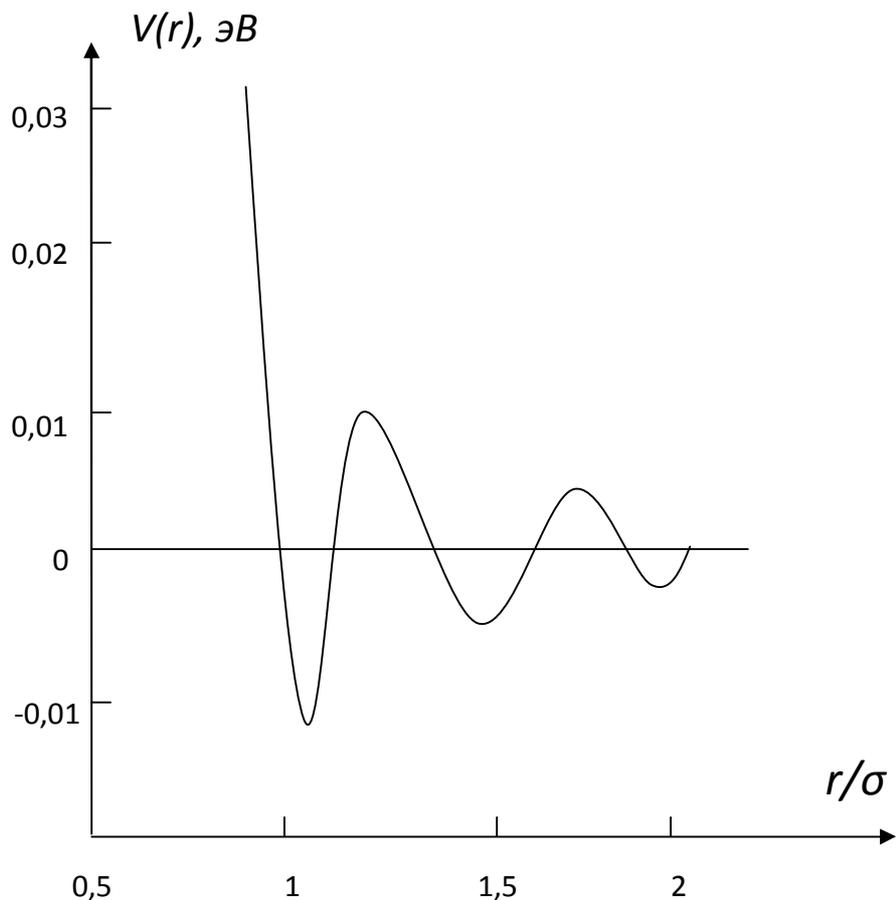
Известно, что особенно хорошо он работает для сжиженных инертных газов, хотя его часто используют и для других одноатомных газов и жидкостей, в частности для жидких металлов.

Для описания динамических и статических свойств жидких металлов чаще используют ион-ионный потенциал с учетом экранирования электронов.

Примером ион-ионного потенциала учитывающие этот тип взаимодействия между частицами является потенциал Дьюсбери-Тейлора.

$$U(r) = \frac{2Z^2}{r} + \sum_k \frac{k^2}{8\pi V} [\xi^{-1}(\bar{k}) - 1] |g_i(\bar{k})|^2 e^{i\bar{k}r} \quad (2.3.2)$$

где  $Z$ -валентность,  $\xi(k)$ -диэлектрическая проницаемость, зависящая от волнового вектора  $k$ ,  $v_i(k)$ - электрон-ионный потенциал взаимодействия [6]



**Рис №.2.2** Потенциал Дьюсбери-Тейлора

Также для описания взаимодействия между частицами можно воспользоваться и потенциалом Морзе, которое выражается следующим соотношением:

$$W(r) = D[1 - e^{-a(r-d)}]^2 \quad (2.3.3)$$

Здесь  $D$ ,  $a$  и  $d$  – постоянные, подбираемые по данным эксперимента.

Для описания взаимодействия между молекулами жидкости наиболее удачным является применение потенциала Леннард-Джонса, что и было использовано в работе [15] индийских учёных для определения частотных моментов.

### 2.3. МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Метод Монте-Карло общее название для широкого спектра стохастических методов. Эти методы основаны на использовании случайных чисел и вероятностей статистики по исследованию проблемы в таких разнообразных областях, как экономика, ядерная физики. В общем, метод "Монте-Карло", это все что связано с использованием случайных чисел, для решения некой задачи.

Здесь мы будем рассматривать так называемые классический метод Метрополиса Монте-Карло, а затем, основы и несколько примеров из кинетического метода Монте-Карло.

Метод Метрополиса Монте-Карло - генерирует конфигураций в зависимости от желаемого распределения статистической механики. Без учета времени, поэтому метод не может быть использован для изучения эволюции системы. Свойства равновесия могут быть изучены.

Кинетический метод Монте-Карло. Основная идея кинетического метода является использование переходных уровней, которые зависят от энергетического барьера между состояниями, временные шаги выбраны таким образом, что они относятся к микроскопическим системам.

