

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ

Л.Н. Колотова, Г.Э. Норман, В.В. Писарев

Московский физико-технический институт (ГУ), Долгопрудный, 141700, Институтский переулок, д. 9
Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412, Ижорская, д. 13, стр. 2

Аннотация

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики (МД) рассматривается влияние скорости охлаждения на положение точки стеклования расплава алюминия. Для МД моделирования алюминия используется потенциал погруженного атома. Рассматривается режим охлаждения при постоянном объеме. При этом используется изменение парной корреляционной функции, как критерий, различающий стекло и переохлажденный расплав. Определены диапазоны скоростей охлаждения, при которых наблюдается стеклование расплава, критическая скорость охлаждения $\sim 10^{10}$ К/с. Показано, что температура стеклования повышается с увеличением скорости охлаждения, но при скоростях охлаждения ниже 10^{12} К/с остается практически постоянной. Аморфное состояние является неравновесным и время релаксации давления при 300 К составляет 100 пс. Аморфное состояние может переходить в кристаллическое при температурах вблизи точки стеклования. При низких температурах кристаллизация не происходит в связи с низкой подвижностью атомов.

VITRIFICATION OF ALUMINUM MELT. A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

L.N. Kolotova, G.E. Norman, V.V. Pisarev

Joint Institute for High Temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412
Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Dolgoprudnyj, 141700

Molecular dynamics study of transition from liquid aluminum into amorphous solid state is carried out. Aluminum is described by a form of embedded atom method potential. The system was first equilibrated at $T=1500$ K, which is above the melting temperature of aluminum. Then the velocities of atoms were gradually rescaled until the system reached $T=300$ K. Influence of cooling rate on the final state of the system is studied. MD simulations were held for cooling rates from 10^{10} K/s to 10^{13} K/s. At cooling rates below 10^{10} K/s the melt eventually crystallizes. At higher cooling rates the melt freezes into an amorphous structure. Structural analysis of amorphous aluminum based on radial distribution function of atoms is performed. Splitting of the second peak is used as a criterion for the amorphous structure. The results show the vitrifying temperature and final pressure in glass depends on cooling rate. At cooling rate higher than 10^{13} K/s the final amorphous state is nonequilibrium and relaxation time is approximately 100 ps. Equation of state hysteresis takes place during cooling and heating. Phase transition from amorphous to solid state can take place at higher temperatures (800–900 K). The results are compared with the common data.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко изучается процесс стеклования и структура стекол. Закономерности структурной организации металлических расплавов и стекол остаются ключевыми проблемами физики неупорядоченных сред. Выяснено, что существует сильная зависимость структуры и свойств стекол от параметров и способов изготовления [1]. Одной из наиболее актуальных и нерешенных задач физики аморфного состояния является установление принципиальных различий между атомной структурой расплава и металлического стекла [1–3].

При охлаждении ниже температуры кристаллизации жидкость может оказаться в переохлажденном состоянии, которое является метастабильным. Если время жизни метастабильного состояния достаточно велико, то при достаточно быстром охлаждении расплава его вязкость резко возрастает, и он переходит в аморфное твердое состояние [1, 4–7]. Сверхвысокие скорости охлаждения для получения аморфных метал-

лов можно реализовать различными способами (например, закалка из жидкого состояния, ионно-плазменное распыление) [3].

Уникальный характер металлических стекол проявляется в физико-механических и химических свойствах. Отсутствие свойственной кристаллам периодичности в структуре оказывается причиной высокой прочности и коррозионной стабильности, сопротивлению пластической деформации и пластического течения [8], магнитомягкого поведения [3, 8], крайне низких акустически потерь и высокого электросопротивления [8].

Но в результате стеклования при различных темпах охлаждения мы получаем различные стекла, отличающиеся своей внутренней структурой [2,9].

На сегодняшний день единственной последовательной теорией, описывающей детали перехода в стекло переохлажденных жидкостей, является так называемая теория связанных мод (ТСМ) [10]. В этом приближении рассматривается переход в стекло в системе коллапсирующих твердых сфер (система с потен-

циалом твердых сфер, к которому добавлена отталкивающая ступенька) [11].

