

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Першопринципне моделювання дефектної підсистеми в алюмінієво-магнієвих сплавах

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Єгора ШЛІХТЕНМАЙЄРА

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів
Інна ПЛЮЩАЙ

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «12» червня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Єгор ШЛІХТЕНМАЙЄР. Першопринципне моделювання дефектної підсистеми в алюмінієво-магнієвих сплавах.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2025.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент, Інна ПЛЮЩАЙ, доцент кафедри фізики металів

У роботі проведено першопринципне моделювання дефектної підсистеми в алюмінієво-магнієвих сплавах з використанням теорії функціонала густини (DFT). Досліджено структурні спотворення, викликані атомами магнію в ґратці алюмінію, та їх вплив на механічні властивості. Розраховано зміну модуля всебічного стиснення. Проаналізовано взаємодію атомів магнію з крайовою дислокацією, що вказує на важливість врахування електронних ефектів.

Ключові слова: алюмінієво-магнієві сплави, першопринципне моделювання, теорія функціоналу густини, точкові дефекти, дислокації, твердорозчинне зміцнення.

SUMMARY

Yegor SHLIKHEMAYER. First-principles modeling of a defective subsystem in aluminum-magnesium alloys.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2025.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Metal Physics, Inna PLYUSHCHAY.

This work presents the first-principles modeling of the defect subsystem in aluminum-magnesium alloys using density functional theory (DFT). The structural distortions caused by magnesium atoms in the aluminum lattice and their influence on mechanical properties were investigated. The change in the bulk modulus was calculated. The interaction between magnesium atoms and an edge dislocation was analyzed, which indicates the importance of considering electronic effects.

Key words: aluminum-magnesium alloys, first-principles modeling, density functional theory, point defects, dislocations, solid solution strengthening.

ЗМІСТ

ВСТУП	2
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	3
Властивості та застосування алюмінієво-магнієвих сплавів	3
Основні етапи наукових досліджень	7
Дефекти в алюмінієво-магнієвих сплавах та їх дослідження методами DFT	9
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	18
Підхід на основі теорії функціоналу густини	18
Огляд програмного комплексу ABINIT	20
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	23
Заміщення атома алюмінію атомом магнію в об'ємному кристалі	24
Зміна механічних властивостей	29
Взаємодія атома магнію з крайовою дислокацією	30
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	35

ВСТУП

Алюмінієво-магнієві (Al-Mg) сплави є важливим класом конструкційних матеріалів завдяки їхній низькій густині, високій питомій міцності, добрій корозійній стійкості та зварюваності. Зміцнення цих сплавів досягається головним чином за рахунок механізму зміцнення твердого розчину, де атоми магнію, розчинені в алюмінієвій матриці, створюють локальні спотворення кристалічної ґратки, що перешкоджають руху дислокацій. Розуміння взаємодії між атомами магнію та дефектами кристалічної структури, такими як вакансії та дислокації, є критично важливим для прогнозування та оптимізації механічних властивостей цих сплавів.

Дефектна підсистема, що включає точкові дефекти (вакансії, атоми заміщення Mg) та лінійні дефекти (дислокації), визначає багато ключових характеристик матеріалу, включаючи його міцність, пластичність та дифузійні властивості. Класичні теорії зміцнення твердого розчину, що базуються на пружній взаємодії, не завжди повністю описують складні процеси на атомному рівні, особливо в області ядра дислокації.

В останні десятиліття першопринципне моделювання, засноване на теорії функціоналу густини (DFT), стало потужним інструментом для дослідження матеріалів на атомному рівні. DFT дозволяє розраховувати електронну структуру, енергетику утворення та взаємодії дефектів, а також їхній вплив на механічні властивості без використання емпіричних параметрів. Зокрема, DFT може надати цінну інформацію про взаємодію атомів магнію з дислокаціями в алюмінії, що є ключовим для розуміння механізму зміцнення твердого розчину.

Метою даної роботи є дослідження дефектної підсистеми, зокрема точкових дефектів заміщення Mg, в гранецентрованої кубічній (ГЦК) ґратці алюмінію за допомогою першопринципного моделювання.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Властивості та застосування алюмінієво-магнієвих сплавів

Алюмінієво-магнієві сплави, відомі переважно як 5XXX серія за міжнародною класифікацією, є важливою групою конструкційних матеріалів. Вони належать до деформаційно-зміцнюваних сплавів, тобто їхні механічні властивості покращуються шляхом холодної пластичної деформації, а не термічною обробкою на гартування та старіння. Основним легуючим елементом у цих сплавах є магній, вміст якого може варіюватися від 0.5% до понад 5% за масою.

Основні властивості алюмінієво-магнієвих сплавів

1. Механічні властивості:

Зміцнення твердим розчином. Магній, розчиняючись в алюмінії, викликає значне зміцнення твердого розчину. Чим вищий вміст магнію, тим вищі показники міцності та твердості. Наприклад, сплав 5005, що містить близько 0.8% Mg, у відпаленому стані має межу плинності близько 40 МПа та межу міцності на розрив 125 МПа. Водночас сплав 5456 з вмістом магнію близько 5.1% Mg у відпаленому стані досягає межі плинності 160 МПа та межі міцності 310 МПа. [1]

Деформаційне зміцнення. Ці сплави демонструють високу швидкість деформаційного зміцнення. Холодна обробка (наклеп) значно підвищує їхню міцність, хоча й дещо знижує пластичність.

Пластичність та в'язкість. Al-Mg сплави загалом мають добру пластичність, особливо у відпаленому стані та при низькому вмісті магнію. Сплави з високим вмістом магнію (понад 3-3.5%) можуть бути схильні до утворення смуг Людерса-Чернова при розтягуванні. Вони також зберігають добру в'язкість при низьких температурах, що робить їх придатними для криогенних застосувань. [2]

2. Корозійна стійкість. Однією з найважливіших переваг Al-Mg сплавів є їхня відмінна корозійна стійкість, особливо в морському середовищі та інших агресивних атмосферах. Ця властивість зумовлена утворенням стабільної та щільної оксидної плівки на поверхні. Однак, при вмісті магнію понад приблизно 3.5% та при неправильній термічній обробці або тривалому перебуванні при підвищених температурах може відбуватися виділення β -фази (Al_8Mg_5) по границях зерен, що може призвести до міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування під напругою. Для сплавів з високим вмістом Mg часто застосовують стабілізуючий відпал. [3]

3. Зварюваність. Al-Mg сплави добре зварюються більшістю стандартних методів зварювання (наприклад, MIG, TIG). Це робить їх привабливими для виготовлення складних зварних конструкцій. Міцність зварного шва зазвичай висока і може досягати міцності основного металу у відпаленому стані. [4]

4. Фізичні властивості:

Низька густина. Як і всі алюмінієві сплави, Al-Mg сплави мають низьку густину (близько 2.6-2.7 г/см³), що забезпечує високу питому міцність. [5]

Тепло- та електропровідність. Мають добру тепло- та електропровідність, хоча вона дещо нижча, ніж у чистого алюмінію.

5. Формованість. Сплави добре піддаються різним видам обробки тиском, таким як прокатка, екструзія, кування та штампування, особливо у відпаленому стані.

Основні сфери застосування алюмінієво-магнієвих сплавів

Завдяки поєднанню міцності, легкості, корозійної стійкості та доброї зварюваності, Al-Mg сплави знайшли широке застосування в різних галузях промисловості:

1. Транспорт:

Суднобудування. Це одна з основних сфер застосування. Використовуються для виготовлення корпусів суден (від малих човнів до великих поромів та військових кораблів), палубних надбудов, щогл та іншого морського обладнання завдяки винятковій стійкості до морської корозії (наприклад, сплави 5083, 5086, 5456). [6]

Автомобілебудування. Застосовуються для виготовлення кузовних панелей, елементів шасі, колісних дисків та інших компонентів з метою зниження ваги автомобіля, що сприяє економії палива та зменшенню викидів CO₂. Популярні сплави 5182, 5754. [6]



Рис 1. Розробка та застосування Al-Mg сплавів для даху, капота та кришки багажника: (a) складаний дах з магнієвого сплаву для автомобілів Mercedes-Benz серії SL/SLK; (b) внутрішня панель з магнієвого сплаву від Daimler-

Chrysler; (c) кришка багажника легкового автомобіля Mercedes-Benz E-Class Touring; (d) кришка багажника та капот з магнієвого сплаву для VW Lupo. Середнє зниження ваги в порівнянні зі традиційними сталевими матеріалами - 40%.



Рис 2. Океанський пором, виготовлений з алюмінієвого сплаву 5xxx серії.

Залізничний транспорт. Використовуються для елементів кузовів вагонів, контейнерів.

Авіакосмічна техніка. Хоча тут домінують термозміцнювані сплави, Al-Mg сплави можуть використовуватися для паливних баків, трубопроводів, вторинних конструкційних елементів, де важлива зварюваність та корозійна стійкість.

2. Пакування. Виробництво банок для напоїв, харчових контейнерів та аерозольних балонів.

3. Будівництво та архітектура. Фасадні системи, покрівельні матеріали, віконні рами, декоративні елементи, елементи мостових конструкцій. [7]

4. Хімічна та харчова промисловість. Резервуари для зберігання та транспортування хімікатів, нафтопродуктів, скрапленого природного газу

(LNG) при низьких температурах (завдяки добрій кріогенній в'язкості), обладнання для харчової промисловості. [3]

5. Броньові конструкції. Плити для легкої броньованої військової техніки завдяки поєднанню відносно високої міцності та низької ваги.

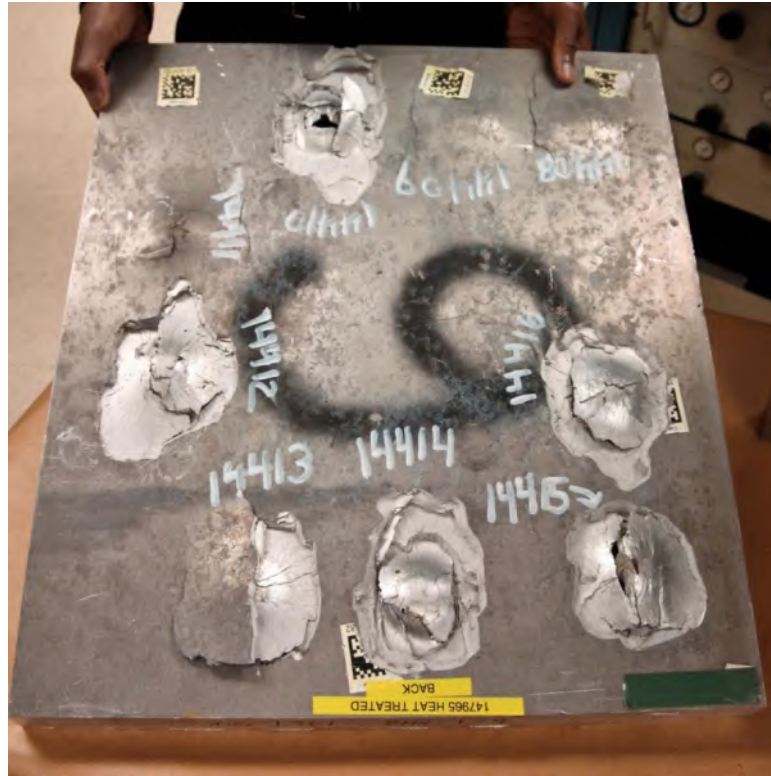


Рис 3. Тестування балістичного захисту бронепластины з Al-Mg сплаву

6. Товари широкого вжитку. Корпуси побутової техніки, посуд, спортивний інвентар.