Методы Монте-Карло были впервые разработаны в качестве метода для оценки интегралов, которые не могут быть оценены аналитически. Хотя многие статистические методы в настоящее время включены в категории ``методов Монте-Карло '' [16,17], метод, используемый в этой работе является главной интеграцией Монте-Карло.

$$E = \int_a^b f(x)dx \quad (2.3.1)$$

Непосредственное применение метода Монте-Карло — это оценка определенных интегралов. Рассмотрим один мерный интеграл

$$E_N = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.3.2)$$

При применении теоремы о среднем значении исчисления, интеграл может быть аппроксимирован где точки  $x_i$  полной мере охватывают диапазон интеграции. В пределе большого числа точек  $N$  и  $E_N$  стремятся к точному значению  $E$

$$E_N = \frac{(b-a)}{N} \frac{\sum \omega_i f(x_i)}{\sum_{i=1}^N \omega_i} \quad (2.3.3)$$

Обычным выбором для точки  $x_i$  будет равномерная сетка. Более точные - методы цифровой квадратурной, такие как Симпсона и Гаусса использующие средние пункты:

$$E_N = (b-a)f = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) + O(1/\sqrt{(N)}) \quad (2.3.4)$$

Эти методы являются весьма эффективными для одномерных интегралов. Вычислительное время интеграла, с фиксированной точностью, размерности  $d$  возрастает при  $N^d$ . Альтернативный и более эффективный подход для выбора точек  $x_i$  случайным образом, из данного распределения вероятностей методами Монте-Карло.

В теореме пределов, множество всевозможных сумм по различным  $\{ x_i \}$  будет иметь Гауссово распределение. Стандартное отклонение  $\sigma_N$  различных значений  $E_N$  является мерой неопределенности в интегральном вычислении

$$\sigma_N = \sqrt{\frac{\frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f^2(x_i) - E_N^2}{N-1}} \quad (2.3.5)$$

Вероятность того, что  $E$  в пределах  $E_N \pm \sigma$  около 0,68 и вероятность быть  $2\sigma$  примерно 0,95. Эта ошибка распадается,  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  как не зависящий от размерности интеграла, в отличие от многосеточных методов, которые имеют сильную зависимость.

Важность выборки. Простые схемы для метода Монте-Карло может страдать низкой эффективностью. Например, большинство вкладов в интеграл от простой гауссовой находятся недалеко от центрального пика. В простом Монте-Карло схемы интегрирования, точки отбираются равномерно, теряя значительные усилия дискретизации. Методы решения этой проблемы делают так, чтобы увеличить плотность точек в областях, представляющих интерес, и, следовательно, повысить общую эффективность. Эти методы называются выборки по значимости.

Пробы с неравномерным распределением  $W(X)$ , где  $W(X)$  всегда положительным и выбрали, чтобы приблизить  $F(X)$  к интересующей области. Неотъемлемыми теперь могут быть оценены пути выбора точек из распределения вероятностей  $P(X)$ :

$$p(x) = \frac{w(x)}{\int_a^b w(x) dx} \quad (2.3.6)$$

так что интеграл может быть оценен как:

Алгоритм Метрополиса:

$$E = \int_a^b g(x)p(x)dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) \quad (2.3.7)$$

В работе, алгоритм Метрополиса используется в выборке многомерных интегралов. Алгоритм Метрополиса генерирует случайное блуждание точек, распределенных по требуемой распределению вероятностей. Из первоначальной позиции в фазе или пространстве, предложенное движение генерируется и шаг принимается или отклоняется в соответствии с алгоритмом Метрополиса. Принимая достаточное количество шагов во всем фазовом пространстве алгоритм Метрополиса гарантирует, что точки распределяются в соответствии с требуемым распределением вероятностей.

Алгоритм Метрополиса может быть получен с учетом плотности вероятности,  $P$  в двух точках в конфигурационном пространстве  $X$  и  $X'$ . Конфигурационное пространство задается интеграционными переменными и пределами. Для одномерной интеграции,  $X = \{x\}$  где  $X$  в промежутке  $[A, B]$ . Усредняя множество шагов, среднее число выборов в  $X$  и  $X'$  должны быть равны  $p(X) = p(X')$ , сама вероятность:  $T(X \rightarrow X')$

Алгоритм Метрополиса соответствует выбору:

$$P(X \rightarrow X') = \min \left\{ 1, \frac{\rho(X)}{\rho(X')} \right\} \quad (2.3.9)$$

Для алгоритма Метрополиса действительно важно, чтобы случайность было эргодичным, так чтобы что любая точка  $X'$  в конфигурационном пространстве может быть достигнуто с любой другой точки  $X$ . В некоторых приложениях алгоритма Метрополиса, части конфигурационного пространства бывает трудно достичь. Необходимо долгое моделирование или модификация алгоритма. Многие методы были разработаны, чтобы справиться с этим замедлением, но для приложений, представленных здесь

алгоритм Метрополис был найден адекватными и достаточными для решения исследованных проблем.

#### **2.4. МЕТОД АТОМАРНОЙ/МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Молекулярно-динамическое моделирование является методом для вычисления равновесия и транспортных свойств классической многочастичной системы. Здесь атомарное движение частиц подчиняется законам классической механики. Это очень хорошее приближение для широкого диапазона веществ. Только когда мы считаем, поступательное или вращательное движение легких атомы или молекул ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) или колебательное движение с частотой  $\nu$  так, что  $h\nu > kT$ , мы должны учитывать квантовые эффекты.

Молекулярная динамика во многом очень похожа на реальный эксперимент.

Когда мы проводим реальный эксперимент, мы поступаем следующим образом. Готовим образец материала, который мы хотим исследовать. Исследуем с помощью измерительного прибора (например, термометр, манометр, или вискозиметр), и измеряем интересующее свойство в течение определенного интервала времени.