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.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ

2.1. Молекулярно-динамическая модель

Для МД моделирования алюминия используется потенциал погруженного атома [12]. Полная потенциальная энергия системы складывается из энергии погружения и дополнительного парного потенциала:

$$U = U^{em} + U^{pair} = \sum_i F_i(\rho_i^\Sigma) + \sum_i \sum_{i < j} \Phi_{ij}(r_{ij}),$$

$$\rho_i^\Sigma = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$$

Здесь ρ – эффективная электронная плотность, которая создается вокруг каждого ядра j . При расчете энергии погружения для каждого атома i определяется суммарная электронная плотность ρ_i^Σ , которая наводится всеми соседними атомами j в точке $r = r_i$, после чего вычисляется энергия $F(\rho_i^\Sigma)$. Функции F , ρ , Φ для алюминия взяты из [13].

Расчеты проводились в ячейке кубической формы, содержащей 32000 атомов, для устранения поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия. Расчеты проведены для ячейки постоянного объема.

В исходной конфигурации модели кристалла атомы расположены в узлах решетки ГЦК с параметром решетки 4.08 Å (равновесное значение при температуре плавления [7]). На первом шаге все атомы получили случайные (по величине и направлению) скорости, нормированные таким образом, чтобы кинетическая энергия системы соответствовала заданной температуре (на первом шаге было взято $T = 3000$ К). Для изменения температуры используется масштабирование скоростей атомов. Процесс плавления кристалла проводился при температуре $T = 2000$ К в течение первых 10000 шагов (10 пс). После этого релаксация системы продолжалась ещё в течение 5000 шагов (5 пс) при 1500 К. Без этой дополнительной релаксации в жидкости присутствуют кристаллические зародыши, оставшиеся после плавления кристалла. Если начать охлаждение такого состояния, то сразу после пересечения кривой плавления начинается рост этих зародышей, и конечное состояние получается кристаллическим. Аморфное состояние получается путем последующего быстрого охлаждения ($10^{11} \div 10^{13}$ К/с) расплава алюминия от 1500 К до 300 К при постоянном объеме.

2.2. Определение температуры стеклования

На молекулярном уровне, в отличие от фазовых переходов первого рода, при переходе расплав – стекло не изменяется резко симметрия расположения атомов, нет скачка давления и температуры при постоянном объеме. В молекулярно-динамических расчетах удобно анализировать аморфное состояние с исполь-

зованием парной корреляционной функции (ПКФ) [5]. Она определяется как

$$G(r) = \langle \rho(r) / \rho_0 \rangle_{\text{атом}},$$

где $\rho(r)$ – число атомов в единице объема на расстоянии r от произвольного атома выбранного за начало отсчета (т.е. локальная атомная плотность); ρ_0 – средняя атомная плотность. Усреднение проводится по всем атомам.

Изменение ПКФ рассматривается через каждые 100 шагов (0.1 пс). Известно, что примерно при тех же температурах, когда вязкость расплава достигает характерных для стекла высоких значений, наблюдается расщепление второго пика ПКФ [1, 14], что используется в качестве критерия для перехода в аморфное состояние.

На рис. 1 представлены ПКФ для 3 различных состояний алюминия – расплава при температуре $T = 1500$ К, переходного состояния, по которому определяется температура стеклования, и конечного аморфного состояния при температуре $T = 300$ К. Скорость охлаждения равна 4×10^{13} К/с.

