

PACSnumbers: 02.70.Ns, 61.20.Ja, 61.43.Dq, 61.43.Fs, 61.46.Bc, 64.60.qe, 64.70.dj, 64.70.Q-

## Исследование структурных превращений при стекловании никеля

А. Б. Мельник\*, В. Я. Белошاپка\*\*, В. К. Сульженко\*

\**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

\*\**Бердянский государственный педагогический университет,  
ул. Шмидта, 4,  
71100 Бердянск, Запорожская обл., Украина*

Методом молекулярної динаміки досліджено процеси плавлення і затвердіння нікелю в умовах швидкого охолодження. У переохолодженому рідкому нікелі ідентифіковано кластерні утворення кристалічних і некристалічних типів з підвищеною густиною. Показано, що об'ємна доля кластерів зростає зі зниженням температури і досягає порогу протікання в момент склування.

Методом молекулярної динаміки досліджено процеси топлення і твердіння нікелю в умовах швидкого охолодження. У переохолодженому рідкому нікелі ідентифіковано кластерні утворення кристалічних і некристалічних типів з підвищеною густиною. Показано, що об'ємна доля кластерів зростає зі зниженням температури і досягає порогу протікання в момент склування.

The melting and solidification processes in nickel are investigated by means of the molecular dynamics method. Compacted clusters of crystalline and non-crystalline types are identified in supercooled liquid nickel. The volume fraction of clusters is increasing with temperature decreasing and reaches the percolation threshold at the glass transition.

**Ключевые слова:** жидкость, аморфное состояние, стеклование, кластер, молекулярная динамика.

**Ключові слова:** рідина, аморфний стан, склування, кластер, молекулярна динаміка.

**Key words:** liquid, amorphous state, glass transition, cluster, molecular dynamics.

(Получено 6 августа 2015 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Атомная структура металлических стёкол связана со строением расплава, из которого металлические стекла получают методом быстрого охлаждения.

Вязкость переохлаждённой жидкости быстро увеличивается с понижением температуры и переход в твёрдое состояние происходит без кристаллизации. Таким образом, металлические стекла наследуют отсутствие топологического порядка, неоднородность строения переохлаждённой жидкости и множественность типов локального упорядочения атомов [1, 2].

Особенности изменения структуры переохлаждённой жидкости и металлического стекла вблизи температуры стеклования были исследованы методом молекулярной динамики (МД) на примере никеля.

## 2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для описания межатомного взаимодействия в процессе МД моделирования использовался метод погруженного атома [3], в котором полная потенциальная энергия системы, состоящей из  $N$  атомов, представляется в виде суммы энергий погружения и парного взаимодействия.

$$U = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi_{ij}(r_{ij}); \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}).$$

Энергия погружения  $F_i(\rho_i)$  атома  $i$  определяется как функция суммарной электронной плотности  $\rho_i$ , которая наводится соседними атомами  $j$  в точке  $r_i$ . Парное взаимодействие  $i$ -го и  $j$ -го атомов задаётся потенциалом  $\phi_{ij}(r_{ij})$ , где  $r_{ij}$  — расстояние между ними. Значения функций  $F$ ,  $f$ ,  $\phi$  для никеля взяты из [4].

Рассматривалась система, содержащая 4000 атомов в кубической ячейке, на которую накладывались периодические граничные условия. Система находилась при постоянном давлении  $p = 1000$  Па. Постоянное давление обеспечивалось изменением объёма ячейки согласно алгоритму [5]. В начальный момент при  $T = 0$  К атомы размещались в виде ГЦК-решётки. Затем производилось нагревание системы до 4000 К и последующее охлаждение до 0 К. Для изменения температуры использовалось масштабирование скоростей атомов. Моделирование проводилось с шагом по времени  $5 \cdot 10^{-16}$  с. Скорости масштабировались каждые 200 ша-

гов. Параметры системы анализировались с интервалом 800 шагов. Нагрев и охлаждение осуществлялись со скоростью  $4 \cdot 10^{14}$  К/с.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

