

УДК 544.236.2

ОЦЕНКА КРИТИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

С. А. Рогачев*, А. С. Рогачев, член-корреспондент РАН М. И. Алымов

Поступило 31.08.2018 г.

Методом молекулярно-динамического моделирования рассчитаны критические скорости охлаждения расплавов (v_c), при которых чистые металлы Mg, Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt, Au и Pb переходят в аморфное состояние (застекловываются). Диапазон значений составил от $7,9 \cdot 10^{11}$ у Al до $3,8 \cdot 10^{13}$ у Zr. Описана атомарная структура, получаемая при различных скоростях охлаждения. Исследована зависимость удельного объёма от температуры как в процессе стеклования, так и при кристаллизации. Исследование температурной стабильности металлических стекол показало, что наилучшей стабильностью обладают Fe, Mo, Ta и W. Даны оценки максимального радиуса капли расплава, которую можно охладить со скоростью v_c . Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, известными в настоящее время для Ta, Mo и W, показало их хорошее согласие.

Ключевые слова: аморфизация, металлические стёкла, молекулярно-динамическое моделирование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524862168-172>

Металлические стёкла обладают уникальным сочетанием механических, магнитных, электрических и тепловых свойств [1]. Они получают путем быстрого охлаждения (закалки) двух-, трёх- и многокомпонентных расплавов на холодных подложках, например на вращающихся медных дисках [1]. Быстрое охлаждение (10^5 – 10^6 К/с) необходимо для того, чтобы расплав успел затвердеть прежде, чем атомы упорядочатся в кристаллическую структуру, т.е. для образования аморфного, стеклообразного состояния. Увеличение числа компонентов сплава и подбор их состава позволил уменьшить необходимую скорость охлаждения до величин порядка 10^2 К/с и получить объёмно-аморфизирующиеся металлические сплавы [2]. В то же время получение чистых металлов в стеклообразном состоянии до сих пор остаётся очень трудной задачей, так как для этого требуются слишком высокие скорости охлаждения. Известно, что охлаждение со скоростью 10^{10} – 10^{14} К/с происходит при осаждении отдельных атомов из вакуума на холодные подложки, что позволяет получать в аморфном состоянии тонкие металлические плёнки, в том числе и чистых металлов [3]. Известно также, что при высокоэнергетичном шаровом раз-

моле металлических порошков в планетарных мельницах также возможна “аморфизация” металлов вследствие уменьшения размеров кристаллитов [4]. Но получение металлических стёкол путём закалки расплавов чистых металлов в течение длительного времени оставалось неразрешимой задачей. Лишь в 2014 г. появилось сообщение о получении одноатомных металлических стекол Ta, V, W и Mo путём охлаждения нанокпель расплава со скоростью $\sim 10^{14}$ К/с [5]. Данные о других однокомпонентных металлических стёклах в литературе отсутствуют, по-видимому, вследствие очевидных экспериментальных трудностей. Это делает весьма актуальной задачу теоретического моделирования и предсказания условий образования однокомпонентных металлических стёкол.

В нашей работе использован метод молекулярно-динамического моделирования (МДМ) для приближённого расчёта критической скорости охлаждения, необходимой для стеклования чистых металлов: Mg, Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt, Au, Pb. Несмотря на неизбежные погрешности, связанные с недостаточно точно разработанными потенциалами межатомного взаимодействия, такой подход позволяет провести сравнительную оценку условий, необходимых для стеклования различных чистых металлов.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.*

*E-mail: rogachev@ism.ac.ru

LAMMPS [6]. Для описания атомарного взаимодействия применялась модель погружённого атома (EAM). Значения потенциалов взаимодействия взяты из работы [7]. Временной шаг интегрирования равнялся одной фемтосекунде. Типичная моделируемая система состояла из полумиллиона атомов и представляла собой куб с периодическими условиями на всех гранях. Периодичность в молекулярной динамике означает, что если атом после некоторого шага интегрирования выходит за пределы одной из граней, то он возвращается в систему с противоположной грани. Система нагревалась до температуры выше температуры плавления и поддерживалась при этой температуре до достижения полностью жидкого состояния. Затем система охлаждалась от температуры на 500 К выше температуры плавления до комнатной температуры. Давление оставалось нулевым на всех границах. Расчёты проводили для различных скоростей охлаждения — от 10^{11} до 10^{14} К/с. Столь узкий диапазон обусловлен тем, что у используемого в работе компьютера с двумя процессорами Intel Xeon E5-2630v4 уходит один день для вычисления 1 нс в моделируемой системе из полумиллиона атомов, поэтому моделирование более медленных (протяжённых во времени) процессов потребовало бы слишком длительных вычислений.

