

# ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО НИКЕЛЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Краснов В.Ю., Полетаев Г.М.

В последнее время 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 [1, 2], что обуславливает широкие перспективы их применения в промышленности. При этом температурный интервал стабильности аморфной фазы, как правило, небольшой, – в результате отжига при сравнительно невысоких температурах металлические стекла кристаллизуются [3]. О механизме кристаллизации твердого аморфного металла в настоящее время известно чрезвычайно мало.

Основной целью настоящей работы являлось исследование методом молекулярной динамики структурных изменений, происходящих в аморфных пленках Ni при кратковременном отжиге при температуре ниже и выше температуры аморфизации ( $T_g$ ). Для описания взаимодействий атомов использовались парные потенциалы Морза. Параметры потенциалов были взяты из работы [4]. Радиус действия потенциалов ограничивался расстоянием 8 Å. Шаг интегрирования по времени в уравнениях движения равнялся  $10^{-14}$  с. Температура задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла.

В качестве объектов моделирования были выбраны расчетные блоки размерами  $30 \times 30 \times 30$  (13500 атомов). Граничные условия по двум декартовым осям задавались периодическими, а по третьей – свободными. Таким образом, данные расчетные блоки можно рассматривать как участки тонкой металлической пленки.

Аморфная структура создавалась путем сверхбыстрого охлаждения из расплавленного состояния. Для плавления исходного кристалла задавалась начальная температура 5000 К. Столь высокое значение температуры было выбрано для того, чтобы минимизировать время разрушения кристаллической структуры и получения расплава. Процедура плавления в молекулярно-динамической модели осуществлялась в течение 10 пс (1000 итераций). Затем расчетный блок охлаждал-

ся до 0 К. Ранее было выяснено [5], что полученная таким образом структура металла зависит от скорости охлаждения. При скорости охлаждения более  $10^{14}$  К/с образуется аморфная фаза, упорядоченные кластеры в которой (ГЦК, ГПУ, сопряженные фигуры Франка-Каспера) имеют очень маленькие размеры и являются нестабильными образованиями. При уменьшении скорости охлаждения при затвердевании Ni размер возникающих упорядоченных кластеров увеличивается. При скоростях порядка  $10^{13}$  К/с образуется поликристаллическая структура, содержащая нанозерна как ГЦК и ГПУ кристаллов, так и состоящих из сопряженных фигур Франка-Каспера (преимущественно деформированных в различной степени икосаэдров).

Полученные при разных скоростях охлаждения структуры расчетных блоков Ni были поделены на три типа: I) Хаотическая смесь обособленных элементарных ячеек кристаллов ГЦК, ГПУ и фигур Франка-Каспера (Ф-К); II) Структура, аналогичная образцам I типа, но с наличием в объеме сравнительно большого ГЦК кристаллического кластера (более 250 сопряженных элементарных ячеек); III) Структура, схожая с нанокристаллической – смесь сравнительно крупных кластеров ГЦК, ГПУ и Ф-К.

В различных источниках указывается разная температура стеклования никеля. В зависимости от методов ее определения, она колеблется от 425 К [6] до 570 К [7]. Исходя из этого, в настоящей работе температура отжига была ограничена величиной 650 К.

Моделируемый процесс отжига состоял из трех этапов: 1) линейный нагрев блоков со скоростью  $10^{12}$  К/с для фиксации  $T_g$  (при переходе структуры из аморфной в упорядоченную линейная зависимость «температура-время» должна иметь «скачок» в момент начала кристаллизации); 2) выдержка без нагрева продолжительностью 850 пс (85000 итераций) из расчета, чтобы весь процесс отжига продолжался не более 1,5 нс; 3) нелинейное охлаждение расчетных блоков до 0 К со скоростью  $10^{13}$  К/с для исключения погрешностей при анализе, вносимых тепловыми смещениями атомов.

Нагрев и охлаждение образцов моделировались с помощью изменения скорости всех атомов на каждом шаге интегрирования. Для определения изменений структуры расчетных блоков в процессе отжига были использованы визуализаторы углового распределения атомов первой координационной сферы, фазового состава, размеров и количества кластеров ГЦК, ГПУ и Ф-К, а также графики зависимости температуры от времени эксперимента.

График зависимости температуры от времени эксперимента, как выяснилось, имеет характерный излом при линейном нагреве в районе 410-450 К для образцов I и II типов, что говорит о начале процесса кристаллизации, и хорошо совпадает с данными работы [6]. Кроме того, после прекращения нагрева расчетные блоки саморазогревались до температуры 750-800 К. Для образцов I типа саморазогрев прекращался уже через 350-500 пс выдержки без нагрева, а температура образца II типа продолжала расти с уменьшающейся скоростью вплоть до начала охлаждения. По всей видимости, продолжительности выдержки 850 пс недостаточно для завершения всех процессов реструктуризации, происходящих в расчетном блоке. Для образца III типа саморазогрев не наблюдался, не наблюдался и излом на зависимости температуры от времени.

Диаграммы углового распределения атомов первой координационной сферы (распределение углов между направлениями на два атома в первой координационной сфере относительно рассматриваемого) (рис.1 в) подтверждают отсутствие изменений в структуре образцов III в процессе отжига. Угловое распределение для образцов I (рис.1 а) после отжига очень хорошо совпадает с распределением для образцов III, что позволяет предположить о схожести их структуры.

