

- ка и образование: Сборник научных статей, под ред. Голубя П.Д. Барнаул, изд-во БГПУ. - 2005. - С.84-86.
4. Аксенов М.С., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю., Краснов В.Ю., Старостенков М.Д. Стабильность вакансионных кластеров в ГЦК металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. - №4. - С. 24-31.
 5. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Исследование структуры аморфного никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2006. - №4. - С. 37-45.
 6. Полетаев Г.М., Старостенков Д.М., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д., Краснов В.Ю. Динамические коллективные атомные смещения в металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2006. - №4. - С. 130-134.
 7. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Исследование структуры аморфного никеля методом молекулярной динамики // Труды 10-го междунар. симпозиума “Упорядочение в металлах и сплавах” (Ordering in Metals and Alloys, ОМА-10). - Ростов на Дону, с.Лоо, 2007. - С. 154-157.
 8. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М. Исследование кристаллизации аморфного никеля методом молекулярной динамики // Горизонты образования (электронный журнал).- 2009.- вып.11 (Труды 6-й Всероссийской научно-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и молодежь – 2009") http://edu.secna.ru/publish/gorizonty_obrazovania/2009/n11/nim2009/nim2009.htm
 9. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М. Молекулярно-динамическое исследование кристаллизации аморфного никеля // Сборник трудов Всероссийской конференции "Новые материалы. Создание, структура, свойства - 2009", Томск. - 2009. - С. 192-196.

На правах рукописи

Краснов Владимир Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО Ni
И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ
ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Работа выполнена в ГОУ ВПО

«Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Полетаев Г.М.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Сагалаков А.М.
доктор физико-математических наук,
Каширин В.Б.

Ведущая организация: ЦНИИчермет им. И.П.Бардина

Защита состоится «24» декабря 2009 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Автореферат разослан «___» ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Романенко В.В.

8. Квеглис Л.И. Структурообразование в аморфных и нанокристаллических пленках сплавов на основе переходных металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. - Красноярск, 2005. - 280 с.

9. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. - М.: Металлургия, 1987. - 328 с.

10. Полетаев Г.М. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений в объеме кристаллов и вблизи границ зерен наклона в ГЦК металлах. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. - Барнаул, 2008. - 356 с.

11. Motorin V.I. Vitrification kinetics of pure metals // Phys. status solidi A.- 1983. - V.80, №2. - P. 447-456.

12. Baikov A.P., Ivanchenko V.A., Motorin V.I. et al. The one-component metallic glasses from nickel and molybdenum // Phys. Lett. A. - 1985. - V.113, №1. - P.38-40.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Медведев Н.Н., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Пожидаева О.В., Терещенко О.А., Ракитин Р.Ю., Краснов В.Ю., Попов В.А. Образование и агрегация пар Френкеля при имплантации внедренных атомов в сплаве Ni₃Al // Изв. вузов. Физика. - 2007. - №9. - С. 421-423.
2. Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Синяев Д.В., Полетаев Г.М., Громов В.Е., Попов В.А., Коваленко В.В., Краснов В.Ю. Механизмы диффузии атомов вблизи границ зерен наклона в интерметаллиде Ni₃Al при одноосной деформации сжатия-растяжения // Деформация и разрушение материалов. - 2007. - №11. - С. 10-16.
3. Старостенков М.Д., Ракитин Р.Ю., Полетаев Г.М., Синяев Д.В., Краснов В.Ю. Диффузия атомов вблизи границ зерен наклона в интерметаллиде Ni₃Al при наличии высокой концентрации точечных дефектов // Деформация и разрушение материалов. - 2008. - №5. - С. 8-11.
4. Poletaev G.M., Krasnov V.Yu., Starostenkov M.D., Medvedev N.N. The research of the structure of amorphous metals by molecular dynamics method // Journal of Physics: Conference Series. - 2008. - V. 98. - 042011.

Прочие статьи:

1. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Краснов В.Ю., Ракитин Р.Ю., Аксенов М.С. Молекулярная динамика: основные проблемы моделирования // Труды 9-й междунар. научн.-техн. конференции "Композиты – в народное хозяйство" (Композит - 2005). - Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2005. - С. 87-91.
2. Полетаев Г.М., Краснов В.Ю., Старостенков М.Д. Исследование структуры аморфных металлов // Труды 9-й междунар. научн.-техн. конференции "Композиты – в народное хозяйство" (Композит - 2005). - Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2005. - С. 129-133.
3. Аксенов М.С., Ракитин Р.Ю., Пучин С.Л., Краснов В.Ю. Использование метода молекулярной динамики для изучения микромеханизмов диффузии / Физи-

нее идеальные тетраэдры. С удалением от «ядер идеальности» деформация тетраэдров, как правило, увеличивается. Среднее расстояние между «ядрами» составляет в среднем 10-12 Å. Цепочки Делоне (цепочки сопряженных идеальных тетраэдров) не обнаружены.

4. В течение кратковременной выдержки при температуре ниже температуры кристаллизации аморфной фазы (300 К) в образцах, закалённых со скоростями 10^{14} и 10^{15} К/с, происходит структурная релаксация, заключающаяся в реконфигурации и плавном росте кластеров ГЦК и икосаэдрической фаз. Рост кластеров ГПУ относительно менее интенсивен.

5. Аморфная структура Ni, полученного при закалке из расплава со скоростями 10^{14} и 10^{15} К/с переходит в аморфно-нанокристаллическую структуру при кратковременной выдержке образцов с температурой выше температуры кристаллизации аморфного никеля (650 К). Переход осуществляется очень быстро, менее чем за 500 пс. В ряде случаев аналогичный процесс наблюдается также при выдержке с температурой ниже температуры кристаллизации аморфного Ni (300 К).

