

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 02.70.Ns, 47.11.Mn, 61.20.Ja, 61.25.Mv, 65.20.Jk, 66.10.cg, 83.10.Rs

Моделирование структуры жидкого сплава Al–0,2% Ti

Д. С. Каниболоцкий, А. А. Щерецкий, М. В. Афанасиев,
А. М. Верховлюк

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 34/1,
03142 Киев, Украина*

Методом молекулярной динамики построены динамические модели перегретого твёрдого и жидкого сплавов Al–0,2% масс. Ti при температурах от 950 до 1673 К во временном интервале $2 \cdot 10^{-9}$ с. Рассчитаны плотность, энталпия, потенциальная и полная энергии системы, радиальные функции распределения, объём и количество граней многогранников Вороного, координационные числа и коэффициенты самодиффузии компонентов. Полученные данные сопоставлены с литературными. Показано, что в расплаве формируются кластеры с центральным атомом титана. С увеличением температуры устойчивость кластеров снижается.

Ключевые слова: моделирование, молекулярная динамика, расплав Al–Ti, структура жидкости.

Методом молекулярної динаміки побудовано динамічний модель перегрітого твердого та рідкого стопів Al–0,2% мас. Ti за температур від 950 до 1673 К у часовому інтервалі $2 \cdot 10^{-9}$ с. Розраховано густину, енталпію, потенціальну та повну енергії системи, радіальні функції розподілу, об'єм і кількість граней многогранників Вороного, координаційні числа та коефіцієнти самодифузії компонентів. Одержані дані зіставлено з літературними. Показано, що у розтопі формуються кластери з центральним атомом Титану. З підвищеннням температури стійкість кластерів понижується.

Corresponding author: Dmytro Sergiyovich Kanibolotsky
E-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,
34/1 Akademician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: D. S. Kanibolotsky, O. A. Shcheretskyi, M. V. Afanasiev, and A. M. Verkhovliuk, Modelling of Structure of a Liquid Al–0.2% Ti Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1481–1495 (2017) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.39.11.1481](https://doi.org/10.15407/mfint.39.11.1481).

Ключові слова: моделювання, молекулярна динаміка, розтоп Al–Ti, структура рідини.

Molecular dynamics simulation of the overheated solid and liquid Al–0.2 wt.% Ti alloys is carried out within the time interval of $2 \cdot 10^{-9}$ s for temperatures from 950 to 1673 K. Density, enthalpy, potential and total energies of the system, radial distribution function, volume and number of faces of the Voronoi polyhedra, coordination numbers, and self-diffusion coefficients of the components are calculated. Our data are compared with literature ones. As shown, the atomic clusters with central Ti atom are formed in the melt. These clusters become less stable with temperature rising.

Keywords: modelling, molecular dynamics, Al–Ti melt, structure of liquid.

(Получено 4 октября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Структура и механические свойства отливок зависят от свойств исходного расплава [1]. Многочисленные исследования расплавов методами рентгеноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса, малоуглового рассеяния нейтронов и масс-спектрометрии показали, что при незначительных перегревах над ликвидусом расплавы имеют микронеоднородное строение и содержат группировки атомов (кластеры), которые характеризуются ближним порядком и по своему строению могут быть подобными кристаллам или квазикристаллам [1, 2]. Считается, что именно образование, взаимное превращение и диссоциация кластеров в расплаве обуславливают влияние физической и отчасти химической обработки расплава на структуру и свойства отливок [1]. Однако в настоящее время не существует единой теории строения металлических расплавов, также как и единых представлений про механизм влияния строения жидкости на свойства отливок. Таким образом, дальнейшие исследования структуры жидких сплавов как экспериментальными, так и теоретическими методами представляются актуальными.

Титан является одним из модификаторов алюминиевых сплавов, который способствует формированию мелких зёрен α -твёрдого раствора на основе алюминия окружной или равноосной формы [1, 3, 4]. Механизм модифицирования предположительно связан с формированием в расплаве зародышей, близких по строению к метастабильному алюминиду титана Al_3Ti , который имеет ГЦК-решётку с параметром $a = 3,978 \text{ \AA}$. Кристаллы алюминия также имеют ГЦК-решётку с близким параметром $a = 4,045 \text{ \AA}$. Поэтому зародыши метастабильной фазы Al_3Ti могут служить центрами кристаллизации для α -алюминия.

В работе [3] исследовали кристаллизацию расплавов алюминия с 4,55 и 6% масс. титана. При перегреве расплава над ликвидусом

более 300 К и при скорости охлаждения выше 10³ К/с вокруг кубических или равноосных кристаллов метастабильной фазы Al₃Ti образуются зёрна α -твёрдого раствора размером порядка 10 мкм. Чем выше температура перегрева и скорость охлаждения, тем мельче кристаллы интерметаллида и зёрна твёрдого раствора на основе алюминия. С другой стороны, при медленной кристаллизации сплавов Al–Ti образуются пластинчатые кристаллы стабильной фазы Al₃Ti, которые имеют тетрагональную решётку с параметрами $a = 3,854 \text{ \AA}$ и $c = 8,584 \text{ \AA}$ и в меньшей степени влияют на структуру α -твёрдого раствора на основе алюминия.