Угловое распределение образцов II (рис.1 б) после отжига практически в точности соответствует угловому распределению ГЦК кристалла. С помощью визуализатора фазового состава было выяснено, что после достижения температуры  $T_g$  содержание элементарных ячеек ГЦК в объеме расчетного блока начинает стремительно расти, а содержание элементарных ячеек ГПУ и фигур Франка-Каспера снижается. В конечной структуре расчетного блока фигуры Франка-Каспера практически отсутствовали. Однако концентрация элементарных ячеек в образцах I и II в результате отжига почти не изменялась.

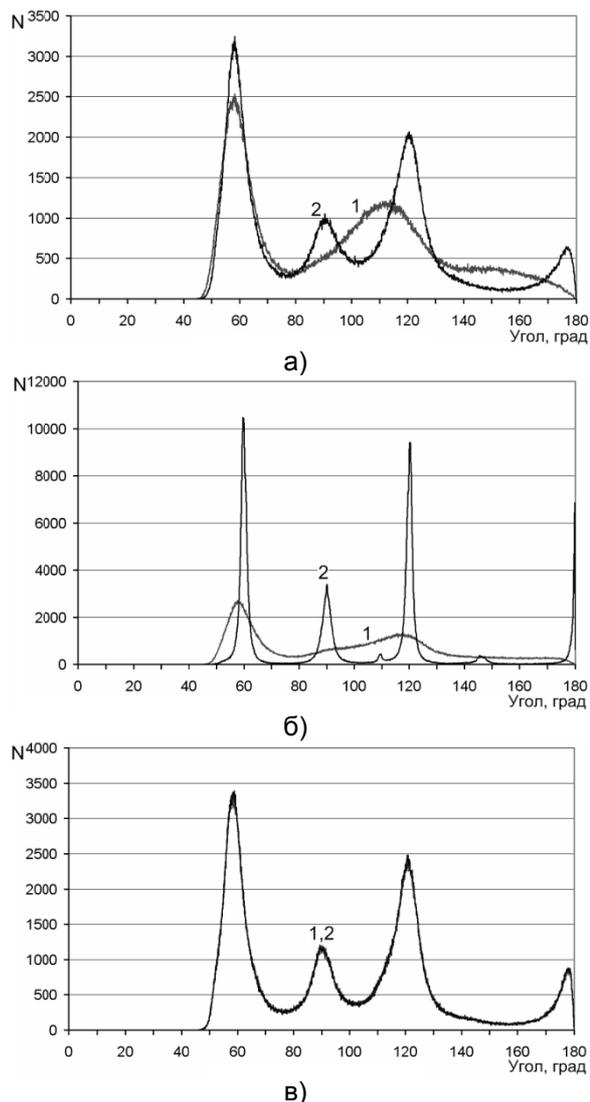


Рисунок 1 - Изменение углового распределения первой координационной сферы (1 – до отжига, 2 – после отжига): а) образец I; б) образец II; в) образец III.

При оценке изменения размеров кластеров и концентрации элементарных ячеек в процессе отжига в образцах II, изначально содержащих зародыши ГЦК структуры, выявляется следующая динамика преобразований, происходящая в процессе отжига:

1. На этапе нагрева от 300 до 400 К происходит плавный рост кластеров ГЦК за счет агрегатизации более мелких кластеров.

2. После преодоления отметки в 450-460 К начинается агрегатизация кластеров Ф-К и ГПУ, при этом продолжается наращивание размеров кластеров ГЦК.

3. После прекращения нагрева процесс агрегатизации продолжается в течение 100-150 пс.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО НИКЕЛЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

4. При достижении некоторого критического размера, кластеры ГЦК начинают лавинообразно расти, «поглощая» более мелкие кластеры, состоящие из ячеек других типов.

Для образцов I рост кластеров кристаллической или Ф-К структуры наблюдался при превышении температуры 420-480 К. В большинстве случаев интенсивнее росли ГЦК кластеры. Иногда кластеры ГЦК и Ф-К росли практически синхронно. Следует отметить весьма умеренный рост кластеров ГПУ, в некоторых случаях наблюдалось даже отсутствие такового.

Кластеры в образцах III оставались практически неизменными, некоторые колебания размеров связаны были, скорее всего, с высокой чувствительностью алгоритма нахождения элементарных ячеек в объеме.

В результате проведенной серии экспериментов было установлено, что аморфная структура Ni I типа является нестабильной при температуре выше  $T_g$  (420-480 К в модели), и трансформируется в структуру типа нанокристаллической (образец III) менее чем за 1 нс. При наличии в объеме расчетных блоков зародышей ГЦК структуры (образец II) при температуре выше  $T_g$  происходит быстрая кристаллизация почти всего блока. Несмотря на то, что нанокристаллическая структура является, как правило, нестабильной при температурах вблизи  $T_g$  [8], образцы III не претерпевали никаких изменений в процессе молекулярно-динамического отжига. По всей видимости, времени эксперимента в данном случае было недостаточно для осуществления подобных изменений в структуре металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. - М.: Наука, 1985. - 288 с.
2. Лихачев В.А., Шудегов В.Е. Принципы организации аморфных структур. - С.Пб.: Изд-во С.Пб.У., 1999 - 227 с.
3. Кудинов, Г.М. Кинетика кристаллизации аморфных металлов // ФММ. - 1985. - Т.60, №6. - С. 1081-1085.
4. 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 физико-математических наук. - Барнаул, 2006. - 356 с.
5. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Исследование структуры аморфного никеля // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2006. - №4. - С. 37-45.
6. Аморфные металлы. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. / Под. ред. Масумото Ц. Пер. с япон. - М.: Металлургия, 1987. - 328с.
7. 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.
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.