Если наши измерения, подвержены статистической погрешности (так как большинство измерений), чем дольше мы проводим исследование, тем более точным в среднем он становится. Моделирование молекулярной динамики следует точно такому же подходу. Во-первых, мы готовим образец: мы выбираем модель системы, состоящей из  $N$  частиц, и решаем уравнения движения Ньютона для этой системы до тех пор, свойства системы не перестанет изменяться со временем (уравновешиваем систему). После уравновешивания, мы выполняем фактическое измерение. В самом деле, некоторые из самых распространенных ошибок, которые могут быть

сделаны при выполнении компьютерный эксперимента очень похожи на те ошибки, которые могут быть сделаны в реальных экспериментах (например, образец не готовы правильно, измерение слишком короткий, система подвергается необратимым изменения в ходе эксперимента, или мы не измеряем то, что мы хотим измерить).

Для измерения наблюдаемой величины в методе молекулярной динамики, мы должны прежде всего иметь возможность выразить ее как функцию от координат и импульсов частиц в системе. Например, удобно определять температуру в многочастичной системе с помощью равномерного распределения энергии по всем степеням свободы, которые входят в гамильтониан системы. В частности, для средней кинетической энергии на одну степень свободы, мы имеем:

$$\langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_b T \quad (2.4.1)$$

В моделировании, мы используем это уравнение для определения температуры. На практике, мы бы вычислили бы полную кинетическую энергию системы и разделили на количество степеней свободы  $N_f = 3N - 3$  для системы из  $N$  частиц с фиксированным полным импульсом. Полная кинетическая энергия системы изменяется по закону:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_b N_f} \quad (2.4.2)$$

Относительные колебания температуры будут порядка  $1/\sqrt{N_f} \cdot N_f$ , как правило, порядка  $10^2$ - $10^3$ , статистические флуктуации в температуре, порядка 5-10%. Чтобы получить точную оценку температуры, следует усреднять колебания в течении большого промежутка времени.

Далее рассмотрим простую программу по реализации этого метода. Программа состоит из как можно более простых пунктов, чтобы проиллюстрировать ряд важных особенностей молекулярной динамики. Метод устроен следующим образом:

1. Устанавливаем начальные условия, которые определяют условия моделирования (например, начальная температура, число частиц, плотности, шаг по времени).
2. Устанавливаем граничные условия (т.е. мы выбираем исходные позиции и скорости).
3. Устанавливаем силы, действующие на каждую частицу
4. Интегрируем уравнения движения Ньютона. Этот шаг, как и предыдущий  
Один из главных этапов моделирования.
5. Проводим вычисления, выводим результаты.

Этот алгоритм крайне простой, он осуществляет моделирование молекулярной динамики для простой атомной системы.

Концептуально, метод молекулярной динамики прост: мы просто вычисляем усредненные по времени параметрмногочастичной системы при решении уравнения движения Ньютона

## ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

### 3.1 ДИФФУЗИЯ

*Диффузия* – (от лат. Diffusio - распространение, растекание, рассеивание) – неравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз. В результате диффузии происходит выравнивание химических потенциалов компонентов смеси. В однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объему всей системы. Если температура не постоянно или на систему действуют внешние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственное неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов.

Диффузия – частный случай переноса явлений, относится к явлениям массопереноса. Она является одним из наиболее общих кинетических процессов, присущих газам, жидкостям и твёрдым телам, протекающих в них с различной скоростью. Диффундировать могут также взвешенные малые частицы посторонних веществ (вследствие броуновского движения), а также собственные частицы вещества (самодиффузия). Диффузия – необратимый процесс, один из источников диссипации энергии в системе [8].

*Классический способ определения коэффициента диффузии.*

Коэффициент диффузии  $D$  в химически однородной жидкости выражается формулой, подобной формуле для газов:

$$D = \frac{1}{6} \bar{g} \bar{\delta} \quad (3.1)$$

или, учитывая формулу (2.3),

$$D = \frac{1}{6} \frac{(\bar{\delta})^2}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (3.2)$$

При температурах, на много меньших критической, коэффициенты диффузии в жидкостях ничтожно малы по сравнению с коэффициентами диффузии в соответствующих парах или газах при обычных давлениях. Так, для воды при комнатной температуре коэффициент диффузии  $D \approx 1,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/сек, а для паров воды в воздухе при атмосферном давлении и при той же температуре  $D \approx 2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/сек.

Формула (4.2) показывает, что коэффициент диффузии резко возрастает с увеличением температуры, что главным образом вызывается резким сокращением времени релаксации  $\bar{\tau}$ . Кроме того, с повышением температуры несколько увеличивается среднее расстояние между положениями равновесия  $\bar{\delta}$ . По мере приближения температуры к критической средняя скорость  $\bar{g}$  приближается к средней скорости движения молекул в сильно сжатом газе и коэффициент диффузии становится близким к величине коэффициента диффузии в газе.

*Современный подход к определению коэффициента диффузии.*

Данный способ вычисления кинетических коэффициентов в жидкостях связан с нахождением временных - корреляционных функций. Дело в том, что данный коэффициент выражается через интегралы движения от ВКФ скорости частиц, которые называются формулами Кубо-Грина.

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{V}(t) \vec{V}(0) \rangle dt \quad (3.3)$$

Где  $\langle \dots \rangle$  - означает усреднение по равновесному распределению Гиббса.

*Формулы Кубо-Грина* – выражают кинетические коэффициенты линейных диссипативных процессов (диффузии, вязкости, теплопроводности) через временно-корреляционные функции (ВКФ) потоков (вещества, импульса, тепла). Установлены в 1952 - 1954 гг. М. Грином (M. Green) с помощью теории марковских процессов и в 1957 г. Р. Кубо (R. Kubo) с помощью теории реакции статистической системы на внешнее возмущение.