В работе [4] лигатуру состава Al–3,8% масс. Ti, полученную при разных температурах перегрева и скоростях охлаждения, добавляли в расплав промышленного сплава AK6 (Al–2Cu–1Si–0,6Mg–0,6Mn) до 0,15% масс. Ti в конечном составе. Использование лигатуры, полученной при высоких скоростях охлаждения и содержащей метастабильный кубический интерметаллид Al₃Ti, приводит к размеру зерна α -твёрдого раствора в конечном сплаве около 20 мкм против 260 мкм в немодифицированном сплаве. Кристаллы Al₃Ti в слитке не были обнаружены, т.е. титан практически полностью перешёл в α -твёрдый раствор на основе алюминия. Это увеличило микротвёрдость α -фазы от 900 МПа в немодифицированном сплаве до 1120 МПа после модификации. Предел прочности модифицированного сплава после закалки и отжига составил 2050 МПа. Тогда как после модификации лигатурой, полученной по стандартной заводской технологии, в слитках обнаружены кристаллы тетрагонального интерметаллида Al₃Ti длиной около 200 мкм и шириной 10 мкм, размер зерна α -твёрдого раствора составил около 200 мкм, микротвёрдость α -фазы — 1040 МПа, предел прочности после термообработки — 920 МПа. Таким образом, структура лигатуры влияет на структуру расплава, в который она вносится, а структура расплава, в свою очередь, влияет на структуру и свойства слитка. Детальный механизм такого влияния не выяснен.

Экспериментальные исследования поверхностного натяжения, вязкости и плотности жидких сплавов Al–Ti показали, что при малых добавках титана, до 0,2% масс., эти свойства показывают резкие аномальные изменения с концентрацией, что свидетельствует о структурных превращениях в расплаве [1].

Таким образом, изучение строения жидких сплавов алюминия с малыми добавками титана имеет значительный как теоретический, так и практический интерес. Поэтому в настоящей работе в качестве объекта исследования выбран сплав Al–0,2% масс. Ti.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

С использованием пакета программ LAMMPS [5] выполнено моде-

лирование молекулярной динамики жидкого сплава Al–0,2% масс. Ti (0,116 ат.%) в интервале температур от 950 до 1673 К, которая воспроизвела движения атомов во временном интервале 2 нс ($2 \cdot 10^{-9}$ с).

В качестве исходной структуры взят ГЦК-монокристалл алюминия, в котором соответствующая часть атомов алюминия заменена атомами титана. Первичный размер ячейки для моделирования представлял собой куб со сторонами 72,9 Å, который включал 23301 атом алюминия и 27 атомов титана. Всё пространство до бесконечности заполнялось точными копиями такой ячейки в соответствии с условиями периодической границы.

Расчёт проводился для одной центральной ячейки, а полученные результаты переносились на все прочие ячейки. В процессе моделирования размер ячеек мог меняться, чтобы сохранить давление постоянным и близким к 1 атм. Энергию взаимодействия между атомами рассчитывали по методу окружённого атома с помощью потенциала Zope–Ti–Al–2003.eam [6]. Максимальное расстояние, для которого рассчитывали межатомное взаимодействие, составляет $6,725 \cdot 10^{-10}$ м. Интегрирование уравнения движения атомов проводили с шагом 10^{-15} с.

Координаты атомов, плотность (ρ), энтальпию (H), потенциальную (U) и внутреннюю (E) энергии системы, потенциальную энергию атомов титана (U_{Ti}) записывали в файл траектории через каждую 1 пс (10^{-12} с). Полученные данные усредняли по времени для каждой траектории. Погрешности оценивали как среднеквадратичные отклонения, умноженные на коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95. Первые 10^{-10} с каждой траектории трактовали как уравновешивание системы во время и сразу после плавления, поэтому не учитывали при усреднении соответствующих величин и при расчёте погрешностей.

Для расчёта радиальной функции распределения $g(r)$ и координационных чисел N сферу диаметром $6,725 \cdot 10^{-10}$ м (расстояние расчёта межатомного взаимодействия) вокруг каждого атома данного сорта делили на 6725 сферических слоёв толщиной 10^{-13} м.

Для каждого слоя рассчитывали количество атомов и отношение атомной плотности в слое к средней атомной плотности системы. После этого данные усредняли по всем атомам данного типа и по времени для каждого 100000 шагов интегрирования (10^{-10} с). Затем проводили усреднение по всей длине траектории без учёта первых 10^{-10} с.

Коэффициенты самодиффузии (D) компонентов рассчитывали по формуле [7]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{i=1}^M |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle,$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ и $\mathbf{r}_i(0)$ — координатный вектор атома i в момент времени t и в начальный момент времени соответственно, M — общее число атомов данного типа; угловые скобки обозначают усреднение по времени в промежутке от 0 до t .

Полученные значения D записывали через каждые 1000 шагов интегрирования (10^{-12} с). Как видно из уравнения, коэффициент самодиффузии асимптотически приближается к своему истинному значению, когда время стремится к бесконечности (рис. 1, *a*). Поэтому для усреднения коэффициентов самодиффузии использовали только значения D для последних $4 \cdot 10^{-10}$ с траектории как наиболее близкие к истинным величинам.

Средние объём (v) и количество граней (n) многогранников Вороного усредняли для всех атомов данного типа и для каждого 10000 шагов траектории (10^{-11} с). Затем полученные значения дополнительно усредняли по всей длине траектории без учёта начального периода уравновешивания системы.

