

УДК 538.9

КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ ЖИДКОГО МАГНИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 2022 г. П. В. Котенков^{a, b, *}^aИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.kotenkoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 03.02.2022 г.

Многокомпонентные сплавы на основе алюминия имеют важное значение в различных отраслях промышленности. Процентное соотношение базового компонента с различными примесями и легирующими добавками в таких сплавах играет основополагающую роль для достижения необходимых свойств конечного продукта. Для проводимых нами исследований полезна информация о диффузионных свойствах легирующих компонентов, таких как Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Cr, в жидком состоянии. К сожалению, для указанных элементов (за исключением Cu) даже в чистом виде требуемой информации в литературе недостаточно. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран коэффициент самодиффузии жидкого Mg. Расчеты проводятся, начиная с температуры плавления с шагом 30 К, в интервале 923–1043 К в рамках подхода, основанного на трех теоретических составляющих – методе линейных траекторий, модельном потенциале прямоугольной ямы и приближении случайных фаз. Полученные результаты сопоставимы со всеми имеющимися в литературе данными компьютерного эксперимента, хотя в лучшей степени с результатом классической MD. При этом незначительное возрастание наших расчетных значений коэффициента самодиффузии с температурой может обещать их лучшее согласие с результатами *ab initio* MD при существенном увеличении температуры, что обусловлено увеличением точности RPA с ростом температуры. Проведенное исследование показывает, что в отсутствие экспериментальной информации о коэффициенте самодиффузии жидкого металла, подход совместного использования метода линейных траекторий, потенциала прямоугольной ямы и приближения случайных фаз может являться работоспособным инструментом для получения оценочных значений данного свойства.

Ключевые слова: жидкий магний, коэффициент самодиффузии, потенциал прямоугольной ямы, метод линейных траекторий, приближение случайных фаз

DOI: 10.31857/S0235010622030057

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные сплавы на основе алюминия имеют важное значение в различных отраслях промышленности. Процентное соотношение базового компонента с различными примесями и легирующими добавками в таких сплавах играет основополагающую роль для достижения необходимых свойств конечного продукта. В ряде недавних работ нами изучалось влияние состава генерируемых сплавов на их свойства [1–3]. В процессе проведения данных исследований была выявлена необходимость в знании различных физико-химических характеристик рассматриваемых сплавов и их составляющих в жидком состоянии. По термодинамическим, структурным, транс-

портным свойствам бинарных расплавов, содержащих Al, накоплен большой экспериментальный и теоретический материал. Интенсивность подобных исследований продолжает оставаться на высоком уровне (см., например, работы [4–13]). Однако, для проводимых нами изысканий полезна также информация о диффузионных свойствах легирующих компонентов, таких как Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Sr. К сожалению, для указанных элементов (за исключением Cu) даже в чистом виде требуемой информации в литературе недостаточно. Поэтому, в настоящей работе для перечисленных элементов в жидком состоянии мы начинаем серию расчетов коэффициента самодиффузии.

В качестве объекта исследования в данной работе выбран жидкий Mg. Расчеты проводятся, начиная с температуры плавления с шагом 30 К, в интервале 923–1043 К в рамках подхода, основанного на трех теоретических составляющих – методе линейных траекторий [14, 15]; модельном потенциале прямоугольной ямы; приближении случайных фаз (random phase approximation – RPA) [16]. Данный подход недавно успешно использовался различными авторами для проведения аналогичных расчетов в жидких Na [17], K [18], Rb [19], Li [20], Cd и In [21]. Отметим, что подобный, но более точный и одновременно значительно более сложный с математической точки зрения, подход с заменой RPA на средне-сферическое приближение (mean spherical approximation – MSA) [22] также успешно используется в настоящее время [23, 24]. При этом из-за достаточно тонких нюансов в различии между MSA и RPA, последнее при использовании часто ошибочно называют именем первого [25–27], о чем более подробно можно прочитать в работах [28–30].

ТЕОРИЯ

Коэффициент самодиффузии D , в выбранном нами подходе описывается следующими выражениями:

$$D = (\beta\xi)^{-1}, \quad (1)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; ξ – коэффициент трения [15]:

$$\xi = \xi_H + \xi_S + \xi_{SH}. \quad (2)$$

Здесь ξ_H и ξ_S – вклады в коэффициент трения от “твердой” (hard) и “мягкой” (soft) частей парного взаимодействия; ξ_{SH} – перекрестный вклад:

$$\xi_H = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 g(\sigma) (\pi M / \beta)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\xi_S = -\frac{(\beta \pi M)^{1/2}}{12 \pi^2} \int_0^\infty [S(q) - 1] \phi(q) q^3 dq, \quad (4)$$

$$\xi_{SH} = -\frac{1}{3} \rho g(\sigma) (\beta M / \pi)^{1/2} \int_0^\infty [q \sigma \cos(q\sigma) - \sin(q\sigma)] \phi(q) dq, \quad (5)$$