Критическую скорость стеклования (v_c) рассчитывали как минимальную скорость охлаждения из

расплава, при которой затвердевание происходит без образования кристаллической решётки. Кристалличность получаемой структуры определяли методом CNA (common neighbor analysis) [8], а именно, путём анализа расстояний между соседними атомами и количеством атомов на разных расстояниях. Рассмотренные металлы при комнатной температуре имеют простые кристаллические решётки: кубическую гранецентрированную (ГЦК), кубическую объёмно-центрированную (ОЦК) или гексагональную плотноупакованную (ГПУ). Метод CNA позволяет определить принадлежность атомов к одной из этих кристаллических решёток. Атомы, не принадлежащие ни к одной из перечисленных решёток, считались аморфными. У CNA есть небольшая погрешность, поэтому аморфной считали такую структуру, в которой количество атомов, определяемых методом CNA как кристаллические, было менее 5%. На рис. 1 в качестве примера показаны атомные структуры Ta, сформировавшиеся при разных скоростях охлаждения. Светло-серые шарики — это атомы тантала, принадлежащие решётке ОЦК, тёмно-серые шарики — атомы, находящиеся в аморфной фазе. При охлаждении со скоростью 10^{11} К/с моделируемая система переходит в монокристалл тантала. Поликристаллическая структура образуется при скорости охлаждения 10^{12} К/с. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения до 10^{13} К/с формируется прак-

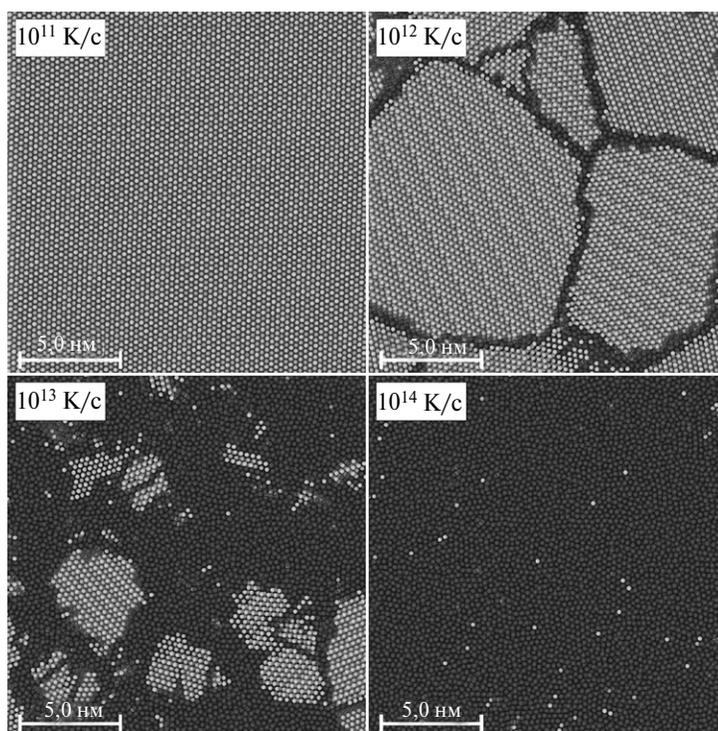


Рис. 1. Атомные структуры тантала, сформировавшиеся при охлаждении расплава до комнатной температуры с различными скоростями.

тически аморфная матрица с включениями отдельных кристаллических кластеров размером около 4 нм и менее. Охлаждение со скоростью 10^{14} К/с приводит к образованию стеклообразного тантала с полностью аморфной структурой. Похожие зависимости изменения структуры были получены и для других исследованных металлов.

Вторым критерием для определения критической скорости охлаждения служил удельный объём исследуемых металлов на всём протяжении процесса закалки. Как известно, кристаллическое состояние металлов характеризуется более компактной упаковкой атомов по сравнению с их расплавами. Поэтому при кристаллизации из расплава происходит резкое уменьшение удельного объёма. В случае стеклования вещество во многом сохраняет случайную упаковку атомов, характерную для жидкой фазы, поэтому удельный объём при стекловании уменьшается незначительно. Как видно на рис. 2, этот эффект позволяет чётко различить процессы кристаллизации и стеклования металлов. Для каждого рассмотренного металла методом МДМ вычислялась темпера-

тура плавления T_m , которая сопоставлялась со справочным значением T_m^* [9].

