

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 03.03.02 Физика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
УПРУГИЕ СВОЙСТВА И АМОРФООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ  
БИНАРНЫХ И ТЕРНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Студент 4 курса группы 06-711

«15» июнь 2021 г.

\_\_\_\_\_ (Вырыпаев А.Р.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

«15» июнь 2021 г.

\_\_\_\_\_ (Хуснутдинов Р.М.)

Заведующий кафедрой  
вычислительной физики и моделирования  
физических процессов

д.ф.-м.н., профессор

«15» июнь 2021 г.

\_\_\_\_\_ (Мокшин А.В.)

Казань-2021

## Оглавление

Введение .....	3
Глава №1. Теоретические основы .....	5
1.1. Основы моделирования молекулярной динамики.....	5
1.2. Структурные характеристики вещества.....	10
1.3. Параметры, характеризующие структурное упорядочение системы .....	14
1.4. Транспортные характеристики металлических расплавов .....	16
Глава №2. Свойства металлических расплавов.....	17
2.1. Основные понятия.....	17
2.2. Механические свойства аморфных металлов.....	19
2.3. Свойства сплава <i>Ni-P</i> . .....	21
2.4. Свойства сплава <i>Zr-Cu-Ag</i> .....	23
Глава 3. Моделирование и результаты.....	26
3.1. Детали моделирования .....	26
3.2. Результаты моделирования <i>Ni<sub>80</sub>P<sub>20</sub></i> .....	29
3.3. Результаты моделирования системы <i>Ni-P</i> с различным составом 34	
3.4. Результаты моделирования <i>Zr-Cu-Ag</i> .....	43
Заключение.....	46
Благодарность.....	48
Список использованной литературы.....	49

## Введение

Данная работа посвящена исследованию упругих свойств и аморфообразующей способности бинарных и тернарных металлических расплавов. Актуальность данной работы обусловлена тем, что металлические расплавы, активно используются в производстве радиоэлектронной аппаратуры из-за своих антикоррозийных свойств. Также бинарные и тернарные сплавы находят широкое применение в нефтегазовой отрасли из-за высокой износостойкости. Аморфные расплавы кардинально отличаются от своих кристаллических аналогов высокой упругостью и пластичностью при деформации. Из-за уникальных физических и химических свойств данные соединения привлекли большое внимание исследователей. При создании того или иного расплава необходимо знание транспортных характеристик данного вещества (диффузии, вязкости и т.д.). Экспериментальное определение транспортных свойств расплавов затрудняется либо неточностью методов, либо сложностью проведения эксперимента. Поэтому для таких задач применяют компьютерное моделирование молекулярных систем, которое дает достаточно близкие экспериментам результаты.

Цель работы: изучение упругих свойств и аморфообразующей способности бинарных и тернарных металлических расплавов.

### Решаемые задачи:

- Смоделировать охлаждение системы  $Ni-P$  с 3000К до 100К и проследить за зависимостью потенциальной энергии от температуры;
- Определить температуру фазового перехода твердое тело-стекло (температуру стеклования) и проверить правильность определения, рассчитав дополнительные параметры;
- Рассчитать конфигурационную энтропию, коэффициент самодиффузии и вязкость для систем с различной концентрацией атомов фосфора;

- Исследовать отклонение параметров для концентрации атомов фосфора  $x_p=40\%$ ;
- Смоделировать охлаждение системы *Zr-Cu-Ag* с 3000К до 100К;

Одной из первых работ, заложившей базу для моделирования молекулярной динамики (МД), является работа Алдера и Рахмана [1], исследовавшая фазовые переходы для системы, состоящей из твердых сфер.

Основы, созданные в данной работе, с течением времени получили стремительное развитие, позволившее использовать МД не только в физике, но и в биологии, медицине, химии и во многих других отраслях науки. Например, в работе Кайцзе Ву и Чжи Чжу [2] при помощи МД исследуется процесс раскручивания молекулы ДНК, который играет большую роль в расшифровании генетической информации.

Сплав *Ni-P*, выбранный в качестве исследуемого бинарного расплава, обладает рядом характеристик, имеющих большое значение в различных отраслях промышленности. Благодаря износостойкости, защитным свойствам, высокой микротвердости и паяемости, соединения *Ni-P* используются при производстве радиоэлектронной аппаратуры [3]. Масштабное моделирование системы *Ni-P* было проведено в работе [4]. Результаты, полученные в данной работе, проверяются и дополняются данной ВКР.

В качестве тернарной системы был выбран расплав *Zr-Cu-Ag*. В работе [5] установлено, что соединения *Cu-Ag* обладают высокой аморфообразующей способностью, которая улучшается за счет добавления незначительного количества серебра *Ag*.

# Глава №1. Теоретические основы

## 1.1. Основы моделирования молекулярной динамики

Одной из первых работ по компьютерному моделированию многоатомных систем является работа Олдера Б.Дж. и Уэйнрайта Т.Э. [6]. В ней были представлены основные идеи данного метода, которые получили дальнейшее развитие в последующих научных трудах. Моделирование молекулярной динамики (МД) нашло широкое применение во многих отраслях науки. В биологии при помощи МД моделируют молекулу ДНК [7], в химии при помощи компьютерного моделирования получают структуру и населенность энергетических орбиталей для различных соединений [8].

Суть метода молекулярной динамики сводится к численному интегрированию уравнений движения для группы атомов. Из-за большого числа атомов в системе, нахождение аналитического выражения для координат каждого атома невозможно, поэтому для численного решения уравнений используется алгоритм Верле. Радиус-вектор  $r_i(t)$   $i$ -ой частицы в зависимости от времени  $t$  задается следующим образом:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)\Delta t^2}{2} + \Omega(\Delta t^3), \quad (1.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)\Delta t^2}{2} - \Omega(\Delta t^3), \quad (1.2)$$

где  $\vec{v}_i(t)$  - скорость  $i$ -ой частицы в момент времени  $t$ ,  $\vec{a}_i(t)$  - ускорение  $i$ -ой частицы  $\Omega$  - следующий член разложения радиус-вектора. Уравнение (1.1) задает радиус вектор в момент времени  $t + \Delta t$ , а (1.2) – в момент времени  $t - \Delta t$ . Объединив эти уравнения, получаем:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \Omega(\Delta t^4).$$

Для более эффективного численного интегрирования уравнений движения используется скоростная форма алгоритма Верле. Уравнения движения при использовании данной формы имеют следующий вид:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\Delta t / 2, \quad (1.3)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t / 2) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t / 2, \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m}, \quad (1.5)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \Delta t / 2) + \vec{a}_i(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2}, \quad (1.6)$$

$$\vec{F}_i = -\sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (1.7)$$

где  $m$ -масса частицы,  $U(r_{ij})$  -межчастичный потенциал взаимодействия, играющий ключевую роль в моделировании молекулярной динамики, т.к. именно от выбора потенциала взаимодействия зависит точность математической модели.

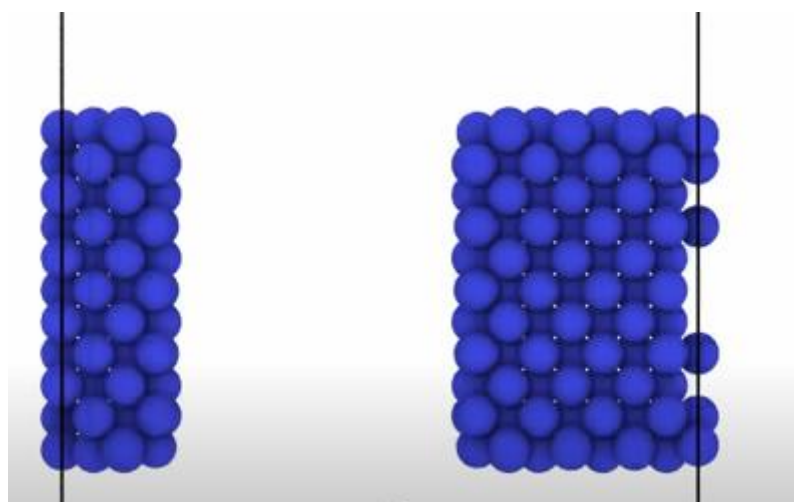
Для того, чтобы моделируемая нами система являлась не изолированным образцом конечного размера, а частью более обширной молекулярной системы, необходимо задать некоторые граничные условия, контролирующие поведение частиц, покидающих заданные границы системы. Наиболее распространенный тип граничных условий – **периодический**, при котором частицы, покинувшие выделенный объем системы через одну из граней ячейки, возвращается в нее через противоположную сторону. Условия накладываются на координаты частиц следующим образом:

$$\begin{aligned} x_i(t) \geq L_x &\Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - L_x, \\ y_i(t) \geq L_y &\Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) - L_y, \\ z_i(t) \geq L_z &\Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) - L_z, \end{aligned}$$

Если начало координат совпадает с центром системы, то

$$\begin{aligned}x_i(t) \geq L_x / 2 &\Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - L_x, \\x_i(t) < -L_x / 2 &\Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + L_x, \\y_i(t) \geq L_y / 2 &\Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) - L_y, \\y_i(t) < -L_y / 2 &\Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) + L_y, \\z_i(t) \geq L_z / 2 &\Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) - L_z, \\z_i(t) < -L_z / 2 &\Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) + L_z.\end{aligned}$$

Демонстрация периодических условия представлена на рис.1.1.



*Рис.1.1. Демонстрация периодических граничных условий*

Для оптимизации расчетов используется алгоритм «Список Верле», который вычисляет число соседей каждой частицы, находящихся в радиусе  $r_{cut}$  и в расчетах учитываются только «соседи». Если какая-либо частица сместиться на расстояние  $r_{out} - r_{cut}$  от своего положения при предыдущем пересчете, то список обновляется (рис.1.2).

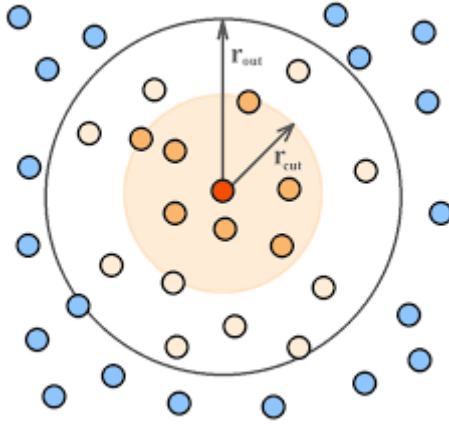


Рис.1.2 Иллюстрация работы «Списка Верле» [9]

Для того, чтобы моделируемая система имела физический смысл, необходимо поддержание в ней заданных температуры и давления. Обычно термостатирование и баростатирование реализуются через регулировку размера ячейки моделирования, скоростей и траекторий частиц.

Так как в данной работе исследуются фазовые переходы, наиболее подходящими для данной цели являются **термостат и баростат Нозе-Гувера** [10,11]. Термостат Нозе-Гувера вводит искусственные импульсы и координаты частиц, взаимодействующих с моделируемой системой. В результате система обменивается энергией с термостатом. В случае отклонения температуры системы от заданной, происходит корректировка, осуществляемая введением параметра

$$\lambda = \frac{1}{Q_T} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - 3Nk_B T_{ext} \right),$$

где  $T_{ext}$  - заданное значение температуры,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $m$  - масса частицы (в данном случае все частицы полагаются одинаковыми),  $\vec{p}_i$  - импульс  $i$ -ой частицы. Параметр  $Q_T$  определяет интенсивность взаимодействия системы с термостатом. При введении термостата, уравнения движения преобразуются и имеют следующий вид:



$$m \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \lambda \vec{p},$$

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p}.$$

При использовании термостата Нозе-Гувера, энергия порционно поступает в систему, из-за чего могут наблюдаться осцилляции температуры, которые уменьшаются путем увеличения параметра  $Q_T$ .

**Баростат Нозе-Гувера** корректирует давление системы путем изменения объема ячейки моделирования. Изменение объема происходит благодаря введению параметра  $\xi$ , определяющийся уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V(t)}{Q_p} [P(t) - P_{ext}],$$

где  $P_{ext}$  - заданное значение давления. Параметр  $Q_p$ , аналогично случаю с термостатом, отвечает за интенсивность взаимодействия системы с баростатом.  $V(t)$  и  $P(t)$  - объем и давление системы в момент времени  $t$  соответственно. Изменение объема системы происходит согласно формуле

$$\Delta V = V(t) - V = 3\xi V \Delta t,$$

где  $V$ - объем системы в предыдущий момент времени.

Уравнения движения преобразуются и имеют вид:

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p} + m\xi \vec{r},$$

$$m \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \xi \vec{p}.$$

## 1.2. Структурные характеристики вещества

Для изучения структуры системы, состоящей из множества частиц, удобно ввести параметр, зависящий от взаимного расположения частиц. Таким параметром является **радиальная функция распределения частиц**  $g(\vec{r})$ , отображающая вероятность того, что две частицы окажутся на расстоянии  $r = |\vec{r}|$  друг от друга. Аналитически эта зависимость имеет следующий вид [12]:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle.$$

В моделировании данное выражение преобразуется к виду:

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle, \quad (1.8)$$

где  $\Delta n_i(r)$  - кол-во частиц в сферическом слое толщины  $\Delta r$ , усреднение  $\langle \dots \rangle$  производится по ансамблю частиц.