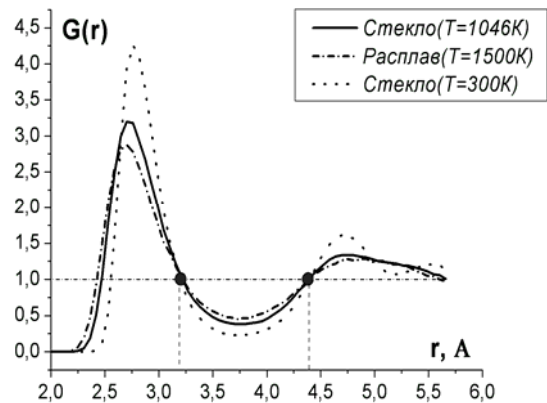


Рис. 1. Парная корреляционная функция

Оказывается, что существуют точки, в которых ПКФ остается постоянной и равной 1, т.е. такие r_1 и r_2 , что $G(r_1) \cong G(r_2) \cong 1$ во время всего процесса охлаждения для всех состояний алюминия. Поэтому ПКФ, по которой определяется переходное состояние, сравнивается с ПКФ для жидкого и аморфного вещества, чтобы убедиться, что действительно произошло расщепление второго пика, а не искажение ПКФ под влиянием погрешностей, неизбежно присутствующих при численном моделировании.

2.3. Влияние скорости охлаждения на температуру стеклования

Несмотря на внешнее сходство, стеклование не является фазовым переходом в прямом смысле. Не существует однозначно определенной температуры перехода.

Определение температуры стеклования T_g является достаточно произвольным и зависит от того, какие изменения берутся за основу для определения перехода. Более того, стеклование является не равновесным, а динамическим переходом и конечное аморфное состояние зависит от способа получения. В данной рабо-

те исследуется влияние скорости охлаждения расплава на термодинамические параметры алюминия.

Молекулярно-динамические расчеты проводились для шести различных значений скоростей охлаждения в диапазоне от 2×10^{11} К/с до 4×10^{13} К/с. Температура стеклования T_g зависит от темпа охлаждения: чем больше скорость уменьшения температуры, тем выше температура стеклования [3]. На рис. 2 представлена зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения.

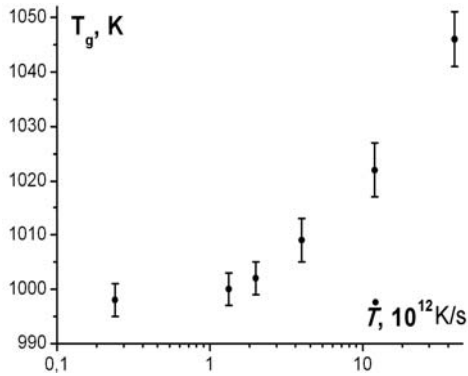


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения расплава

При уменьшении скорости охлаждения от 4×10^{13} К/с до 2×10^{12} К/с температура стеклования уменьшается примерно на 40 К и при дальнейшем увеличении скорости охлаждения остается практически постоянной в пределах погрешности определения.

3. НЕПРИМЕНИМОСТЬ ПОНЯТИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ К СТЕКЛУ

3.1. Влияние скорости охлаждения на давление в стекле

По аналогии с уравнением состояния вещества $P = P(V, T)$ можно определить «уравнение состояния» стекла, добавив еще один параметр – скорость охлаждения $P = P(V, T, dT/dt)$. При охлаждении жидкости зависимость давления от температуры не зависит от скорости охлаждения. При достижении определенной температуры начинается процесс стеклования и коэффициент пропорциональности между давлением и температурой изменяется. Так как температура стеклования является функцией скорости охлаждения, то при 300 К получаются различные конечные давления при разных скоростях охлаждения (рис.3).

Более того, при высоких скоростях охлаждения порядка 10^{13} К/с, конечное состояние является неравновесным. При дальнейшем термостатировании аморфного состояния при 300 К и постоянном объеме происходит релаксация давления.

Зависимость давления от времени релаксации хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$P = P_0 + (P_1 - P_0) \exp(-t/\tau_p)$$

По аппроксимации этой зависимостью оценивается время релаксации давления. При 300 К оно составляет около 100 пс (рис.4).