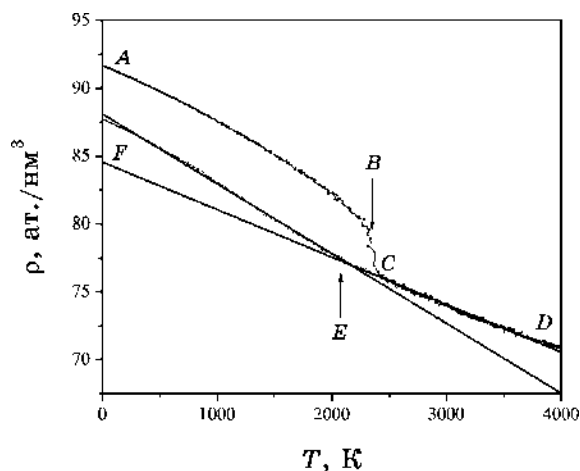
Следует отметить, что структурные переходы, происходящие в системе, зависят от скорости нагрева/охлаждения и количества атомов в модели. Тем не менее, МД-моделирование позволяет установить некоторые общие закономерности структурных превращений, происходящих в металлах.

На рисунках 1, 2 приведены средние значения плотности и потенциальной энергии (на атом) в зависимости от температуры.

В процессе нагрева системы в исходном, кристаллическом, состоянии плотность монотонно уменьшается, а энергия увеличивается (участок  $A-B$ ). На участке  $B-C$  наблюдается резкое изменение характеристик, вызванное плавлением. Интервал  $C-D$  отвечает расплаву.

На кривых охлаждения наблюдается точка перегиба  $E$ , которая соответствует переходу системы в стеклообразное состояние. Температура перехода  $T_g$  определялась путём линейной аппроксимации графиков, со стороны высоких и низких температур. Значение  $T_g$ , определённое по графику  $\rho(T)$ , составило 2154 К, а по графику  $E_p(T)$  — 2233 К.

Таким образом, на ветви охлаждения участок  $D-E$  соответствует жидкому состоянию, а  $E-F$  — стеклу.



**Рис. 1.** Зависимость атомной плотности  $\rho$  от температуры  $T$  в процессе нагрева и охлаждения никеля.<sup>1</sup>

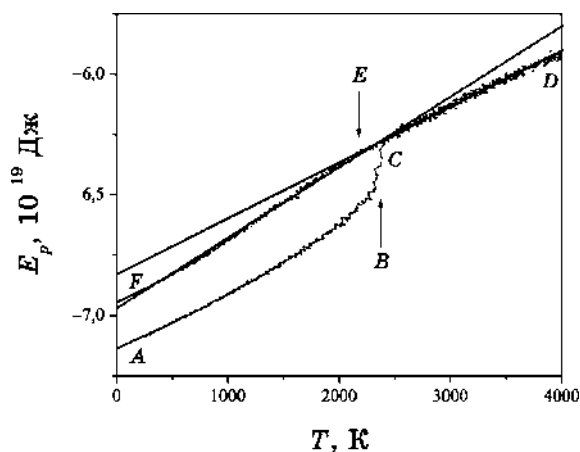


Рис. 2. Зависимость удельной потенциальной энергии на атом  $E_p$  от температуры  $T$  в процессе нагрева и охлаждения никеля.<sup>2</sup>

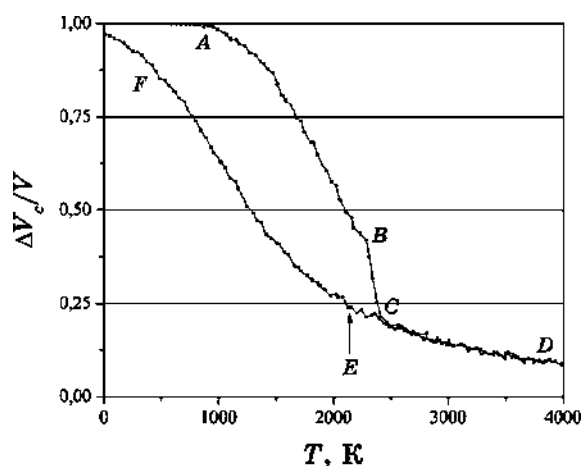
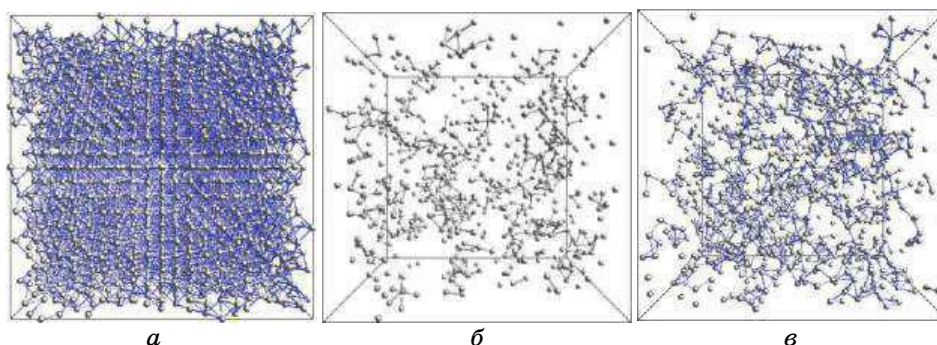