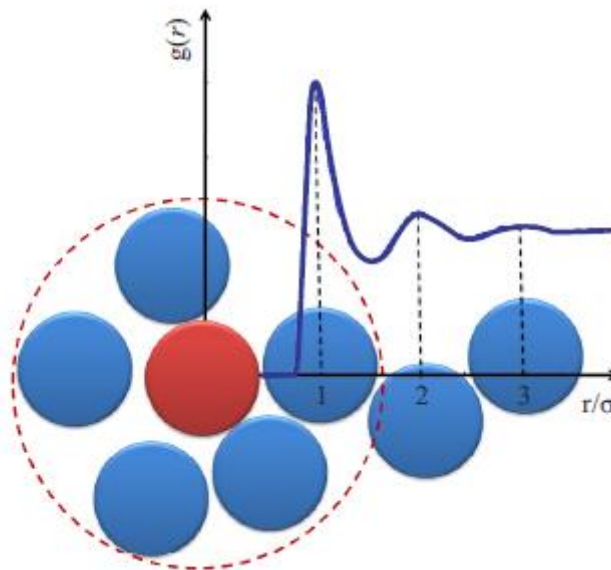
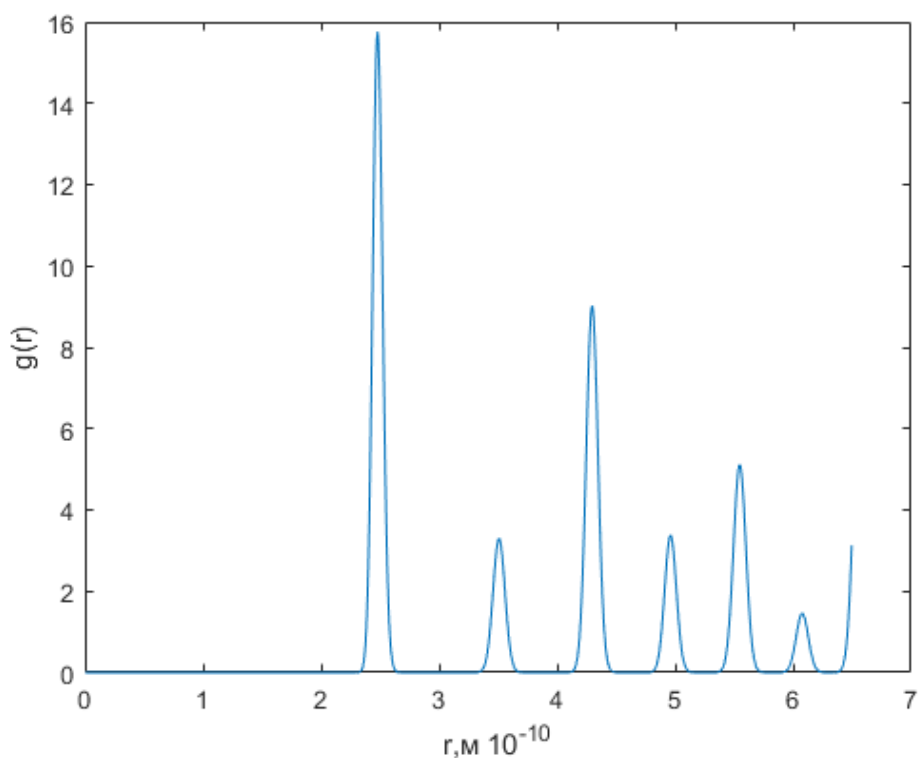


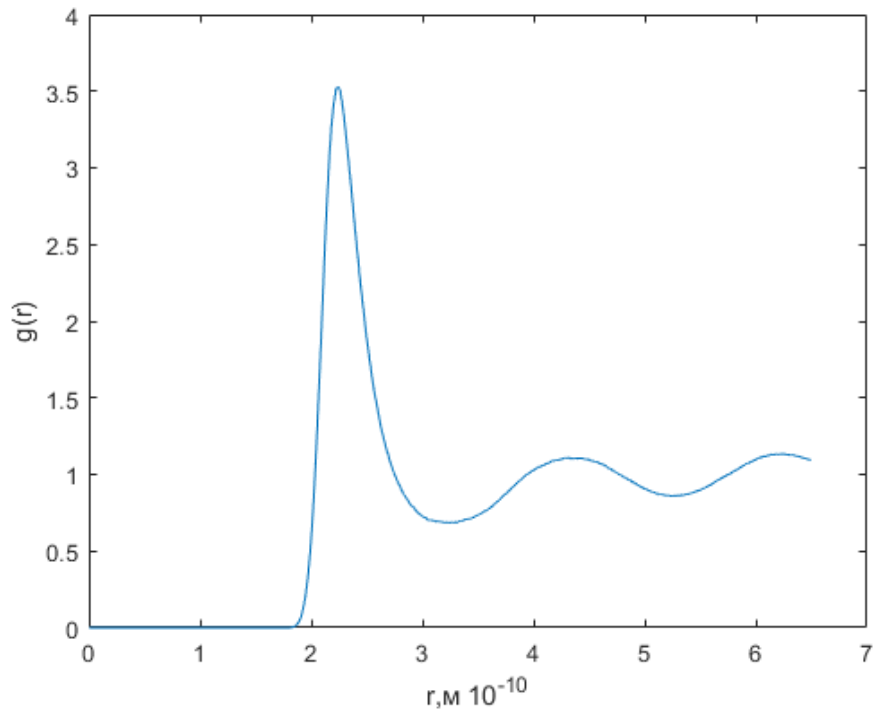
Рис.1.3. Демонстрация, поясняющая расчет  $g(r)$  [13]

Для тела, находящего в твердой фазе, радиальная функция будет представляться в виде узких отдельно расположенных пиков (рис.1.4).



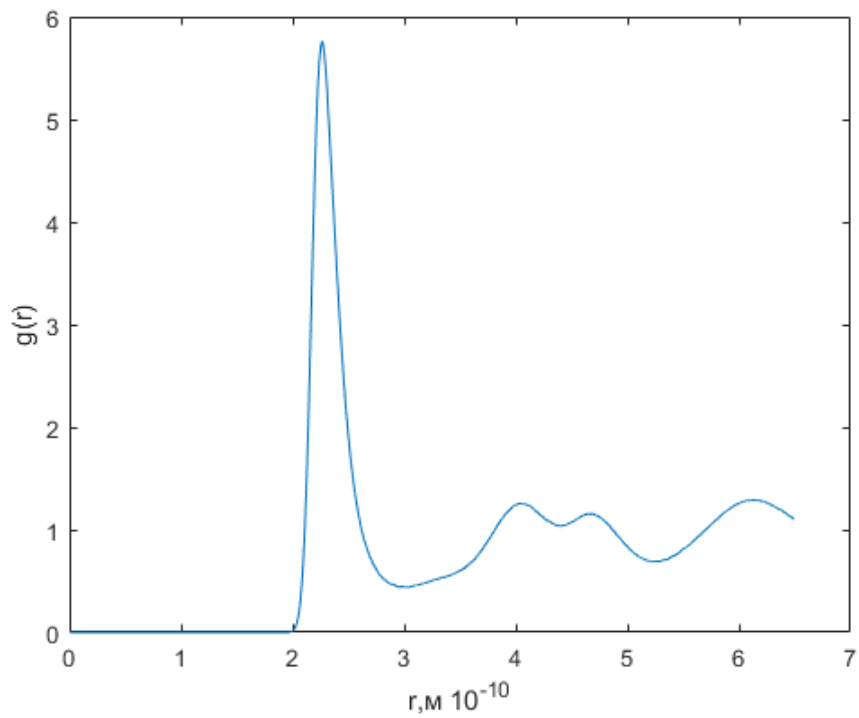
*Рис.1.4. Радиальная функция распределения частиц для твердого тела*

Для жидкого состояния вещества радиальная функция распределения частиц выглядит следующим образом:



*Рис.1.5. Радиальная функция распределения частиц для жидкости*

При переходе жидкость-стекло второй пик радиальной функции распределения частиц расщепляется на два (рис.1.6).



*Рис.1.6. Радиальная функция распределения частиц для аморфного тела*

Анализируя форму радиальной функции распределения частиц, можно получить ценную информацию как о структуре вещества, так и о эволюции системы при изменении внешних параметров (температуры, давления и т.д.).

Используя понятие о радиальной функции распределения частиц, можно так же ввести в рассмотрение **статистический структурный фактор**, вычисляемый по формуле

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k}\vec{r}_j(0)} \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k}\vec{r}_l(0)} \right\rangle.$$

Экспериментально данная величина измеряется по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и по рассеянию нейтронов. При помощи трехмерного Фурье-преобразования можно получить связь статистического структурного фактора с радиальной функцией распределения:

$$S(\vec{k}) = 1 + 4\pi n \int (g(\vec{r}) - 1) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r}.$$

### 1.3. Параметры, характеризующие структурное упорядочение системы

Используя определение радиальной функции определения, можно ввести дополнительные параметры, отвечающие за структурное упорядочение в системе. Одним из таких параметров является **параметр Вендта-Абрахама**  $r_{WA}^{\alpha,\beta}$  [14]. Формула для расчета данного параметра имеет вид:

$$r_{WA}^{\alpha,\beta} = \frac{g_{\min}}{g_{\max}}, \quad (1.9)$$

где  $g_{\min}$  - значение радиальной функции распределения частиц в первом минимуме, а  $g_{\max}$  - значение радиальной функции в первом максимуме.

**Парная корреляционная энтропия** [15] так же позволяет оценить упорядоченность системы. Расчет данного параметра производится по формуле:

$$S_2 = -2\pi n \int_0^{\infty} \{g(r) \ln(g(r)) - [g(r) - 1]\} r^2 dr, \quad (1.10)$$

где  $n$ - концентрация атомов в системе. При увеличении температуры парная корреляционная энтропия возрастает монотонно, но при достижении температуры фазового перехода, из-за резкого изменения упорядоченности системы, парная корреляционная энтропия начинает быстро возрастать. Анализ температурной зависимости данного параметра позволяет оценить температуру фазового перехода.

Рассмотрим так же **параметр трансляционного порядка** [16], рассчитываемый по формуле:

$$t = \frac{1}{r_{\max}} \int_0^{r_{\max}} |g(r) - 1| dr, \quad (1.11)$$

Где  $r_{\max}$  — это максимальное значение расстояния между частицами, при котором радиальная функция  $g(r)$  принимает значение 1. При увеличении упорядоченности системы значение параметра трансляционного параметра растет.

#### 1.4. Транспортные характеристики металлических расплавов

Определение транспортных свойств расплава (диффузии, вязкости и др.) является одной из приоритетных задач моделирования молекулярной динамики, так как именно эти свойства определяют технологию получения и транспортировки расплавов.

**Вязкость** является одной из ключевых характеристик металлических расплавов. Её расчет производится по формуле Кубо-Грина [17]:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle dt, \quad (1.12)$$

где  $V$ -объем системы,  $\sigma_{\alpha\beta}$  - недиагональные компоненты тензора напряжения.

Ещё одной важной характеристикой расплавов является **коэффициент самодиффузии**. Рассматривая движения частиц как случайные блуждания, получим уравнение на нахождения коэффициента самодиффузии для одномерного случая:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt,$$

где  $\Delta x^2$  - средний квадрат отклонения от исходного положения по оси  $x$ ,  $D$ -коэффициент самодиффузии, а  $t$ -время наблюдения за системой частиц. Так как  $\langle \Delta r^2 \rangle = \langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle + \langle \Delta z^2 \rangle$ , то полученное выше соотношение легко обобщается на трехмерный случай:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt. \quad (1.14)$$

Данная соотношение называется **законом Эйнштейна-Смолуховского** [18].



## Глава №2. Свойства металлических расплавов.

### 2.1. Основные понятия.

Аморфные вещества – это вещества, структура которых обладает ближним порядком, но в отличие от кристаллов, лишена дальнего упорядочения. Данный класс веществ привлек внимание многих научных групп из-за своих уникальных свойств, резко выделяющихся на фоне свойств кристаллических аналогов.

Существует множество способов получения аморфных металлов. Например:

- Вакуумное напыление;
- Ионное осаждение;
- Распыление с низкой/высокой скоростью;
- Химические реакции в газовой фазе;
- Металлизация (электролитическая и химическая);
- Закалка из расплава и т.д.

Одним из наиболее распространенных способов получения аморфных металлов является процесс стеклования переохлажденной жидкости. При медленном охлаждении жидкости до температуры фазового перехода жидкость-кристалл происходит кристаллизация. Но если охлаждение производить достаточно быстро, то даже при температуре, ниже температуры кристаллизации, затвердевание образца не происходит и образуется переохлажденная жидкая фаза. При дальнейшем уменьшении температуры движение атомов замедляется, что влечет за собой увеличение вязкости и уменьшения коэффициента диффузии. Происходит переход переохлажденной жидкости в твердое тело, имеющее такое же расположение атомов, что и жидкость. Такое состояние вещества называется *стеклом*, а температуру, при которой происходит данный переход, *температурой стеклования  $T_g$* .

Температурные зависимости удельного объема и энтальпии в точке фазового перехода жидкость-металл имеют скачек, тогда как в точке  $T_g$  наблюдается только перегиб (рис.2.1).

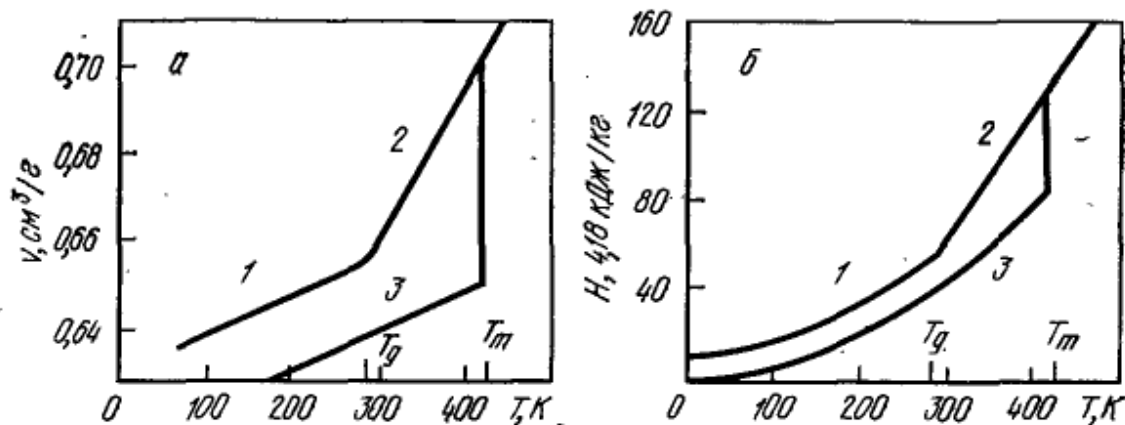


Рис.2.1. Температурные зависимости а) удельного объема и б) энтальпии вблизи температур фазовых переходов. 1- стеклообразное состояние; 2- переохлажденная жидкость; 3-кристаллическое состояние. [19]

Температура стеклования  $T_g$  зависит от скорости охлаждения, что не позволяет рассматривать стеклование как фазовый переход второго рода.