6. При выдержке аморфного Ni при температуре выше температуры кристаллизации (650 К) расчетные блоки, содержащие зародыш ГЦК структуры (небольшой кластер ГЦК кристалла, включающий несколько десятков атомов), кристаллизуются в течение кратковременной (1,5 нс) выдержке почти полностью. В процессе выдержки происходит интенсивный рост кластеров как ГЦК, так и икосаэдрической, фаз, однако при их контакте ГЦК кластеры подавляют рост кластеров икосаэдрической фазы и перестраивают их структуру под ГЦК. Такая перестройка структуры происходит в течение очень короткого времени, скорость распространения полиморфного превращения соизмерима со скоростью распространения упругих волн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башев В.Ф., Мирошниченко И.С., Доценко Ф.Ф. Особенности кристаллизации сплавов Al-Ni при сверхбыстром охлаждении // Изв. АН СССР. Металлы. - 1989. - №6. - С. 55-58.
2. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. - М.: ВИНТИ, 1980. - т.13. - С.3-78.
3. Петраковский Г.А. Аморфные магнетики // Успехи физических наук.- 1981.- Т.134, №2.- С. 305-331.
4. Лихачев В.А., Шудегов В.Е. Принципы организации аморфных структур. - С.Пб.: Изд-во С.Пб.У., 1999 - 227 с.
5. Муницина Т.Н. Молекулярно-динамическое исследование структуры металлических стекол. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н.- С.Пб., 1994.- 24 с.
6. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000 - 214 с.
7. Каширин В.Б. Компьютерное моделирование структуры и свойств аморфных металлов и сплавов. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. - Томск, 2005. - 238 с.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние десятилетия уделяется большое внимание металлическим стеклам, то есть металлам и сплавам, находящимся в твердом аморфном состоянии. Они обладают рядом исключительных свойств: очень прочны и в то же время пластичны, имеют свойства магнитомягких материалов, коррозионно стойки, что обуславливает широкие перспективы их применения в промышленности. Металлические стекла чаще всего получают путем сверхбыстрого охлаждения из жидкого или газообразного состояний (помимо этого существуют также методы металлизации и распыления). Для чистых металлов критическая скорость охлаждения, при которой возможно образование твердого аморфного металла, очень велика и находится в диапазоне 10^{10} – 10^{13} К/с. Тем не менее, в настоящее время получают аморфный никель как методом вакуумного напыления [1], так и закалкой из жидкого состояния [2].

Относительно микроструктуры аморфных металлов на данный момент сложилось представление как о метастабильном неполикристаллическом состоянии с высокой степенью ближнего упорядочения. При этом отмечается, что для кристаллизации стеклометаллов необходим отжиг, чтобы преодолеть активационный барьер, препятствующий кристаллизации. О неполикристаллическости стеклометаллов с одной стороны и высокой степени ближнего упорядочения с другой свидетельствуют многочисленные рентгеноструктурные данные и данные компьютерных моделей. Существует несколько моделей, объясняющих такой характер структурной организации в аморфных металлах: кристаллическая, дислокационная, модель случайной плотной упаковки твёрдых сфер (СПУТС), кластерная.

В настоящее время остается достаточно много нерешенных вопросов, связанных с атомной структурой аморфных металлов и процессами, протекающими в них на атомном уровне при температурных и силовых воздействиях. К таким вопросам, например, относится справедливость и рамки применимости различных структурных моделей аморфных металлов. Если принимать на вооружение наиболее популярную кластерную модель, необходимо выяснить размеры, стабильность и условия образования кластеров (сопряженных тетраэдров или многогранников Франка-Каспера) в различных аморфных структурах. Кроме того, представляет интерес вопрос, касающийся структуры в области сопряжения кластеров, а также механизмов их трансформации при температурных и силовых воздействиях.

Малоизученным является процесс кристаллизации аморфных металлов. Основные закономерности протекания кристаллизации на макроскопическом уровне удалось установить только для сплавов металл-металлоид. Что касается кристаллизации металлических стёкол из чистых металлов, на данный момент имеется крайне мало экспериментальных данных для предложения хоть какой-нибудь модели протекания данных процессов, особенно на атомном уровне.

Решение подобных вопросов с помощью реальных экспериментов весьма затруднительно, поскольку для этого необходимы исследования структуры и ее динамики на атомном уровне. В данном случае наиболее эффективным является применение метода компьютерного моделирования, который позволяет с доста-

точной точностью в рамках модели учитывать и контролировать параметры исследуемого явления, изучать в динамике процессы, протекающие на атомном уровне с использованием различных наглядных визуализаторов структуры.

Цель работы заключается в изучении с помощью метода молекулярной динамики атомной структуры аморфного Ni и структурных превращений, сопровождающих его кристаллизацию.

Научная новизна диссертационной работы заключается в исследовании структуры аморфного Ni в зависимости от скорости охлаждения из жидкого состояния на содержание и расположение фаз ГЦК, ГПУ и Франка-Каспера, а также структурных тетраэдров. Выяснено, что в зависимости от скорости охлаждения аморфный Ni может иметь, как минимум, два варианта структуры. При охлаждении со скоростью порядка 10^{14} К/с структура состоит преимущественно из сопряженных и в различной степени деформированных тетраэдров, а при скорости порядка 10^{13} К/с в металле возможно формирование кластеров икосаэдрической фазы, состоящих из взаимопроникающих икосаэдров. Показано, что в структуре аморфного Ni практически отсутствуют 14-, 15- и 16-вершинные многогранники Франка-Каспера, а также цепочки Делоне (цепочки сопряженных идеальных тетраэдров). Проведено исследование с помощью метода молекулярной динамики процесса кристаллизации аморфного Ni. Обнаружено, что в процессе выдержки с заданной температурой происходит интенсивный рост кластеров как ГЦК, так и икосаэдрической, фаз, однако при их контакте ГЦК кластеры подавляют рост кластеров икосаэдрической фазы и перестраивают их структуру под ГЦК.

Достоверность результатов обеспечивается применением известных и апробированных методик (метод молекулярной динамики, методика определения параметров потенциалов межатомного взаимодействия), и сравнением полученных результатов с результатами экспериментальных и теоретических работ других авторов.

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что полученные результаты могут быть использованы для развития теоретических представлений о структуре аморфных металлов и способах управления ею. Обнаруженные в работе различные варианты структуры аморфного Ni позволяют предположить существование нескольких метастабильных фаз, отличающихся не только условиями получения и температурными границами стабильности, но и своими свойствами. Кроме того, результаты молекулярно-динамических исследований настоящей работы могут быть использованы в качестве демонстрационного материала для студентов физических специальностей, на их базе возможно создание работ для лабораторного практикума.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В зависимости от скорости охлаждения аморфная фаза Ni может иметь, как минимум, два варианта структуры. При охлаждении со скоростью порядка 10^{13} К/с в металле возможно формирование кластеров икосаэдрической фазы, состоящих из

ставлял собой совокупность нескольких крупных кластеров, содержащих несколько сот и более атомов. В дальнейшем начинался лавинообразный рост наиболее крупного кластера ГЦК за счёт поглощения кластеров другого типа. Реконфигурация происходила преимущественно по двум механизмам:

1) В случае поглощения некоторого объёма, содержащего набор из мелких кластеров, происходило «окружение» его кластером ГЦК, после чего следовала очень быстрая реконфигурация данного объёма.

2) В случае контакта с достаточно большим кластером ГПУ или Ф-К, происходило «присоединение» его к кластеру ГЦК, с последующей реконфигурацией всего объёма присоединённой области. Реконфигурация всего присоединённого кластера протекала чрезвычайно быстро, – скорость полиморфного превращения была соизмерима со скоростью распространения упругих волн.