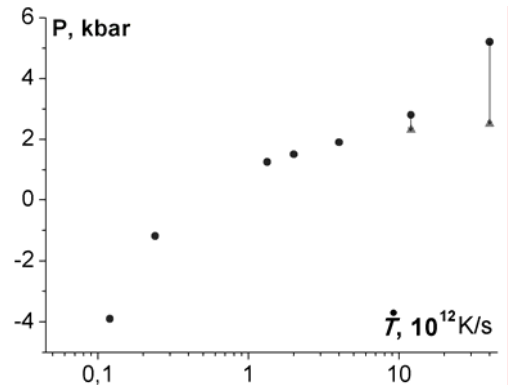


Рис. 3. Зависимость конечного давления в стекле при 300 К от скорости охлаждения (треугольники – после релаксации давления)

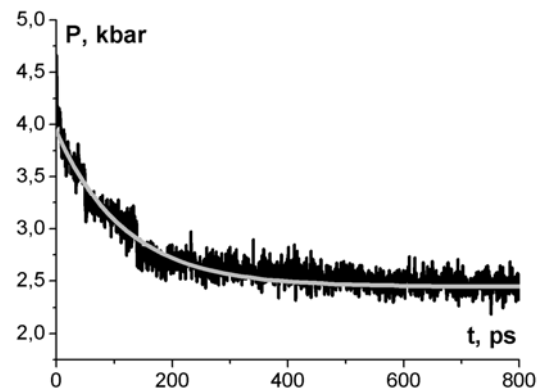


Рис. 4. Релаксация давления в стеклообразном состоянии при $T = 300$ К

3.2. Гистерезис уравнения состояния

Стекло можно нагревать до температур близких к температуре стеклования без перехода в расплав. При нагревании стекла от комнатной температуры до температур, далеких от точки стеклования, и последующем охлаждении с той же скоростью «уравнение состояния» стекла $P = P(V, T, dT/dt)$ не меняется. Но при нагревании до температур, близких к температуре стеклования, «уравнение состояния» стекла $P = P(V, T, +dT/dt)$ во время процесса нагревания отличается от «уравнения состояния» $P = P(V, T, -dT/dt)$ во время процесса охлаждения (рис. 5).

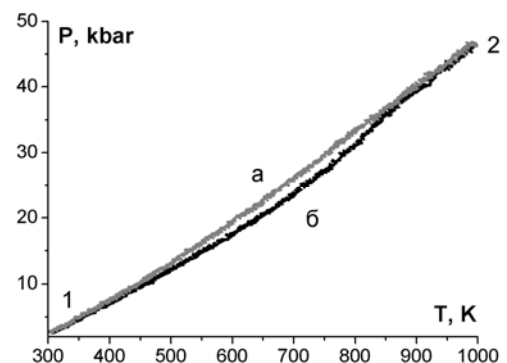


Рис. 5. Гистерезис уравнения состояния. 1б2 – нагревание. 2а1 – охлаждение

При этом начальное и конечное состояния совпадают на фазовой диаграмме. На молекулярном уровне происходят незначительные изменения структуры – увеличивается количество атомов, имеющих кристаллическое окружение, с 625 до 655.

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

4.1. Критическая скорость охлаждения

Аморфное состояние является метастабильным по отношению к кристаллическому. При скорости охлаждения 12×10^{10} К/с в процессе охлаждения расплава при понижении температуры от 650 К до 500 К давление сильно падает, число атомов, имеющих кристаллическое окружение увеличивается от 275 до 1211. При уменьшении скорости охлаждения в 2 раза, примерно при 650 К происходит скачок давления, характерный для кристаллизации (рис. 6). При этом наблюдается резкое увеличение числа атомов, имеющих кристаллическое окружение: от 620 до 2300, чем объясняется сильное падение давления.

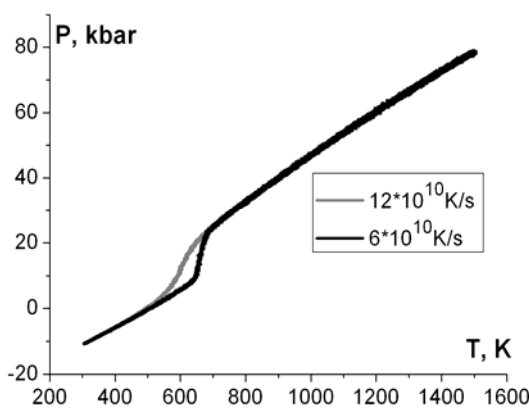


Рис. 6. Зависимость давления от температуры в процессе охлаждения расплава

Количество атомов, имеющих кристаллическое окружение, много меньше полного количества атомов в расчетной ячейке (32000). Но они распределены по всему ее объему, а не сосредоточены в одном месте. Таким образом, при переходе к меньшим скоростям охлаждения, хотя в аморфной структуре не образуется компактный кристаллический зародыш, и она не переходит целиком в кристалл, но внутри нее образуется «кристаллическая подрешетка», с периодом, большим среднего межатомного расстояния, и можно говорить о кристаллизации [13]. Критическая скорость охлаждения составляет 6×10^{10} К/с.