*Формулы Кубо-Грина* применимы к газам, жидкостям и твёрдым телам, как для классических, так и для квантовых систем и является одним из наиболее важных результатов статистической теории необратимых процессов.

Используя нормированную ВКФ  $v(t) = \frac{\langle \vec{V}(t) \vec{V}(0) \rangle}{\langle \vec{V}(0) \vec{V}(0) \rangle}$  преобразуем

соотношение (4.3).

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{V}(t) \vec{V}(0) \rangle dt = \frac{1}{3} \langle \vec{V}(0) \vec{V}(0) \rangle \int_0^{\infty} v(t) dt \quad (3.4)$$

Далее рассмотрим кинетическую энергию теплового движения молекулы, которая выражается формулами:

$$\begin{cases} E = \frac{3}{2} k_B T \\ E = \frac{m_0}{2} \langle \vec{V}(0) \vec{V}(0) \rangle \end{cases}$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $m_0$  - масса атома.

Объединяя их, выражая автокорреляционную функцию скорость-скорость и используя выражения для коэффициента диффузии (4.4) получим:

$$D = \frac{k_B T}{m_0} \int_0^{\infty} v(t) dt = \frac{k_B T}{m_0} \tilde{v}(0) \quad (3.5)$$

### 3.2 ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ

Теоретический подход, который более часто используется для плотных жидкостей, выражается через соотношение Кубо-Грино. Формула соотношения Кубо-Грино для вычисления продольной вязкости дана как:

$$\eta_l = \frac{1}{V k_B T} \int_0^{\infty} S^l(t) dt. \quad (3.6)$$

В уравнении (2.1.1) величина  $S^l(t)$  является функцией LSAC, определенной как

$$S^l(t) = \frac{1}{3} \langle J^{aa}(t) J^{aa}(0) \rangle. \quad (3.7)$$

С помощью

$$J^{ab} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_{ja} p_{jb}}{m} + r_{ja} F_{jb} \right) - \delta_{ab} V \left( P + \frac{dP}{dE} (E - \bar{E}) \right), \quad (3.8)$$

где  $a$  и  $b$  переходят в  $x, y$  из. Также  $p_{ja}, r_{ja}$  и  $F_{ja}$  являются  $a$  компонентом скорости, положения и силы, соответственно,  $j$  – частица. Угловые скобки представляют каноническое среднее число ансамбля.  $P, V, k_B, T$  и  $m$  являются средним давлением, объемом, постоянным Больцманом, температурой и массой, соответственно. Первые два выражения в уравнении (3.8) представляют собой ток импульса из-за кинетических и потенциальных вкладов в вязкость, тогда последний термин подходит для ансамбля NVT. Включение последнего выражения важно, чтобы получить соответствующую зависимость плотности для идеального газа. Выражения для  $\bar{E}$  и объема

плазмы с точки зрения потенциала пары,  $u(r)$ , и функция распределения пары,  $g(r)$ , дан как

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi n \int_0^\infty dr r^2 g(r) u(r) \quad (3.9)$$

и

$$PV = N k_B T - \frac{2\pi n}{3} \int_0^\infty dr r^3 g(r) \frac{du(r)}{dr}. \quad (3.10)$$

Соотношение Кубо-Грино есть отношение, которое связывает объемную вязкость,  $\eta_B$ , непосредственно к так называемой функции BSAC,  $S^B(t)$ , она равна

$$\eta_B = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty dt S^B(t), \quad (3.11)$$

где

$$S^B(t) = \frac{1}{9} \sum_a \sum_b \langle J^{aa}(t) J^{bb}(0) \rangle. \quad (3.12)$$

Точное вычисление  $S^{B/l}(t)$  является трудной задачей для реалистических жидкостей, поскольку оно включает корреляцию двух динамических переменных в два различных раза. Поэтому, мы используем уравнение движения Мори, чтобы вычислить  $S^{B/l}(t)$ . Уравнение Мори дано как:

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \int_0^t M_1(t - \tau) S(\tau) d\tau, \quad (3.13)$$

где  $M_1(t)$  является функцией памяти первого порядка, которая, в  $t = 0$ , связана с правилами суммы  $S(t)$ . Оказалось, что процедуры, выполненные для оценки  $S^B(t)$ . и  $S^l(t)$ , являются тем же самым. Правила суммы частоты  $S(t)$  даны коротким временем коэффициентом расширения, определенный как:

$$S(t) = S_0 - S_2 \frac{t^2}{2!} + S_4 \frac{t^4}{4!} \dots, \quad (3.14)$$

где  $S_0, S_2$  и  $S_4$  – нулевое, второе - и правила суммы четвертого порядка автокорреляции напряжения функции. Определение преобразования Лапласа  $S(t)$  имеет вид:

$$\tilde{S}(\omega) = i \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} S(t) dt. \quad (3.15)$$

Получаем :

$$\tilde{S}(\omega) = -\frac{S(t=0)}{\omega + \tilde{M}(\omega)}. \quad (3.16)$$

$$\eta = \frac{i S_0}{V k_B T \tilde{M}(0)}. \quad (3.17)$$

### 3.3. МОДЕЛЬ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА

В вычислительной химии и вычислительной физики: встроенные модели атома, метод погруженного атома или ЕАМ, является описанием (приближенным) энергии взаимодействия между атомами, межатомного потенциала. Энергия - функция от суммы функций разделения между ближайшими атомами. В оригинальной модели, Мюррей Дау и Майк Бастес, представляют плотность электронов. ЕАМ связано со вторым приближением теории сильной связи, также известный как модель Финнис-Синклер. Эти модели особенно подходят для металлических систем. Методы ЕАМ широко используются при моделировании MD (молекулярной динамики).

$$U_{\alpha\beta}(r) = F_{\alpha} \left( \sum_{j \neq i} \rho_{\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}). \quad (3.18)$$

Для бинарного сплава, ЕАМ потенциал включает семь функций: три для парного взаимодействия (АА, АВ, ВВ), два для вложенных функций, и две функции для вклада электронных облаков.