Металлические стёкла являются метастабильными фазами и с течением времени кристаллизуются, причём скорость этого процесса возрастает с температурой. В одноатомных металлических стёклах спонтанная кристаллизация может происходить при комнатной и даже более низкой температуре [5]. Температурный диапазон, в котором материал сохраняет аморфную структуру достаточно долго, является важной характеристикой аморфного стекла. Для определения этого диапазона была рассчитана температура T_c , при которой процесс кристаллизации аморфной фазы занимал бы менее 10 нс (столь малое время было выбрано ввиду вычислительных ограничений). Результаты моделирования приведены в табл. 1.

Минимальная критическая скорость охлаждения, согласно результатам моделирования, присуща алюминию, максимальная — цирконию. Значения v_c возрастают с ростом температуры плавления для ГПУ-металлов, а для металлов с ГЦК- и ОЦК-структурой такой зависимости не выявлено. Максималь-

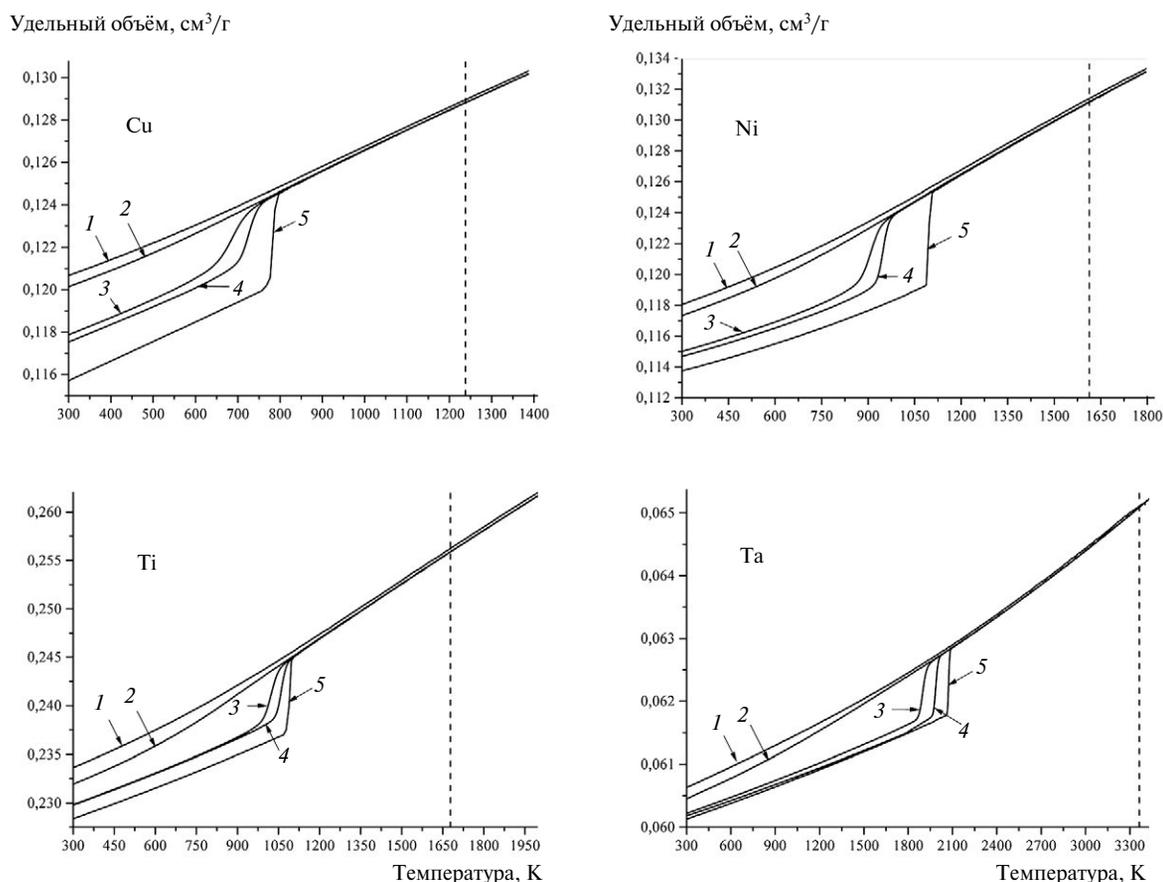


Рис. 2. Изменения удельного объёма при различных скоростях охлаждения из расплава (К/с): 10^{14} (1), 10^{15} (2), 10^{12} (3), 5×10^{11} (4), 10^{11} (5). Штриховой линии соответствует вычисленная температура плавления.