где ρ – атомная плотность; σ – диаметр твердой сферы (hard sphere – HS); $g(\sigma)$ – контактное значение парной корреляционной функции $g(r)$ при $r = \sigma$; M – атомная масса элемента; $S(q)$ – структурный фактор; $\phi(q)$ – Фурье-образ “мягкой” части парного потенциала прямоугольной ямы [25, 30]:

$$\phi(q) = \frac{4\pi\epsilon}{q^3} [\sin(q\lambda\sigma) - \sin(q\sigma) - q\lambda\sigma \cos(q\lambda\sigma) + q\sigma \cos(q\sigma)], \quad (6)$$

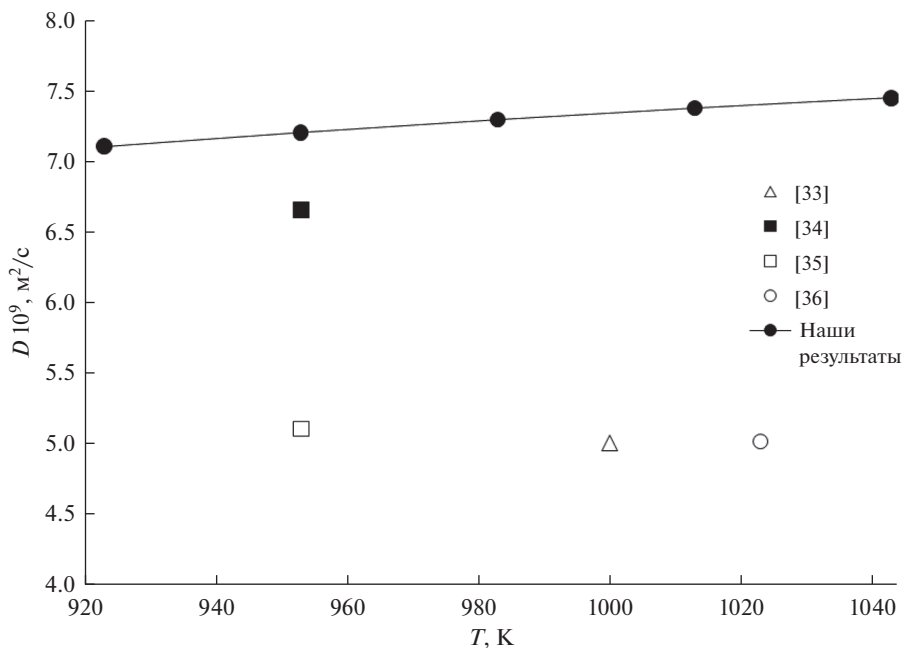


Рис. 1. Полученные в работе значения коэффициента самодиффузии, D (10^{-9} м²/с), в жидком Mg в сравнении с результатами компьютерного моделирования.

где ϵ и λ – параметры, определяющие глубину и ширину прямоугольной ямы, соответственно.

Структурный фактор в рамках RPA определяется следующим образом:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c_{\text{HS}}(q) + \beta \rho \phi(q)}. \quad (7)$$

Для расчета Фурье-образа прямой корреляционной функции в модели HS, $c_{\text{HS}}(q)$, и значения $g(\sigma)$ используются аналитические выражения из работы [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения расчетов атомная плотность жидкого магния была взята из эксперимента [32] при $T = 953$ К. Также из работы [32] был взят экспериментальный структурный фактор при той же температуре для подгонки первого пика $S(q)$ из выражения (7) с целью получения значений параметров σ , ϵ и λ .

Результаты расчета и их сравнение с имеющимися в литературе данными приводятся на рис. 1. Полученные различными молекулярно-динамическими (MD) способами значения коэффициента самодиффузии жидкого Mg были найдены нами в четырех источниках [33–36]. В работе [34] использовалось классическое MD моделирование, в то время, как в работах [33, 35, 36] – различные модификации первопринципного (*ab initio*) MD.

Видно, что наши результаты сопоставимы со всеми результатами компьютерного эксперимента, хотя в лучшей степени с результатом работы [34]. При этом незначительное возрастание наших расчетных значений D с температурой может обещать их