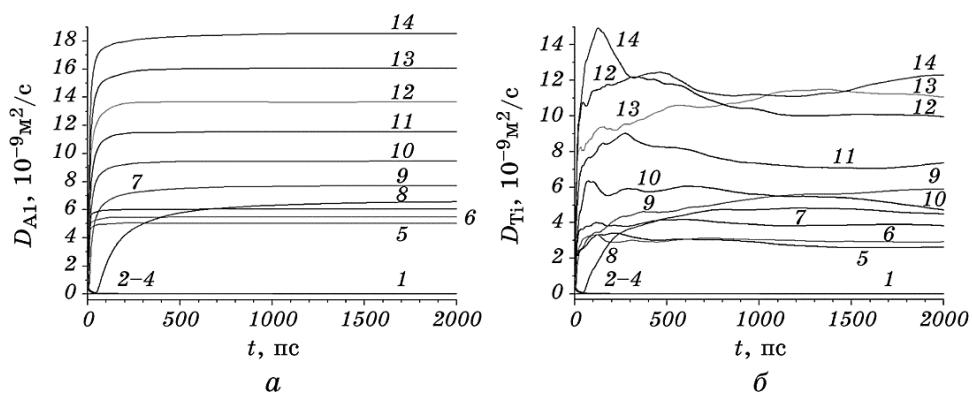


Рис. 1. Временные зависимости коэффициентов самодиффузии алюминия (*а*) и титана (*б*) по результатам моделирования молекулярной динамики сплава Al – 0,2% масс. Ti. Здесь, а также на рис. 2 и 6: 1 — 0 К, твёрдый сплав, 2 — 950 К, перегретый твёрдый сплав, 3 — 973 К, перегретый твёрдый сплав, 4 — 1013 К, перегретый твёрдый сплав, 5 — 950 К, жидкий сплав, 6 — 973 К, жидкий сплав, 7 — 1013 К, жидкий сплав, 8 — 1063 К, жидкий сплав, 9 — 1113 К, жидкий сплав, 10 — 1213 К, жидкий сплав, 11 — 1323 К, жидкий сплав, 12 — 1433 К, жидкий сплав, 13 — 1553 К, жидкий сплав, 14 — 1673 К, жидкий сплав.

Fig. 1. Time dependences of the aluminium (*a*) and titanium (*b*) self-diffusion coefficients as a result of molecular dynamics simulation for Al–0.2% wt. Ti alloy. Here and in Figs. 2 and 6: 1—0 K, solid; 2—950 K, overheated solid; 3—973 K, overheated solid; 4—1013 K, overheated solid; 5—950 K, liquid alloy; 6—973 K, liquid; 7—1013 K, liquid; 8—1063 K, liquid; 9—1113 K, liquid; 10—1213 K, liquid; 11—1323 K, liquid; 12—1433 K, liquid; 13—1553 K, liquid; 14—1673 K, liquid.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчётов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–6. При температурах 950, 973 и 1013 К кристалл не успевает перейти в жидкую фазу и сохраняется в перегретом твёрдом состоянии на протяжении 1 нс (рис. 2, *a*). Поскольку моделирование молекулярной динамики требует значительного компьютерного времени, дальнейший расчёт для перегретого твёрдого состояния прекращали. Для получения моделей сплавов при этих температурах систему сначала помещали в виртуальный термостат при 1113 К, а затем температуру линейно снижали до заданной за время, необходимое для перехода кристалла в жидкую фазу (от $1 \cdot 10^{-11}$ до $1,55 \cdot 10^{-11}$ с). Как видно из рисунка 2, *b*, при 1063 К сплав переходит в жидкое состояние за $4,9 \cdot 10^{-11}$ с, а при температурах 1113 К и выше — за $9 \cdot 10^{-12}$ – $4 \cdot 10^{-12}$ с.

В таблице 1 и на рисунках 3 и 4 полученные данные сопоставлены с литературными. В целом наши данные близки к литературным, что подтверждает достоверность расчётов.

ТАБЛИЦА 1. Сравнение результатов моделирования молекулярной динамики сплава Al–0,2% масс. Ti с оценочными экспериментальными данными для чистого алюминия.

TABLE 1. Comparison of the Al–0.2% wt. Ti alloy molecular-dynamics simulation results with experimental data assessment for pure aluminium.

<i>T</i> , К, агрегатное состояние	<i>ρ</i> , г/см ³			<i>H</i> (<i>T</i>) – <i>H</i> (0 К) [*] , кДж/моль	
	Наши данные	[8]	[9]	Наши данные	[10]
0, тв.	2,70027	—	—	0	—
950, тв.	$2,5378 \pm 0,0018$	—	—	$27,0 \pm 0,5$	—
973, тв.	$2,531 \pm 0,002$	—	—	$27,9 \pm 0,5$	—
1013, тв.	$2,517 \pm 0,002$	—	—	$29,5 \pm 0,5$	—
950, ж.	$2,416 \pm 0,002$	2,372	2,3949	$35,9 \pm 0,6$	33,8
973, ж.	$2,411 \pm 0,002$	2,365	2,388	$36,6 \pm 0,6$	34,5
1013, ж.	$2,403 \pm 0,002$	2,353	2,376	$37,9 \pm 0,6$	35,8
1063, ж.	$2,394 \pm 0,002$	2,337	2,361	$39,5 \pm 0,6$	37,3
1113, ж.	$2,384 \pm 0,002$	2,321	2,346	$41,1 \pm 0,6$	38,9
1213, ж.	$2,367 \pm 0,002$	—	2,316	$44,1 \pm 0,6$	42,1
1323, ж.	$2,349 \pm 0,002$	—	2,283	$47,4 \pm 0,6$	45,6
1433, ж.	$2,332 \pm 0,002$	—	2,250	$50,6 \pm 0,6$	49,1
1553, ж.	$2,314 \pm 0,002$	—	2,214	$53,9 \pm 0,7$	52,9
1673, ж.	$2,298 \pm 0,002$	—	2,178	$57,2 \pm 0,7$	56,7

*Энталпия при абсолютном нуле температуры *H*(0 К) по нашим расчётом равна $-324,564$ кДж/моль.