В обоих случаях была важна площадь контакта с присоединяемой областью. Если при поглощении крупных образований ГЦК-кластеру достаточно контакта с $1/8 - 1/4$ поверхности поглощаемого кластера, то в случае неупорядоченной области кластеру ГЦК необходимо было образовать «стакан» вокруг присоединяемой области для контакта с 60-80% поверхности.

После прекращения быстропротекающих процессов, сопровождающихся резкими повышениями температуры, примерно 80% расчётного блока оказывалось занятым ГЦК кристаллической фазой. Оставшиеся 20% объёма представляли собой дефектную область, состоящую из небольших (размером не более 25 ячеек) цепочек и пластин ГПУ (являющихся, по сути, дефектами упаковки). Фигуры Франка-Каспера в конечной структуре практически отсутствовали.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Структура Ni, полученного сверхбыстрой закалкой из расплава, зависит от скорости охлаждения. Возможны два варианта:

а) При охлаждении со скоростями, близкими к критической, при которой уже возможна кристаллизация (порядка 10^{13} К/с) металл имеет аморфно-нанокристаллическую структуру, аморфная фаза в которой представлена кластерами икосаэдрической структуры (состоящей преимущественно из взаимопроникающих икосаэдров), кристаллическая фаза представлена кластерами ГЦК и ГПУ.

б) При более высоких скоростях охлаждения, порядка $10^{14} - 10^{15}$ К/с металл имеет аморфную структуру, не содержащую чётко выраженных упорядоченных кластеров.

2. В структуре аморфной фазы Ni практически отсутствуют 14-, 15- и 16-вершинные многогранники Франка-Каспера, независимо от скорости закалики.

3. При охлаждении из жидкого состояния со скоростью 10^{14} К/с и выше аморфный Ni состоит преимущественно из сопряженных и в различной степени деформированных тетраэдров. В этом случае в структуре имеются «ядра идеальности» – два или три сопряженных идеальных тетраэдра, вокруг которых расположены ме-

выдержки появляются четкие пики, соответствующие ГЦК-решетке. В пользу образования ГЦК-кристалла в большей степени свидетельствует пик в области 90° , который отсутствовал в аморфном Ni.

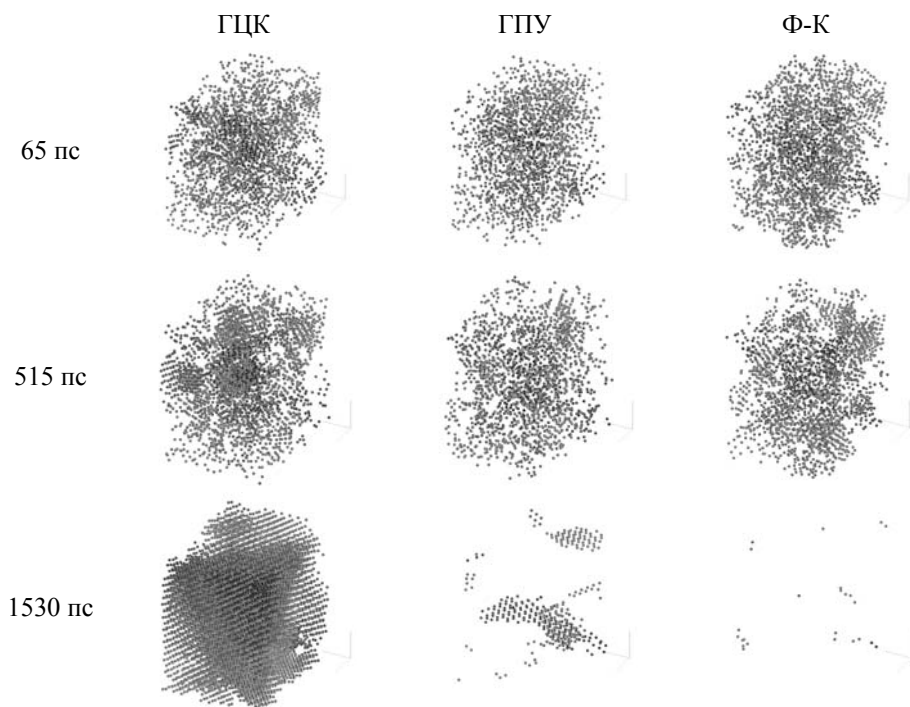


Рис.10. Изменение расположения фаз ГЦК, ГПУ и Ф-К (икосаэдрической структуры) в процессе выдержки с температурой 650 K в расчетном блоке III типа, содержащем на начальном этапе зародыш ГЦК-структуры.

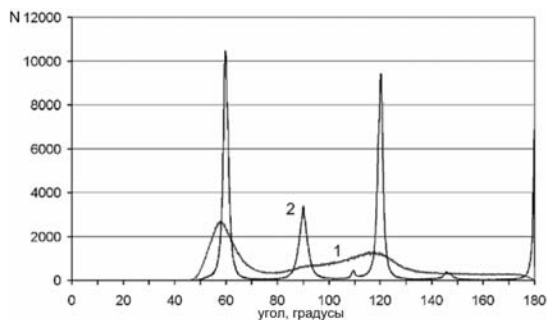


Рис.11. Изменение углового распределения атомов первой координационной сферы при выдержке с температурой 650K (1 – до, 2 – после выдержки) в расчетном блоке, содержащем на начальном этапе зародыш ГЦК-структуры.

Процесс кристаллизации при этом проходил следующим образом. На этапе нагрева при температурах выше 300 K происходил плавный рост кластеров всех типов за счёт агрегации более мелких. Наиболее интенсивно росли ГЦК-кластеры. После завершения нагрева в течение 100-150 ps продолжалось укрупнение кластеров. По окончании этого процесса расчётный блок пред-

взаимопроникающих икосаэдров, при охлаждении со скоростью 10^{14} K/c и выше – структура не содержит чётко выраженных упорядоченных кластеров.

2. Образование кластеров икосаэдрической структуры происходит при охлаждении Ni из жидкого состояния со скоростями, близкими к критической, при которой уже возможна кристаллизация. При этом в металле имеет место конкуренция растущих кластеров ГЦК, ГПУ и икосаэдрической фаз.

3. При охлаждении из жидкого состояния со скоростью выше 10^{14} K/c аморфный Ni состоит преимущественно из сопряженных и в различной степени деформированных тетраэдров. В этом случае в структуре имеются «ядра идеальности» – два или три сопряженных идеальных тетраэдра, вокруг которых расположены деформированные тетраэдры. Среднее расстояние между «ядрами» составляет в среднем 10-12 Å.

