Письма в ЖЭТФ, том 76, вып. 2, с. 115 – 117 © 2002 г. 25 июля

Структурная модель стеклования чистых металлов

А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко

Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия[1)]

Поступила в редакцию 11 июня 2002 г.

Методом молекулярной динамики на примере модели железа с парным межатомным потенциалом Пака-Доямы показано, что в основе структурной стабилизации аморфной фазы чистых металлов лежит образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в вершинах и в центрах которых расположены атомы.

PACS: 61.43.–j

Одной из наиболее актуальных и не решенных задач физики стеклования является установление принципиальных различий между атомными структурами расплава и металлического стекла. Это связано с тем, что существующие дифракционные методы изучения структуры неупорядоченных материалов дают лишь одномерную усредненную картину распределения атомов в виде структурных функций, а предложенные модели ближнего порядка на основе случайной плотной упаковки атомов (модель Бернала и др.) или координационных многогранников (модель Франка-Каспера и др.) одинаково успешно применяются для описания взаимного расположения атомов как в жидких, так и в аморфных металлах, оставляя при этом открытым вопрос об индивидуальных особенностях их структурной организации.

Существенный прогресс в формировании модельных представлений о структуре жидкого и аморфного состояний металлических систем, а также атомных механизмов их взаимных превращений может быть достигнут на пути проведения компьютерных экспериментов в рамках метода молекулярной динамики (МД) с использованием высокоэффективных, хорошо оптимизированных алгоритмов и адекватных потенциалов межатомного взаимодействия.

В настоящей работе представлены результаты МД-эксперимента по изучению структурных превращений при нагреве в изохорических условиях модели аморфного железа из исходного состояния "мгновенно замороженного" расплава.

Взаимодействие между атомами описывали с помощью эмпирического парного потенциала Пака-Доямы, который имеет вид полинома четвертой степени [1]:

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= -0.188917(r-1.82709)^4 + \\ &+ 1.70192(r-2.50849)^2 - 0.198294\,\text{эВ} \qquad (1)\end{aligned}$$

(r выражено в А). Радиус обрезания потенциала (расстояние, при котором потенциал и его первая производная плавно обращаются в нуль) равен $r_c = 3.44$ Å. Параметры этого потенциала определены из данных по упругим свойствам α-Fe. Использование его при моделировании жидкого и аморфного железа обеспечивает хорошее согласие расчетных и экспериментальных структурных характеристик [2 – 4].

Вначале была построена МД модель жидкого железа при $T = 1823$ К с реальной плотностью 7030 кг/м^3 [5]. В качестве исходной структуры была взята случайная плотная упаковка атомов. Модель содержала 100000 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Атомам в начальный момент времени сообщались скорости согласно распределению Максвелла. Методика МД расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения с временным шагом $\Delta t = 1.523 \cdot 10^{-15}$ с по алгоритму Верле [6]. Система выдерживалась при указанной температуре в течение 2000 временных шагов (изотермические условия). Затем температурное ограничение снималось и в системе на протяжении 4000 временных шагов при постоянной внутренней энергии (адиабатические условия) устанавливалось тепловое равновесие. Исходное аморфное состояние получали "мгновенной" закалкой методом статической релаксации (СР) модели расплава, предварительно увеличив ее плотность до значения 7800 кг/м^3 (в связи с отсутствием экспериментальных данных плотность выбирали в соответствии с данными для α-Fe [7] с учетом поправки $\sim 1\%$ на аморфизацию).

Далее систему в изохорических условиях нагревали со скоростью $4.4 \cdot 10^{12}$ К/с. Циклическая процедура нагрева сводилась к ступенчатому повышению температуры на $\Delta T = 20$ К ($T_i = i \times \Delta T$, где T_i –

[1)]e-mail: mfm@ns1.vstu.ac.ru

температура “окружающей среды” на i-ом цикле), поддержанию этой температуры в системе на протяжении $1000 \times \Delta t$ и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение $2000 \times \Delta t$. Таким образом, продолжительность одного цикла составляла $3000 \times \Delta t$ или $4.569 \cdot 10^{-12}$ с. Следует отметить, что температура системы T, находящейся в адиабатических условиях, и температура “окружающей среды” T_i строго не совпадают между собой. После каждого цикла систему методом СР переводили в состояние с $T = 0$ К, предоставляя возможность атомам занять равновесные положения в локальных потенциальных ямах. Для статически релаксированных моделей рассчитывали потенциальную энергию (U_0) и произведение давления на объем (P_0V). Такая процедура позволяла определять степень структурной релаксации модели с ростом температуры.