Рис. 3. Зависимость объёмной доли твёрдоподобных кластеров от температуры  $T$  в процессе нагрева и охлаждения никеля.<sup>3</sup>

Рассмотрим эволюцию структурных состояний системы в процессе охлаждения на ветви  $D-E-F$ . Система неоднородна по плотности. Отмечаются компактные группы атомов (твёрдоподобные кластеры), плотность которых сравнима с плотностью кристаллического твёрдого тела. Если определить объем, приходящийся на атом в системе, как объем многогранника Вороного [6], то критерием отнесения атома к твёрдоподобному кластеру служило не превышение его атомным объёмом порогового значения  $V_0 = 0,012285 \text{ нм}^3$ , равного объёму, приходящемуся на атом в



**Рис. 4.** Атомные конфигурации в твёрдоподобных кластерах системы и в ГЦК-кристалле: *a* — ( $T = 300$  К, кристалл); *б* — ( $T = 3000$  К, расплав); *в* — ( $T = 2000$  К, стекло).<sup>4</sup>

ГЦК-решётке.

На рисунке 3 приведена температурная зависимость объёмной доли твёрдоподобных кластеров в системе. С понижением температуры объёмная доля твёрдоподобных кластеров увеличивается, и в момент стеклования (точка *E* на рис. 3) суммарный объём твёрдоподобных кластеров начинает превышать 0,26 объёма системы. Это соответствует порогу протекания для случайной плотной упаковки твёрдых сфер [7].

На рисунке 4, *б*, *в* приведены конфигурации атомов, относящихся к твёрдоподобным кластерам, которые соответствуют расплаву (3000 К) и стеклу (2000 К), а также система в кристаллическом состоянии при 300 К (рис. 4, *а*). Видно, что в стекле кластер пересекает границы ячейки и замыкается сам на себя.

В процессе нагрева и охлаждения наблюдалось изменение локального порядка, который анализировался по виду многогранников Вороного (МВ). МВ описываются индексами ( $N_3, N_4, \dots$ ), которые отвечают количеству треугольных, четырёхугольных и т.д. граней многогранника.

Кристаллическому состоянию (участок *A–B*) соответствовали кластеры с искажённой тепловыми флуктуациями ГЦК-структурой (МВ (3, 6, 4); (3, 6, 5); (4, 4, 6); (4, 4, 7); (2, 8, 4); (2, 8, 2); (4, 4, 6); (4, 4, 7)).

В жидком состоянии доля ГЦК-подобных кластеров уменьшалась с нагревом, при этом возрастала доля некристаллических икосаэдрических (МВ (0, 0, 12)) и икосаэдроподобных (МВ (0, 1, 10, 2); (0, 0, 12, 2)) кластеров.

В стекле атомы, входящие в состав твёрдоподобных кластеров, имели как кристаллическое, так и некристаллическое окружение, причём доля атомов с икосаэдрической координацией уве-

личивалась с понижением температуры.

Следует отметить, что икосаэдрическая симметрия в расположении атомов наблюдается, как в расплавах [8–12], так и в стёклах [13–15]. Для кластеров небольшого размера ( $N < 300$  атомов) икосаэдрическая координация является энергетически предпочтительной по сравнению с плотноупакованной кристаллической [2]. Однако с увеличением размеров кластеров с икосаэдрической координацией энергетический выигрыш уменьшается из-за фрустрации, и кристаллический кластер может стать зародышем кристаллизации.

Наличие атомов с икосаэдрической координацией в твёрдоподобном кластере уменьшает вероятность образования кристаллического зародыша с размером больше критического и тем самым блокирует кристаллизацию.