## 2.2. Механические свойства аморфных металлов.

Из-за своей структуры аморфные металлы являются упругоизотропными. Поэтому вместо трех независимых упругих постоянных, как в случае кристаллов, вводят только одну упругую постоянную. Из-за того, что атомы в аморфных телах расположены хаотично, то и межатомные расстояния будут различными для разных атомов. Потенциальная энергия также будет различаться для каждого атома, но из-за большого числа частиц в макроскопическом смысле аморфные тела будут изотропными в отношении свойств, отражающих строение вещества.

При сравнении упругих свойств аморфных веществ с их кристаллическими аналогами [19] выявлено, что модуль сдвига аморфного сплава меньше на 30%, чем модуль сдвига кристаллического металла. Сравнение модуля сдвига, модуля Юнга, и модуль объемной упругости так же показывает показывают аналогичное поведение: значение данных показателей для аморфного вещества на 30-40% меньше, чем у кристалла.

Но из-за отсутствия регулярности в расположении атомов, неупругость аморфных металлов велика. Из-за нахождения атомов в неустойчивых положениях, достаточно небольшой внешней силы, чтобы сместить атомы.

Так же аморфные металлы характеризуются высокой прочностью и твердостью. Твердость и прочность аморфных металлов сильно зависят от химического состава. На рис.2.2 показана зависимость твердости для аморфных сплавов  $Fe_{100-x}B_x$ .

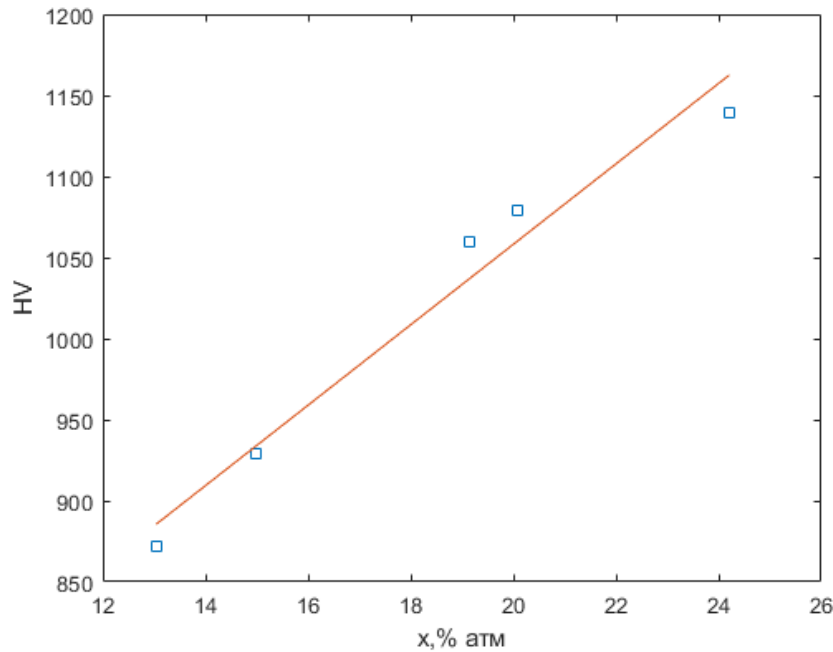


Рис.2.2. Зависимость твердости для аморфных сплавов  $Fe_{100-x}B_x$  от процента содержания атомов бора  $B$ . [19]

Как видно из данного рисунка, твердость сплава растет практически линейно при увеличении содержания металлоида в соединении типа металл-металлоид.

Если в соединение металл-металлоид дополнительно легировать металл, происходит изменение твердости и прочности. В работе [19] исследовано влияние частичной замены никеля в сплаве  $Ni_{75}Si_8B_{17}$  на другие  $3d$  – переходные металлы. В результате было выявлено, что при снижении числа электронов в сплаве твердость сплава повышается в следствии частичной связанности электронных состояний за счет  $sp$ -гибридизации в атомах металлоидов и  $sd$ - гибридизации в атомах металлов.

Для аморфных тел вязкость можно приближенно описать законом Аррениуса [20]:

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}}, \quad (2.1)$$

где  $\eta_0$  - начальное значение вязкости, а  $E_0$  - энергия активации вязкости.

### 2.3. Свойства сплава *Ni-P*.

Никель является жаропрочным металлом с ярко выраженными антикоррозийными свойствами из-за наличия у никеля тонкой пленки оксида *NiO*, которая препятствует дальнейшему окислению металла. Данные качества никеля определили его широкое применение в различных отраслях промышленности, в которых металлические изделия подвергаются воздействию высоких температур, агрессивных сред и больших механических нагрузок. Покрытия, созданные на основе никеля, наносятся на поверхность различных металлов для предохранения их от коррозии.

Покрытия из соединения никеля с фосфором применяются в различных отраслях промышленности из-за своих уникальных свойств. Изделия с нанесенными на них никель-фосфорными покрытиями, отличаются высокими защитными свойствами, повышенной твердостью и коррозионной стойкостью.

Аморфные или метастабильные сплавы *Ni-P* могут быть получены электроосаждением, химическим осаждением в кислотной ванне или щелочной ванне, осаждением из паровой фазы. Выделим два основных способа : химический и электрохимический. Химический метод нанесения позволяет наносить покрытие на электрически изолированные нанометровые участки, благодаря чему данный метод используется для формирования однородных и точных наноструктур [21]. Недостаток данного метода заключается в дороговизне реагентов и небольшой скорости осаждения покрытия [22,23]. Электрохимический способ, напротив, при большой скорости осаждения характеризуется неравномерностью покрытия, невозможностью покрытия глубоких и узких отверстий и высокой пористостью.

Увеличение содержания фосфора в сплавах приводит к переходу от твердого раствора фосфора в ГЦК решетке никеля в аморфный раствор фосфора в ГПУ решетке никеля [24,25]. По мере увеличения концентрации

фосфора, происходят процессы разупорядочения и появление поля напряжений из-за пересыщения атомами фосфора.

При определенном содержании фосфора в соединении дефекты в результате роста напряженности решетки достигают такой концентрации, что формируется текстура, имеющая характер сдвиговой деформации.

Фазовая диаграмма *Ni-P*. представлена на рис.2.3. Выше 40 % (атм.) *P* диаграмма не изобарическая, так как давление пара над сплавами изменяются для разных составов и температур. В диапазоне от 0 до 75 % атм. содержания *P* существует 11 промежуточных фаз. Среди них:  $Ni_5P_4$ ,  $Ni_5P_2$ ,  $Ni_{12}P_5$  и др.

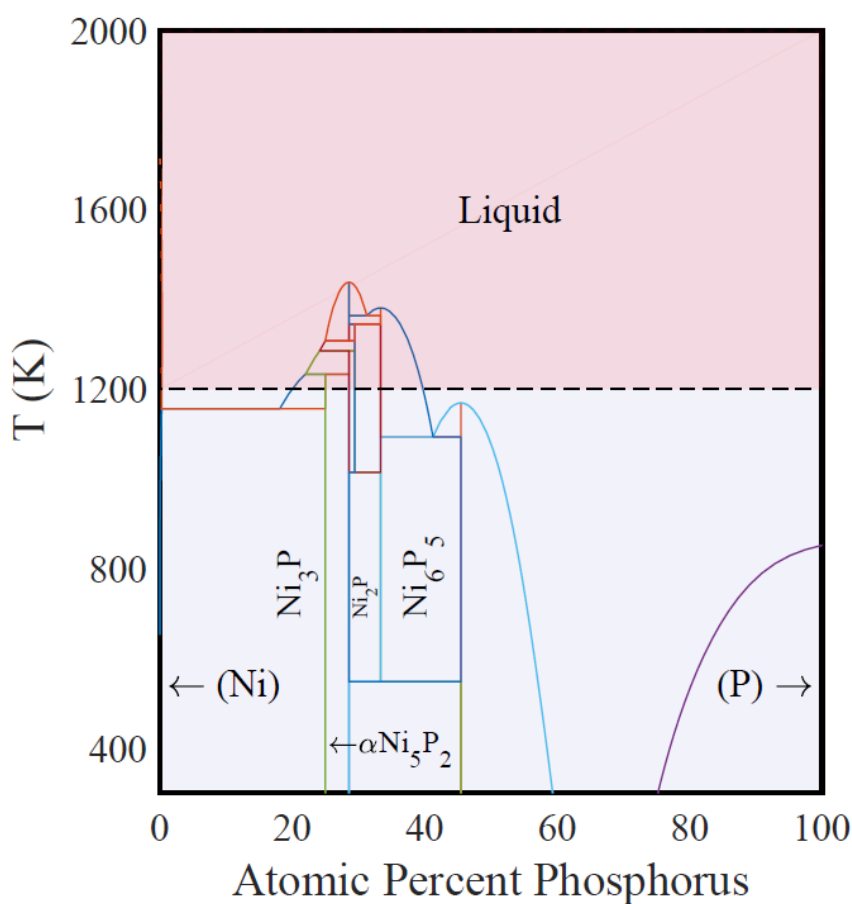


Рис.2.3 Фазовая диаграмма *Ni-P* [26]

## 2.4. Свойства сплава *Zr-Cu-Ag*.

В металлургии цирконий используют как раскислитель и как легирующий металл. Он удлиняет срок службы быстрорежущей стали, повышает кислотоупорные свойства сплавов. В сплавах с медью повышает их механические свойства, почти не снижая электропроводности. Металлический цирконий, как хороший поглотитель газов, применяют для изготовления деталей радиоламп, рентгеновских трубок. Широко используется как защитное покрытие в химической аппаратуре.

Добавление к бинарным сплавам *Zr-Cu* серебра *Ag* или алюминия *Al* в количестве 10% или меньше значительно улучшает способность стеклообразования, а также повышает стабильность переохлажденной жидкости [27].

Одной из первых работ, исследующей соединение *Zr-Cu-Ag* является работа Чжоу Юэхуа [28]. При исследовании поведения системы при комнатной температуре, была построена фазовая диаграмма, представленная на рис. 2.4.

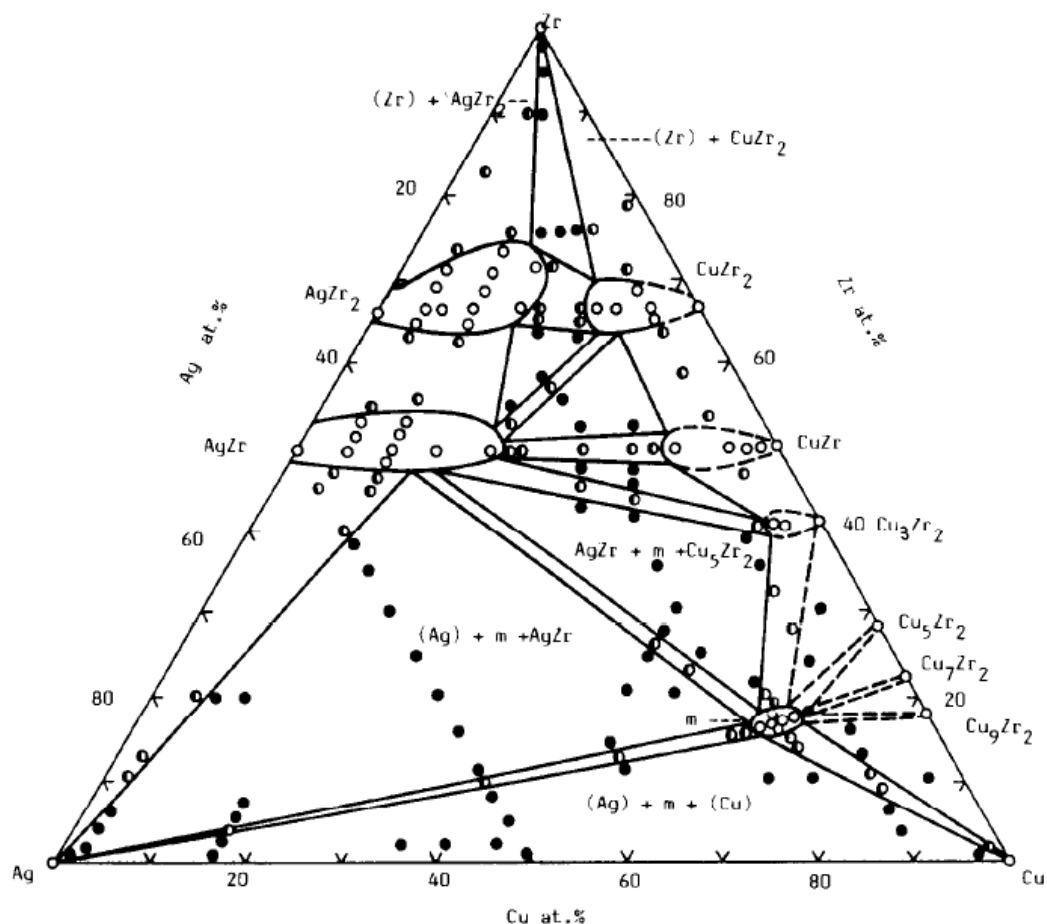


Рис.2.4 Фазовая диаграмма тернарной системы Zr-Cu-Ag, полученная при комнатной температуре.