Основні етапи наукових досліджень

Дослідження дефектної підсистеми та механізмів зміцнення в алюмінієво-магнієвих сплавах розвивалися від класичних експериментальних спостережень до складних методів комп'ютерного моделювання. Початкові етапи характеризувалися переважно експериментальними дослідженнями, спрямованими на вивчення впливу легуючих елементів та термічної обробки на механічні властивості. Ці дослідження показали, що легуючі елементи можуть значно підвищувати міцність металів, утворюючи тверді розчини.

Однак, експериментальні вимірювання ускладнювалися такими факторами, як неоднорідність деформації, рухливість атомів легуючих елементів та вплив легування на дислокаційну структуру. [8]

Для пояснення спостережуваних ефектів були розроблені теоретичні моделі зміцнення твердих розчинів. Ці моделі базувалися на уявленнях про взаємодію між атомами легуючих елементів та дислокаціями. Розглядалися різні типи взаємодії:

- **Пружний ефект** - пов'язаний зі спотворенням кристалічної ґратки навколо атома легуючого елемента через різницю в атомних радіусах (об'ємна невідповідність) та різницю в модулях пружності (модульна невідповідність). Ці ефекти призводять до виникнення полів напружень, які взаємодіють з полями напружень від дислокацій.
- **Хімічний ефект** - пов'язаний з різницею в енергії зв'язку між різними типами атомів та можливістю сегрегації атомів легуючого елемента до дислокацій або меж зерен.
- **Електростатичний ефект** - виникає через різницю у валентності атомів легуючого елемента та атомами матриці, що призводить до перерозподілу електронної густини та взаємодії з електростатичним полем дислокацій.
- **Вплив ближнього порядку** - пов'язаний з можливістю утворення впорядкованих областей розподілу атомів легуючого елемента, які можуть взаємодіяти з рухомими дислокаціями. [9]

Останні десятиліття відзначилися інтенсивним розвитком комп'ютерного моделювання, зокрема методів першопринципних розрахунків. Метод першопринципних розрахунків (DFT) став потужним інструментом для дослідження властивостей матеріалів на атомному рівні. Цей метод дозволяє розраховувати такі властивості, як енергія формування вакансій, енергія міграції атомів, електронна структура, пружні константи, а також

досліджувати взаємодію атомів легуючих елементів з вакансіями та дислокаціями. [10, 11]

Застосування DFT для дослідження зміцнення твердих розчинів дозволило оцінити внесок різних легуючих елементів у зміцнення алюмінію. Зокрема, було досліджено бінарні системи Al-Mg та інші, розраховано параметри об'ємної та модульної невідповідності, які є ключовими для розуміння механізмів зміцнення. Результати таких розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними. Крім того, DFT допомагає зрозуміти електронну природу зміцнення, досліджуючи зміни електронної густини, спричинені атомами легуючих елементів.

Дефекти в алюмінієво-магнієвих сплавах та їх дослідження методами DFT

Дефектна підсистема в алюмінієво-магнієвих сплавах, що включає точкові дефекти, такі як вакансії та атоми магнію в позиціях заміщення, а також лінійні дефекти (дислокації), відіграє визначальну роль у формуванні механічних властивостей, дифузійних характеристик та загальної поведінки матеріалу [13]. Теорія функціоналу густини стала ключовим інструментом для детального вивчення цих дефектів на атомному рівні, дозволяючи розраховувати їхні енергетичні характеристики, локальні структурні спотворення та зміни в електронній структурі.

Вакансії є невід'ємною частиною кристалічної структури будь-якого металу при скінченних температурах. Енергія утворення вакансії E_{vf} в чистому алюмінії, розрахована за допомогою DFT, становить приблизно 0.66 - 0.70 eV [1, 2], що добре узгоджується з експериментальними даними. Наявність вакансій є критично важливою для механізму дифузії атомів у ГЦК металах, включаючи алюміній. Атоми переміщуються шляхом перестрибування у сусідні вакантні вузли. Мінімальний енергетичний шлях для такого

перестрибування, наприклад, для самодифузії алюмінію, наведено на Рис. 4 з роботи [1].

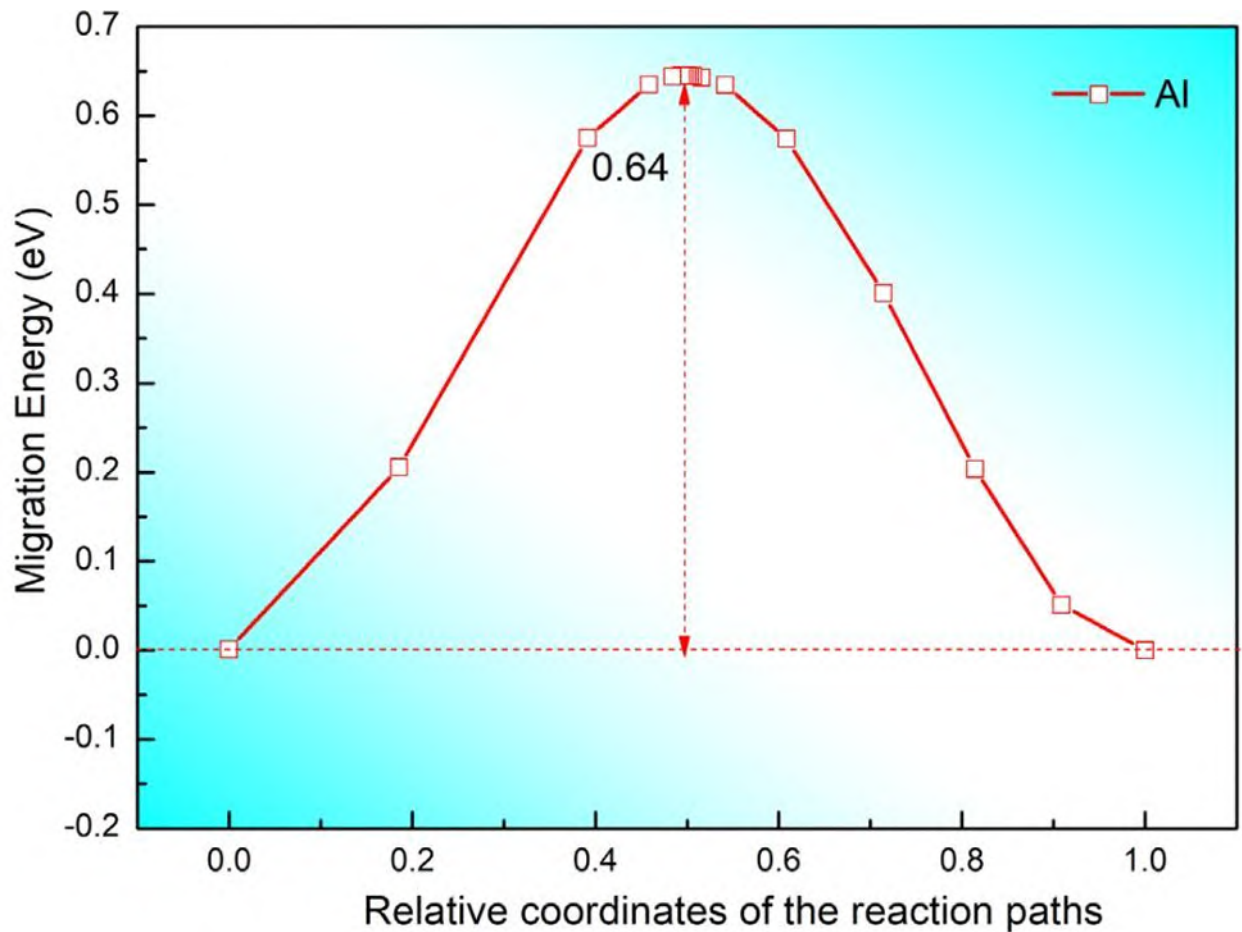


Рис. 4. Бар'єр самодифузії атома алюмінію у напрямку дифузії.

Енергія міграції для цього процесу становить близько 0.64 eV [1]. У сплавах Al-Mg атоми магнію взаємодіють з вакансіями. Розрахунки DFT показують, що між атомом Mg та вакансією в Al існує слабе притягання з енергією зв'язку E_b близько 0.09 eV.

Це означає, що утворення вакансії поруч з атомом магнію є дещо енергетично вигіднішим, ніж у чистій ґратці алюмінію, що може впливати на дифузію магнію та кінетику фазових перетворень.

Атоми магнію, розчиняючись в алюмінієвій матриці, займають позиції заміщення. Оскільки атомний радіус магнію (близько 160 пм) є більшим за атомний радіус алюмінію (близько 143 пм), введення атома Mg викликає

локальне розширення кристалічної ґратки. Це призводить до виникнення полів пружних напружень, які є основою механізму зміцнення твердого розчину. Величину цих спотворень кількісно характеризує параметр об'ємної невідповідності $\delta b = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc}$. Для Mg в Al розрахункове значення δb становить близько +0.104 - +0.111 [3, 4], що вказує на розширення. Це узгоджується з експериментальними даними. Рис. 5 з дисертації [3] демонструє це співвідношення для Mg та інших елементів.