### 3.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ

**Детали моделирования.** Исследуемая система состояла из 4000 атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами осуществлялось с помощью модели потенциала погруженного атома (EAM-потенциал) [J. Cai and Y. Y. Ye, Phys. Rev. B **54**, 8398 (1996).]

$$U_{\alpha\beta}(r) = F_{\alpha} \left( \sum_{j \neq i} \rho_{\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}). \quad (3.19)$$

Здесь  $\varphi_{\alpha\beta}(r_{ij})$  - парный потенциал межатомного взаимодействия,  $F_{\alpha}$ , потенциал "погружения", характеризующий эффективным образом многочастичные взаимодействия через электронную плотность  $\rho_i$   $i$ -го атома.

Молекулярно-динамические расчёты выполнялись в NpT-ансамбле при давлении  $p=1.0$  бар при температуре  $T=1073$  К. Интегрирование уравнений движений атомов выполнялось с помощью алгоритма Верлэ в скоростной форме с временным шагом  $dt=1.0$  фс. Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия было выполнено 50000 временных шагов.

### 3.5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

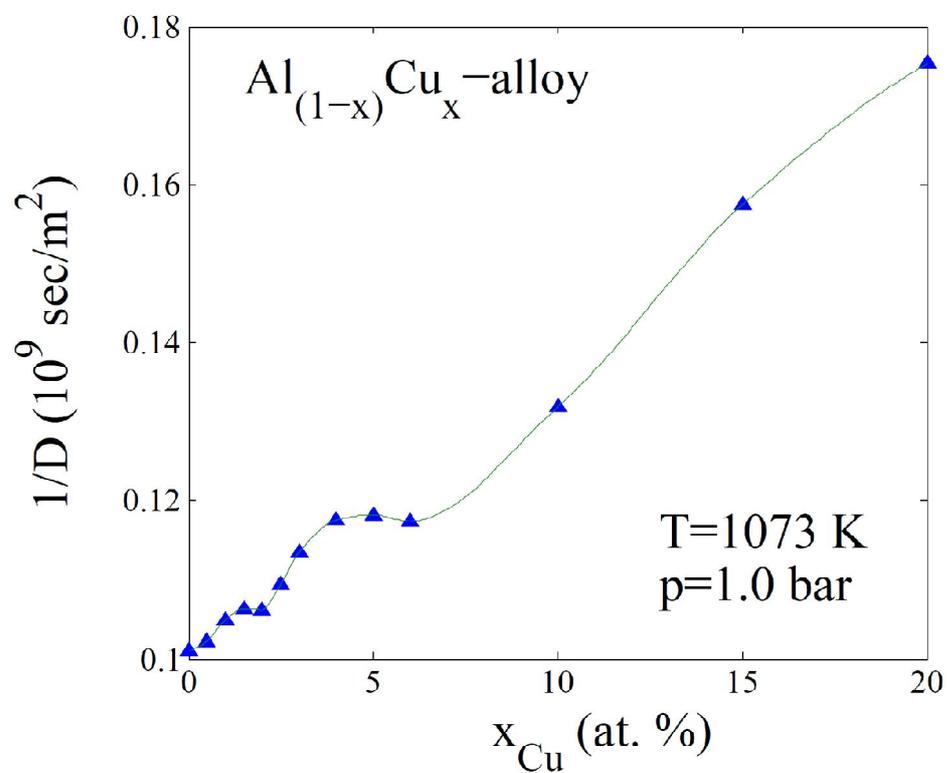
На рис. 3.1 представлена концентрационная зависимость величины обратной диффузии для системы  $Al_{(1-x)}Cu_x$ .

Анализ диффузионных процессов был выполнен с помощью соотношения Эйнштейна:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\Delta \vec{r}(t)|^2 \rangle}{6t} \quad (3.20)$$

На основе расчета среднеквадратичного смещения частиц:

$$\langle |\Delta \vec{r}(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N |r_j(t) - r_j(0)|^2 \right\rangle \quad (3.21)$$



**Рис.3.1.** Концентрационная зависимость величины обратной диффузии для системы  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Cu}_x$ .

На рис. 3.2 представлена концентрационная зависимость величины обратной диффузии для системы  $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ni}_x$ .