Фазовая диаграмма состоит из девяти однофазных полей и трех твердых растворов, 22 регионов с бинарной фазой и 11 полей тернарной фазы.

Исследование Zr-Cu-Ag получило дальнейшее развитие в работе [29]. При помощи компьютерного моделирования была построена фазовая диаграмма и проведено сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными (рис.2.5).



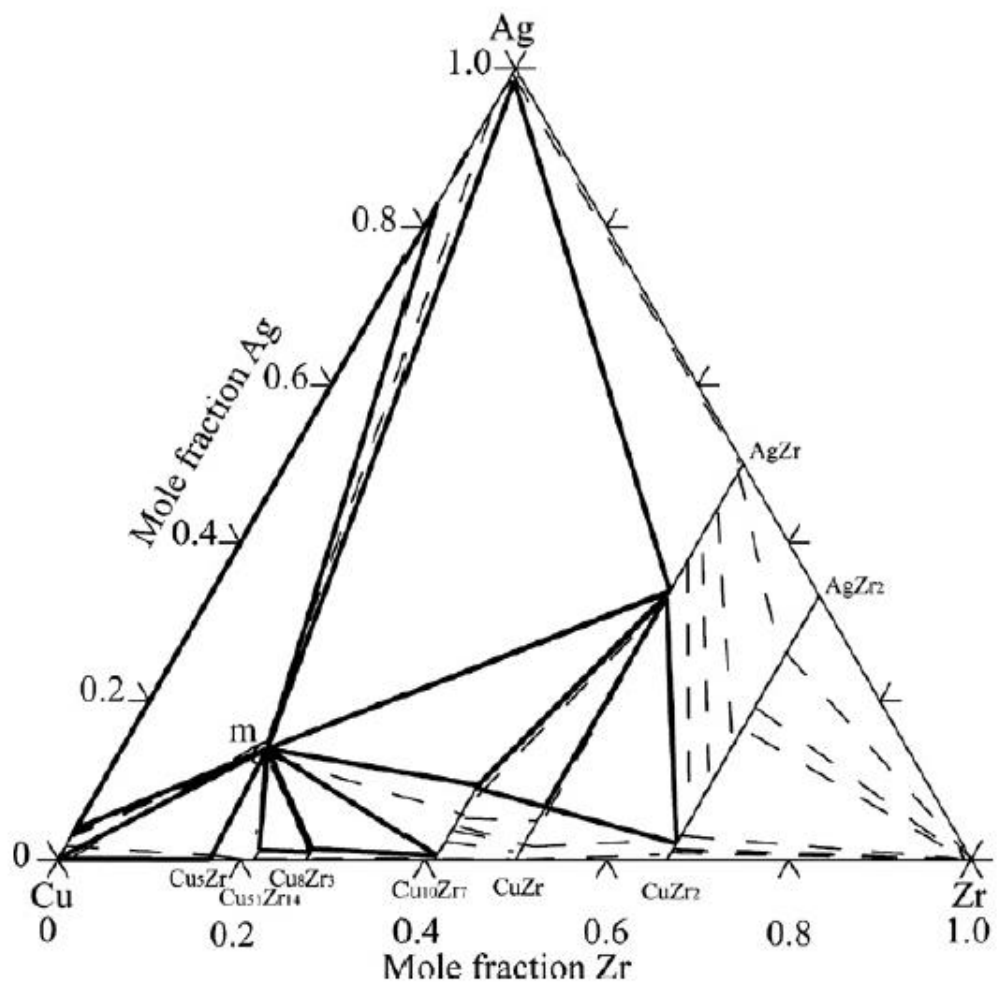


Рис.2.5. Сравнение теоретически рассчитанной фазовой диаграммы (сплошные линии) с экспериментальными данными (пунктирные линии).

## Глава 3. Моделирование и результаты

### 3.1. Детали моделирования

В качестве потенциала межчастичного взаимодействия был взят *EAM* [30] (англ. embedded atom model) потенциал. В моделировании потенциальная энергия  $i$ -го атома имеет вид:

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{i \neq j} \rho_\alpha(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}),$$

где  $r_{ij}$  - расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами,  $\rho_\alpha$  - вклад в плотность заряда электронов от  $j$ -ого атома в месте расположения  $i$ -го атома,  $\phi_{\alpha\beta}$  - функция парного потенциала и  $F$  – это функция «погружения», которая представляет энергию, необходимую для помещения  $i$ -го атома типа  $\alpha$  в электронное облако. EAM потенциал демонстрирует хорошее согласие расчетов на основе классической динамики с расчетами *ab-initio*, то есть расчетами с использованием квантово-механического аппарата. На рис.3.1 представлено сравнение результатов моделирования, полученными двумя различными подходами: *ab-initio* и классической динамики с использованием EAM потенциала.

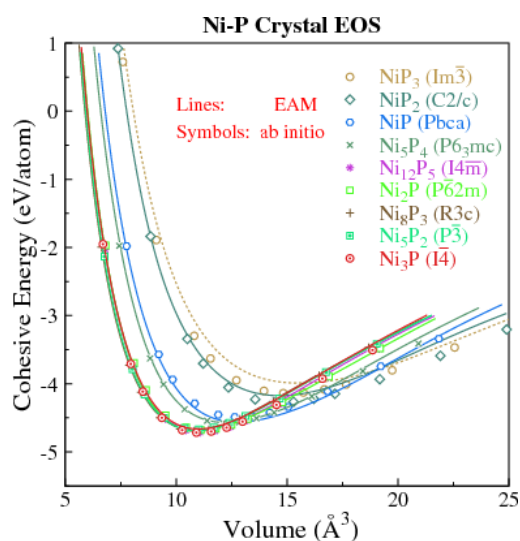


Рис.3.1 Сравнение результатов *ab-initio* (символы) и классической модели с EAM потенциалом (линии).[4]

Система  $Ni-P$  состояла из 32000 атомов (25600 атомов  $Ni$  и 6400 атомов  $P$ ). Объем ячейки моделирования  $\sim 300\text{нм}^3$  ( $\sim 6.8\text{нм}$  в каждом направлении).

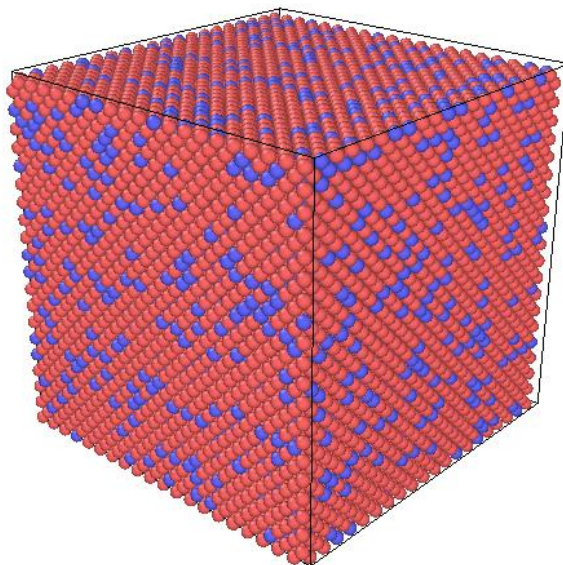
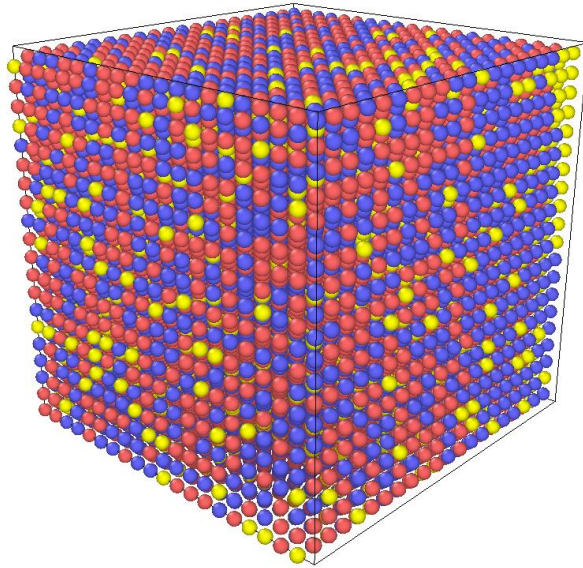


Рис.3.2. Начальное состояние системы. Красный цвет- атомы  $Ni$ , синий- атомы  $P$ .

Данная система была охлаждена с температуры 3000К (перегретая жидкость) до 100К (аморфное соединение) со скоростью  $10^{12}\text{ K / с}$ . Далее, путем изменения числа атомов фосфора менялся состав системы (чистый никель  $Ni$ ,  $Ni_{90}P_{10}$ ,  $Ni_{70}P_{30}$ ,  $Ni_{60}P_{40}$ , чистый фосфор  $P$ ) и для каждого состава выполнялись аналогичные расчеты.

Система  $Cr-Cu-Ag$  состояла из 16000 атомов (8000 атомов циркония  $Zr$ , 6400 атомов медь  $Cu$ , 1600 атомов серебра  $Ag$ ). Объем ячейки моделирования  $\sim 290\text{нм}^3$  ( $\sim 6.6\text{нм}$  в каждом направлении).



*Рис.3.3. Начальное состояние системы ZrCuAg. Желтый цвет-атомы серебра, красный -атомы циркония, синий-атомы меди.*

Данная система так же была охлаждена с 3000К до 100К со скоростью охлаждения  $10^{12} \text{ K / c}$ .

### 3.2. Результаты моделирования $Ni_{80}P_{20}$

Во время охлаждения системы была рассчитана зависимость потенциальной энергии от температуры, представленная на рис.3.4.

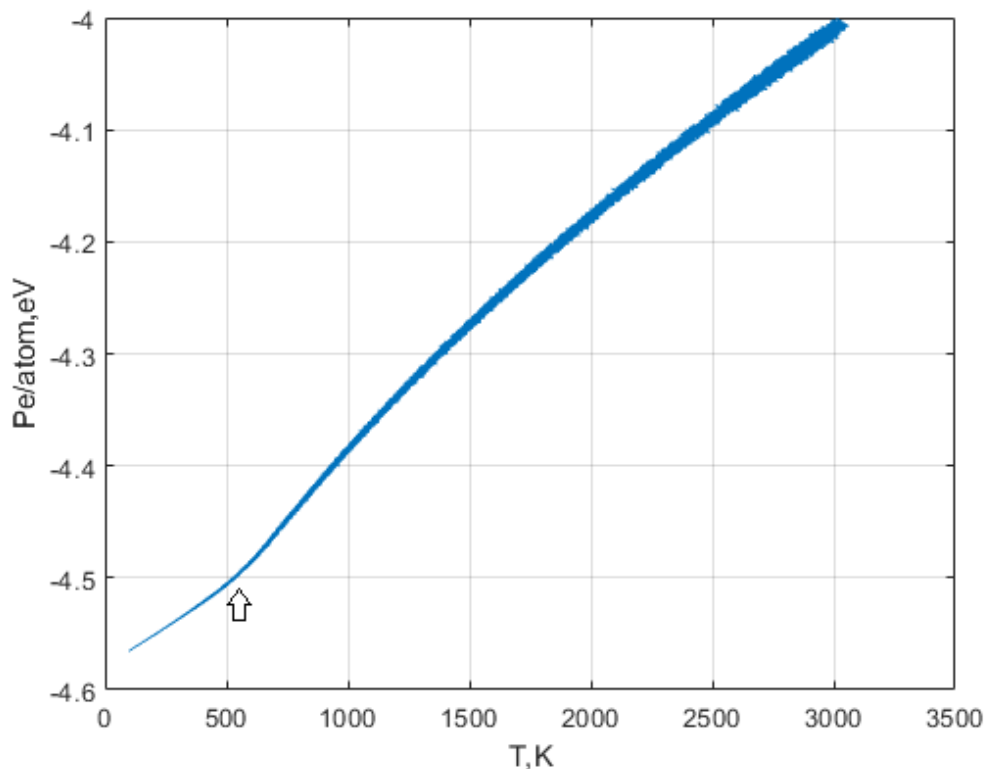


Рис.3.4. Зависимость потенциальной энергии системы от температуры.

На графике место предполагаемого перехода жидкость-стекло обозначено стрелкой. Температура стеклования составляет  $T_g \approx 570K$ , что несколько ниже экспериментально полученных значений:  $T_{\text{exp}} = 596K \div 630K$  [31].

Так же для различных температур были рассчитаны парциальные радиальные функции распределения частиц по формуле 1.8 (рис.3.5). Для наглядности они были смещены друг относительно друга. На парциальных функциях распределения видно, что расщепления второго пика, а следовательно, стеклование происходит в диапазоне температур от  $500K$  до  $1000K$ . Так же следует отметить отсутствие пика на радиальной функции распределения  $P-P$ , что говорит о более дальнем упорядочении атомов

фосфора друг с другом, нежели упорядочение никеля с никелем и никеля с фосфором.