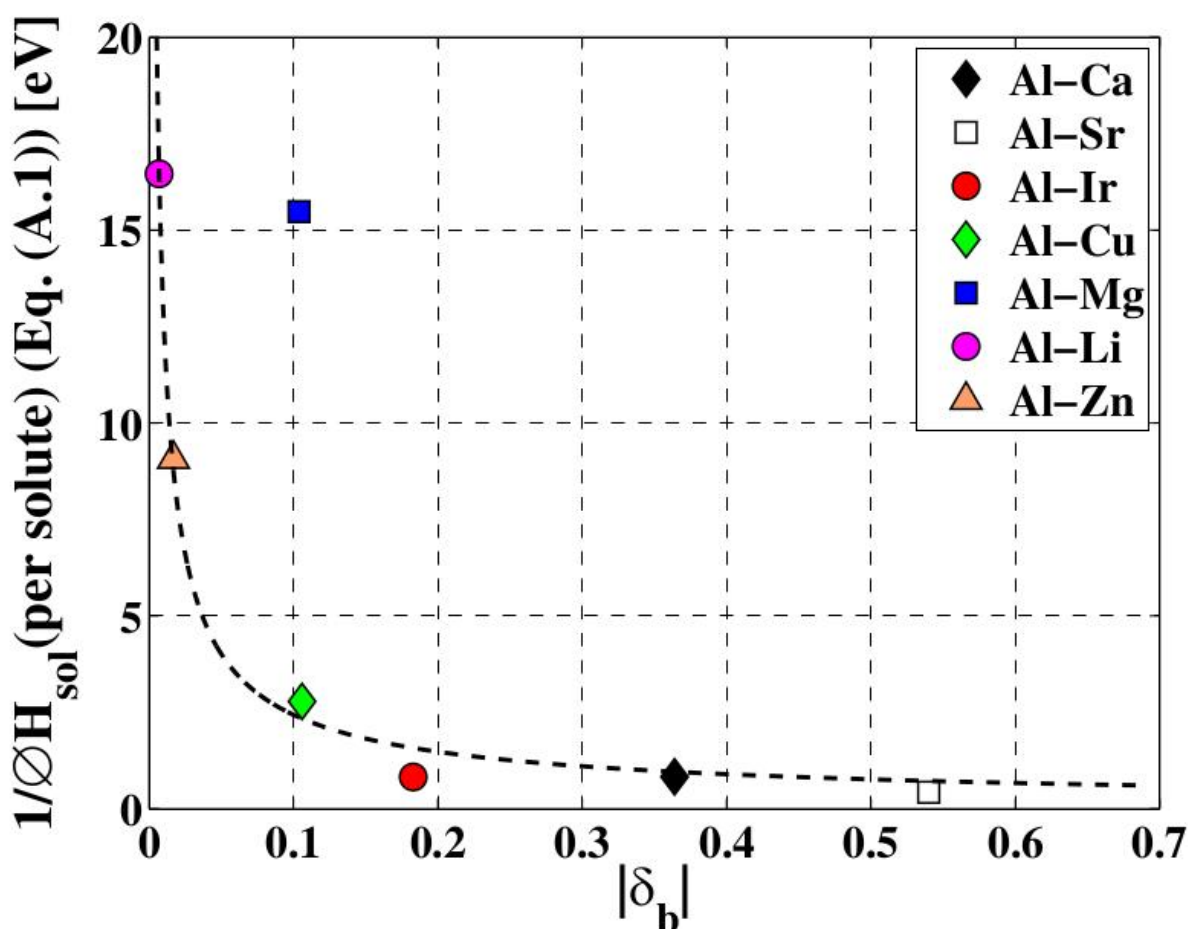


Рис. 5. Залежність обернених величин ентальпії розчинності для розчиненої речовини від абсолютних значень параметра невідповідності об'ємів

Окрім структурних спотворень, введення атомів Mg спричиняє зміни в локальній електронній структурі. Аналіз розподілу електронної густини за Бадером, як показано на Рис. 6 та Рис. 7 з дисертації [2], свідчить, що атом Mg в ґратці Al віддає невелику частину свого заряду сусіднім атомам Al. При

цьому атомний об'єм самого Mg дещо зменшується порівняно з чистим металічним Mg, але залишається більшим за об'єм, який займав би атом Al.

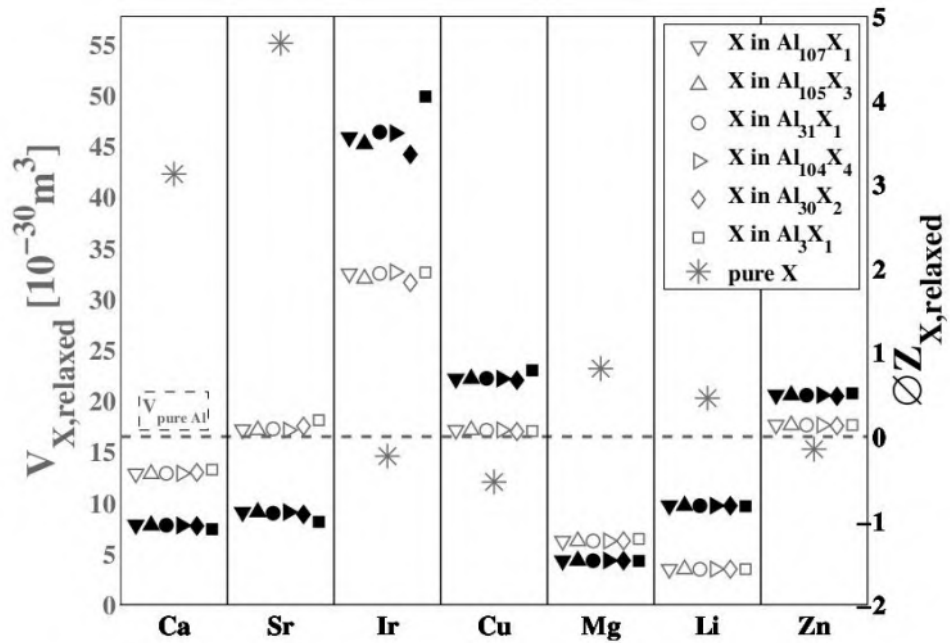


Рис. 6. Атомний об'єм (ліва вісь Y) та перенос заряду (права вісь Y) атомів розчиненої речовини в досліджених бінарних твердих розчинах на основі алюмінію (Al) у релаксованих суперкомірках. "Релаксований" означає, що положення атомів є зовнішньо та внутрішньо релаксованими. Порожні символи: атомний об'єм на лівій осі Y. Заповнені символи: перенос заряду (додатне значення: приймає заряд від Al; від'ємне: віддає заряд Al) на правій осі Y. Сіра горизонтальна пунктирна лінія — це рівноважний атомний об'єм чистого Al в об'ємній фазі.

Зміна різницевої густини заряду, як на Рис. 8 та Рис. 9 з роботи [2], демонструє перерозподіл електронів, що відображає зміни в характері хімічних зв'язків навколо дефекту заміщення.

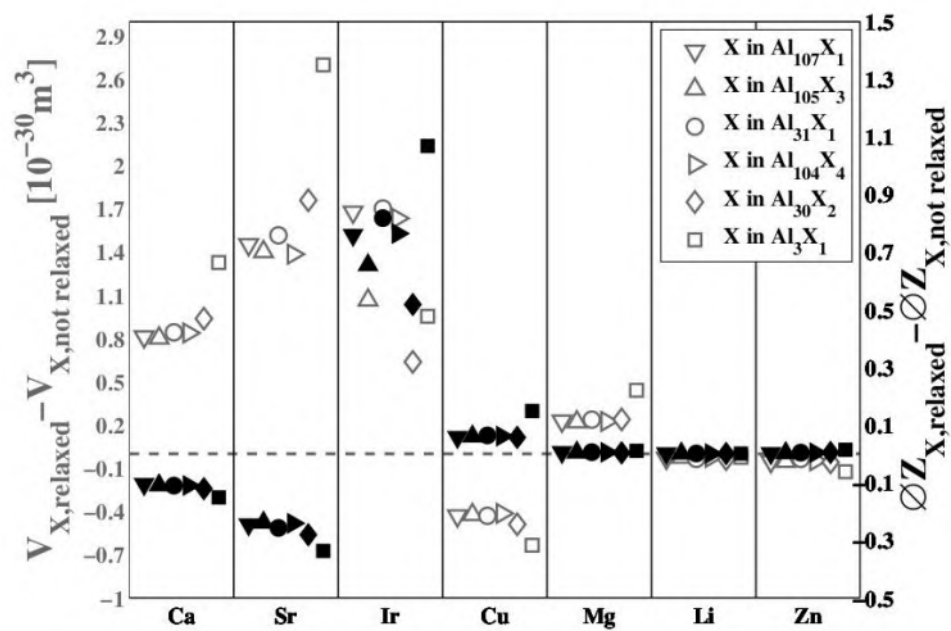


Рис. 7. Вплив атомної релаксації на атомний об'єм (ліва вісь Y) та перенос заряду (права вісь Y) атомів розчиненої речовини в досліджених бінарних твердих розчинах Al. Порожні символи: на лівій осі Y. Заповнені символи: на правій осі Y. Сіра горизонтальна пунктирна лінія відповідає нулю для обох шкал осі Y.

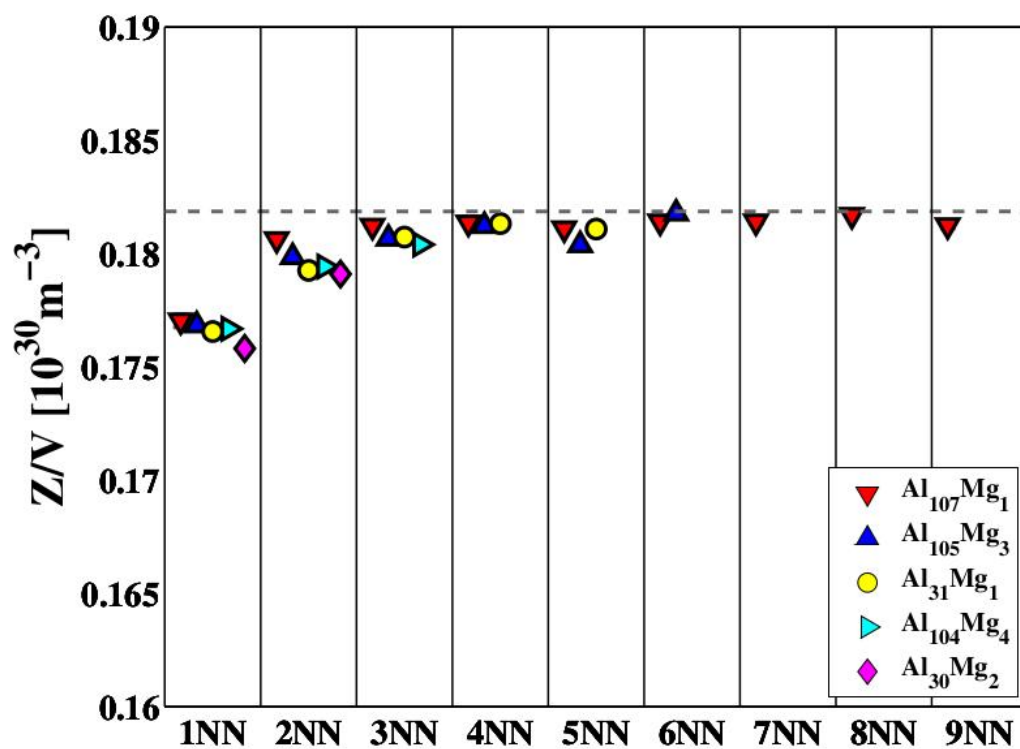


Рис. 8. Середня електронна густина (Z_{Al}/V_{Al}) кожного атома Al у твердих розчинах Al-Mg в релаксованих суперкомірках. iNN : i -й найближчий сусід до атомів розчиненої речовини. Сіра горизонтальна пунктирна лінія позначає середню електронну гуστину чистого Al в об'ємній фазі.