4. В процессе выдержки аморфного Ni при температуре выше температуры кристаллизации происходит быстрый переход структуры в аморфно-нанокристаллическую, сопровождающийся ростом кластеров как ГЦК, так и икосаэдрической, фаз.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: VIII международная школа-семинар “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование”, Барнаул (2005); 9-я международная научно-техническая конференция “Композиты – в народное хозяйство”, Барнаул (2005); IX международная школа-семинар “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, Барнаул (2006); 10-й международный симпозиум “Упорядочение в металлах и сплавах” (Ordering in Metals and Alloys, OMA-10), Ростов на Дону, с.Лео (2007); 13-th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-13), Екатеринбург (2007); VI всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь -2009» (НиМ-2009), Барнаул (2009); European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting 2009, Warsaw, Poland (2009).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 13 статьях в российских и зарубежных изданиях. Число публикаций в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, составляет 4.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 155 наименований. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 49 рисунков.

Работа выполнена в коллективе научной школы заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., профессора М.Д.Старостенкова.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и

практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору. В первом разделе главы приводится описание уникальных свойств аморфных металлов, методов их получения. Рассматриваются методы и результаты исследования структуры металлических стекол.

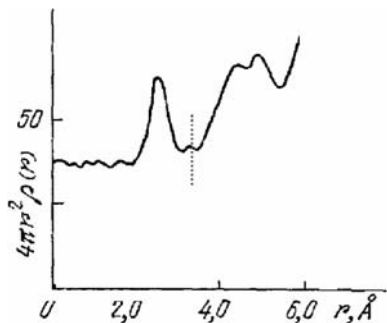


Рис.1. Экспериментально полученная функция радиального распределения аморфного сплава $Ni_{81.4}P_{19.6}$ [3]. Пунктирной линией показано положение, где должен находиться пик, соответствующий второй координационной сфере ГЦК кристаллической решетки.

Второй раздел первой главы посвящен теоретическим представлениям о структуре аморфных металлов. Приведено описание имеющихся в настоящее время структурных моделей аморфного состояния: кристаллической, дислокационной, модели случайной плотной упаковки твердых сфер (СПУТС), кластерной. В последнее время наиболее популярной является кластерная модель. Большинство авторов сходится во мнении, что структура аморфных металлов, в целом неупорядоченная, состоит из упорядоченных кластеров. При этом зачастую говорится о преобладании тетраэдрической упаковки в таких кластерах. В работах [4-6] говорится, что сопряжения из почти идеальных тетраэдров могут образовывать цепочки (так называемые цепочки Делоне), которые во многих случаях довольно длинные и образуют сложные переплетения. Однако в работе [7] этот тезис опровергается и говорится, что кластеры из идеальных тетраэдров содержат в основном всего два-три тетраэдра.

В последнее время развитие получила кластерная структурная модель Франка и Каспера. Они предположили, что структура аморфных металлов состоит из взаимопроникающих многогранников, основные виды которых представлены на рис.2. Различными исследователями теоретически и методом компьютерного моделирования уже получены структуры, содержащие разные комбинации сопрягающихся фигур Франка-Каспера. Некоторые из них имеют экспериментальное подтверждение [8]. При этом в большинстве работ говорится об икосаэдрической структуре кластеров, состоящих преимущественно из деформированных взаимопроникающих икосаэдров.

Структуру аморфных металлов экспериментально изучают преимущественно с помощью дифракционных методов: рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, электронографии. При этом получают так называемую парную корреляционную функцию (функцию радиального распределения атомов). Для аморфных металлов она имеет характерный вид, по которому, как правило, и идентифицируют аморфное состояние (рис.1). Главная особенность – отсутствие пика, соответствующего второй координационной сфере ГЦК или ОЦК решетки.

ростом температуры во время выдержки. Рост кластеров ГПУ структуры был заметно менее интенсивен, чем ГЦК и Ф-К (рис.9).

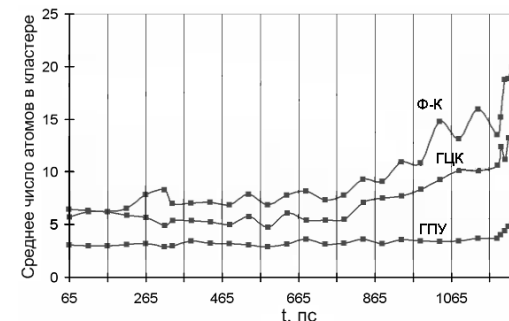


Рис.9. Пример динамики среднего размера кластеров ГЦК, ГПУ и Ф-К (икосаэдрической структуры) в процессе выдержки при температуре 300 К в расчетном блоке III типа.

При выдержке с температурой 650 К для блоков, охлажденных со скоростью 10^{13} К/с, наблюдалась картина, аналогичная выдержке при 300 К – существенного изменения концентрации элементарных ячеек не происходило. В блоках II типа также не происходило резких изменений концентрации элементарных ячеек, изменения концентрации каждого отдельного типа ячеек не превышали 10%. Для образцов III типа изменения могли достигать 30%. Общая концентрация элементарных ячеек при этом оставалась примерно постоянной на протяжении всего времени выдержки.

Для аморфных блоков наблюдалась агрегатизация элементарных ячеек из мелких в более крупные кластеры при превышении температуры 420-480 К, включающая несколько «скачков» роста. Для расчетных блоков III типа эти «скачки» более заметны, для блоков II типа они были почти неразличимы, можно сказать, что процесс протекал плавно. В большинстве случаев укрупнение происходило интенсивнее всего ГЦК-кластеров, в некоторых случаях рост кластеров ГЦК и Ф-К происходил практически синхронно. Общим для всех аморфных блоков являлся относительно слабый рост фаз ГПУ, в некоторых случаях наблюдалось даже отсутствие такового.

Особый случай представляли блоки, закаленные со скоростью 10^{14} К/с и имеющие зародыши ГЦК структуры, т.е. плотные (без «пор») кластеры ГЦК, по форме напоминающие таковые в блоках с микрокристаллической структурой I типа. Эти блоки при выдержке с температурой 300 К вели себя как и другие блоки III типа. Однако при выдержке с температурой 650 К наблюдалась практически полная их кристаллизация с подавлением и реконfigurацией кластеров ГПУ и Ф-К (рис.10).

На рис.11 изображена диаграмма углового распределения атомов первой координационной сферы (распределение углов между направлениями на два атома в первой координационной сфере относительно рассматриваемого) до и после кристаллизации первоначально аморфного Ni. Как видно из диаграммы, в результате

Блоки, закалённые со скоростями 10^{14} и 10^{15} K/c, вели себя при выдержке по-разному. Около половины этих блоков сохраняли стабильную температуру в районе 300 K на всём протяжении выдержки (рис.8 б). Далее такие блоки будут называться блоками со структурой **II типа**. Другая половина в определённый момент выдержки испытывала серию резких изменений температуры в течение 100-250 пс с последующей стабилизацией на уровне 390-480 K (рис.8 в). Такие блоки будут именоваться блоками со структурой **III типа**.