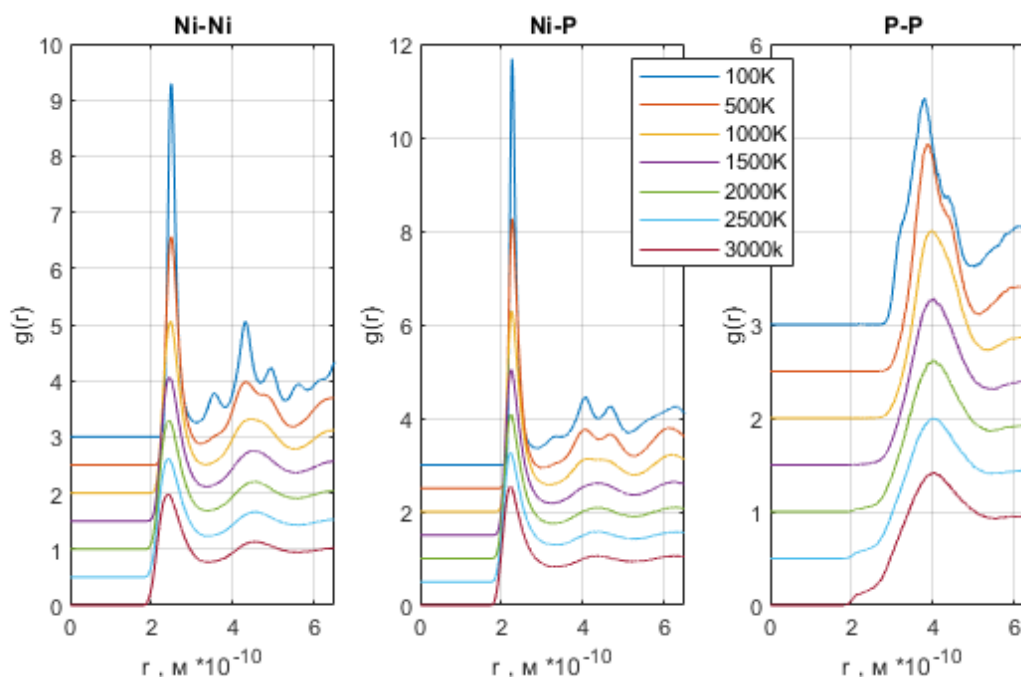


Рис.3.5. Парциальные радиальные функции распределения частиц для различных значений температур системы

Используя полученные функции распределения, рассчитаем дополнительные параметры для проверки правильности определения температуры стеклования  $T_g$ .

Температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама, рассчитанного по формуле 1.9, представлена на рис.3.6.

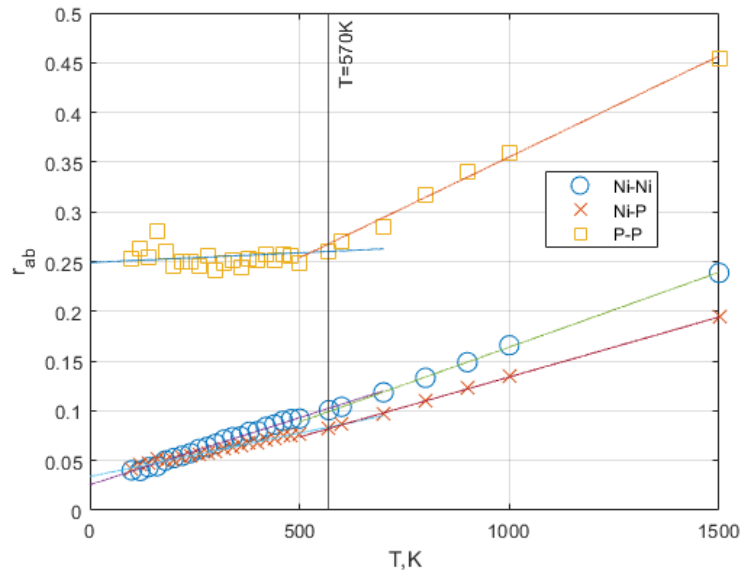


Рис.3.6. Температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама.

При увеличении структурной упорядоченности в системе, параметр Вендта-Абрахама начинает монотонно убывать, в пределе стремясь к нулю. Пересечение интерполяционных линий указывает на температуру фазового перехода, при которой происходит замедление темпа убывания параметра.

Так же был рассчитан **параметр трансляционного порядка** (формула 1.11). На рисунке 3.7 представлена температурная зависимость данного параметра.

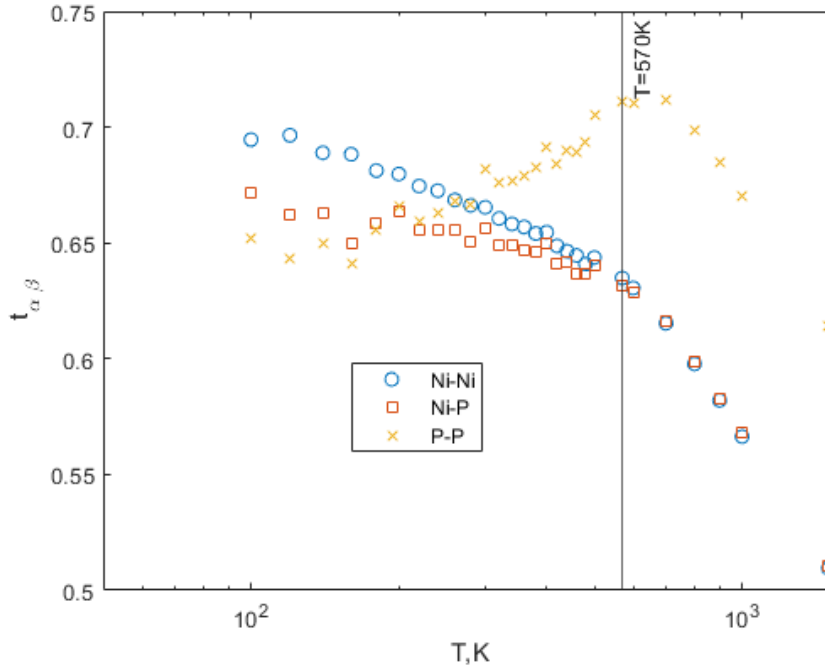


Рис.3.7. Температурная зависимость параметра трансляционного порядка.

При росте температуры происходит монотонное убывания параметра трансляционного порядка. Достигая температуры перехода стекло-жидкость, в следствие резкого уменьшения структурного упорядочения, происходит резкое уменьшение параметра трансляционного параметра, что и наблюдается на рис.3.7.

Так же была рассчитана **парная корреляционная энтропия** (формула 1.10). Температурная зависимость энтропии представлена на рис.3.8. При уменьшении упорядоченности системы энтропия начинает возрастать, причем резкий рост происходит после достижения температуры фазового перехода, что и соответствует графику на рис.3.8.



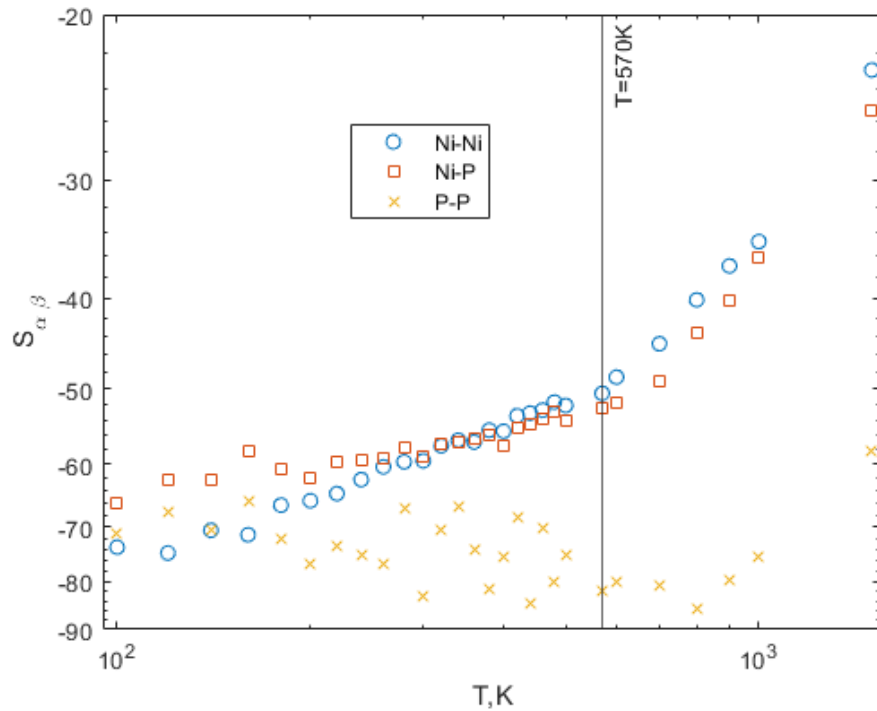


Рис.3.8. Температурная зависимость парной корреляционной энтропии.

Исходя из результатов, представленных выше, можно заключить, что температура фазового перехода жидкость-стекло была определена точно, но из-за необычного поведения атомов фосфора друг с другом (рис.3.5.) наблюдается отклонение в температурных зависимостях данных параметров.

### 3.3. Результаты моделирования системы Ni-P с различным составом

Путем изменения соотношения числа атомов никеля и фосфора было смоделировано поведение систем в температурном диапазоне  $500K \div 100K$  состоящих из:

Табл. 1. Состав моделируемых систем.

Чистый никель $N_{100}$
90% никеля, 10% фосфора $N_{90}P_{10}$
80% никеля, 20% фосфора $N_{80}P_{20}$
70% никеля, 20% фосфора $N_{70}P_{30}$
60% никеля, 20% фосфора $N_{60}P_{40}$
Чистый фосфор $P_{100}$

Важной характеристикой бинарной системы является **парная конфигурационная энтропия**. Она рассчитывалась по следующей формуле [32]:

$$S_2^{conf} = -2\pi\rho \sum_{i,j=1}^N x_i x_j \int_0^{\infty} \{g_{ij}(r) \ln [g_{ij}(r)] - [g_{ij}(r) - 1]\} r^2 dr, \quad i, j \in \{Ni, P\},$$

где  $\rho$ -плотность системы,  $x_i$  и  $x_j$  – концентрация атомов  $i$ -го и  $j$ -го типов соответственно. Зависимость данного параметра от обратной температуры представлена на рис.2.9.

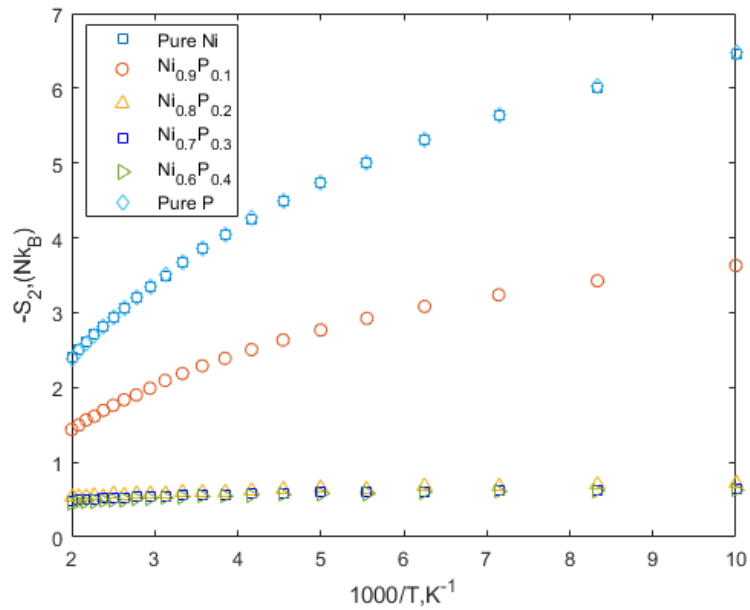


Рис.3.9. Зависимость парной конфигурационной энтропии от обратной температуры для различных составов системы Ni-P.

Так же по формуле 1.14 была вычислена диффузия для различных составов системы. Её зависимость от обратной температуры представлена на рис.3.10.

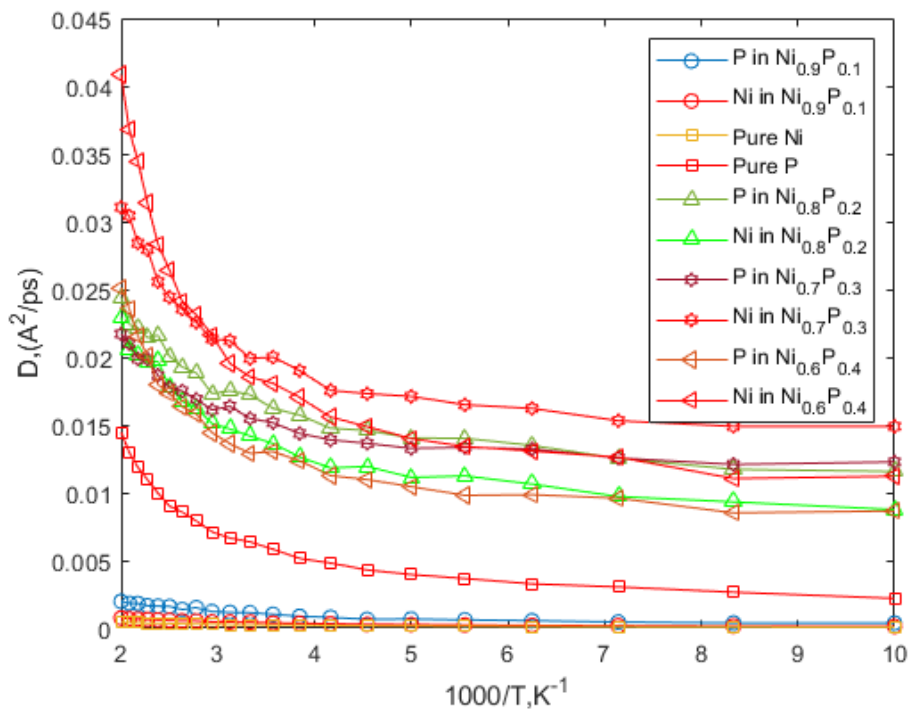


Рис.3.10. Зависимость коэффициента самодиффузии от обратной температуры для различных составов системы Ni-P.

Конфигурационная энтропия может быть использована как индикатор структурной упорядоченности и представлять хорошую корреляцию с транспортными свойствами вещества. Так же парная конфигурационная энтропия может быть использована для интерпретации зависимости коэффициента самодиффузии от обратной температуры. Для этого на рис.3.11. представляем график зависимости коэффициента самодиффузии от парной конфигурационной энтропии.