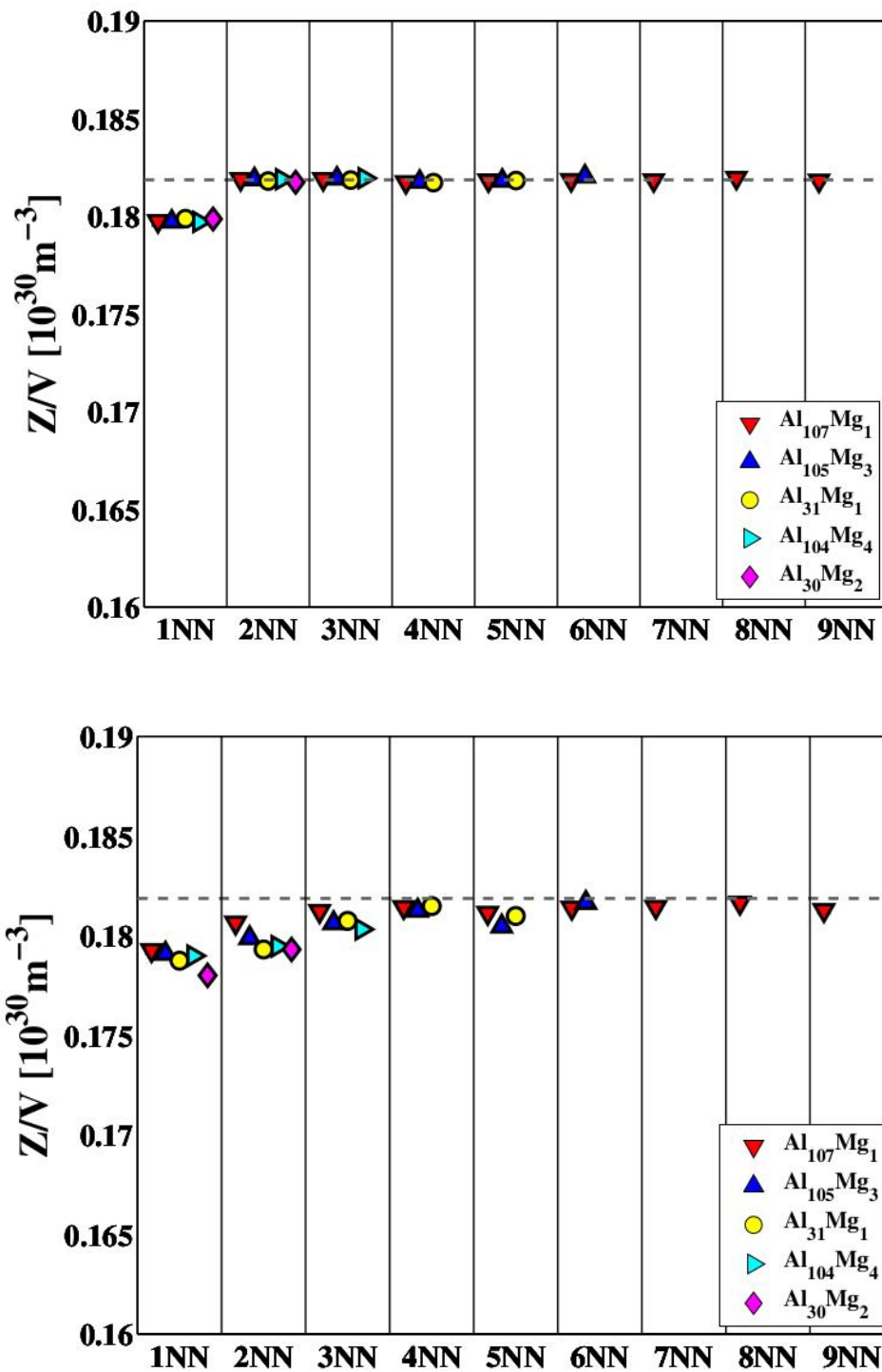
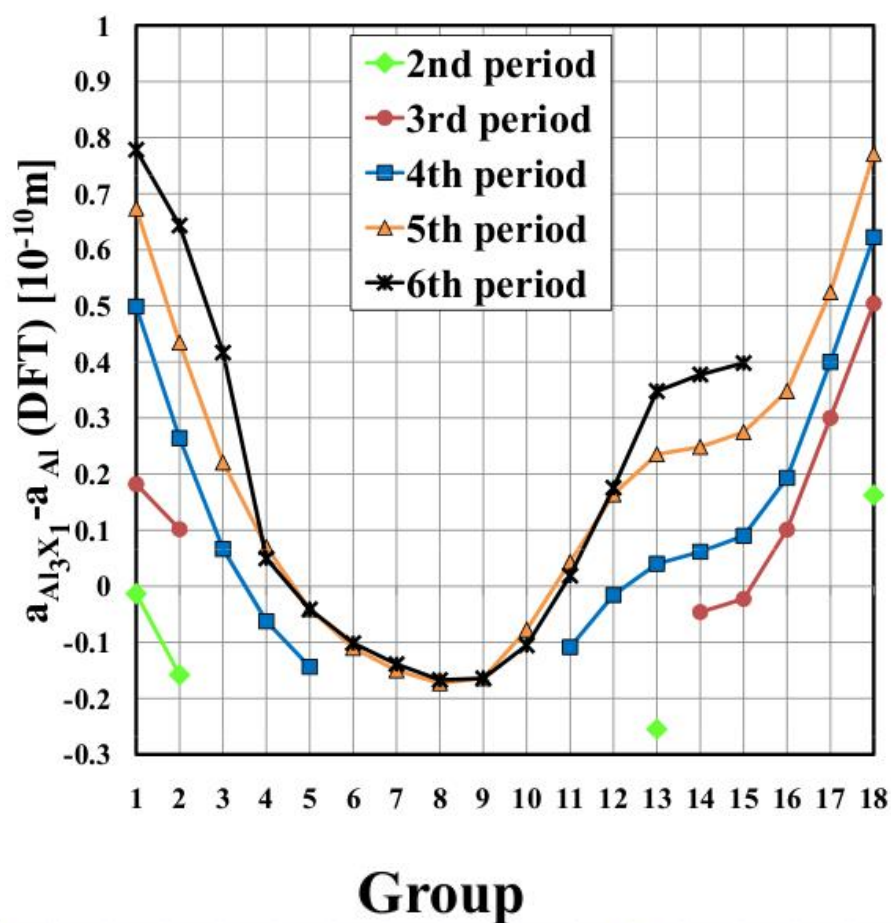


Рис. 9. Середня електронна густина (Z_{Al}/V_{Al}) кожного атома Al у твердих розчинах Al-Mg: для нерелаксованої структури $\text{Al}_{(1-c)}\text{X}_c$ (вгорі) та для

структури $Al_{(1-c)}Al_c$ (релаксованої як $Al_{(1-c)}X_c$) (внизу). iNN : i -й найближчий сусід до атомів розчиненої речовини. Сіра горизонтальна пунктирна лінія позначає середню електронну густину чистого Al в об'ємній фазі.

Моделювання цих дефектів за допомогою DFT зазвичай здійснюється з використанням підходу суперкомірок. У цьому підході дефект (вакансія або атом заміщення) вводиться в періодично повторювану комірку ідеального кристала. Розмір суперкомірки обирається достатньо великим, щоб мінімізувати взаємодію дефекту зі своїми періодичними образами [14]. Важливим етапом є повна структурна оптимізація (релаксація) атомних позицій, яка дозволяє системі досягти мінімуму енергії та врахувати локальні спотворення ґратки, спричинені дефектом. Це дозволяє точно розраховувати енергії утворення дефектів, енергії їх взаємодії та зміни пружних властивостей, таких як об'ємний модуль. Наприклад, DFT розрахунки зміни об'ємного модуля Al при легуванні Mg, представлені на Рис. 10 в роботі [2], показують, що Mg має відносно невеликий вплив на цей параметр порівняно з іншими легуючими елементами.



Li	Be											B					Ne	
Na	Mg												Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V							Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				

Рис. 10. Різниця параметрів кристалічної ґратки між Al_3X та чистим Al.
Примітка: розрахунки не проводилися для деяких легких елементів (H, He, C, N, O та F), 3d-магнітних елементів (Cr, Mn, Fe, Co та Ni), деяких радіоактивних елементів 6-го періоду (Po, At та Rn), лантаноїдів та елементів 7-го періоду.

Розуміння властивостей вакансій та атомів заміщення Mg, отримане за допомогою DFT, є фундаментальною основою для моделювання більш складних явищ, таких як дифузія магнію, його сегрегація на границях зерен або дислокаціях, а також для кількісної оцінки внеску різних факторів

(об'ємний ефект, модульний ефект, хімічна взаємодія) у зміцнення твердого розчину. Ці знання є критично важливими для подальшого розвитку та оптимізації Al-Mg сплавів.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Підхід на основі теорії функціоналу густини

Для комп'ютерного моделювання широкого спектра дефектних структур у твердих тілах застосовувався підхід, що базується на теорії функціоналу густини, з використанням моделі надкомірок із різними параметрами. Теоретичний фундамент DFT був закладений у 1964 році працею Хоенберга та Кона. Вони встановили, що енергія основного стану будь-якої системи частинок, що взаємодіють, є унікальним функціоналом їхньої густини $\rho(r)$. Отже, саме розподіл густини $\rho(r)$ неявно містить повну інформацію про всі властивості системи в основному стані. Ця концепція стала ключовою для проведення розрахунків у даній роботі, які виконувались за допомогою програмного пакета ABINIT, що реалізує зазначений метод.