According our calculation, the enthalpy at absolute zero temperature, *H*(0 K), is equal to -324.564 kJ/mol.

ТАБЛИЦА 2. Результаты моделирования молекулярной динамики сплава Al–0,2% масс. Ti.**TABLE 2.** Results of the Al–0.2% wt. Ti alloy molecular dynamics simulation.

T, K состояние	-U кДж/моль	-U _{Ti} кДж/моль	Высота первого пика		v _{Al} Å ³	v _{Ti} Å ³	n _{Al}	n _{Ti}	D _{Al}	D _{Ti} 10 ⁻⁹ м ² /с
			g _{Al} (r)	g _{Ti} (r)						
0, тв.	324,500	319,57	1934,21*	1934,21*	16,6075	16,6075	12	12	0	0
950, тв.	309,40 ± 0,09	310 ± 3	3,4540 ± 0,0016	4,51 ± 0,03	17,670 ± 0,02	18,26 ± 0,03	14,1075 ± 0,0013	14,50 ± 0,02	0,0033 ± 0,0009	0,0027 ± 0,0008
973, тв.	308,81 ± 0,11	309 ± 3	3,385 ± 0,004	4,44 ± 0,03	17,719 ± 0,02	18,32 ± 0,04	14,1115 ± 0,0016	14,49 ± 0,02	0,0049 ± 0,0007	0,0030 ± 0,0009
1013, тв.	307,73 ± 0,13	309 ± 3	3,266 ± 0,004	4,28 ± 0,04	17,814 ± 0,03	18,44 ± 0,04	14,121 ± 0,002	14,49 ± 0,03	0,0087 ± 0,0004	0,0039 ± 0,0007
950, ж.	300,53 ± 0,11	309 ± 4	2,7792 ± 0,0013	3,72 ± 0,03	18,560 ± 0,02	19,57 ± 0,06	14,3964 ± 0,0019	15,20 ± 0,08	5,0077 ± 0,0017	2,60 ± 0,02
973, ж.	300,06 ± 0,12	309 ± 4	2,7494 ± 0,0013	3,68 ± 0,04	18,596 ± 0,02	19,62 ± 0,07	14,4104 ± 0,0017	15,21 ± 0,08	5,4740 ± 0,0017	2,913 ± 0,016
1013, ж.	299,27 ± 0,12	308 ± 4	2,6998 ± 0,0013	3,62 ± 0,02	18,658 ± 0,02	19,69 ± 0,07	14,4348 ± 0,0017	15,23 ± 0,07	6,044 ± 0,004	3,88 ± 0,04
1063, ж.	298,31 ± 0,12	307 ± 4	2,6417 ± 0,0011	3,54 ± 0,02	18,734 ± 0,02	19,79 ± 0,07	14,463 ± 0,002	15,23 ± 0,07	6,53 ± 0,04	4,58 ± 0,13
1113, ж.	297,37 ± 0,12	306 ± 4	2,5882 ± 0,0010	3,47 ± 0,03	18,806 ± 0,02	19,86 ± 0,06	14,4889 ± 0,0017	15,24 ± 0,08	7,7030 ± 0,0005	5,82 ± 0,11
1213, ж.	295,57 ± 0,13	304 ± 4	2,4922 ± 0,0010	3,34 ± 0,02	18,945 ± 0,02	20,04 ± 0,07	14,5361 ± 0,0019	15,27 ± 0,08	9,464 ± 0,007	5,0 ± 0,3
1323, ж.	293,69 ± 0,14	302 ± 4	2,4011 ± 0,0007	3,22 ± 0,02	19,090 ± 0,02	20,22 ± 0,07	14,5812 ± 0,0016	15,30 ± 0,07	11,540 ± 0,003	7,2 ± 0,2
1433, ж.	291,89 ± 0,15	300 ± 4	2,3212 ± 0,0008	3,12 ± 0,02	19,229 ± 0,02	20,40 ± 0,07	14,6210 ± 0,0014	15,32 ± 0,07	13,665 ± 0,011	11,19 ± 0,12
1553, ж.	290,01 ± 0,16	298 ± 5	2,2452 ± 0,0007	3,01 ± 0,02	19,375 ± 0,03	20,59 ± 0,08	14,6596 ± 0,0017	15,35 ± 0,06	16,060 ± 0,004	10,03 ± 0,06
1673, ж.	288,19 ± 0,17	296 ± 5	2,1779 ± 0,0010	2,92 ± 0,02	19,516 ± 0,02	20,77 ± 0,07	14,6939 ± 0,0015	15,38 ± 0,06	18,529 ± 0,002	12,1 ± 0,3

*Высота пиков при 0 K является условной величиной и зависит от выбранной толщины сферических слоёв; см. раздел 2.
Height of peaks at 0 K is an arbitrary quantity, which depends on chosen thickness of the spherical layers; see section 2.