Формирование кластеров с икосаэдрическим ближним порядком наблюдалось при стекловании железа [14]. В нашем случае протекающий твёрдоподобный кластер в стекле содержит как кристаллические, так и некристаллические участки, что отражает микрогетерогенный характер строения аморфной фазы никеля.

#### 4. ВЫВОДЫ

С помощью метода молекулярной динамики исследованы процессы плавления и аморфизации никеля.

В жидком и аморфном состоянии идентифицированы кластеры повышенной плотности с ГЦК-подобной и икосаэдрической координацией.

Показано, что в момент стеклования в системе достигается порог протекания путём формирования объединённого кластера, включающего кристаллические и некристаллические участки.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела* (Харьков: Синтекс: 2013).
2. А. П. Шпак, А. Б. Мельник, *Микрон неоднородное строение неупорядоченных металлических систем* (Киев: Академперіодика: 2005).
3. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**: 1285 (1983).
4. A. F. Voter and S. P. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82**: 175 (1987).
5. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**: 2384 (1980).
6. В. А. Полухин, Н. А. Ватолин, *Моделирование аморфных металлов* (Москва: Наука: 1985).
7. M. J. Powell, *Phys. Rev. B*, **21**: 3725 (1980).
8. H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimäki, T. Lippmann, and

- G. Reiter, *Nature*, **408**: 839 (2000).
9. T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 075507 (2002).
  10. D. Holland-Moritz, T. Schenk, R. Bellissent, V. Simonet, K. Funakoshi, J. M. Merino, T. Buslaps, and S. Reutzel, *J. Non-Cryst. Sol.*, **47**: 312 (2002).
  11. A. Di Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni, and A. Filipponi, *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 135505 (2003).
  12. M. Celino, *Eur. Phys. J.*, **196**: 35 (2011).
  13. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, and M. W. Chen, *Science*, **341**: 376 (2013).
  14. A. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, *ЖЭТФ*, **126**: 600 (2004).
  15. E. Ma, *Nature Materials*, **14**: 547 (2015).

## REFERENCES

1. A. S. Bakai, *Poliklasternyye Amorfnyye Tela* (Kharkov: Sinteks: 2013) (in Russian).
2. A. P. Shpak and A. B. Melnik, *Mikroneodnorodnoe Stroenie Neuporyadochennykh Metallicheskih Sistem* (Kiev: Akadempriodika: 2005) (in Russian).
3. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**: 1285 (1983).
4. A. F. Voter and S. P. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82**: 175 (1987).
5. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**: 2384 (1980).
6. V. A. Polukhin and N. A. Vatolin, *Modelirovanie Amorfnykh Metallov* (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
7. M. J. Powell, *Phys. Rev. B*, **21**: 3725 (1980).
8. H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimäki, T. Lippmann, and G. Reiter, *Nature*, **408**: 839 (2000).
9. T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 075507 (2002).
10. D. Holland-Moritz, T. Schenk, R. Bellissent, V. Simonet, K. Funakoshi, J. M. Merino, T. Buslaps, and S. Reutzel, *J. Non-Cryst. Sol.*, **47**: 312 (2002).
11. A. Di Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni, and A. Filipponi, *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 135505 (2003).
12. M. Celino, *Eur. Phys. J.*, **196**: 35 (2011).
13. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, and M. W. Chen, *Science*, **341**: 376 (2013).
14. A. V. Evteev, A. T. Kosilov, and E. V. Levchenko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **126**: 600 (2004) (in Russian).
15. E. Ma, *Nature Materials*, **14**: 547 (2015).

\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd,  
UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

\*\*Berdyansk State Pedagogical University,  
4 Schmidt Str.,  
UA-71100 Berdyansk, Zaporizhzhya Oblast', Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Temperature dependence of atomic density,  $\rho$ , of Ni atoms at heating and cooling.

---

<sup>2</sup> Fig. 2. Temperature dependence of specific potential energy,  $E_p$ , of Ni atoms at heating and cooling.

<sup>3</sup> Fig. 3. Temperature dependence of volume fraction of solid-like atomic clusters at heating and cooling.

<sup>4</sup> Fig. 4. Atomic configurations in solid-like clusters and f.c.c. crystal:  $a$ —( $T = 300$  K, crystal);  $b$ —( $T = 3000$  K, melt);  $c$ —( $T = 2000$  K, glass).