У фізиці твердого тіла ключовим завданням є визначення електронної структури матеріалу, що зводиться до розв'язання стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$H_{tot}\Phi = E_{tot}\Phi \quad (1)$$

У цьому рівнянні гамільтоніан H_{tot} описує сукупність усіх взаємодій у системі, а його розв'язок — хвильова функція Φ — описує стани всіх N електронів та M атомних ядер для повної енергії E_{tot} основного стану.

Прямий розв'язок цього багаточастинкового рівняння є надзвичайно складною задачею. Першим кроком до спрощення є наближення Борна-Оппенгеймера (адіабатичне наближення), яке дозволяє розглядати рух електронів та іонів окремо. Подальше фундаментальне спрощення досягається в рамках формалізму, розробленого Хоенбергом, Коном та Шемом. Суть цього підходу полягає у вираженні повної енергії системи як функціоналу від електронної

густини $n(r)$, яка визначається як сума квадратів модулів одноелектронних хвильових функцій ϕ_i :

$$n(r) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (2)$$

Енергетичний функціонал має вигляд:

$$\begin{aligned} E &= E[n(r)] = F(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \\ &= E_{kin}(n) + E_H(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \end{aligned} \quad (3)$$

Завдяки цьому переходу, складна багатоелектронна задача з $3N$ ступенями свободи ефективно зводиться до одноелектронної задачі з трьома ступенями свободи. У цій моделі кожен електрон рухається в ефективному полі V_{eff} , яке створюється іншими електронами та атомними ядрами. Це описується системою одноелектронних рівнянь Кона-Шема:

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i$$

або в розгорнутому вигляді:

$$\{ -(\hbar^2/2m)\Delta + V_{eff}[n(r)] \} \phi_i(r) = E_i\phi_i(r) \quad (4)$$

де ефективний потенціал $V_{eff}[n(r)]$ складається з потенціалу Хартрі V_H (електростатична взаємодія), обмінно-кореляційного потенціалу V_{XC} та зовнішнього потенціалу V_{ext} , створеного іонною ґраткою:

$$V_{eff}[n(r)] = V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{XC}(r) + V_{ext}(r)$$

Розв'язання системи рівнянь (4) здійснюється за допомогою ітераційної процедури самоузгодження з метою мінімізації функціоналу енергії (3). Процес починається із задання певної початкової електронної густини n_{in} . На її основі формується стартовий потенціал, після чого знаходиться розв'язок рівняння (4) у вигляді набору власних функцій ϕ_i . З цих функцій

обчислюється нова електронна густина n_{out} , яка використовується як вхідна для наступного кроку ітерації. Цикл повторюється доти, доки різниця між густинами на послідовних кроках не стане меншою за заданий критерій збіжності.

Для практичного розв'язання хвильові функції ϕ_i зазвичай представляють у вигляді розкладу за набором плоских хвиль:

$$\phi_i = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(k+G)r} \quad (5)$$

Така підстановка перетворює диференціальне рівняння (4) на задачу знаходження власних значень та векторів для матриці гамільтоніана в просторі оберненої ґратки:

$$\sum_{G'} H_{k+G,k+G'} C_{i,k+G'} = E_{i,k} C_{i,k+G} \quad (6)$$

де матричні елементи визначаються як:

$$H_{k+G,k+G'} = (\hbar^2/2m)|k + G'|^2 \delta_{GG'} + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') + V_{ext}(G - G') \quad (7)$$

Перевага цього підходу полягає в тому, що матриця кінетичної енергії є діагональною, а потенціали обчислюються в k -просторі за допомогою перетворення Фур'є. Рівняння (6,7) розв'язуються незалежно для кожної точки першої зони Бріллюена, що технічно реалізується через діагоналізацію матриці гамільтоніана. Кількість плоских хвиль у розкладі (5) обмежується енергією обрізання $E_{cut} = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |k + G_{cut}|^2$. Як правило, для досягнення задовільної точності розрахунків необхідно використовувати близько 100 плоских хвиль на кожен атом у модельованій системі.

Огляд програмного комплексу ABINIT

Для проведення розрахунків у даній роботі було використано програмний комплекс ABINIT. Це потужний та вільно розповсюджуваний пакет програм,

який є одним із провідних світових інструментів для першопринципного моделювання в матеріалознавстві, фізиці твердого тіла та квантовій хімії. В основі ABINIT лежить Теорія функціоналу густини (DFT), яка дозволяє звести складну багатоелектронну проблему до розв'язання ефективних одноелектронних рівнянь Кона-Шема. Програма надає гнучкість у виборі ключових компонентів розрахунку.

Одним з таких компонентів є обмінно-кореляційний функціонал, для якого доступна велика бібліотека, що включає функціонали від простого наближення локальної густини та узагальненого градієнтного наближення до більш точних гібридних функціоналів та мета-GGA. Для представлення електронних хвильових функцій, тобто базисного набору, ABINIT використовує два основні підходи. Перший — це класичний та ефективний метод плоских хвиль, який застосовується для періодичних систем у поєднанні з псевдопотенціалами для опису валентних електронів. Другий, більш сучасний та точний підхід, — це метод проєкційних приєднаних хвиль, що поєднує обчислювальні переваги плоских хвиль із точністю методів, які враховують усі електрони.

За допомогою ABINIT можна обчислювати фундаментальні характеристики систем, що складаються з електронів та ядер, таких як молекули, наноструктури та об'ємні кристали. До базових можливостей належить розрахунок повної енергії системи та розподілу електронної густини. Програма також дозволяє виконувати структурну оптимізацію для пошуку рівноважної геометрії атомів і параметрів кристалічної ґратки шляхом мінімізації сил та напружень. Крім того, підтримується молекулярна динаміка з перших принципів для моделювання еволюції системи в часі при скінченних температурах, що дозволяє вивчати динамічні процеси та фазові переходи.

Однією з найсильніших сторін ABINIT є реалізація Теорії функціоналу густини в рамках теорії збурень, що дозволяє ефективно розраховувати відгук

системи на зовнішні збурення. Це дає доступ до широкого спектра макроскопічних властивостей, таких як динамічні та термодинамічні (фононні спектри, теплоємність), діелектричні та оптичні (діелектрична проникність, раманівські спектри), а також механічні властивості (пружні константи, модуль всебічного стиску, модуль Юнга).

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У даній роботі було проведено першопринципне моделювання дефектної підсистеми в алюмінієво-магнієвих сплавах з метою дослідження механізмів зміцнення, що виникають при легуванні. Основну увагу було приділено твердорозчинному зміцненню, яке є ключовим для деформованих алюмінієвих сплавів із низьким вмістом легуючих елементів. Розрахунки проводилися методом теорії функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) з використанням функціонала Пердью-Бурке-Ернзерхофа у програмному пакеті ABINIT. Цей підхід, на відміну від спрощених моделей, дозволяє враховувати не лише розмірний ефект, пов'язаний з різницею атомних радіусів, а й зміни в електронній підсистемі, що дає більш повне уявлення про фізичні процеси.

Для моделювання дефектів у кристалічній структурі було використано метод надкомірок. Оскільки програмні пакети для першопринципних розрахунків, такі як ABINIT, працюють з періодичними структурами, введення одного дефекту порушує цю періодичність. Щоб обійти це обмеження, створюється велика надкомірка, що містить дефект, яка потім періодично повторюється у просторі. За умови достатньо великого розміру надкомірки, взаємодія між періодично розташованими дефектами стає незначною, і модель адекватно описує ізольований дефект.

Заміщення атома алюмінію атомом магнію в об'ємному кристалі

Перший етап дослідження був присвячений моделюванню точкового дефекту заміщення в об'ємному кристалі алюмінію, що має гранецентровану кубічну (ГЦК) ґратку. Як відомо, атомний радіус магнію (160 пм) є більшим за атомний радіус алюмінію (143 пм). Це зумовлює виникнення локальних напружень і структурних спотворень у ґратці при введенні атома магнію. Цей ефект є однією зі складових механізму твердорозчинного зміцнення.

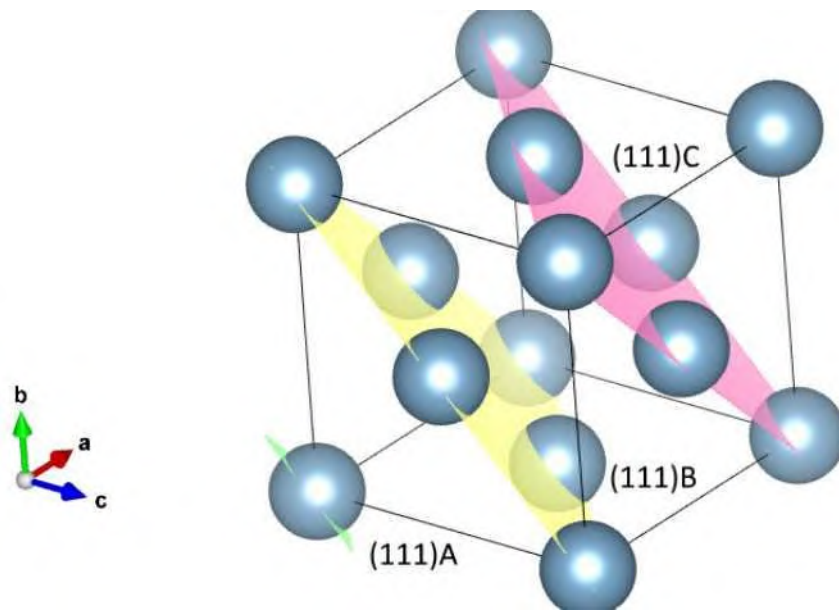


Рис. 11. Гранецентрована кубічна (ГЦК) кристалічна ґратка. Виділено кристалографічні площини (111)A, (111)B, та (111)C.

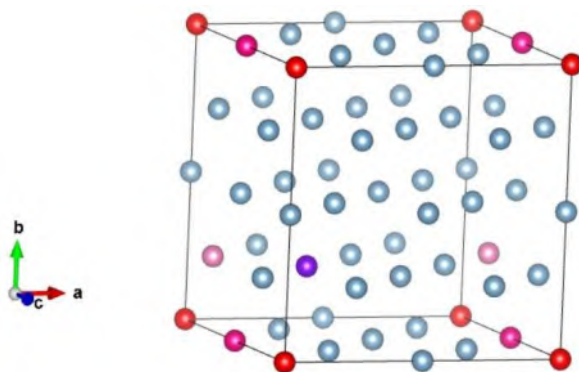


Рис. 12. Модель надкомірки з 32 атомів (2x2x2).