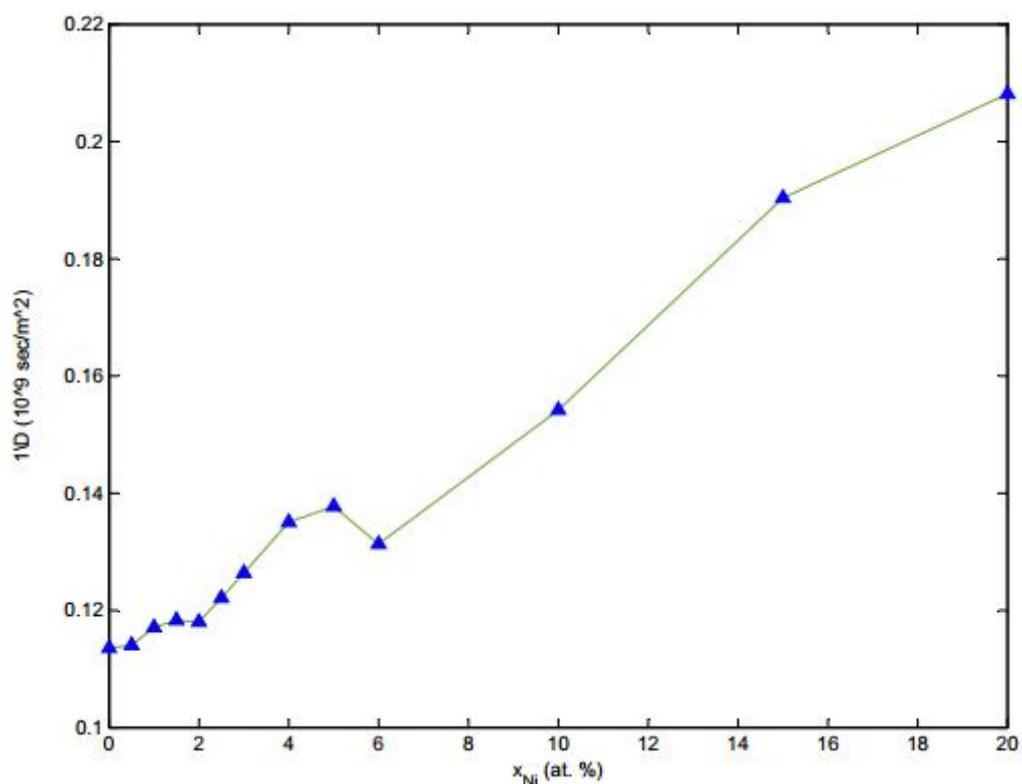
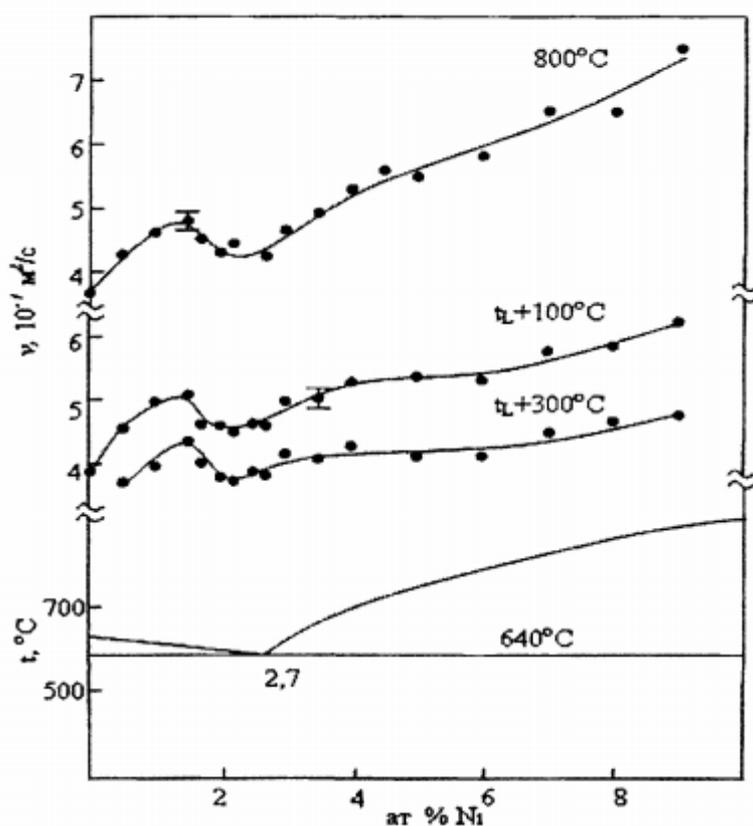


Рис. 3.2. Концентрационная зависимость величины обратной диффузии для системы  $Al_{(1-x)}Ni_x$ .

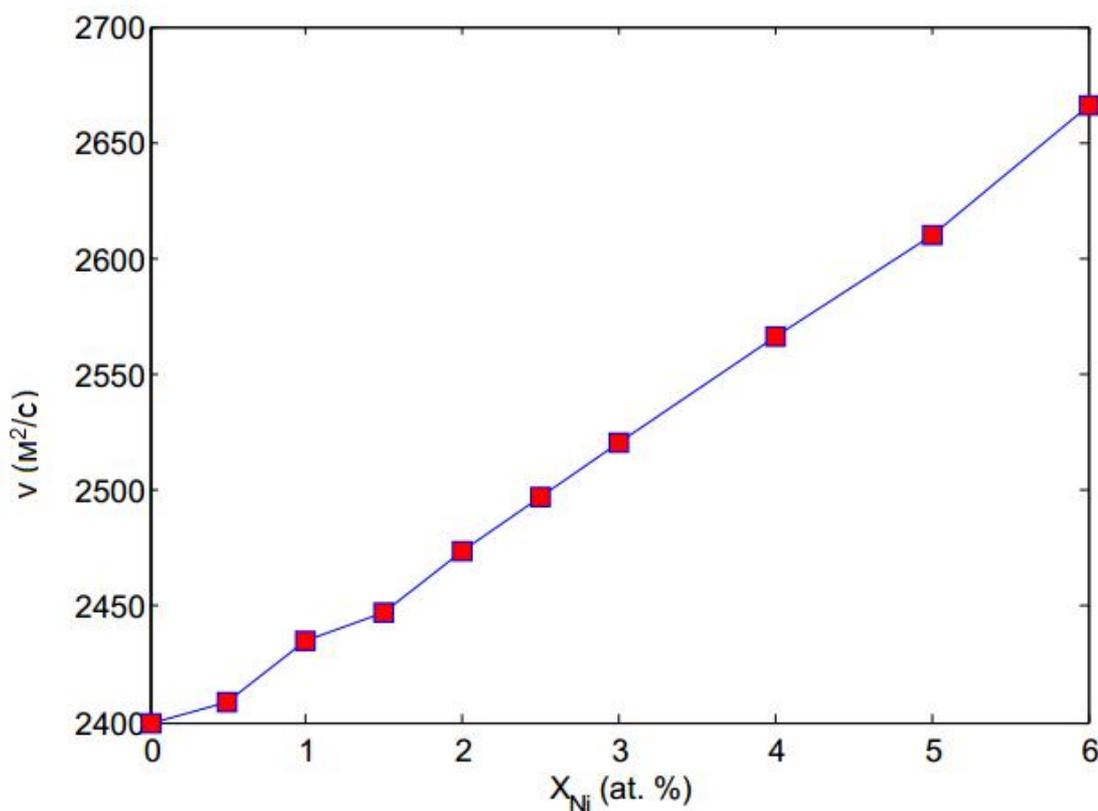
Используя данные диффузии, с помощью пакета Lammps, включив модули автокорреляционной функции и воспользовавшись формулами Кубо-Грина были найдены вязкости исследуемых систем.