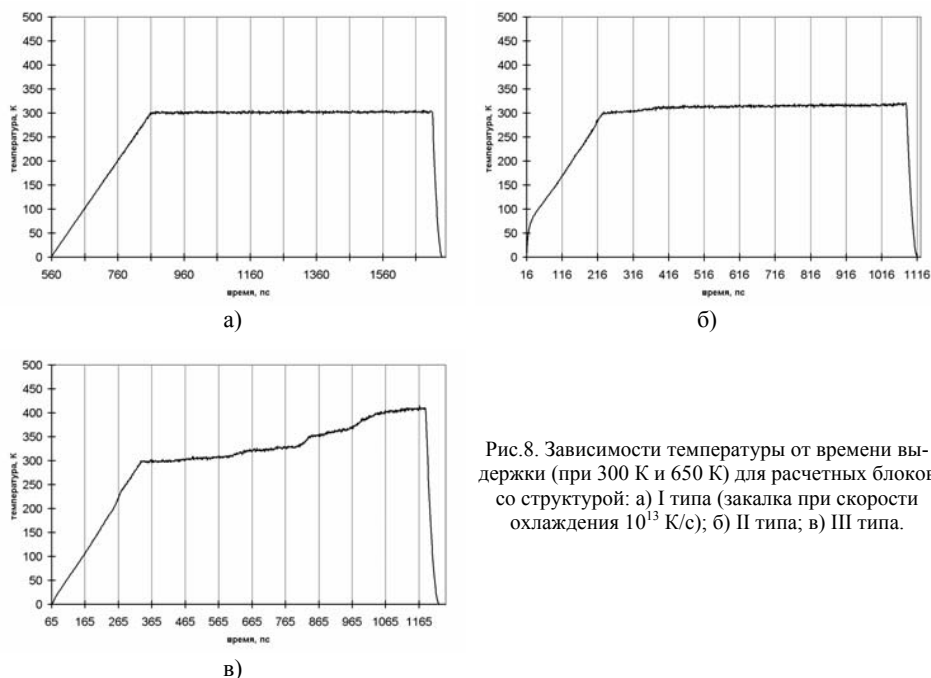


Рис.8. Зависимости температуры от времени выдержки (при 300 K и 650 K) для расчетных блоков со структурой: а) I типа (закалка при скорости охлаждения 10^{13} K/c); б) II типа; в) III типа.

При выдержке с температурой 300 K для образцов I и II типов существенного изменения концентрации элементарных ячеек ГЦК, ГПУ и Ф-К (икосаэдров) не происходило. Для блоков III типа изменение было слабое, причем общее количество элементарных ячеек всех типов оставалось постоянным.

При исследовании изменения количества и размеров кластеров фаз было выяснено, что в результате выдержки при 300 K в блоках, закалённых со скоростью 10^{13} K/c, никаких принципиальных изменений нет ни в размерах, ни в количестве кластеров фаз. Аналогичная ситуация наблюдалась для всех образцов II типа. Средний размер кластеров фаз для всех вышеупомянутых случаев изменился за время выдержки не более чем на 10%, равно как и их количество в объёме расчётного блока. Наибольшие изменения количества и размеров кластеров наблюдались в образцах III типа. Относительно более интенсивный рост размеров и уменьшение количества кластеров в таких блоках происходили одновременно с

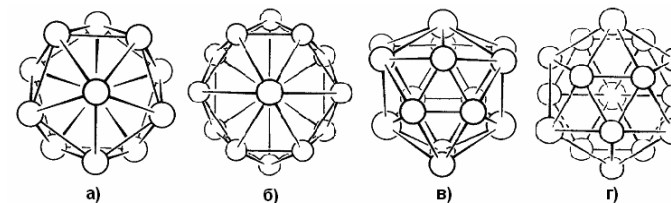


Рис.2. Схематическое изображение координационных многогранников Франка-Каспера, отвечающих координационным числам 12 (икосаэдр), 14, 15, 16 (а, б, в и г соответственно). Центральные атомы не показаны.

В третьем разделе первой главы приводится обзор данных относительно процесса кристаллизации аморфных металлов при выдержке с заданной температурой. Показано, что кристаллизация зачастую имеет сложный многоступенчатый характер, и содержит, как минимум, два этапа: «структурную релаксацию» и кристаллизацию [9]. Процессы, происходящие при структурной релаксации, в настоящее время изучены слабо.

В конце первой главы сделана постановка задачи.

Вторая глава посвящена проблеме моделирования аморфизации и кристаллизации металлов методом молекулярной динамики. В начале главы излагается суть и основные аспекты метода молекулярной динамики. Обосновывается выбор потенциала межатомных взаимодействий, используемого в модели. Дается описание особенностей моделирования аморфизации и кристаллизации металлов.

Для описания межатомных взаимодействий в аморфных металлах довольно часто используют парные потенциалы. Это связано с тем, что парные и многочастичные потенциалы, будучи полуэмпирическими и построенными для идеального кристалла, описывают межатомные взаимодействия в аморфных металлах с некоторой погрешностью. Величина этой погрешности в большинстве случаев неизвестна, однако, принимая во внимание то, что во многих работах говорится о сходстве результатов, полученных с помощью обоих типов потенциалов, можно предположить, что она не меньше погрешности, обусловленной самим типом потенциала. Парные потенциалы требуют значительно меньших затрат машинного времени, чем многочастичные. Это особенно важно в случае длительных по времени молекулярно-динамических экспериментов, к которым, например, относится моделирование охлаждения металлов со скоростями, близкими к критической (при которой происходит образование твердой аморфной структуры), а также моделирование кристаллизации в процессе выдержки с заданной температурой. В связи с вышесказанным, взаимодействия атомов в настоящей работе описывались с помощью парного потенциала Морза, параметры для расчёта которого были взяты из работы [10].

Расчётный блок Ni содержал 13500 атомов. Шаг интегрирования по времени движения частиц в методе молекулярной динамики во всех экспериментах был равен $0,01$ пс = 10^{-14} с. Граничные условия по двум осям задавались периодическими, по третьей - свободными. То есть данную модель можно представить как

участок тонкой плёнки. Аморфный металл создавался путем сверхбыстрого охлаждения из расплавленного состояния. Стартовая структура расчетного блока представляла собой ГЦК кристалл. Для плавления кристалла задавалась начальная температура 4500 К. Столь высокое значение температуры было выбрано для того, чтобы минимизировать время разрушения кристаллической структуры и получения расплава. Фазовый переход из твердого в жидкое состояние определялся по функциям радиального распределения, функциям углового распределения, резкому изменению удельного объема (расширению металла), падению температуры расчетного блока. Процедура плавления в молекулярно-динамической модели осуществлялась в течение 10 пс (1000 итераций). Затем расчетный блок охлаждался до 0 К. В работе рассматривались три различные скорости охлаждения: 10^{13} , 10^{14} и 10^{15} К/с. Методика охлаждения заключалась в уменьшении скорости атомов на каждом шаге компьютерного эксперимента. Использовались два алгоритма охлаждения: с линейным убыванием температуры расчетного блока («Метод 1») и с линейным убыванием скоростей атомов («Метод 2»). Ближе к реальной картине охлаждения второй метод. Охлаждение по первому методу было проведено в целях исследования влияния методики охлаждения на результат эксперимента.