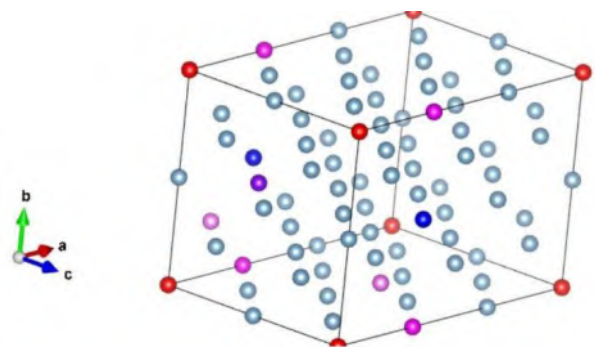


Рис. 13. Модель надкомірки з 48 атомів (3x2x2).

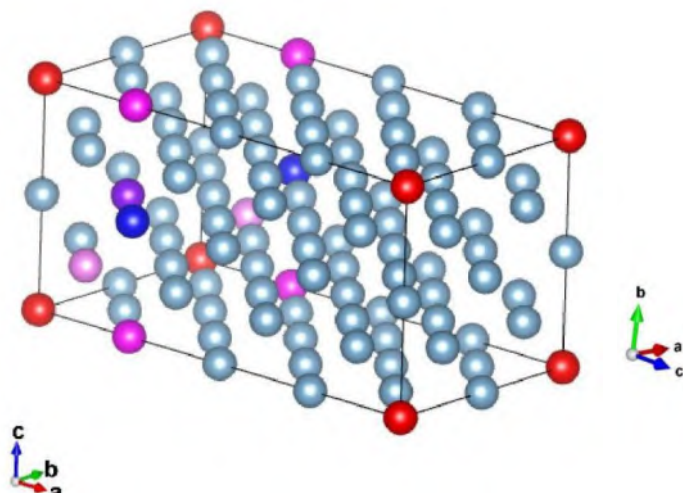


Рис. 14. Модель надкомірки з 64 атомів (4x2x2).

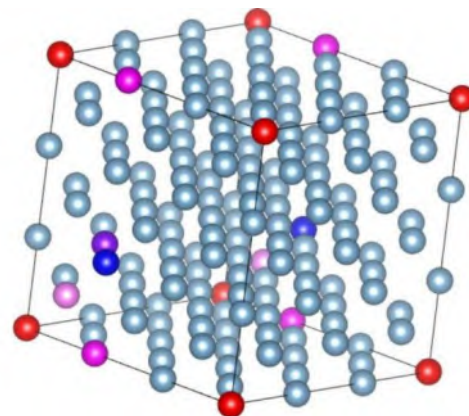


Рис. 15. Модель надкомірки з 108 атомів (3x3x3).

Для аналізу цих спотворень було розраховано парні кореляційні функції (ПКФ), що описують розподіл міжатомних відстаней. Розрахунки для надкомірки, що складалася з 32 атомів, показали, що введення атома магнію призводить до помітних змін. Зокрема, відстань до атомів першої координаційної сфери навколо домішкового атома магнію збільшилася приблизно на 1,01% порівняно з ідеальною ґраткою алюмінію. Водночас міжатомна відстань у другій координаційній сфері змінилася лише на -0,02%, а в третій – на +0,009%. Це свідчить про те, що основні спотворення локалізовані в безпосередній близькості до дефекту. Також спостерігалось невелике збільшення середнього параметра ґратки всієї надкомірки на 0,0088%, що є наслідком "розштовхування" атомів алюмінію більшим за розміром атомом магнію.

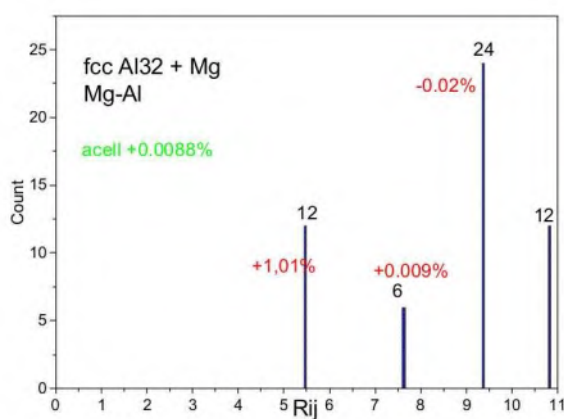


Рис. 16. Гістограма міжатомних відстаней для пар атомів Mg-Al у 32-атомній надкомірці. На графіку показано відсоткові зміни радіусів перших трьох координаційних сфер та загальну зміну параметра ґратки після структурної релаксації.

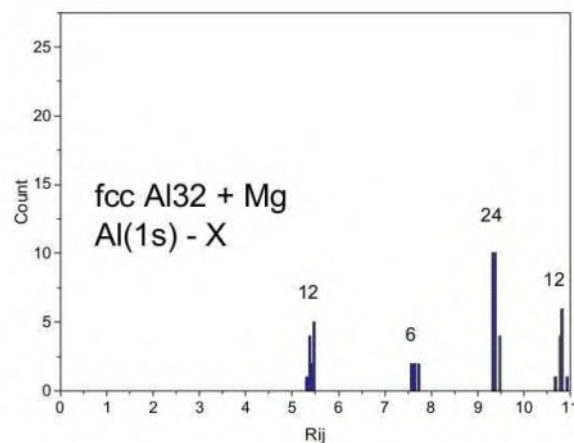


Рис. 17. Гістограма міжатомних відстаней від атома алюмінію першої координаційної сфери (Al(1s)) до всіх інших атомів у надкомірці.

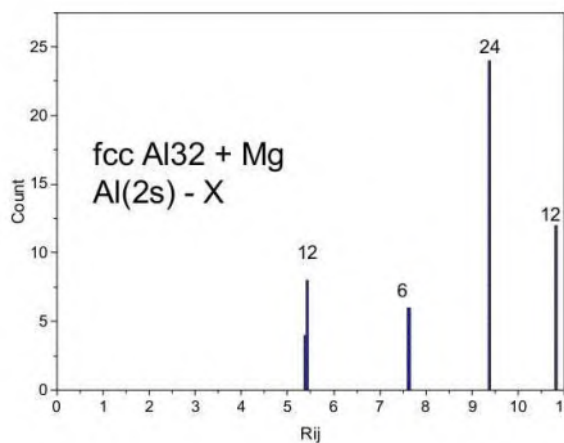


Рис. 18. Гістограма міжатомних відстаней від атома алюмінію другої координаційної сфери (Al(2s)) до всіх інших атомів у надкомірці.

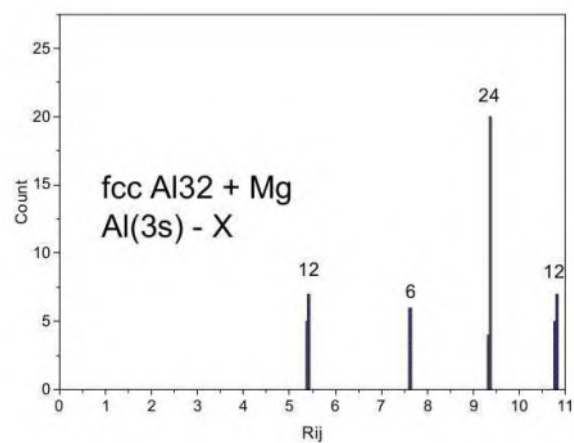


Рис. 19. Гістограма міжатомних відстаней від атома алюмінію третьої координаційної сфери

(Al(3s)) до всіх інших атомів у надкомірці.

Для перевірки збіжності результатів та мінімізації впливу періодичних граничних умов були розглянуті надкомірки різних розмірів та форм: 32 ($2 \times 2 \times 2$), 48 ($3 \times 2 \times 2$), 64 ($4 \times 2 \times 2$) та 108 ($3 \times 3 \times 3$) атомів. Аналіз показав, що величина спотворення першої координаційної сфери залежить від розміру надкомірки, однак ця залежність збігається до сталого значення. Наприклад, для надкомірки зі 108 атомів зміна радіуса першої координаційної сфери становила близько 1,4%. Це підтверджує, що обрана модель є стабільною, а отримані результати є фізично достовірними і не є артефактом, пов'язаним з малим розміром комірки.

Таблиця 1. Структурні параметри надкомірки 48 ($3 \times 2 \times 2$) до та після процесу комп'ютерної структурної релаксації

	Не релаксована надкомірка (Бор)	Релаксована надкомірка (Бор)	Відносна зміна	Дробова зміна (D-1)
ax	22.877116508	22.932225012	1.0024088920	0.002410000
ay	15.251410405	15.288149407	1.0024088921	0.002410000
az	15.251410405	15.288149407	1.0024088921	0.002410000
R1	5.392190000	5.439210000	1.0087200191	0.008720000
R2	7.625710000	7.626020000	1.0000406520	0.000040652
R3	9.339540000	9.366510000	1.0028877225	0.002890000
R4	10.784380000	10.810600000	1.0024312941	0.002430000

Таблиця 2. Структурні параметри надкомірки 64 (4×2×2) до та після процесу комп'ютерної структурної релаксації

	Не релаксована надкомірка (Бор)	Релаксована надкомірка (Бор)	Відносна зміна	Дробова зміна (D-1)
ax	30.54359546	30.569234901	1.0008394376	0.000839438
ay	15.27179773	15.284617451	1.0008394376	0.000839438
az	15.27179773	15.284617451	1.0008394376	0.000839438
R1	5.39940000	5.461070000	1.0114216394	0.011420000
R2	7.63590000	7.653390000	1.0022904962	0.002290000
R3	9.35203000	9.374810000	1.0024358348	0.002440000
R4	10.79879000	10.813580000	1.0013695979	0.001370000

Таблиця 3. Структурні параметри надкомірки 108 (3×3×3) до та після процесу комп'ютерної структурної релаксації

	Не релаксована надкомірка (Бор)	Релаксована надкомірка (Бор)	Відносна зміна	Дробова зміна (D-1)
ax	22.865694987	22.898740516	1.0014452012	0.00145
ay	22.865694987	22.898740516	1.0014452012	0.00145
az	22.865694987	22.898740516	1.0014452012	0.00145
R1	5.389500000	5.466170000	1.0142258094	0.01423
R2	7.621900000	7.644020000	1.0029021635	0.00290

R3	9.334880000	9.368520000	1.0036036885	0.00360
R4	10.778990000	10.812000000	1.0030624391	0.00306

Зміна механічних властивостей

Іншою важливою складовою твердорозчинного зміцнення є модульний ефект, тобто зміна пружних властивостей матеріалу при легуванні. За допомогою першопринципних розрахунків було визначено модуль всебічного стиснення (Bulk modulus, B) для чистого алюмінію та для сплаву Al-Mg. Для цього було розраховано залежність тиску від об'єму надкомірки (Рис. 20) при її рівномірному стисненні та розширенні. Отримане значення для чистого алюмінію склало $B = 78.17 \pm 0.37$ ГПа, що дуже добре узгоджується з експериментальним значенням 76 ГПа. Це вказує на застосовність використаного методу. Для сплаву AlMg (з одним атомом Mg у надкомірці на 32 атоми) розраховане значення модуля всебічного стиснення виявилось вищим і становило $B = 82.32 \pm 0.46$ ГПа. Таким чином, легування алюмінію магнієм призводить до збільшення його жорсткості, що є другим важливим фактором, який сприяє зміцненню матеріалу.