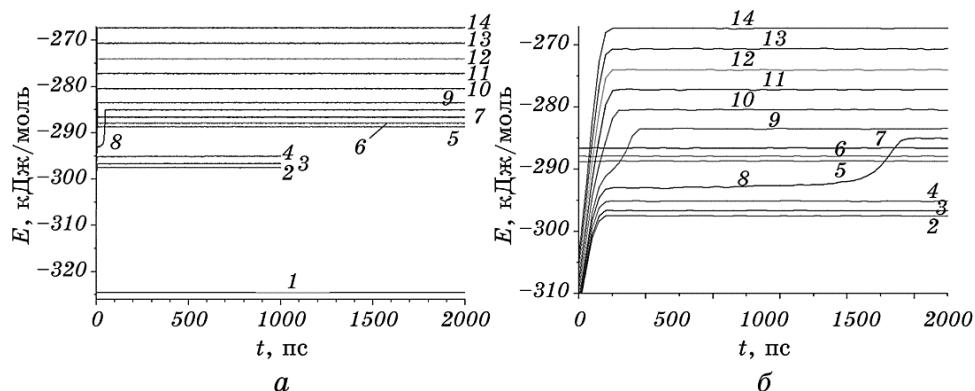


Рис. 2. Временные зависимости внутренней энергии сплава Al–0,2% масс. Ti: *а* — полные траектории, *б* — первые 55 пс; 1–14 — см. подпись к рис. 1.

Fig. 2. Time dependences of the Al–0.2% wt. Ti alloy internal energy: *a*—complete trajectories, *b*—first 55 ps; concerning 1–14, see caption to Fig. 1.

Имеющиеся расхождения объясняются, прежде всего, тем, что часть представленных литературных данных получена для чистого алюминия, а не для сплава Al–Ti, а также недостаточным размером центральной ячейки для расчёта коэффициента самодиффузии титана в разбавленном расплаве при температурах выше 1200 К.

Как видно из таблицы 1, рассчитанная плотность расплава немноголише плотности чистого алюминия, оценённой по экспериментальным данным работ [8, 9], а разность между энталпийей при данной температуре и при 0 К немноголише, чем для чистого алюминия по базе данных NIST-JANAF [10]. Рассчитанный коэффициент самодиффузии алюминия (рис. 3, *а*) хорошо согласуется с результатами квантово-механических расчётов [13, 14], но немноголиже экспериментальных данных [11, 12]. Указанные расхождения, скончее всего, связаны с влиянием добавки титана.

На рисунке 3, *б* коэффициент самодиффузии титана в жидкому сплаве Al–0,2% масс. Ti сопоставлен с экспериментальными значениями коэффициента диффузии примеси титана в расплавленном алюминии. При низких концентрациях титана коэффициент диффузии близок к коэффициенту самодиффузии [19], поэтому эти величины можно использовать для сравнения. Рассчитанный в настоящей работе коэффициент самодиффузии титана при температурах до 1113 К включительно хорошо согласуется с оценочными результатами [17] и не противоречит данным [15, 16, 18]. При 1213 К представленные данные качественно согласуются с результатами экспериментов [18]. Однако при более высоких температурах значения D_{Ti} по результатам нашего расчёта лежат ниже данных [15, 17].

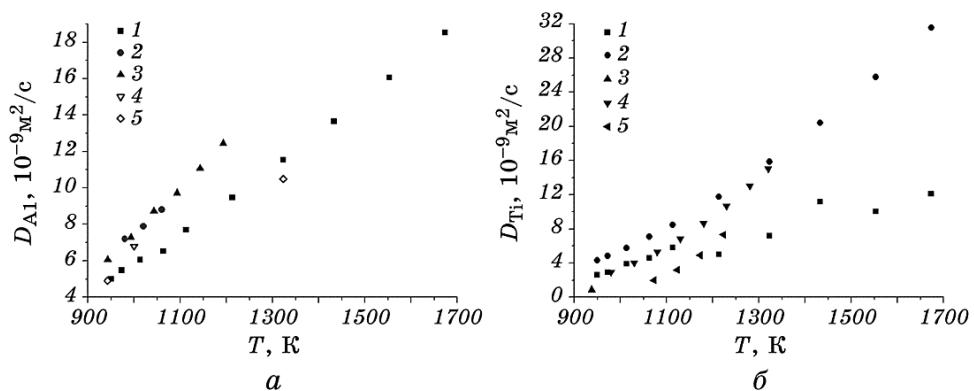


Рис. 3. Сопоставление коэффициентов самодиффузии компонентов жидкого сплава Al-0,2% масс. Ti по результатам настоящего исследования с литературными данными: *а* — коэффициент самодиффузии алюминия (1 — наши данные, 2 — экспериментальные данные [11], полученные для чистого алюминия методом некогерентного квазиупругого рассеяния нейtronов, 3 — экспериментальные данные [12], полученные для чистого алюминия методом когерентного квазиупругого рассеяния нейtronов, 4 — квантово-механический расчёт [13] для чистого алюминия с использованием формул Грина–Кубо, 5 — квантово-механический расчёт [14] для чистого алюминия по приближению Борна–Оппенгеймера), *б* — коэффициенты самодиффузии титана (1 — по нашим данным) и диффузии примеси титана в жидком алюминии по литературным данным (2 — оценивание по литературным экспериментальным данным методами наименьших квадратов и полуэмпирической корреляции [15], 3 — расчёт при температуре ликвидуса из экспериментальных данных по односторонней кристаллизации сплавов Al–Ti [16], 4 — оценивание по литературным экспериментальным данным [17], 5 — растворение титана в жидком алюминии по методу врачающегося диска [18]). Погрешности на графиках не показаны, поскольку они меньше размера маркеров, а приведены в табл. 2.