Третья глава диссертации посвящена исследованию атомной структуры Ni в зависимости от скорости закалки из жидкого состояния.

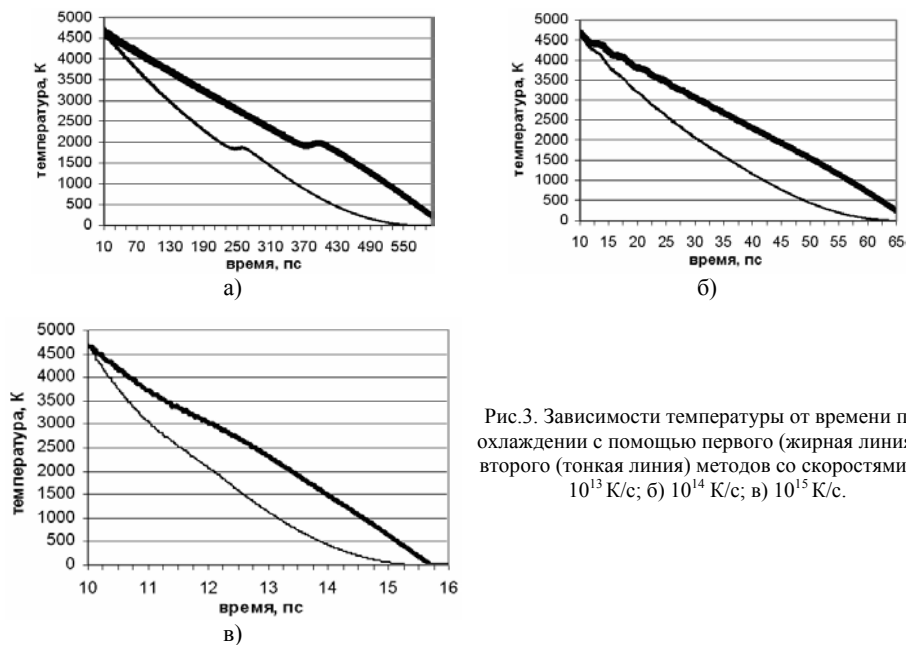


Рис.3. Зависимости температуры от времени при охлаждении с помощью первого (жирная линия) и второго (тонкая линия) методов со скоростями: а) 10^{13} К/с; б) 10^{14} К/с; в) 10^{15} К/с.

На рис.3 представлены зависимости температуры от времени при охлаждении расчетных блоков Ni двумя различными методами. На графиках, соответствую-

При изучении распределения тетраэдров в объеме расчетного блока, было выяснено, что идеальные тетраэдры не образуют цепочек Делоне (цепочек идеальных тетраэдров). Кластеры из идеальных тетраэдров содержали, как правило, всего два или три сопряженных тетраэдра, существенно реже четыре. Эти кластеры представляли собой своеобразные «ядра идеальности», вокруг которых структура также состояла из тетраэдров, но уже деформированных, и чем дальше от «ядра», тем, как правило, более деформированными они были. Пример подобной структуры изображен на рис.7. Среднее расстояние между «ядрами идеальности» составляло порядка 10-12 Å.

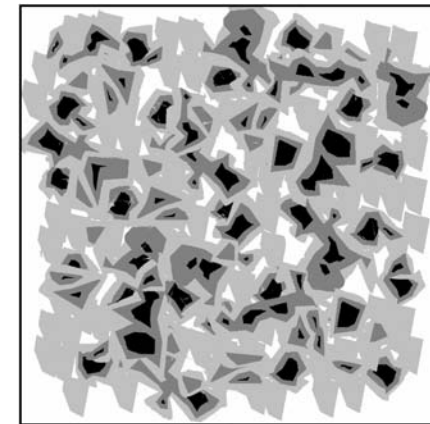


Рис.7. Распределение тетраэдров в расчетном блоке Ni, охлажденном со скоростью 10^{15} К/с. Идеальные тетраэдры – черные, деформированные – более светлые.

Четвертая глава посвящена исследованиям структурных превращений, сопровождающих кристаллизацию аморфного Ni. В главе рассматриваются изменения структуры в процессе выдержки при температурах ниже и выше температуры кристаллизации, в частности динамика роста кластеров фаз ГЦК, ГПУ и Франка-Каспера.

В качестве исходных расчетных блоков для моделирования выдержки были использованы блоки, полученные в предыдущей серии экспериментов, закаленные из жидкого состояния. Процесс выдержки состоял из трёх этапов: 1) нагрев расчетного блока со скоростью 10^{12} К/с до температуры, большей или меньшей температуры кристаллизации; 2) выдержка без нагрева продолжительностью 850 пс; 3) охлаждение расчетных блоков до 0 К со скоростью 10^{13} К/с для исключения погрешностей при анализе структуры, вносимых тепловыми смещениями атомов.

В различных источниках указывается разная температура кристаллизации никеля. В зависимости от методов её определения, она колеблется от 425 К [9] до 570 К [12]. В настоящей работе выдержка проводилась при температурах 300 К и 650 К.

Как показал анализ изменения температуры в процессе проводимого эксперимента, структура блоков, охлажденных со скоростью 10^{13} К/с, не подвергалась существенным изменениям в процессе выдержки при 300 К и 650 К (рис.8 а). Диаграммы «температура-время» для данных расчетных блоков были практически идентичны для всех проведенных экспериментов, температура на всём протяжении оставалась постоянной не претерпевая никаких скачков. Далее такие расчетные блоки будут именоваться как блоки со структурой **I типа**.

соответствующей фазы. Наиболее крупные кластеры имели «пористое» строение, которое условно можно описать как «спутанную» структуру из нескольких цепочек сопряженных элементарных ячеек, «переплетённых» между собой в одном или нескольких местах.