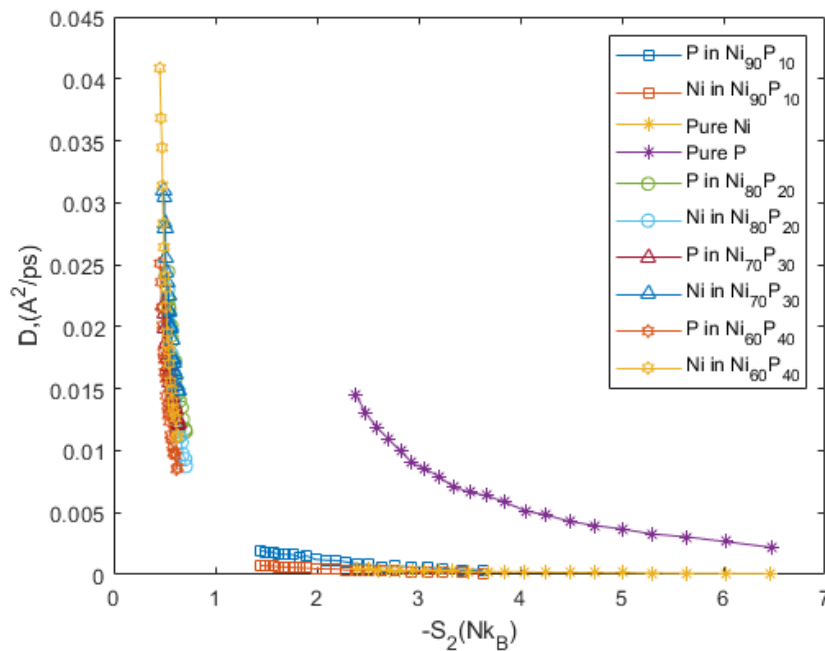


Рис.3.11. Зависимость коэффициента самодиффузии от парной конфигурационной энтропии для различных составов системы Ni-P.

Так же, согласно формуле 1.12, был произведен расчет вязкости для различных составов системы. Зависимость вязкости от температуры представлена на рис.3.12.

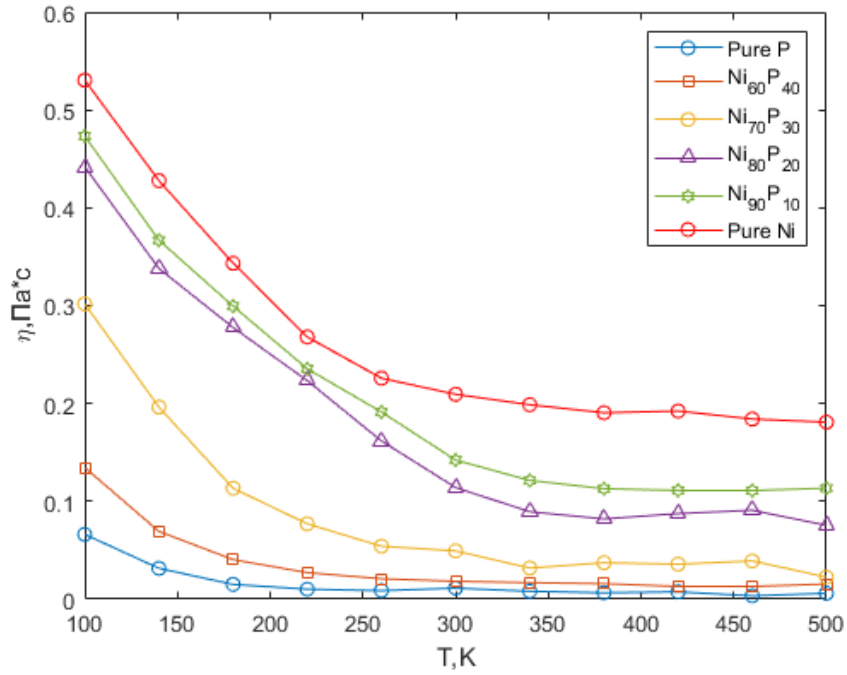


Рис.3.12. Зависимость сдвиговой вязкости от температуры.

Так как для аморфных тел вязкость должна приближенно описываться законом Аррениуса, производим аппроксимацию данных температурных зависимостей согласно формуле 2.1. Далее была построена зависимость параметров аппроксимации от концентрации атомов фосфора  $x_p$  в системе. (рис.3.13. и рис.3.14.).

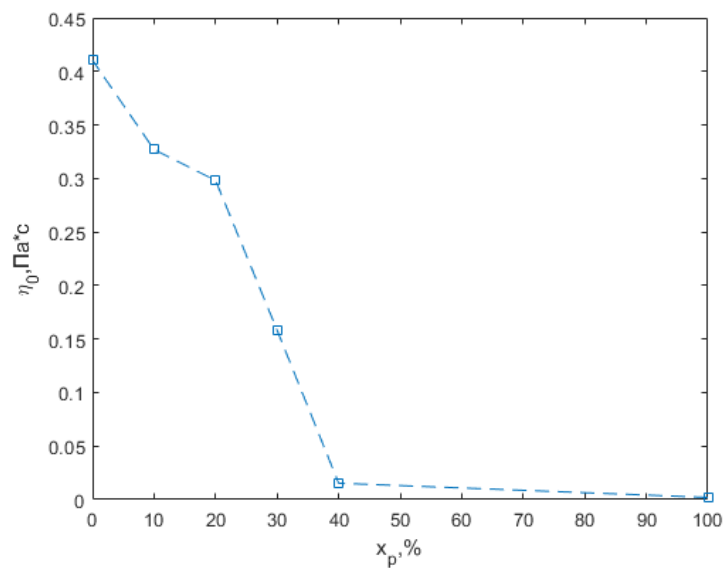


Рис.3.13. Зависимость начальной вязкости  $\eta_0$  от концентрации атомов фосфора  $x_p$ .

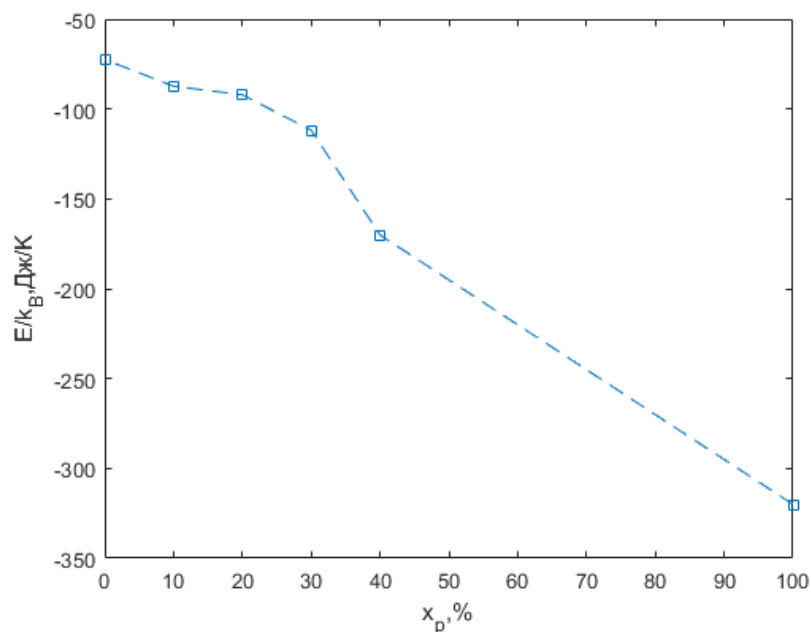


Рис.3.14. Зависимость энергии активации вязкости  $E_0$  от концентрации атомов фосфора  $x_p$ .

На данных зависимость наблюдает отклонение параметров аппроксимации при концентрации атомов фосфора  $x_p \approx 40\%$ . Это отклонение можно связать со структурными изменениями в системе при данной концентрации. Для этого построим графики радиальных функций для всех составов системы  $Ni-P$ . Они представлены на рис. 3.15-3.18.