Fig. 3. Comparison of the Al-0.2% wt. Ti alloy self-diffusion coefficients calculated in a present study with literature data: *a*—aluminium self-diffusion coefficient (1—our data, 2—incoherent quasi-elastic neutron scattering for pure aluminium [11], 3—coherent quasi-elastic neutron scattering for pure aluminium [12], 4—*ab initio* calculation for pure aluminium using the Green–Kubo relations [13], 5—*ab initio* calculation for pure aluminium by means of the Born–Oppenheimer approximation [14]), *b*—self-diffusion coefficient of titanium (1—calculated in present study) and diffusion coefficient of titanium admixture in liquid aluminium (2—critical assessment of literature experimental data by means of the least-squares method and semi-empirical correlations [15], 3—calculation from experimental data for Al–Ti alloy unidirectional solidification [16], 4—assessment of literature experimental data [17], 5—titanium dissolution in liquid aluminium using rotating disk method [18]). The confidence intervals are not shown in the plots because they are less than the size of markers, but they are presented in Table 2.

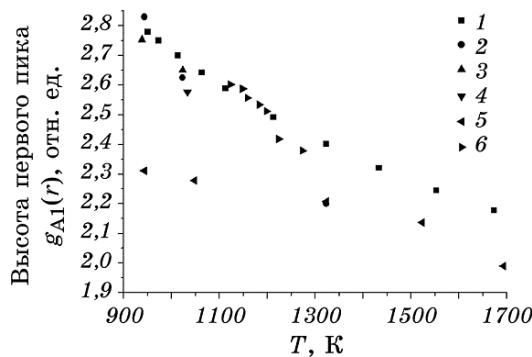


Рис. 4. Сопоставление высоты первого пика радиальной функции распределения вокруг атомов алюминия, рассчитанной в настоящей работе для расплава Al-0,2% масс. Ti, и литературных экспериментальных данных для чистого алюминия: 1 — наши данные, 2 — оценивание по литературным данным по дифракции рентгеновских лучей в базе данных [20], 3–6 — дифракция рентгеновских лучей в работах [21–24] соответственно. Погрешности на графиках не показаны, поскольку они меньше размера маркеров, а приведены в табл. 2.

Fig. 4. Comparison of first peak height of radial distribution function around Al atoms calculated in present study for the Al-0.2% wt. Ti alloy with literature experimental data for pure aluminium: 1—our data, 2—assessment of x-ray diffraction literature data [20], 3–6—x-ray diffraction data [21–24], respectively. The confidence intervals are not shown in the plots because they are less than the size of markers, but they are presented in Table 2.

Это объясняется малым количеством атомов титана в центральной ячейке (27 атомов; см. раздел 2), что ведёт к сильным флуктуациям распределения атомов титана и к значительным колебаниям рассчитанного коэффициента самодиффузии (рис. 1, б).

В наибольшей степени эти колебания проявляются при температурах выше 1200 К. Для более точного расчёта D_{Ti} при высоких температурах надо увеличить размер модельной ячейки. Следует учитывать, что это значительно увеличит также время расчёта.

Как видно из рисунка 4, высота первого пика радиальной функции распределения вокруг атомов алюминия при температурах до 1213 К включительно по данным наших расчётов хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований алюминиевого расплава [20–22, 24], тогда как данные работы [23] занижены относительно других исследований. Работа [23] является единственным известным нам рентгеноструктурным исследованием алюминиевого расплава при температурах выше 1300 К. В базе данных [20] представлены оценки по экспериментальным данным, полученным в других исследованиях. Для этого при 1323 К в работе [20], скорее всего, использованы данные [23], что видно из сопо-

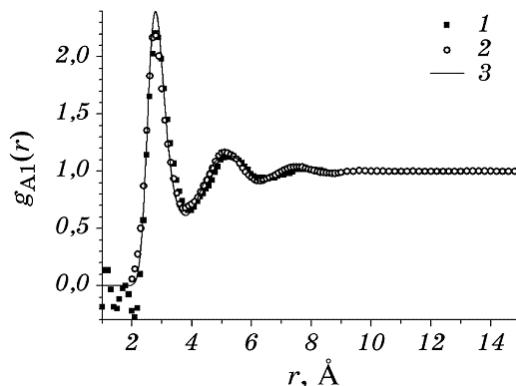


Рис. 5. Радиальная функция распределения вокруг атомов алюминия при 1323 К: 1 — дифракция рентгеновских лучей [23], 2 — оценка литературных экспериментальных данных [20], 3 — наши данные.

Fig. 5. Radial distribution function around aluminium atoms at 1323 K: 1—x-ray diffraction data [23], 2—assessment of literature experimental data [20], 3—our data.

ставления радиальных функций распределения алюминия в этих двух работах (рис. 5). Таким образом, расходжение наших данных с литературными при высоких температурах, вероятно, связано с занижением высоты первого пика радиальной функции распределения в работе [23].