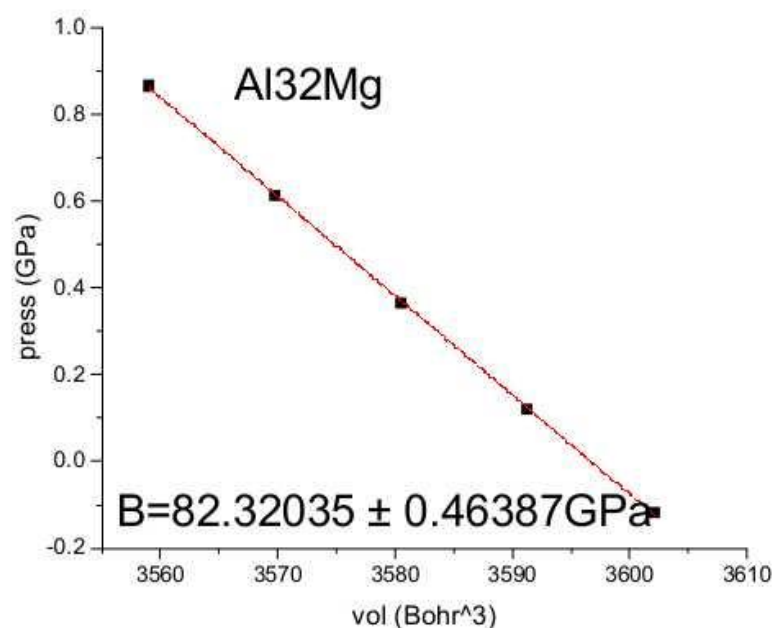


Рис. 20. Залежність тиску від об'єму для надкомірки Al32Mg. Модуль всебічного стиснення (B), визначений за нахилом апроксимуючої прямої, дорівнює 82.32 ± 0.46 ГПа.

Взаємодія атома магнію з крайовою дислокацією

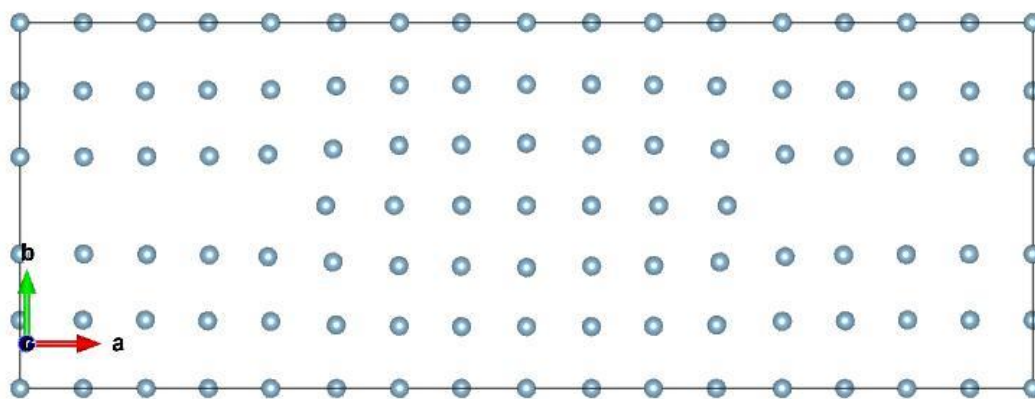


Рис. 21. Комірка (87 атомів) з крайовою дислокацією типу $\{100\}\langle 010\rangle\{001\}$.

Наступним кроком стало дослідження взаємодії точкових дефектів з лінійними дефектами, а саме з крайовими дислокаціями, оскільки саме перешкодження їх руху є основою зміцнення матеріалу. Для моделювання було створено надкомірку, що містила 87 атомів та крайову дислокацію типу $\{100\}\langle 010\rangle\{001\}$. Для створення крайової дислокації було видалено напівплощину атомів, після чого була проведена релаксація положень атомів у відповідності із силами розрахованими з перших принципів. Енергія утворення такої дислокації на одиницю довжини, розрахована за формулою:

$$E_{dis_unit_length} = \frac{1}{line_length} (E_{sup} - NE_{crys_Al})$$

де E_{sup} енергія надкомірки з крайовою дислокацією після відпалу, N – кількість атомів в надкомірці, E_{crys_Al} – енергія кристалічного алюмінію в розрахунку на один атом, $line_length$ – довжина дислокації.

Отримана енергія склала 0.01066 Га/Бор, що за порядком величини збігається з літературними даними [15], підтверджуючи адекватність створеної моделі.

Класична теорія, що базується на аналізі полів напружень (теорія "size-stress"), стверджує, що домішкові атоми накопичуються навколо лінії дислокації, утворюючи так звану атмосферу Коттрелла. При цьому атоми більшого розміру (як магній в алюмінії) повинні розташовуватися в області розтягу ґратки, тобто безпосередньо під екстра-площиною дислокації, де є більше вільного простору, щоб зняти локальні напруження.

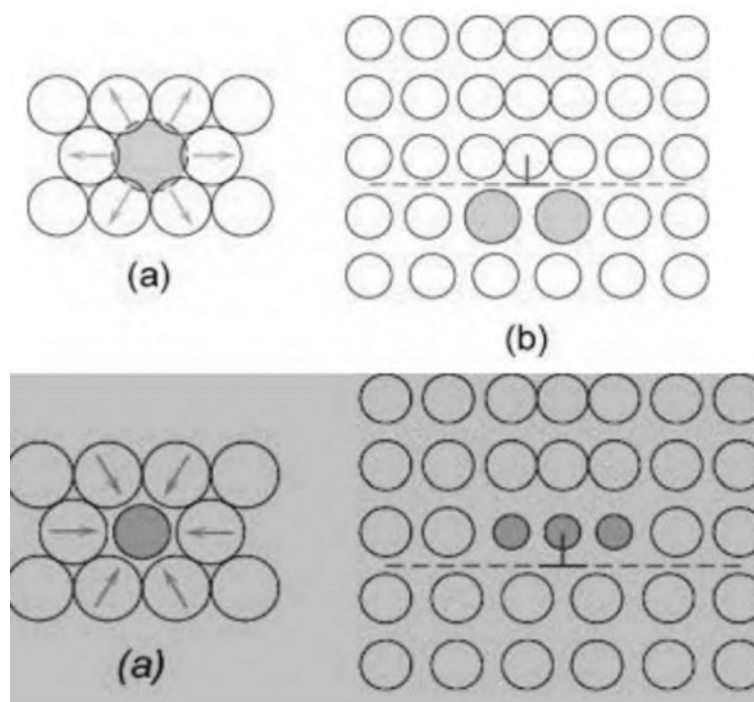


Рис. 22. Схематичне зображення взаємодії домішкових атомів з крайовою дислокацією та зняття локальних напружень. Вгорі: Великий домішковий атом розташовується в області розтягу дислокації, де є більше вільного простору. Внизу: Малий домішковий атом розташовується в області стиску, компенсуючи надлишковий тиск.

Для перевірки цієї гіпотези було проведено серію розрахунків, у яких атом магнію послідовно заміщував атоми алюмінію в семи різних позиціях поблизу ядра дислокації. Після релаксації атомних позицій для кожної конфігурації було розраховано повну енергію системи. Найбільш енергетично вигідною є

та позиція, яка відповідає мінімальній повній енергії системи, оскільки, згідно з другим законом термодинаміки, система завжди прагне до стану з найменшою енергією.

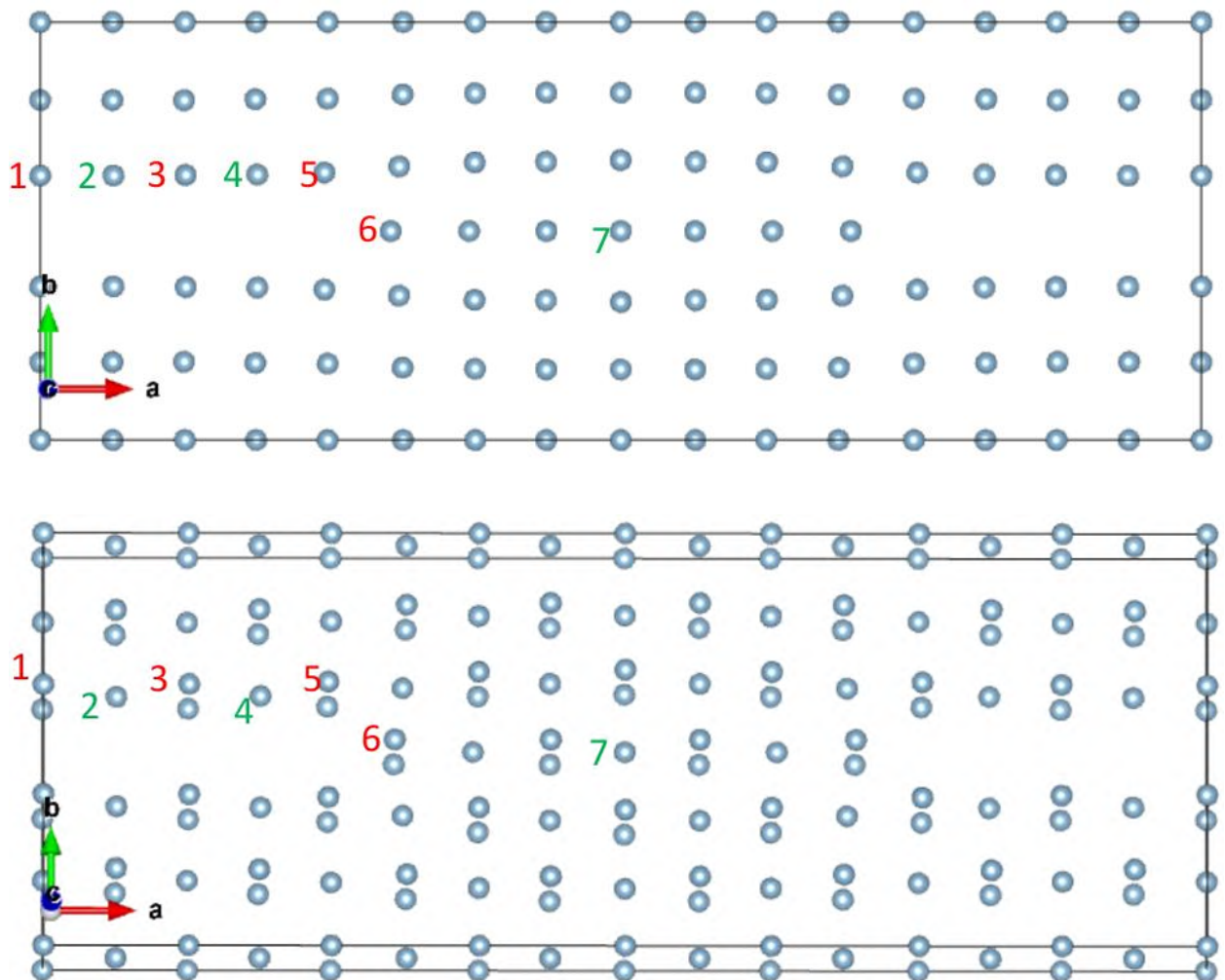


Рис 23. Комірка (87 атомів) з крайовою дислокацією з позначеними позиціями заміщення. Зеленим та червоним позначені позиції атомів, що мають різну координату z .