В настоящей работе помимо анализа структуры закаленного Ni на наличие в ней элементарных ячеек ГЦК, ГПУ и фигур Франка-Каспера, был проведен анализ содержания структурных тетраэдров, деформированных в различной степени. Как известно, многие исследователи говорят о наличии в структуре аморфных металлов большого количества почти идеальных тетраэдров. Идеальность тетраэдров в настоящей работе оценивалась двумя критериями: по объему (K_V) и по периметру (K_P):

$$K_V = \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad K_P = \left(\frac{p_1 p_2 p_3}{p_0^3} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

здесь V - объём данного тетраэдра; p_1, p_2, p_3 - периметры граней, прилежащих к рассматриваемому атому, V_0 - объём идеального тетраэдра; p - периметр грани идеального тетраэдра.

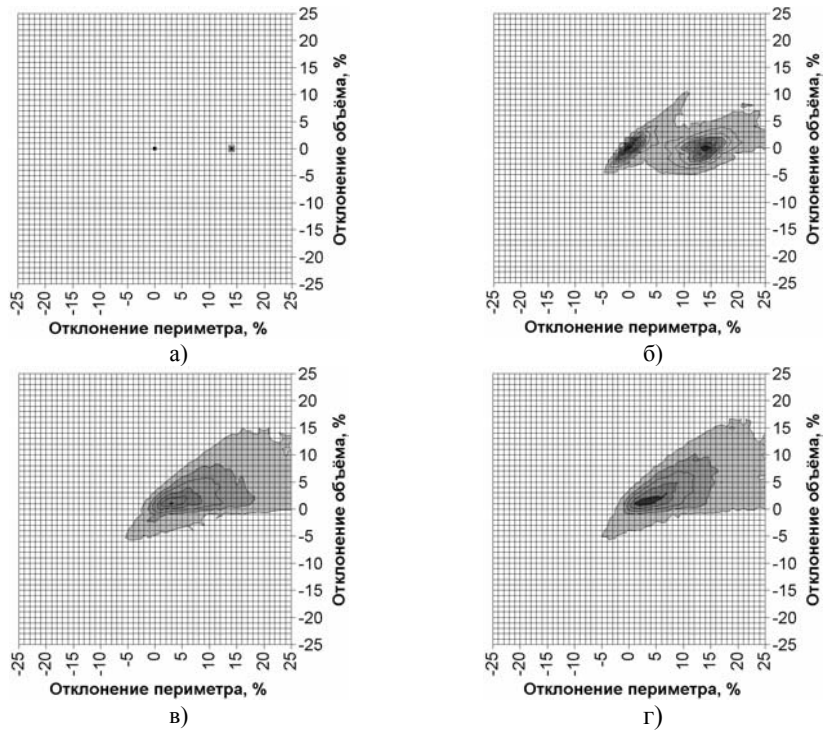


Рис.6. Распределение тетраэдров по двум критериям идеальности (по объему и периметру) в идеальном ГЦК кристалле (а) и расчетных блоках, охлажденных со скоростями 10^{13} К/с(б), 10^{14} К/с(в) и 10^{15} К/с(г).

ших наименьшей рассматриваемой скорости охлаждения 10^{13} К/с (рис.3 а), имеется характерный для кристаллизации горизонтальный участок. Полученная в настоящей работе скорость, при которой реализуется кристаллизация, по порядку совпадает со значением, предложенным в работе [11].

Температура, соответствующая горизонтальному участку на графиках, в различных экспериментах заключалась в диапазоне от 1680 до 1850 К (справочное значение температуры плавления для Ni - 1728 К). Совпадение справочной температуры кристаллизации и полученной в модели лишней раз говорит в пользу правильности выбора потенциала межатомного взаимодействия.

При охлаждении расплавленного никеля со скоростями 10^{14} и 10^{15} К/с «ступенька» на зависимостях температура-время не появлялась (рис.3 б,в). Как было выяснено с помощью структурных визуализаторов, при таких скоростях охлаждения кристаллизация отсутствует.

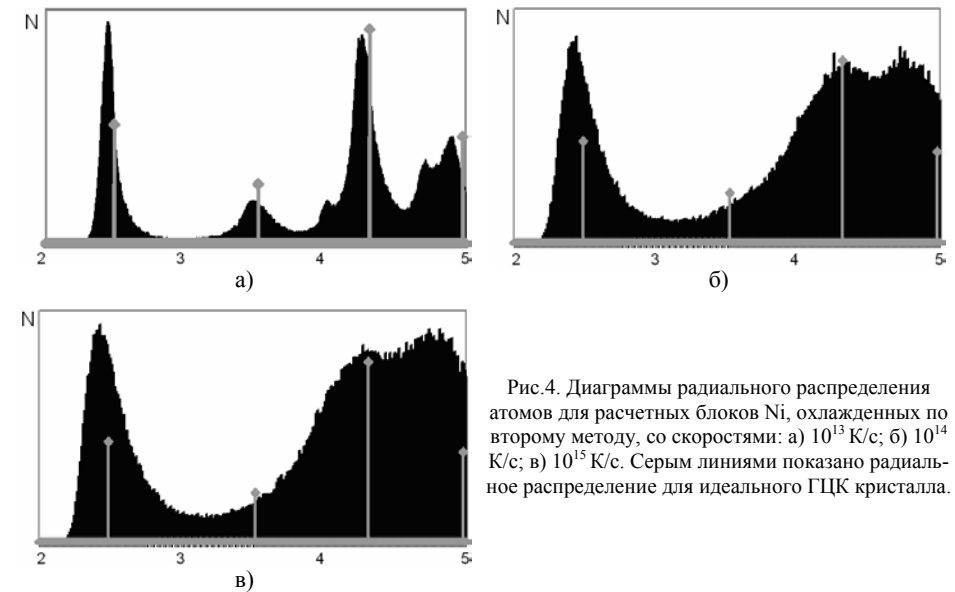


Рис.4. Диаграммы радиального распределения атомов для расчетных блоков Ni, охлажденных по второму методу, со скоростями: а) 10^{13} К/с; б) 10^{14} К/с; в) 10^{15} К/с. Серым линиями показано радиальное распределение для идеального ГЦК кристалла.

Наличие кристаллической ГЦК фазы в расчетном блоке, полученном при охлаждении со скоростью 10^{13} К/с, подтверждается, например, диаграммами радиального распределения атомов (рис.4). Как видно из рис.4 (а), после охлаждения со скоростью 10^{13} К/с, на диаграмме появляется четкий пик, соответствующий второй координационной сфере ГЦК решетки. Диаграммы радиального распределения для расчетных блоков, полученных при охлаждении со скоростями 10^{14} и 10^{15} К/с, схожи и не содержат пика, соответствующего второй координационной сфере ГЦК, что, по мнению многих исследователей, говорит об аморфной структуре. На рис.4 изображены диаграммы, полученные при охлаждении расчетных блоков по второму методу. При использовании первого метода были получены

аналогичные диаграммы. Диаграммы, соответствующие аморфному состоянию (рис.4 б, в), соответствуют экспериментальным функциям радиального распределения (рис.1), что свидетельствует в пользу корректности компьютерной модели.