Потенциальная энергия одного моля атомов титана в жидком сплаве Al–0,2% масс. Ti больше по абсолютной величине, чем потенциальная энергия одного моля сплава (табл. 2), т.е. взаимодействие атомов титана с соседними атомами более сильное, чем среднее межатомное взаимодействие в системе. Из рисунка 6 следует, что высота первого пика радиальной функции распределения вокруг атомов титана выше, чем вокруг атомов алюминия. Количество граней многогранников Вороного (соответствует координационному числу для объема многогранника Вороного) также выше для титана, чем для алюминия. Коэффициент самодиффузии выше для атомов алюминия, чем для атомов титана, т.е. атомы алюминия более подвижны (табл. 2).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что атомы титана более склонны, чем атомы алюминия, координировать вокруг себя атомы алюминия, т.е. в расплаве образуются кластеры с центральным атомом титана. При увеличении температуры уменьшается высота первого пика радиальной функции распределения вокруг атомов титана (рис. 6, б). При этом также уменьшается абсолютное значение энергии взаимодействия между атомами титана и алюминия (табл. 2). С другой стороны, при нагревании

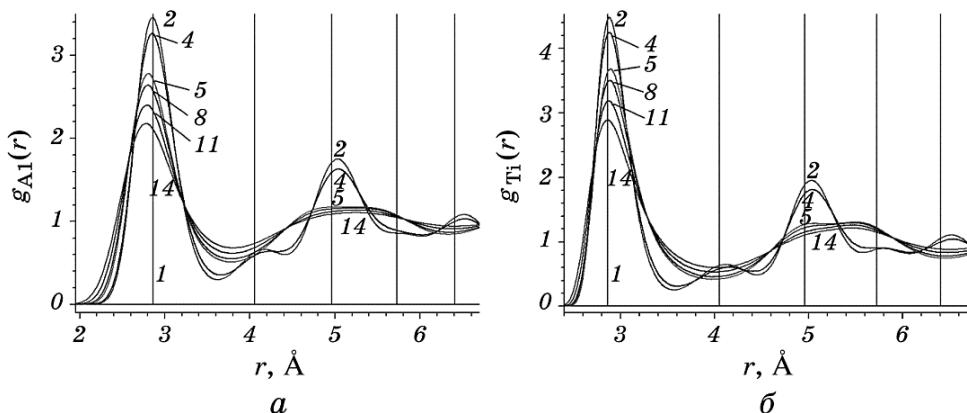


Рис. 6. Радиальные функции распределения вокруг атомов алюминия (*а*) и титана (*б*) по результатам моделирования молекулярной динамики сплава Al–0,2% масс. Ti; 1, 2, 4, 5, 8, 11, 14 — см. подпись к рис. 1.

Fig. 6. Radial distribution functions around aluminium (*a*) and titanium (*b*) atoms as a result of the Al–0.2% wt. Ti alloy molecular dynamics simulation; 1, 2, 4, 5, 8, 11, 14—see caption to Fig. 1.

увеличивается объём многогранников Вороного для атомов титана и коэффициент самодиффузии титана (табл. 2 и рис. 3, *б*). Это свидетельствует о том, что при увеличении температуры устойчивость кластеров с центральным атомом титана, окружённым атомами алюминия, снижается.

5. ВЫВОДЫ

- Плотность, энталпия, коэффициенты самодиффузии компонентов и радиальная функция распределения вокруг атомов алюминия для жидкого сплава Al–0,2% масс. Ti (0,116 ат. %), рассчитанные в программе LAMMPS методом молекулярной динамики с использованием модели окружённого атома и потенциала Zope–Ti–Al–2003.eam, качественно согласуются с экспериментальными данными и результатами квантово-механических расчётов. Это подтверждает применимость данной методики расчёта к соответствующим системам.

- Установлено, что при температурах 950, 973 и 1013 К ГЦК-кристалл Al–0,116 ат. % Ti не успевает расплываться и сохраняется в перегретом твёрдом состоянии в течение одной нс. При температуре 1063 К сплав переходит в жидкое состояние за $4,9 \cdot 10^{-11}$ с, при температурах 1113 К и выше — за $9 \cdot 10^{-12}$ – $4 \cdot 10^{-12}$ с.

- Взаимодействие атомов титана с соседними атомами алюминия — более сильное, чем среднее межатомное взаимодействие в систе-

ме. Вокруг атомов титана группируется большее число атомов, чем вокруг атомов алюминия. С увеличением температуры уменьшаются энергии межатомного взаимодействия по абсолютной величине, возрастает объём и незначительно увеличивается число граней многогранников Вороного.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Бродова, П. С. Попель, Н. М. Барбин, Н. А. Ватолин, *Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов* (Екатеринбург: УрО РАН: 2005).
2. T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **273**, Iss. 4: 199 (1996).
3. И. Г. Бродова, И. В. Поленц, В. О. Есин, Е. М. Лобов, *Физ. мет. металловед.*, **73**, № 1: 84 (1992).
4. И. В. Поленц, И. Г. Бродова, Д. В. Башлыков, А. Г. Гудов, Т. И. Яблонских, *Расплавы*, № 6: 23 (1995).
5. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, Iss. 1: 1 (1995).
6. R. R. Zope and Y. Mishin, *Phys. Rev. B*, **68**, Iss. 2: 024102-1 (2003).
7. Yuan-Yuan Ju, Qing-Ming Zhang, Zi-Zheng Gong, and Guang-Fu Ji, *Chin. Phys. B*, **22**, No. 8: 083101-1 (2013).
8. M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato, and W. A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, Iss. 1: 285 (2006).
9. V. Sarou-Kanian, F. Millot, and J. C. Rifflet, *Int. J. Thermophys.*, **24**, Iss. 1: 277 (2003).
10. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, <http://kinetics.nist.gov/janaf>
11. F. Kargl, H. Weis, T. Unruh, and A. Meyer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **340**: 012077-1 (2012).
12. F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim, and C. Morkel, *Phys. Rev. B*, **84**, Iss. 1: 014307-1 (2011).
13. D. Alfè and M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, Iss. 23: 5161 (1998).
14. D. J. González, L. E. González, and J. M. López, *Phys. Rev. B*, **65**, Iss. 18: 184201-1 (2002).
15. Y. Du, Y. A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie, *Mater. Sci. Eng. A*, **363**, Iss. 1–2: 140 (2003).
16. T. Takahashi, A. Kamio, and A. T. Nguyen, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **25**, No. 4: 184 (1975).
17. *Diffusion and Defect Data* (Ed. F. H. Wöhlbier) (Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech. Pub.: 1981), Vol. **25**, p. 111.
18. Г. И. Баринов, П. М. Шурыгин, *Вакуумные процессы в цветной металлургии* (Алма-Ата: Наука Казахской ССР: 1971), с. 156.
19. R. Novakovic, D. Giuranno, E. Ricci, A. Tuissi, R. Wunderlich, H.-J. Fecht, and I. Egry, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 7: 3269 (2012).
20. *IAMP Database of SCM-LIQ. Tohoku University, Japan*, http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~waseda/scm/LIQ/periodic_table.html
21. R. R. Fessler, R. Kaplow, and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **150**, Iss. 1: 34 (1966).
22. J. Hoehler und S. Steeb, *Z. Naturforsch. A*, **30a**: 771 (1975).