Как видно из рис.1а, потенциальная энергия и произведение давления на объем статически релаксированных моделей в процессе нагрева непрерывно уменьшаются, что является следствием интенсивной структурной релаксации исходной неупорядоченной фазы. При ~ 920 К эти зависимости проходят через минимум и далее с ростом температуры монотонно увеличиваются. При $T > 920$ К наблюдается резкое повышение величины среднего суммарного смещения атомов, что свидетельствует о смене механизма перемещения атомов от активационного к безактивационному, характерному для диффузии атомов в жидкости [8].

Для выяснения характера атомных перестроек в процессе структурной релаксации проведен статистико-геометрический анализ на основе многогранников Вороного (МВ). В связи с тем, что из всех координационных многогранников плотноупакованных структур икосаэдр является наиболее энергетически стабильным, а наличие осей пятого порядка делает его несовместимым с трансляционной симметрией, формирование аморфной структуры чистых металлов на основе таких координационных многогранников затрудняет процесс атомной перестройки при кристаллизации и создает предпосылки для стабилизации аморфного состояния. Поэтому в настоящем исследовании основное внимание было уделено изучению закономерностей эволюции структурных элементов с икосаэдрической симметрией в процессе изохронного отжига. Напомним, что отдельный МВ можно описать совокупностью чисел n_q, равных числу граней, имеющих q сторон (n_3- n_4- n_5- ...) [9]. МВ икосаэдра является пентагональный додекаэдр (0-0-12). Установлено, что в исходной модели “замороженной” жидкости доля атомов,

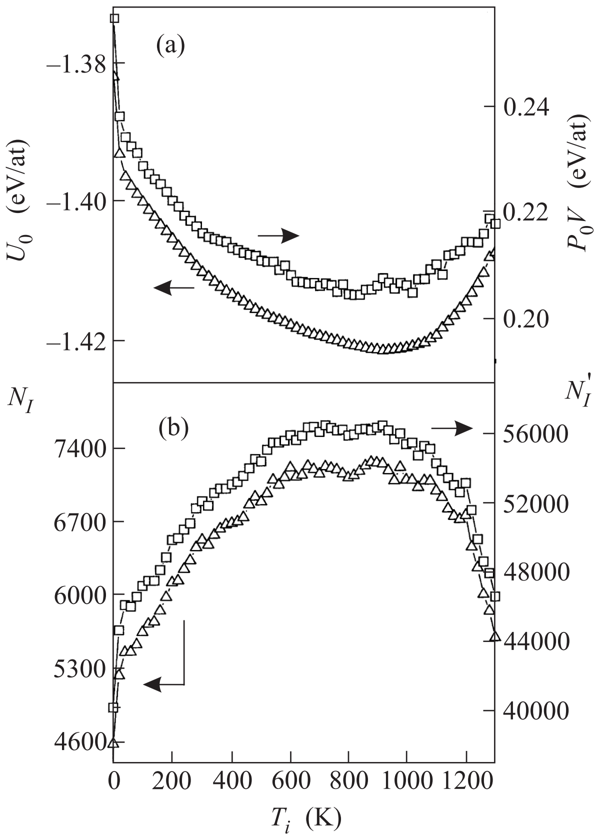

Рис.1. Зависимость от температуры “окружающей среды” T_i потенциальной энергии U_0 ($\triangle$) и произведения давления на объем P_0V ($\square$) модели железа после статической релаксации – (a); а также числа атомов N_I, находящихся в центрах икосаэдров ($\triangle$), и общего числа атомов N_I', задействованных в построении икосаэдров, ($\square$) – (b). Скорость нагрева в модели $4.4 \cdot 10^{12}$ К/с

находящихся в центрах икосаэдров, составляет 4.593%, а общая доля атомов, задействованных в построении икосаэдров – 40.276% (каждому икосаэдру в среднем принадлежит ~ 9 атомов) (рис.1,b). В наиболее структурно отрелаксированной модели при 920 К эти величины достигают соответственно значений 7.258% и 56.502% (каждому икосаэдру в среднем принадлежит ~ 8 атомов), что свидетельствует об увеличении числа атомов, принадлежащих одновременно нескольким икосаэдрам.