Результати моделювання показали, що, всупереч очікуванням простої розмірної теорії, найнижчу енергію мають конфігурації, де атом магнію розташований не безпосередньо біля ядра дислокації (позиція 5), а в позиціях 2 та 4, що знаходяться на певній відстані від нього. Енергія зв'язку атома магнію з дислокацією в цих позиціях становить приблизно 0,5 еВ (енергія позиції 7 -258,556Га, енергія позиції 4 -258,574Га), що вказує на зв'язаний

стан (атмосфера Коттрелла). Водночас позиція 5, яка, згідно з класичною моделлю, мала б бути найвигіднішою, виявилася менш стабільною.

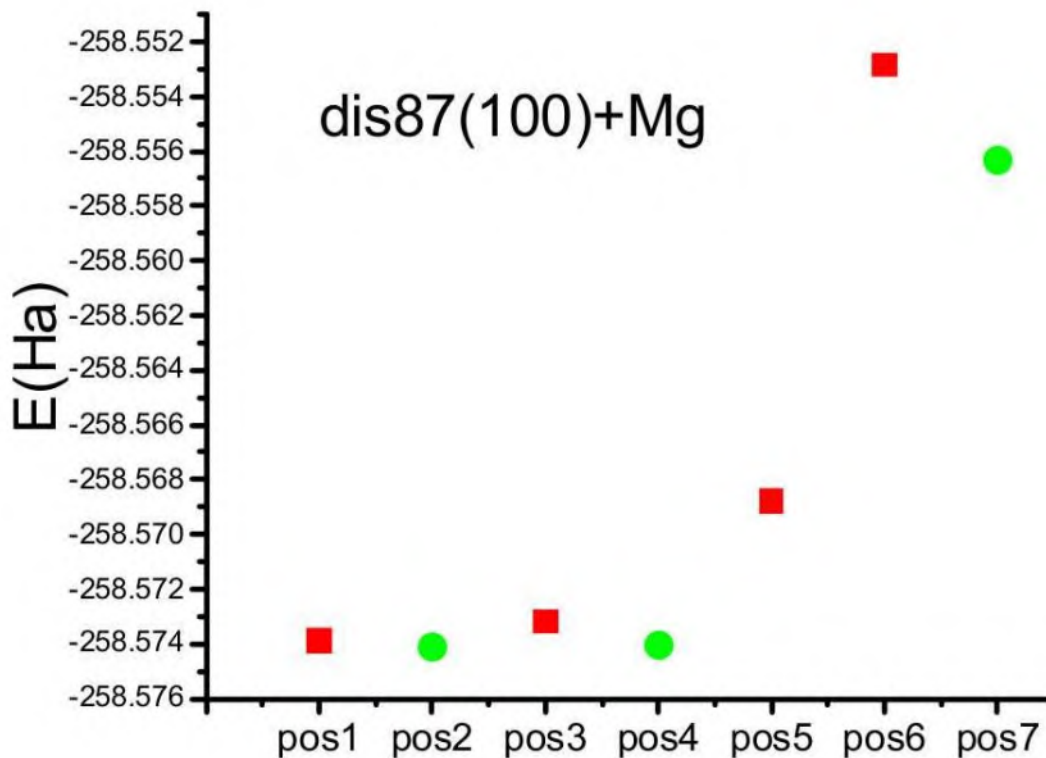


Рис. 24. Залежність повної енергії системи (E) в Гартрі від позиції атома магнію поблизу ядра крайової дислокації в 87-атомній надкомірці. Графік демонструє, що найнижчу енергію, а отже, найбільш стабільну конфігурацію, мають позиції 2 та 4. Зеленим та червоним позначені позиції атомів, що мають різну координату z .

Такий результат свідчить про те, що проста модель, яка враховує лише розмірний ефект та поля напружень, є неповною. Першопринципне моделювання, яке враховує також і перебудову електронної підсистеми, демонструє, що електронні ефекти відіграють значну, а іноді й вирішальну роль у визначенні енергетично вигідних позицій для домішкових атомів. Це підкреслює переваги та важливість застосування квантово-механічних методів для глибокого розуміння процесів, що відбуваються в матеріалах на атомному рівні.

ВИСНОВКИ

1. Першопринципне моделювання підтвердило, що введення атомів Mg в ґратку Al викликає локальні структурні спотворення, зумовлені різницею атомних радіусів, що проявляється у зміні міжатомних відстаней та невеликому збільшенні середнього параметра ґратки. Деформація атомної ґратки алюмінію навколо домішки магнію була досліджена за допомогою надкомірок, що містили 32, 48, 64 та 108 атомів. Було показано, що зміна міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери становить приблизно +1,4%, а для наступних координаційних сфер не перевищує 0,3%.
2. Розраховане значення модуля всебічного стиснення чистого алюмінію $B=78.17\pm0.37$ ГПа узгоджується з експериментальним значенням 76 ГПа. Показано, що легування магнієм призводить до збільшення модуля всебічного стиснення до $B=81.82\pm0.49$ ГПа для алюмінієво-магнієвих сплавів.
3. Дослідження взаємодії атома Mg з крайовою дислокацією показало наявність енергетично вигідних позицій для атома домішки поблизу її ядра (енергія зв'язку приблизно 0,5 eV), проте розподіл цих позицій не повністю описується простою теорією розмірного ефекту, що вказує на важливість врахування електронних ефектів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Huang, J., Li, M., Chen, J., et al. Electronic structure and atomic migration of the fourth, fifth, and sixth period atoms in aluminum alloys: First principles calculation. *Vacuum*, 210,1111823. 2023.
2. Ma, D. First-principles investigations of solid solution strengthening in Al alloys (Doctoral dissertation, RWTH Aachen University). Shaker Verlag, 2011.
3. Sanders, R.E., Baumann, S.F. and Stumpf, H.C. History of wrought aluminium alloy development. In Vasudevan, A.K. and Doherty, R.D. (Eds.), *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31, Aluminium Alloys—Contemporary Research and Applications. Academic Press, 1989.
4. Starke, E.A. Jr, and Staley, J.T. Application of modern aluminium alloys to aircraft, *Progr.Aerospace Sci.*, 32, 131. 1996.
5. Lumley, R.N. (Ed.). *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
6. Davis, J.R. et al. *ASM Specialty Handbook on Aluminium Alloys*. ASM International, 1993.
7. Kim, N.J. Designing with aluminium alloys. In Totten, G.E. Xie, L, and Funatani, K, (Eds.), *Handbook of Mechanical Alloy Design*. Marcel Dekker Inc., 2004.
8. The Aluminium Association Inc. *International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminium and Wrought Aluminium Alloys*. The Aluminium Association Inc., 2004.
9. The Aluminium Association Inc. *Tempers for Aluminium Alloy Products*. The Aluminium Association Inc., 2004.

10. Nie, J.F., Morton, A.J. and Muddle, B.C. (Eds.). Proc. 9th Inter. Conf. on Aluminium Alloys, Brisbane, Australia, Mater. Forum. Inst. of Mater. Eng. Australasia, 2004.
11. Sato, T., Kumai, S., Kobayashi, T., and Murakami, Y. (Eds.). Proc. 6th Inter. Conf. On Aluminium Alloys. Japan Inst. of Light Metals, 1998.
12. Grimes, R. Superplastic forming: evolution from metallurgical curiosity to major manufacturing tool, Mater. Sci. Technol., 19, 3. 2003.
13. Egan, D.R., Ponce de León, C., Wood, R.J.K., Jones, R.L., Stokes, K.R. and Walsh, F.C. Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries, J. Power Sources, 235, 293. 2013.
14. Lin, M.C., Gong, M., Lu, B., Wu, Y., Wang, D.Y., Guan, M., Angell, M., Chen, C., Yang, J., Hwang, B.J. and Dai, H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, Nature, 520, 324. 2015.
15. Atomistic calculations of dislocation core energy in aluminium, PHYSICAL REVIEW B 95, 054112. 2017.
16. Yuryev, P.O., Baranov, V.N., Orelkina, T.A., Bezrukikh, A.I., Voroshilov, D.S., Murashkin, M.Y., Partyko, E.G., Konstantinov, I.L., Yanov, V.V., Stepanenko, N.A. Investigation the structure in cast and deformed states of aluminum alloy, economically alloyed with scandium and zirconium, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 115 (1–2) 263–274. 2021.
17. Huang, J.T., Li, M.W., Liu, Y., Chen, J.Y., Lai, Z.H., Hu, J., Zhou, F., Zhu, J.C. A first-principles study on the doping stability and micromechanical properties of alloying atoms in aluminum matrix, Vacuum 207 111596. 2023.
18. Curtin, W.A., Olmsted, D.L., Hector Jr., L.G. A predictive mechanism for dynamic strain ageing in aluminium-magnesium alloys, Nat. Mater. 5 (11) 875–880. 2006.

19. Leyson, G.P.M., Curtin, W.A., Hector Jr., L.G., Woodward, C.F. Quantitative prediction of solute strengthening in aluminium alloys, *Nat. Mater.* 9 (9) 750–755. 2010.
20. Mantina, M., Shang, S.L., Wang, Y., Chen, L.Q., Liu, Z.K. 3D transition metal impurities in aluminum: A first-principles study, *Phys. Rev. B.* 80 (18) 184111. 2009.