23. H. Li, X.-F. Bian, and W.-M. Wang, *J. At. Mol. Phys.*, **17**, No. 1: 123 (2000).
24. N. A. Mauro, J. C. Bendert, A. J. Vogt, J. M. Gewin, and K. F. Kelton, *J. Chem. Phys.*, **135**, Iss. 4: 044502-1 (2011).

REFERENCES

1. I. G. Brodova, P. S. Popel, N. M. Barbin, and N. A. Vatolin, *Rasplavy kak Osnova Formirovaniya Struktury i Svoystv Aluminievykh Splavov* [Melts as a Base of Aluminium Alloys Structure and Properties Formation] (Yekaterinburg: UrO RAN: 2005) (in Russian).
2. T. P. Martin, *Phys. Rep.*, **273**, Iss. 4: 199 (1996).
3. I. G. Brodova, I. V. Polents, V. O. Esin, and E. M. Lobov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **73**, No. 1: 84 (1992) (in Russian).
4. I. V. Polents, I. G. Brodova, D. V. Bashlykov, A. G. Gudov, and T. I. Yablonskikh, *Rasplavy*, No. 6: 23 (1995) (in Russian).
5. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, Iss. 1: 1 (1995).
6. R. R. Zope and Y. Mishin, *Phys. Rev. B*, **68**, Iss. 2: 024102-1 (2003).
7. Yuan-Yuan Ju, Qing-Ming Zhang, Zi-Zheng Gong, and Guang-Fu Ji, *Chin. Phys. B*, **22**, No. 8: 083101-1 (2013).
8. M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato, and W. A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, Iss. 1: 285 (2006).
9. V. Sarou-Kanian, F. Millot, and J. C. Rifflet, *Int. J. Thermophys.*, **24**, Iss. 1: 277 (2003).
10. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, <http://kinetics.nist.gov/janaf>
11. F. Kargl, H. Weis, T. Unruh, and A. Meyer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **340**: 012077-1 (2012).
12. F. Demmel, D. Szubrin, W.-C. Pilgrim, and C. Morkel, *Phys. Rev. B*, **84**, Iss. 1: 014307-1 (2011).
13. D. Alfè and M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, Iss. 23: 5161 (1998).
14. D. J. González, L. E. González, and J. M. López, *Phys. Rev. B*, **65**, Iss. 18: 184201-1 (2002).
15. Y. Du, Y. A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, and F.-Y. Xie, *Mater. Sci. Eng. A*, **363**, Iss. 1–2: 140 (2003).
16. T. Takahashi, A. Kamio, and A. T. Nguyen, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **25**, No. 4: 134 (1975).
17. *Diffusion and Defect Data* (Ed. F. H. Wöhlbier) (Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech. Pub.: 1981), Vol. 25, p. 111.
18. G. I. Barinov and P. M. Shurygin, *Vakuumnye Protsessy v Tsvetnoy Metallurgii* [Vacuum Processes in Nonferrous Metallurgy] (Alma-Ata: Nauka Kazakhskoy SSR: 1971), p. 156 (in Russian).
19. R. Novakovic, D. Giuranno, E. Ricci, A. Tuissi, R. Wunderlich, H.-J. Fecht, and I. Egry, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 7: 3269 (2012).
20. *IAMP Database of SCM-LIQ*. Tohoku University, Japan, http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~waseda/scm/LIQ/periodic_table.html
21. R. R. Fessler, R. Kaplow, and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **150**, Iss. 1: 34 (1966).
22. J. Hoehler und S. Steeb, *Z. Naturforsch. A*, **30a**: 771 (1975) (in German).

23. H. Li, X.-F. Bian, and W.-M. Wang, *J. At. Mol. Phys.*, **17**, No. 1: 123 (2000) (in Chinese).
24. N. A. Mauro, J. C. Bendert, A. J. Vogt, J. M. Gewin, and K. F. Kelton, *J. Chem. Phys.*, **135**, Iss. 4: 044502-1 (2011).