На рис.2а приведены парные функции радиального распределения $g_{II}(r)$ атомов, находящихся в центре икосаэдров, рассчитанные при температурах “окружающей среды” 0, 920 и 1300 К. Следует отметить, что вид этой функции практически не зависит от температуры. Первый пик $g_{II}(r)$ соответствует контакту взаимопроникающих икосаэдров, второй –

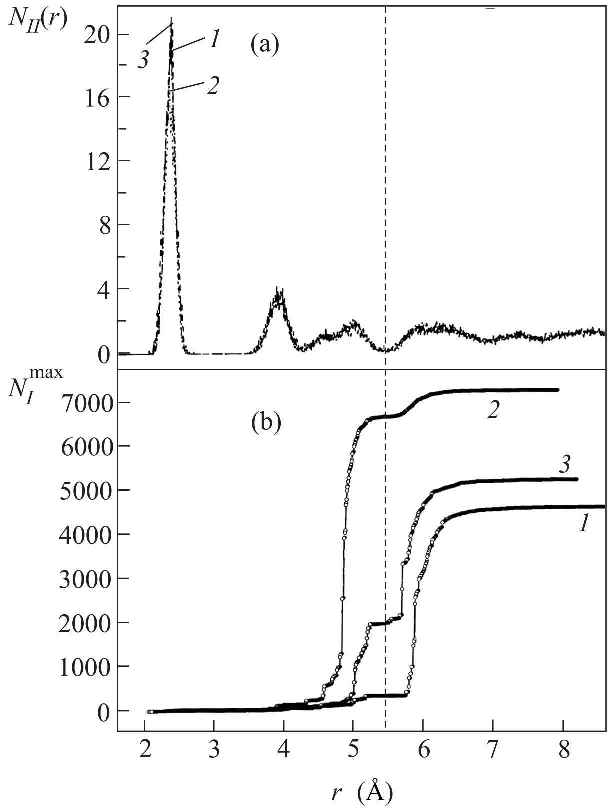

Рис.2. Парная функция радиального распределения $g_{II}(r)$ атомов, находящихся в центрах икосаэдров, (a) и число таких атомов $N_I^{\max}$ в наибольшем по размеру кластере с расстояниями между соседями, меньшими либо равными r (b). Пунктирная вертикальная линия разделяет области взаимопроникающих и контактирующих между собой (слева) и изолированных (справа) икосаэдров. Кривые *1, 2* и *3* соответствуют температурам "окружающей среды" 0, 920 и 1300 К

контакту икосаэдров по граням и ребрам, а третий (расщепленный) – контакту икосаэдров по ребрам и вершинам.

На основе изучения взаимного расположения атомов, находящихся в центрах икосаэдров, в рамках теории протекания (рис.2b) и анализа их парной функции радиального распределения (рис.2a) показано, что в "замороженной" жидкости отсутствует перколяционный кластер из контактирующих друг с другом икосаэдров, тогда как в процессе нагрева до 920 К происходит образование перколяционного кластера, его "уплотнение" за счет смещения порога перколяции в сторону малых r и увеличение числа икосаэдров в кластере. Перколяционный кластер при температуре 920 К состоит как из взаимопроникающих икосаэдров, так и из контактирующих по граням, ребрам и некоторым вершинам. Он имеет фрактальную размерность $D = 2.51$ и включает в себя 2536 икосаэдров. Однако увеличение допустимого расстояния между соседними атомами с икосаэдрической координацией приводит к быстрому росту числа контактирующих икосаэдров в кластере и его фрактальной размерности. В области расстояний разрыва связей между икосаэдрами (штриховая вертикальная линия на рис.2) фрактальная размерность достигает величины $D = 2.992$, а кластер состоит уже из 6594 икосаэдров, в построении которых участвует 49.649% всех атомов модели. В пересчете на объем 1 мм^3 эта величина уменьшается до 45.613%. Нагрев выше 920 К сопровождается уменьшением общей доли икосаэдров (рис.1b) и последующим распадом перколяционного кластера из контактирующих икосаэдров (рис.2b).

Таким образом, фрактальный кластер из несовместимых с трансляционной симметрией икосаэдров, в построении которых задействована практически половина всех атомов, играет роль сдерживающего кристаллизацию связующего каркаса и является, по-видимому, той фундаментальной основой структурной организации твердого аморфного состояния чистых металлов, которая принципиально отличает его от расплава.

---

1. H. M. Pak and M. Doyama, J. Fac. Eng., Univ. of Tokio **30B**, 111 (1969).
2. R. Yamamoto, H. Matsuoka, and M. Doyama, Phys. Stat. Sol. **(a)45**, 305 (1978).
3. Д. К. Белащенко, ФММ **60**, 1076 (1985).
4. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Расплавы **1**, 55 (1998).
5. А. А. Вертман, А. М. Самарин, *Свойства расплавов железа*, М.: Наука, 1969.
6. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
7. К. Дж. Смитлз, *Металлы*, М.: Металлургия, 1980.
8. Д. К. Белащенко, УФН **169**, 361 (1999).
9. J. L. Finney, J. Comp. Phys. **32**, 137 (1979).