**Рис. 3.3.** Концентрационная зависимость вязкости жидких сплавов при температуре 800 С, и диаграмма фазовых равновесии системы Никель-Алюминий ат. % Ni (в)

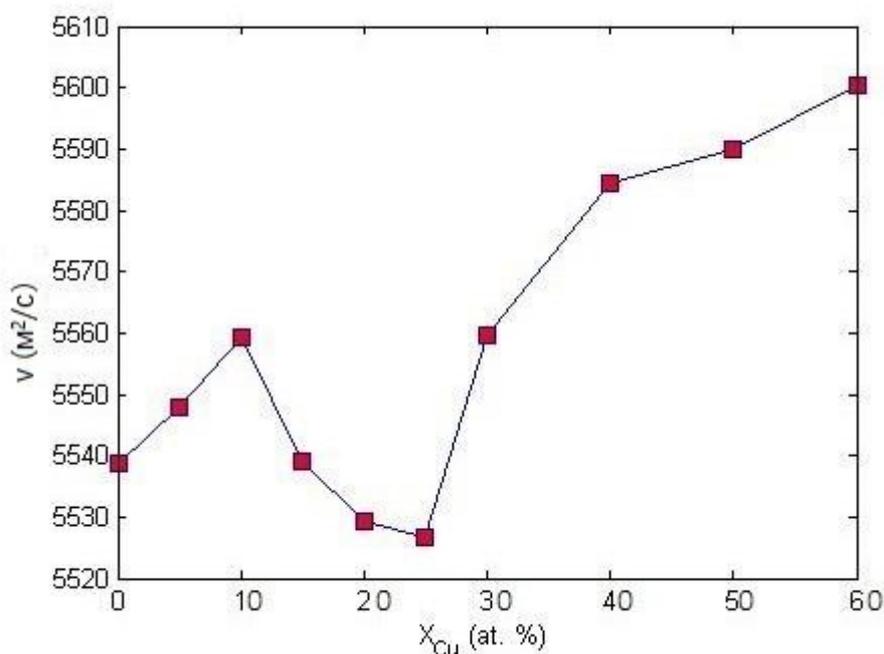
[Меньшикова С.Г. 04201150575, 2010]

На рис. 3.3 приведены экспериментальные данные по изучению свойств жидких сплавов Al-Ni.



**Рис 3.4.** Концентрационная зависимость вязкости жидких сплавов при температуре 1073 К, системы Al-Ni.

На рис. 3.4 изображены результаты моделирования системы Al-Ni.



**Рис 3.5.** Концентрационная зависимость вязкости жидких сплавов при температуре 1073 К, системы Al-Cu.

Из рисунков видно, что результаты моделирования, в целом, верно воспроизводят «структурные» особенности системы.

На рис.3.3, на фоне фрагмента равновесной диаграммы состояния, приведены построенные по политермам  $V$  концентрационные зависимости вязкости расплавов системы Al-Ni при температуре 800°C и при температурах перегрева над ликвидусом 100 и 300°C, которые имеют немонотонный характер. На рис. 3.5 можем видеть результаты моделирования. Из графиков видно, что увеличение концентрации никеля до 1,5 ат.% приводит к возрастанию значений вязкости. В области 1,5-2,5 ат. % наблюдается уменьшение значений  $V$  и затем дальнейший рост. Наблюдаемый локальный минимум вязкости близок к концентрации 2,7 ат. % № на равновесной фазовой диаграмме. С ростом температуры

обнаруженный эффект уменьшается. Концентрационная зависимость вязкости сглаживается, при температуре 1100°C немонотонность отсутствует.