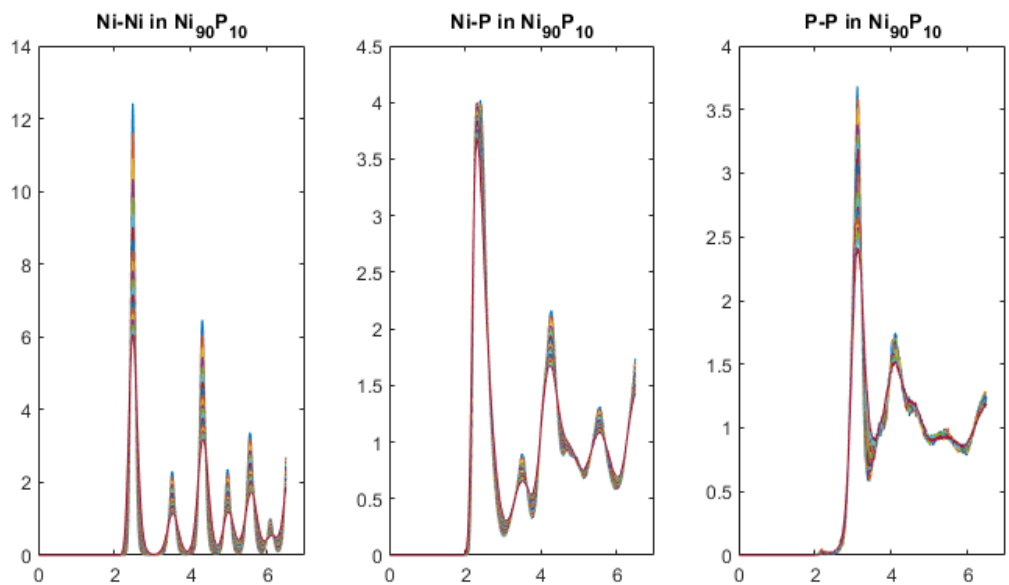


Рис.3.15. Парциальные радиальные функции распределения для  $Ni_{90}P_{10}$

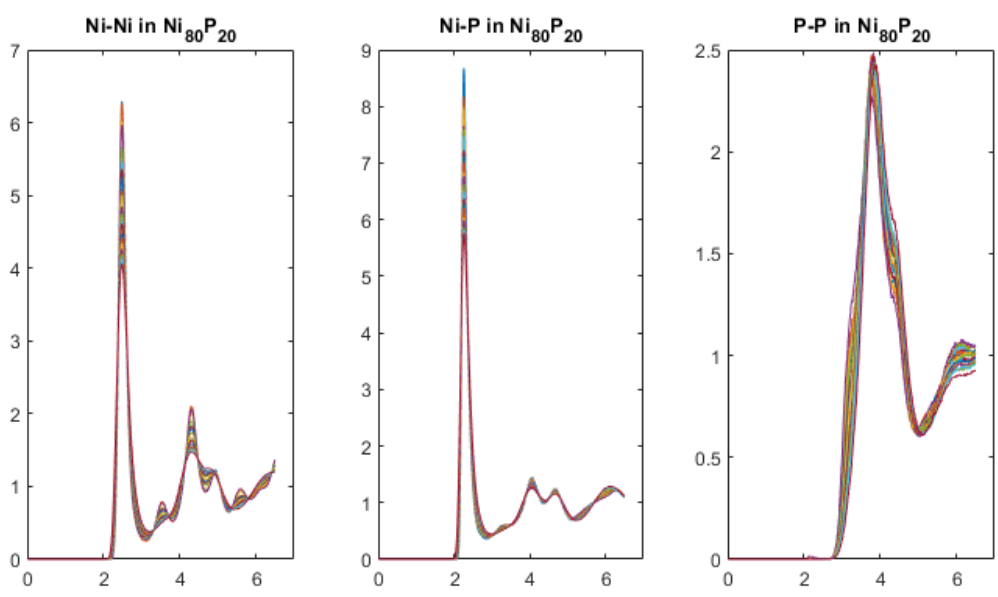


Рис.3.16. Парциальные радиальные функции распределения для  $Ni_{80}P_{20}$

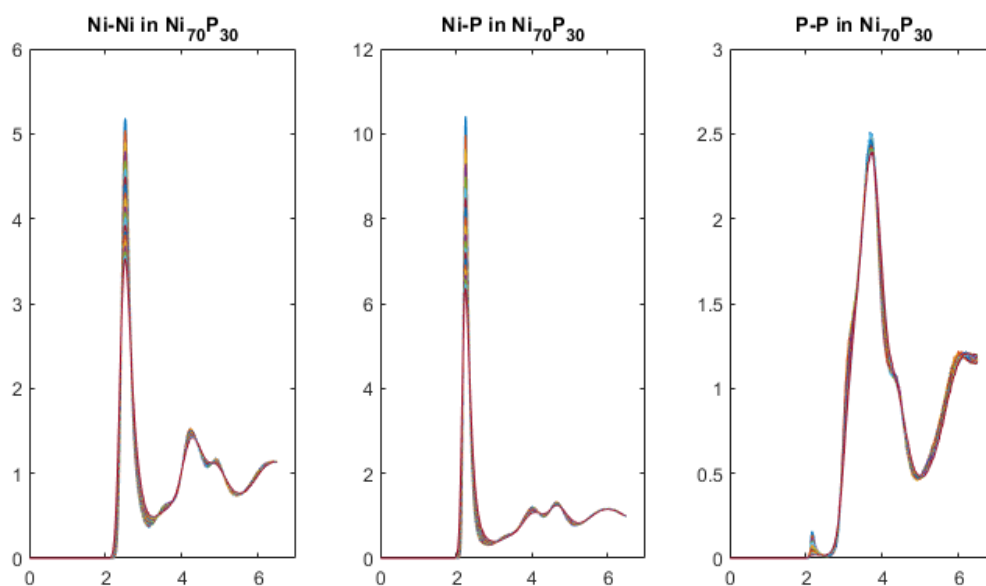


Рис.3.17. Парциальные радиальные функции распределения для  $Ni_{70}P_{30}$

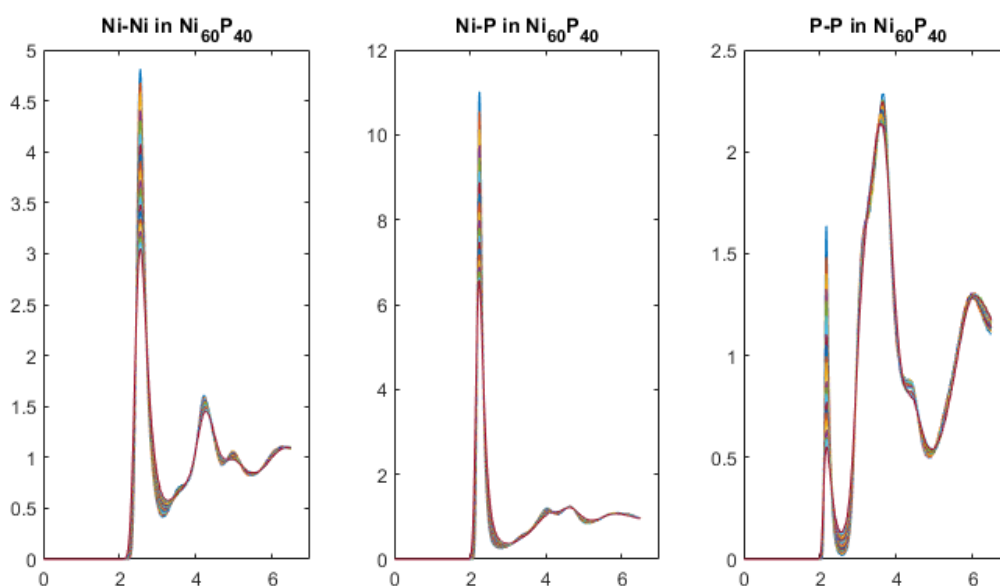


Рис.3.18. Парциальные радиальные функции распределения для  $Ni_{60}P_{40}$

Как видно из рис.3.18., при концентрации атомов фосфора  $x_p \approx 40\%$  наблюдается появление пика при  $r \approx 2.2\text{Å}$ , что говорит о более плотной упаковке атомов фосфора друг с другом. Так же для дополнительного анализа были рассчитаны: параметр Вендта-Абрахама (рис.3.19), параметр



трансляционного порядка (рис.3.20) и парная корреляционная энтропия (рис.3.21.).

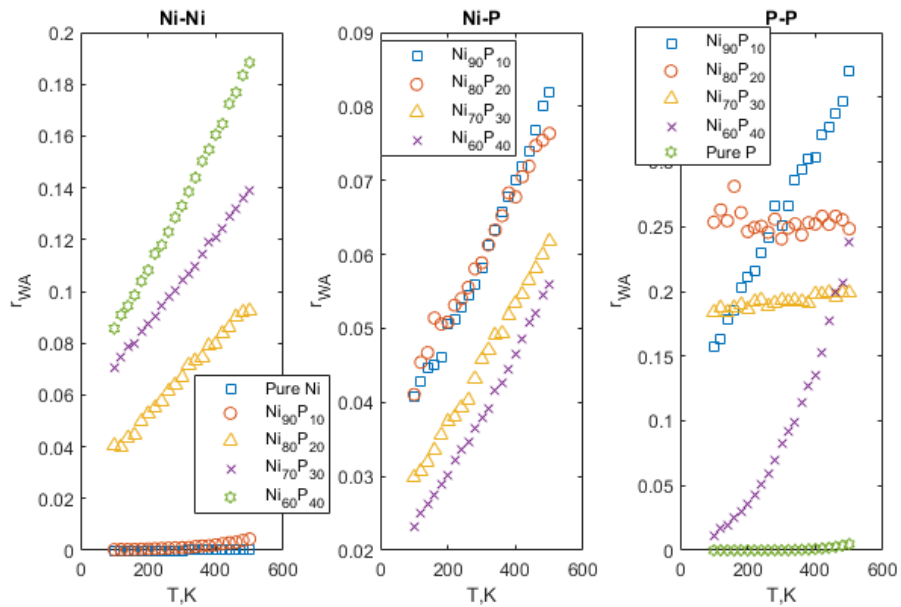


Рис.3.19. Температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама для различных составов системы Ni-P.

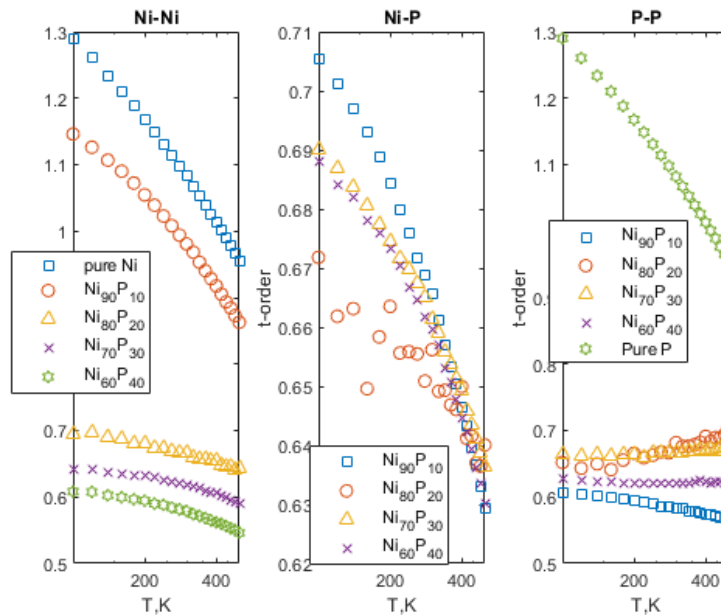


Рис.3.20. Температурная зависимость параметра трансляционного порядка для различных составов системы Ni-P.

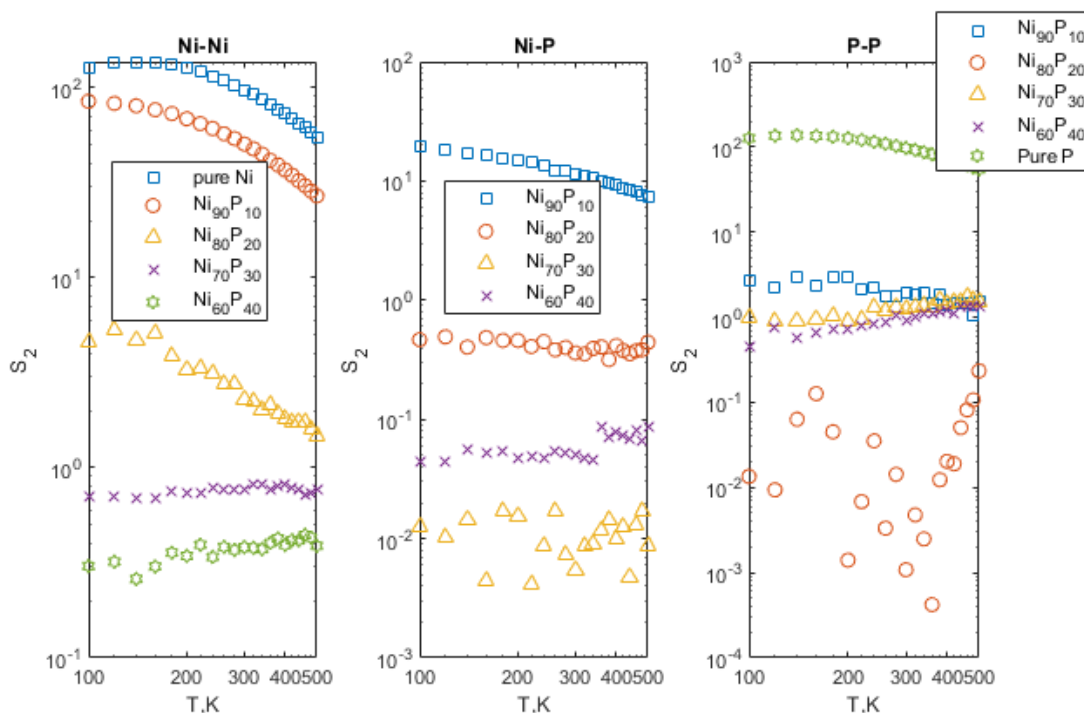


Рис.3.21. Температурная зависимость парной корреляционной энтропии для различных составов системы Ni-P.

Изменение структурной упорядоченности так же наблюдается на фазовой диаграмме, представленной на рис.2.3.

Данное изменение в упорядоченности системы можно объяснить следующим образом. При добавлении малого количества фосфора в никель, фосфор может быть растворен внутри твердокристаллической матрицы чистого металла, образовав тем самым твердый раствор. Но у данного растворения имеется предел, при достижении которого решетка больше не может растворять фосфор, что позволяет ему сгруппироваться и образовать четко выделенную собственную фазу. Данный процесс наблюдается как на эксперименте, так и в нашей модели, что говорит о хорошей точности расчетов.

### 3.4. Результаты моделирования *Zr-Cu-Ag*

При охлаждении системы  $Zr_{50}Cu_{40}Ag_{10}$  были рассчитаны парциальные радиальные функции распределения частиц. Они представлены на рис.3.22.

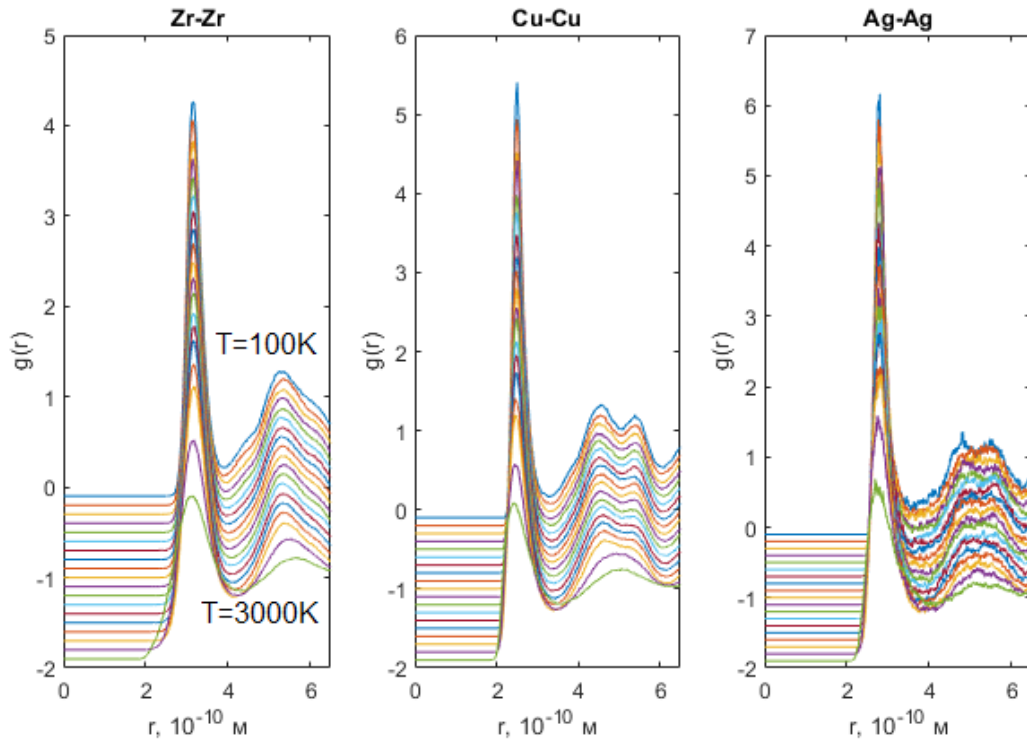


Рис.3.22. Парциальные радиальные функции распределения частиц для тернарной системы *ZrCuAg*.

Используя полученные радиальные функции были рассчитаны: параметр Вендта-Абрахама, параметр трансляционного порядка и парная корреляционная энтропия. Их температурные зависимости представлены на рис.3.23, 3.24 и 3.25 соответственно.

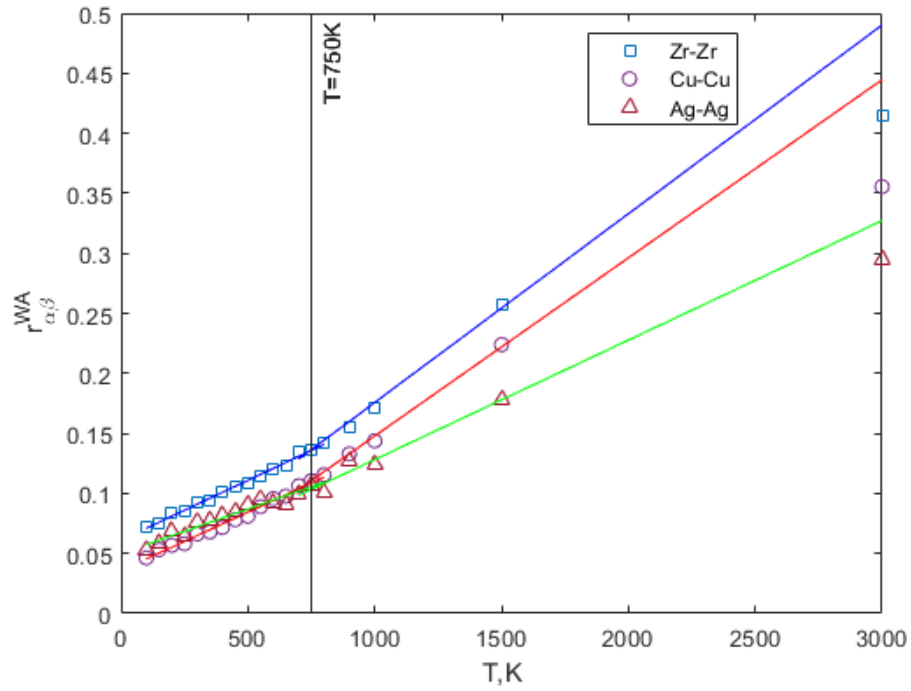


Рис.3.23. Температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама для тернарной системы ZrCuAg.