лучшее согласие с результатами *ab initio* MD при существенном увеличении T , что обусловлено увеличением точности RPA с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что в отсутствие экспериментальной информации о коэффициенте самодиффузии жидкого металла, подход совместного использования метода линейных траекторий, потенциала прямоугольной ямы и приближения случайных фаз может являться работоспособным инструментом для получения оценочных значений данного свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Vatolin N.A. Al–Sc–Zr master alloy and estimation of its modifying capacity // *Russian Metallurgy*. 2011. P. 715–718.
2. Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Structural features of Al–Hf–Sc master alloys // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. **58**. P. 639–643.
3. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. Formation of metastable aluminides in Al–Sc–Ti (Zr, Hf) cast alloys // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. P. 1515–1523.
4. Landa A.I., Yuryev A.A., Ruban A.V., Gurskaya E.G., Kovneristy Yu.K., Vatolin N.A. Pseudopotential calculation of thermodynamic properties and glass transition temperatures of binary Ni–Al alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. **3**. P. 9229–9243.
5. Поляков А.А., Керн Е.М., Ватолин Н.А. Структура алюминиево-никелевого расплава // *Расплавы*. 1996. № 1. С. 16–24.
6. Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.
7. Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. Mixing behaviour of Ni–Al melt at 1873 K // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 370–383.
8. Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Menshikova S.G., Beltyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscous and acoustic properties of AlCu melts // *JETP*. 2016. **122**. P. 859–868.
9. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the Fe-based liquid alloys thermodynamics // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. **936**. 012006.
10. Trybula M.E., Szafranski P.W., Korzhavyi P.A. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamics-based modeling // *J. Mater. Sci.*, 2018. **53**. P. 8285–8301.
11. Sheng-Chao D., Xiao S., Wen-Sheng Y., Han-Jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*. 2018. **28**. P. 1256–1264.
12. Brillo J., Watanabe M., Fukuyama H. Relation between excess volume, excess free energy and isothermal compressibility in liquid alloys // *J. Mol. Liq.* 2021. **326**. 114395.
13. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic characteristics of binary Al–Hf melts // *Russian Metallurgy*. 2021. P. 919–923.
14. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
15. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
16. Woodhead–Galloway J., Gaskell T., March N.H. Direct correlation function and equation of state of fluid argon // *J. Phys. C*. 1968. **1**. P. 271–285.
17. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA and HS-PY self-diffusion coefficients for liquid sodium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 61–62.
18. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA self-diffusion coefficient of liquid potassium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 385–386.
19. Furman I.E. Self-diffusion coefficient of liquid rubidium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 653–654.
20. Zlygostev S.N. Self-Diffusion coefficient of liquid lithium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 679–680.
21. Fefelov A.S., Furman I.E., Nikitina E.V., Ivanov R.A., Evdokimova I.V. Self-Diffusion coefficients of cadmium and indium in liquid // *Russian Metallurgy*. 2017. P. 680–681.
22. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
23. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compd.* 2019. **803**. P. 1100–1104.

24. Dubinin N.E. Self-diffusion in liquid copper, silver, and gold // *Metals*. 2020. **10**. 1651.
25. Mishra R.K., Lalnehpuii R., Pathak R. Investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2015. **457**. P. 13–18.
26. Davydov A.G., Tkachev N.K. Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
27. Lalnehpuii R., Shrivastava R., Lalnuntluanga C., Mishra R.K. Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys // *J. Stat. Mech.* 2019. **2019**. 053202.
28. Dubinin N.E. Comment on “Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids” // *J. Mol. Liq.* 2019. **291**. 111198.
29. Dubinin N.E. Comments on ‘Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys’ // *J. Stat. Mech.* 2020. **2020**. 033205.
30. Dubinin N.E. Some remarks on the investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2020. **539**. 110958.
31. Wertheim M.S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. **10**. P. 321–323.
32. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
33. de Wijs G.A. PhD Thesis, Rijksuniversiteit, Groningen, 1995.
34. Alemany M.M.G., Casas J., Rey C., Gonzalez L.E., Gallego L.J. Dynamic properties of liquid alkaline-earth metals // *Phys. Rev. E*. 1997. **56**. 6818.
35. Sengul S., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E. Structural and dynamical properties of liquid Mg. An orbital-free molecular dynamics study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. **21**. 115106.
36. Liu D., Qin J.Y., Gu T.K. The structure of liquid Mg–Cu binary alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. **356**. P. 1587–1592.

SELF-DIFFUSION COEFFICIENT OF LIQUID MAGNESIUM NEAR THE MELTING TEMPERATURE

P. V. Kotenkov^{1, 2}

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Multi-component aluminum-based alloys are important in various industries. The percentage of the base component with various impurities and alloying additions in such alloys plays a fundamental role in achieving the required properties of the final product. For our research, information on the diffusion properties of alloying components, such as Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Cr, in the liquid state is useful. Unfortunately, for these elements (with the exception of Cu), even in the pure form, the required information in the literature is insufficient. In this work, the self-diffusion coefficient of liquid Mg is chosen as the object of study. The calculations are carried out, starting from the melting temperature with a step of 30 K, in the range of 923–1043 K within the framework of an approach based on three theoretical components—the linear trajectory method, the model square-well potential, and the random phase approximation. The results obtained are comparable with all the data of a computer experiment available in the literature, although to a better extent with the result of classical MD. At the same time, a slight increase in our calculated values of the self-diffusion coefficient with temperature may promise their better agreement with the *ab initio* MD results with a significant increase in temperature, which is due to the increase in RPA accuracy with increasing temperature. The study shows that in the absence of experimental information on the self-diffusion coefficient of a liquid metal, the approach of joint use of the linear trajectory method, the square-well potential, and the random phase approximation can be a workable tool for obtaining estimated values of this property.