Для более детального представления о структуре рассматриваемых расчетных блоков был проведён анализ содержания в них фаз ГЦК, ГПУ и многогранников Франка-Каспера (Ф-К) (рис.2). При этом использовался оригинальный визуализатор, позволяющий отыскивать в структуре расчетного блока элементарные ячейки ГЦК, ГПУ и фигуры Франка-Каспера. Для каждого атома оценивалось расположение его ближайших соседей, после чего проводилось сопоставление с эталонными образцами структур.

В таблице 1 приведены процентные содержания элементарных ячеек ГЦК, ГПУ и Ф-К для трех различных скоростей охлаждения. Под процентным содержанием элементарных ячеек понимается отношение числа атомов, являющихся «центрами» ячеек, к общему количеству атомов в расчётном блоке.

Таблица 1
Процентное содержание элементарных ячеек ГЦК, ГПУ и фигур Франка-Каспера в расчётных блоках Ni, охлаждённых с различными скоростями

Скорость охлаждения	Содержание элементарных ячеек	Доля ГЦК среди элементарных ячеек	Доля ГПУ среди элементарных ячеек	Доля Ф-К среди элементарных ячеек
10^{13} К/с	29-79%	2-80%	0-59%	7-94%
10^{14} К/с	29-33%	42-49%	19-26%	27-34%
10^{15} К/с	27-29%	46-50%	21-23%	28-32%

Исходя из данных, приведённых в таблице 1, для скоростей охлаждения 10^{14} и 10^{15} К/с расхождение в результатах составляет всего несколько процентов, тогда как для скорости 10^{13} К/с разброс достигает 50-90%. В последнем случае большой разброс значений можно объяснить случайным характером зарождения центров кристаллизации.

Для всех трех рассматриваемых скоростей охлаждения 16-вершинных фигур Франка-Каспера не было найдено. Больше всего из фигур Франка-Каспера было обнаружено икосаэдров (12-вершинных). Общее количество фигур Ф-К с 14 и 15 вершинами оказалось очень мало – менее 0,1% от общего.

Более детальное представление о структуре расчетных блоков после закалки можно получить, непосредственно рассмотрев пространственное расположение элементарных ячеек в объеме блока (рис.5). Для охлаждённых со скоростью 10^{13} К/с расчётных блоков, как и ожидалось исходя из полученных ранее результатов, наблюдается структура, сходная с микрокристаллической (рис.5 а,г,ж). В этом случае в объёме блока образуются достаточно большие кластеры упорядоченной структуры, представляющие собой кристаллы ГЦК, ГПУ, или состоящие из фигур Франка-Каспера (преимущественно деформированных взаимопроникающих икосаэдров). Упорядоченная структура занимала от 80 до 95% всего объёма расчётного блока. В данном случае, по всей видимости, имела место аморфно-нанокристаллическая структура, подобная предложенной в работе [8], аморфная фаза в которой представлена зонами сопряжения франк-касперовских структур.

Для структур, полученных при скорости охлаждения 10^{13} К/с, трудно было выделить доминирующую фазу. В одном случае доминировала ГЦК, в другом – франк-касперовская фаза, состоящая из взаимопроникающих икосаэдров. Как видно из таблицы 1, процентное содержание этих двух фаз имеет наибольший разброс для скорости 10^{13} К/с: от нескольких процентов до почти полного доминирования в расчетном блоке (80-90%).

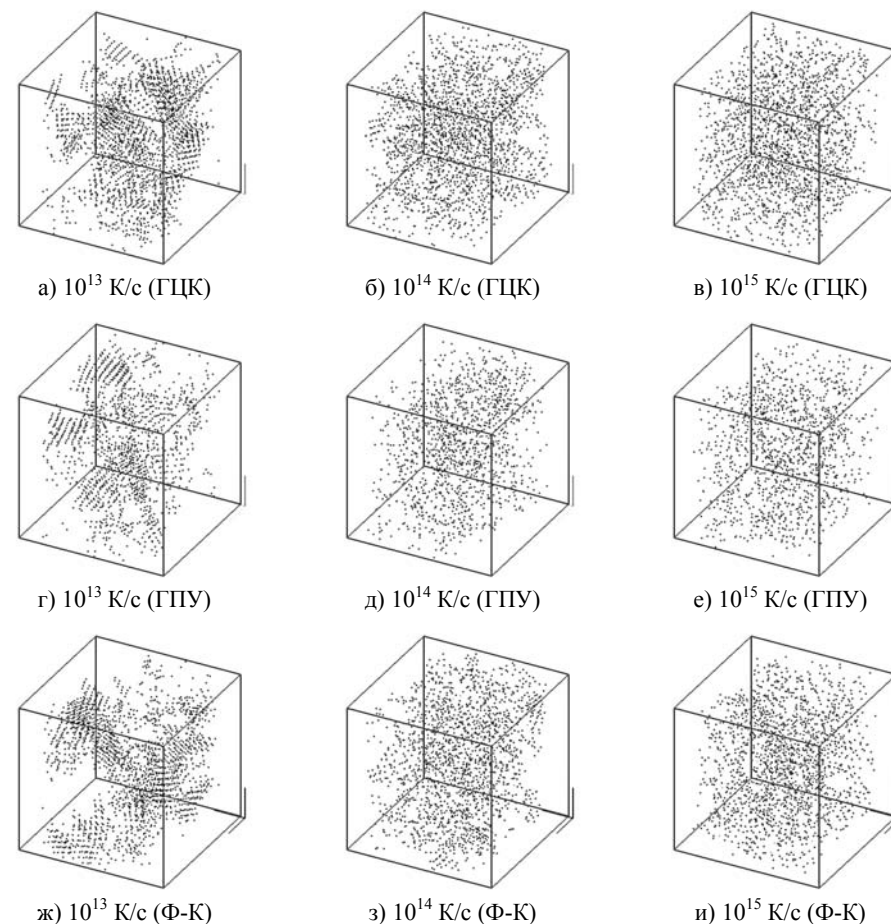


Рис.5. Положения элементарных ячеек ГЦК (а,б,в), ГПУ (г,д,е) и 12-вершинных фигур Франка-Каспера (ж,з,и) в расчетных блоках, охлаждённых со скоростью: 10^{13} К/с (а,г,ж); 10^{14} К/с (б,д,з); 10^{15} К/с (в,е,и).

При скоростях охлаждения 10^{14} и 10^{15} К/с содержание элементарных ячеек ГЦК, ГПУ и Ф-К в расчетных блоках было достаточно высоко, однако они были беспорядочно разбросаны по объёму и не образовывали сопряженных упорядоченных структур, как при скорости 10^{13} К/с, что не позволяло говорить о наличии