Таблица 1. Результаты МДМ

Металл	Структура	v_c , 10^{12} К/с	T_m , К	T_m^* , К	T_c , К	R , нм
Mg	ГПУ	5,7	743	923	100	122
Al	ГЦК	0,79	645	933	300	348
Ti	ГПУ	21	1678	1941	100	20
Fe	ОЦК	7,1	2073	1811	500	55
Co	ГПУ	29	1830	1768	100	29
Ni	ГЦК	14	1613	1728	200	39
Cu	ГЦК	11	1238	1358	200	102
Zr	ГПУ	38	1840	2128	100	17
Mo	ОЦК	4,9	3263	2896	1400	104
Pd	ГЦК	9,8	1704	1828	100	50
Ag	ГЦК	4,7	1244	1235	100	191
Ta	ОЦК	16	3364	3290	600	38
W	ОЦК	4,6	4035	3695	1800	118
Pt	ГЦК	4,7	1598	2041	400	72
Au	ГЦК	6,1	1230	1337	100	143
Pb	ГЦК	3,7	710	601	100	78

ной температурной стабильностью обладают металлические стёкла, которые при кристаллизации приобретают ОЦК-структуру (Fe, Mo, Ta, W). Все рассмотренные металлы с ГПУ-структурой переходят в кристаллическое состояние ниже комнатной температуры, уже при 100 К. Для элементов с плотноупакованной ГЦК-структурой характерна промежуточная температурная устойчивость в аморфном состоянии. Расхождения расчётных и экспериментальных температур плавления для некоторых металлов указывают, по-видимому, на неточность предложенных в литературе потенциалов взаимодействия, но в целом корреляции расчётных и измеренных величин удовлетворительные. Результаты моделирования позволяют также оценить максимальный радиус капли расплава R_m , которую можно охладить со скоростью v_c (с учётом теплопроводности каждого металла).

Сравнение результатов моделирования с известными к настоящему времени экспериментальными данными показывает неплохое согласие: микроскопические области аморфных Ta, W и Mo толщиной 10–50 нм получены при скорости охлаждения $\sim 10^{14}$ К/с [5]. Таким образом, результаты молеку-

лярно-динамического моделирования могут быть использованы при разработке новых методов получения одноатомных металлических стёкол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
2. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующие металлические сплавы. М.: Наука, 1999. 80 с.
3. Stella K., Bürstel D., Franzka S., Posth O., Diesing D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 13. 135417(1–9).
4. Weeber A.W., Bakker H. // Physica B. 1988. V. 153. P. 93–135.
5. Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S.X. // Nature. 2014. V. 512. P. 177–180.
6. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–19. Сайт: <http://lammmps.sandia.gov/>.
7. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 144113(1–10).
8. Faken D., Jonsson H. // Comput. Materials Sci. 1994. V. 2. P. 279–286.
9. Смитлз К. Металлы. М.: Металлургия, 1980. 447 с.

ESTIMATION OF THE CRITICAL VITRIFICATION RATE OF PURE METALS USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

S. A. Rogachev, A. S. Rogachev, M. I. Alymov

*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science,
Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

Received August 31, 2018

A molecular dynamics simulation method was applied for estimation of critical cooling rates (v_c) that required for amorphization of pure metals: Mg, Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt, Au, and Pb. The range of values v_c was found to be from $7.9 \cdot 10^{11}$ K/s for Al to $3.8 \cdot 10^{13}$ K/s for Zr. The atomic structure obtained at different cooling rates is described. A dependence of the specific volume on temperature was investigated both during the amorphization and crystallization processes. The modelling shows, which metals have the highest temperature range of long-term stability of the amorphous phase (Fe, Mo, Ta, W). Estimates were given for the maximum radius of a melt drop that can be cooled at a rate of v_c . The obtained simulation results were compared with available experimental data.

Keywords: amorphization, metallic glasses, molecular dynamics simulation.