Исходя из результатов проведённых нами исследований и моделирования, учитывая микронеоднородное строение жидкости [1,24] и литературные данные рентгеноструктурных исследований, немонотонное поведение концентрационной зависимости вязкости расплавов бинарной системы Al-Ni можно объяснить конкуренцией различных типов композиционного ближнего упорядочения в них при изменении состава. В области концентраций до 1,5 ат.% никель растворяется в жидком алюминии с образованием микрогруппировок типа твёрдого раствора на основе Al. При достижении некоторой «критической» концентрации примеси (1,5 ат.% №) в расплаве начинают формироваться микрогруппировки по типу химического соединения  $Al_3Ni$ . Наиболее ощутимо их влияние становится при концентрации Ni близкой к 2,7 ат.%, выше которой увеличение содержания никеля приводит к увеличению доли микрогруппировок с упорядочением по типу этого интерметаллида в расплаве и росту вязкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом атомарной/молекулярной динамики на основе потенциала «погруженного» атома выполнены исследования структурных особенностей и микроскопической динамики жидкого расплава Al-Ni и Al-Cu при малых концентрациях Ni при  $T=1073$  К.

Исследованы температурные и концентрационная зависимости вязкости расплавов Al-Ni и Al-Cu с содержанием никеля и меди менее 10 ат.%. Впервые показано, что вблизи ликвидуса концентрационная зависимость вязкости имеет немонотонный характер с максимумом при  $\sim 1,5$  ат.% и минимумом при  $\sim 2,7$  ат.% Ni, который обусловлен изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении состава.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баум Б.А. Металлические жидкости. - М.: Наука, 1979. - 120 с.
2. Арсентьев П.П., Аникин Ю.А., Замятин В.В., Аниол А.В. Об аномалиях вязкости металлических расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1985. №9.- С. 10-15.
3. Уббелоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. - М.: Мир, 1969. - 412 с.
4. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. - М.: Наука, 1980. -296 с.
5. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. - М.: Наука, 1981. - 324 с.
6. Крокстон К. Физика жидкого состояния. - М.: Мир, 1978. - 400 с.
7. Павлов В.В. О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевание. — Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1997. - 329 с.
8. S.R. Elliott, Nature. -354. 1991.-р. 445-452.
9. Лифшиц Б.Г. Металлография. - М.: Металлургия, 1990, 236 с.
10. Наберухин Ю.И. Что такое структура жидкости? //Ж. структурной химии. - 1981. Т.22. - №6. - С. 62-80.
- П.Васин М.Г., Стекольников В.А., Ладьянов В.И. Полиморфные переходы в однокомпонентных жидкостях: часть II. Теоретическое описание. // Вестник Удмуртского Университета. -2006. № 4. - С. 93-113.
12. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. - М.: МГВМИ, 2006.-228 с.
13. Боголюбов Н.Н. Некоторые вопросы статистической механики: Учеб. пособие для университетов. М.: Высш. шк., 1975.
14. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. — Фрунзе: Изд-во «ИЛИМ», 1987. - 222 с.

15. Li. Wang, Yu Qing Wang, Chuanxiao Peng, Yanning Zhang. Medium-range structural order in liquid Ni<sub>2</sub>oAl<sub>3</sub> alloy: Experimental and molecular dynamics studies // *Physics Letters*. - A350. - 2006.-p. 405-409.
16. Киммель А.В., Васин М.Г., Гусенков И.Н. и др. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и динамических свойств жидкой меди // *Вестн. Ижев. гос. тех. ун-та*. - 2004. №4. - С. 6-10.
17. Бернал Дж.Д. Геометрический подход к структуре жидкостей // *Успехи химии*. - 1961. - Т.30. -№10.-С. 1312-1323.
18. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — Москва - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004, 424 с.
19. Stewart G.W. X-ray diffraction in water// *Phys. Rev.* -1931. -V.37. №1. - P. 9-16.
20. Архаров В.И., Новохатский И.А О квазиполикристаллической модели расплавов. В сб.: *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов*. — Свердловск. — 1974. — С. 52-54.
21. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003.-357 с.
22. Кононенко В.И., Яценко С.П., Рубинштейн Г.М., Привалов И.М. О вязкости и электросопротивлении жидкого алюминия // *ТВТ*. - 1969. Т.7. №2. - С. 265-268.
23. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. Гостехиздат, 1955.
24. Manuel Vignau Jean // *Compt. rend. Acad. sei.* -1967. - V. 174. - №2. - С. 264.
25. Коледов Л.А. О вязкости чистого алюминия // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 1966. №4. - С. 111-113.
26. Полухин В.А., Ватолин Н.А., Потемкина Е.А. Структурные единицы ближнего порядка в аморфных металлах и полупроводниках // *Материаловедение*. — 2002. - №2. - С. 8-13.

27. Попель П.С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания // Расплавы. - 2005. №1. - С. 22-48.

28. Попель П.С., Преснякова Е.Л., Павлов В.А., Архангельский Е.Л. Область существования метастабильной квазиэвтектической структуры в системе Sn-Pb // Известия АН СССР. — Металлы. - 1985. - №4. - С. 198-201.

29. Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets // J. Chem. Phys. - 1952. - V.20. - №2. - P. 411 -424.

30. Frank F.G. Supercooling of liquids // Proc. R. Soc. - London. - 1952, V.A215. - №1. - P. 4346.

31. Новохатский И.А. Тепловые эффекты полиморфных превращений в жидком алюминии // Журнал физической химии. - 1999. Т.73. №8. - С. 1348-1350.

32. Ransley C. E., Talbot D.E. J- Z. Metallk., 1955, Bd. 46, P.328-337.

33. Филиппов Е.С., Крестовников А.Н. // Изв. Вузов. Черн. металлургия. — 1974. №9. - С. 125131.

34. Новохатский И.А., Кисунько В.З., Ладьянов В.И. Особенности проявлений различных типов структурных превращений в металлических расплавах // Известия вузов. Черная металлургия. - 1985. №9. - С. 1-9.