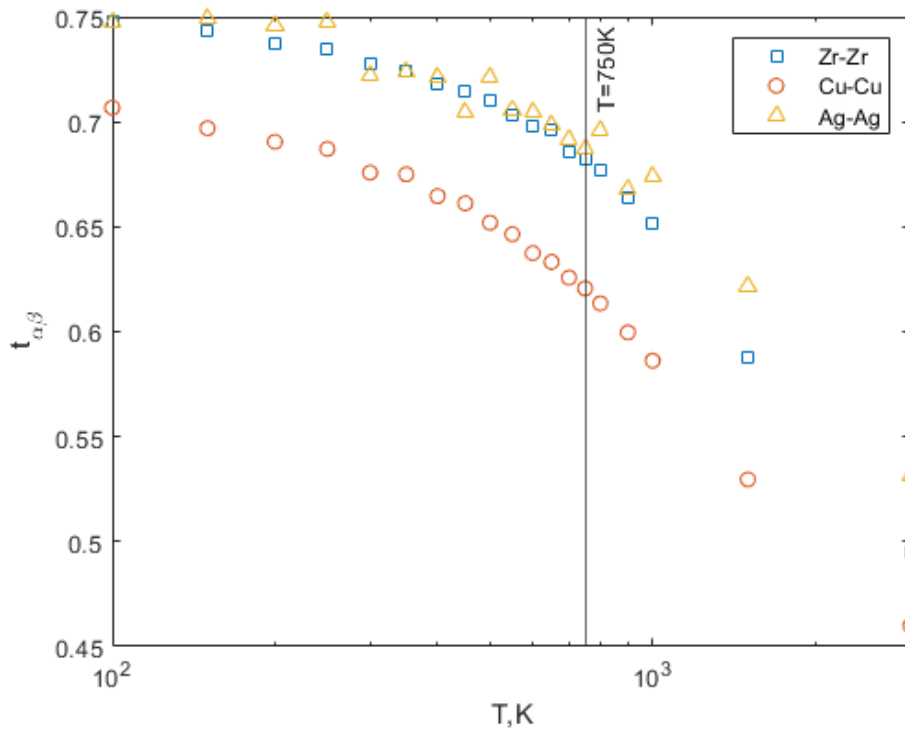


Рис.3.24. Температурная зависимость параметра трансляционного порядка для тернарной системы ZrCuAg.

Пересечение интерполяционных линий на рис.3.23 позволяет заключить, что температура фазового перехода жидкость-стекло приблизительно равна  $T_g \approx 750K$ .

Температурная зависимость параметра трансляционного порядка (рис.3.24) так же демонстрирует резкое убывание, соответствующее фазовому переходу, при достижении температуры  $T \approx 750K$ .

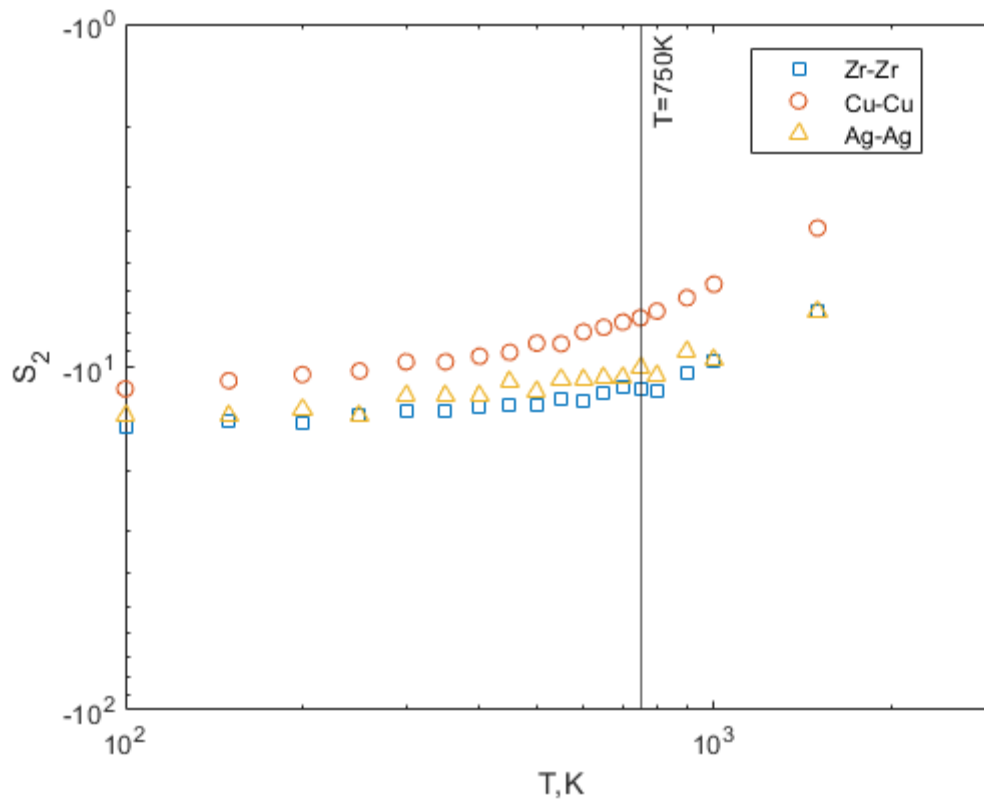


Рис.3.25. Температурная зависимость парной корреляционной энтропии для тернарной системы ZrCuAg.

Так же на температурной зависимости парной корреляционной энтропии виден резкий рост при достижении температуры 750K.

Исходя из выше изложенного, можно заключить, что температура стеклования тернарной системы ZrCuAg равна  $T_g \approx 750K$ .

## Заключение

В ходе выполнения данной выпускной квалификационной работы было проведено моделирование бинарной системы  $Ni-P$  (32000 атомов) при охлаждении с 3000К до 100К. Параллельно для температур из заданного диапазона были рассчитаны парциальные функции распределения частиц (рис.2.5). Используя данные функции, была проведена проверка правильности определения температуры стеклования, которая составила  $T_g \approx 570K$ . При сравнении данного значения с экспериментально полученной температурой фазового перехода выявлены незначительные расхождения эксперимента с моделированием.

Далее, путем изменения состава моделируемой бинарной системы были получены зависимости транспортных характеристик (коэффициента самодиффузии (рис.2.10), коэффициента сдвиговой вязкости (рис.2.12)).

При проведении аппроксимации температурной зависимости сдвиговой вязкости согласно закону Аррениуса было обнаружено отклонение параметров аппроксимации при концентрации атомов фосфора в 40% (рис.2.13 и рис. 2.14).

Для того, чтобы связать данное отклонение со структурными изменениями в системы, были получены парциальные радиальные функции распределения частиц (рис.2.15-2.18), температурные зависимости параметра Вендта-Абрахама (рис.2.19), параметра трансляционного порядка (рис.2.20) и парной корреляционной энтропии (рис.2.21). Исходя из данных расчетов, была найдена причина структурных изменений в системе: более плотная упаковка атомов фосфора друг с другом в следствие недостаточного растворения атомов фосфора в кристаллической структуре никеля при концентрации атомов фосфора в 40%.

Так же в ходе работы была смоделирована тернарная система  $ZrCuAg$  (16000 атомов). При охлаждении данной системы с 3000К до 100К были

рассчитаны парциальные функции распределения частиц, используя которые была определена температура стеклования. Она составила 750К.

## Благодарность

Хотелось бы выразить слова благодарности за оказанную помощь при написании данной выпускной квалификационной работы моему научному руководителю, доценту кафедры «Вычислительной физики», кандидату физико-математических наук Хуснутдинову Рамилю Миннегаязовичу.

Так же хотелось бы поблагодарить рецензента данной работы доцента кафедры «Физика молекулярных систем», кандидата физико-математических наук Савостину Людмилу Ивановну за ценные замечания, позволившие улучшить качество данной ВКР.

В заключении, выражаю благодарность всему коллективу кафедры за проведение многочисленных мероприятий, благодаря которым был получен неоценимый опыт публичных выступлений.



## Список использованной литературы

1. **Alder, B. J.** Phase transition for a hard sphere system / B. J. Alder, T. E. Wainwright // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – №. 5. – P. 1208-1209.
2. **Wu, K.** Terahertz Wave Accelerates DNA Unwinding: A Molecular Dynamics Simulation Study / K. Wu, C. Qi, C. Wang // J. Phys. Chem. Lett. – 2020. – V. 11. – №. 17. – P. 7002-7008.
3. **Schweitzer, P. A.** Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties / P. A. Schweitzer // – CRC press. – 2003. – V. 19. – P.697.
4. **Sheng, H. W.** Relating dynamic properties to atomic structure in metallic glasses / H. W. Sheng, E. Ma, M. J. Kramer // J. Met. – 2012. – V. 64. – №. 7. – P. 856-881.
5. **Wu, W. F.** Bulk metallic glass formation near intermetallic composition through liquid quenching / W. F. Wu, Y. Li // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. – №. 1. – P. 011906.
6. **Andersen, H. C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H. C. Andersen // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 72. – №. 4. – P. 2384-2393.
7. **Konrad, M. W.** Molecular dynamics simulation of DNA stretching is consistent with the tension observed for extension and strand separation and predicts a novel ladder structure / M. W. Konrad, J. I. Bolonick // J. Am. Chem. Soc.– 1996. – V. 118. – №. 45. – P. 10989-10994.
8. **Robertson, M. J.** Illustrating concepts in physical organic chemistry with 3D printed orbitals / M. J. Robertson, W. L. Jorgensen // J. Chem. Educ. – 2015. – V. 92. – №. 12. – P. 2113-2116.
9. Глухова, О. Е. Вычислительный практикум по моделированию наноструктур в программном комплексе Kvazar: учебно-методическое пособие для студентов по направлениям подготовки "Радиофизика" и "Конструирование и технология электронных средств" / О. Е. Глухова, Г. В. Савостьянов // – 2015. – С. 44.

10. **Nose, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // J. Chem. Phys. – 1984.–V. 81. – P. 511.
11. **Hoover, W.G.** Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. - V. 31. – P.1695.
12. Рапапорт, Д.К. Искусство молекулярной динамики / Д.К. Рапапорт //– 2012.–С. 632.
13. Галимзянов, Б. Н. Основы моделирования молекулярной динамики/ Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин // – 2016.– С. 107.
14. **Raveche, H. J.** Freezing and melting properties of the Lennard-Jones system / H. J. Raveche, R. D. Mountain, W. B. Streett // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – №. 5. – P. 1970-1984.
15. **Truskett, T. M.** Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems/ T. M. Truskett // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 58. – №. 3. – P. 3083.
16. **Khrapak, S. A.** Freezing and melting of 3D complex plasma structures under microgravity conditions driven by neutral gas pressure manipulation / S. A. Khrapak // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 106. – №. 20. – P. 205
17. **Green, M. S.** Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids / M.S. Green // J. Chem. Phys.–1954.–V.22.–P.398-413.
18. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей. / Я. И. Френкель // – Рипол Классик.–1975.–P.594.
19. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимито // М.: Металлургия. – 1987. – Т. 328. – С. 327.
20. **Роджерс, К.** Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ / К, Роджерс // – 1968.
21. **Номма, Т.** Maskless and electroless fabrication of patterned metal nanostructures on silicon wafers by controlling local surface activities/ Т. Номма, N. Kubo, T. Osaka // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48. – P.3115-3122.

22. **Слепцова, О. В.** Химическое осаждение никелевых покрытий и их коррозионная устойчивость / О. В. Слепцова, Б. А. Фофанов, А. Н. Шальнев, К. А. Соловьев // Научный вестник ВГАСУ. – 2008 – Т. 1. – С. 47-51.
23. **Герасимов, М. В.** Покрытия химическим никелем для защиты углеродистой стали от коррозии / М. В. Герасимов // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – Т. 11. – С. 40-42.
24. **Моисеев, В. П.** Структура и фазовые превращения в осадках химически восстановленного никеля / В. П. Моисеев // Москва. – 1964.
25. **Моисеев, В. П.** Рентгенографическое и термографическое исследование осадков химически восстановленного никеля / В. П. Моисеев. // Изв. АН СССР. – 1962. – Т. 26. – С. 384-387.
26. **Massalski, T. B.** Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski // ASM. – 1986. – С. 2224.
27. **Inoue, A.** Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys / A. Inoue, W. Zhang // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – №. 11. – P. 2921-2925.
28. **Zhou, Y.** Investigation of the Ag-Cu-Zr ternary system / Y. Zhou, H. Zhao, K. Zhang // J. Alloys Compd. – 1988. – V. 138. – №. 1. – P. 7-10.
29. **He, X. C.** Thermodynamic description of the Cu-Ag-Zr system / X. C. He // Calphad. – 2006. – V. 30. – №. 4. – P. 367-374.
30. **Daw, M. S.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M. S. Daw, M. I. Baskes // Phys Rev. B. – 1984. – V. 29. – №. 12. – P. 6443.
31. **Chen, H. S.** Elastic constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses / H. S. Chen, J. T. Krause, E. Coleman // J. Non-Cryst. Solids – 1975. – V. 18. – №. 2. – P. 157-171.
32. **Truskett, T. M.** Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings / T. M. Truskett, S. Torquato, P. G. Debenedetti // Phys. Rev. E. – 2000. – V. 62. – №. 1. – P. 993.