Keywords: liquid magnesium, self-diffusion coefficient, square-well potential, linear trajectory method, random phase approximation

REFERENCES

1. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Vatolin N.A. Al–Sc–Zr master alloy and estimation of its modifying capacity // *Russian Metallurgy*. 2011. P. 715–718.
2. Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Structural features of Al–Hf–Sc master alloys // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. **58**. P. 639–643.
3. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. Formation of metastable aluminides in Al–Sc–Ti (Zr, Hf) cast alloys // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. P. 1515–1523.
4. Landa A.I., Yuryev A.A., Ruban A.V., Gurskaya E.G., Kovneristyi Yu.K., Vatolin N.A. Pseudopotential calculation of thermodynamic properties and glass transition temperatures of binary Ni–Al alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. **3**. P. 9229–9243.
5. Polyakov A.A., Kern E.M., Vatolin N.A. Struktura alyuminii-nikelevogo rasplava [Structure of aluminium-nickel melt] // *Rasplavy*. 1996. № 1. P. 16–24. [In Russian].
6. Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.
7. Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. Mixing behaviour of Ni–Al melt at 1873 K // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 370–383.
8. Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Menshikova S.G., Belyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscous and acoustic compressibility in AlCu melts // *JETP*. 2016. **122**. P. 859–868.
9. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the Fe-based liquid alloys thermodynamics // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. **936**. 012006.
10. Trybula M.E., Szafranski P.W., Korzhavyi P.A. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamics-based modeling // *J. Mater. Sci.* 2018. **53**. P. 8285–8301.
11. Sheng–Chao D., Xiao S., Wen–Sheng Y., Han–Jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*. 2018. **28**. P. 1256–1264.
12. Brillo J., Watanabe M., Fukuyama H. Relation between excess volume, excess free energy and isothermal compressibility in liquid alloys // *J. Mol. Liq.* 2021. **326**. 114395.
13. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic characteristics of binary Al–Hf melts // *Russian Metallurgy*. 2021. P. 919–923.
14. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
15. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
16. Woodhead–Galloway J., Gaskell T., March N.H. Direct correlation function and equation of state of fluid argon // *J. Phys. C*. 1968. **1**. P. 271–285.
17. Finkel’shtein A.B. The SW-RPA and HS-PY self-diffusion coefficients for liquid sodium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 61–62.
18. Finkel’shtein A.B. The SW-RPA self-diffusion coefficient of liquid potassium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 385–386.
19. Furman I.E. Self-diffusion coefficient of liquid rubidium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 653–654.
20. Zlygostev S.N. Self-Diffusion coefficient of liquid lithium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 679–680.
21. Fefelov A.S., Furman I.E., Nikitina E.V., Ivanov R.A., Evdokimova I.V. Self-Diffusion coefficients of cadmium and indium in liquid // *Russian Metallurgy*. 2017. P. 680–681.
22. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
23. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compd.* 2019. **803**. P. 1100–1104.
24. Dubinin N.E. Self-diffusion in liquid copper, silver, and gold // *Metals*. 2020. **10**. 1651.
25. Mishra R.K., Lalneihpuii R., Pathak R. Investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2015. **457**. P. 13–18.
26. Davydov A.G., Tkachev N.K. Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
27. Lalneihpuii R., Shrivastava R., Lalnuntluanga C., Mishra R.K. Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys // *J. Stat. Mech.* 2019. **2019**. 053202.
28. Dubinin N.E. Comment on “Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids” // *J. Mol. Liq.* 2019. **291**. 111198.

29. Dubinin N.E. Comments on “Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys” // *J. Stat. Mech.* 2020. **2020**. 033205.
30. Dubinin N.E. Some remarks on the investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2020. **539**. 110958.
31. Wertheim M.S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. **10**. P. 321–323.
32. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
33. de Wijs G.A. PhD Thesis, Rijksuniversiteit, Groningen, 1995.
34. Alemany M.M.G., Casas J., Rey C., Gonzalez L.E., Gallego L.J. Dynamic properties of liquid alkaline-earth metals // *Phys. Rev. E.* 1997. **56**. 6818.
35. Sengul S., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E. Structural and dynamical properties of liquid Mg. An orbital-free molecular dynamics study // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. **21**. 115106.
36. Liu D., Qin J.Y., Gu T.K. The structure of liquid Mg–Cu binary alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. **356**. P. 1587–1592.