4.2. Кристаллизация стекла

При низких температурах подвижность атомов очень низкая, поэтому процессы фазовых переходов протекают с низкой скоростью. При температурах 800 ÷ 900 К, вблизи температуры стеклования повышается подвижность атомов и вместе с ней вероятность кристаллизации стекла. В частности, возможно наблюдение кристаллизации при нагреве стеклообразного состояния (рис. 7). Этот процесс характеризуется резким спадом давления и изменением уравнения состояния. Если в состоянии 2 (рис. 7) число атомов, имеющих кристаллическое окружение, равно 45, то в

состоянии 4 при той же температуре их число увеличивается до 495, что характерно для состояния, полученного при скоростях охлаждения на порядок меньше критической скорости. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры – состояние 5 – число атомов, имеющих кристаллическое окружение, увеличивается до 3462 по сравнению с 625 атомами в состоянии 1. Этим объясняется понижение давления примерно на 20 кбар. Дальнейшее нагревание и охлаждение не приводит к изменениям «уравнения состояния».

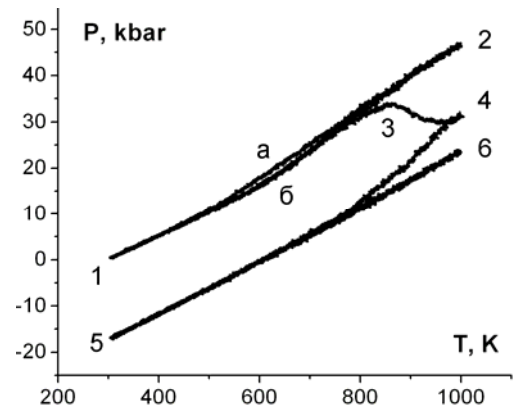


Рис. 7. Гистерезис уравнения состояния и фазовый переход (скорость охлаждения равна 10^{12} К/с). 162 – первое нагревание, 2а1 – первое охлаждение, 1-3-4 – второе нагревание, 4-5 – второе охлаждение, 5-6 и 6-5 – третье нагревание и охлаждение

О наличии фазового перехода можно судить также по изменению коэффициента самодиффузии атомов. Он оценивается по уравнению Эйнштейна – Смолуховского (модель случайных блужданий):

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6Dt,$$

где D – коэффициент самодиффузии; t – время. Коэффициент самодиффузии в состоянии 5 уменьшается в 4 раза по сравнению с состоянием 1. Его значение соответствует фактически колебанию атомов около их положений равновесия (рис. 8).

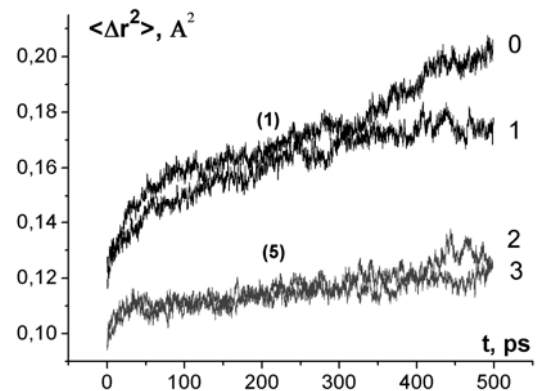


Рис. 8. Зависимость среднеквадратичного смещения от времени при 300 К (скорость охлаждения равна 10^{12} К/с). 0 – до нагревания; 1, 2, 3 – после первого, второго и третьего нагревания – охлаждения при 300 К, соответственно. (1), (5) – состояния 1 и 5 на рис. 7

У аморфного состояния, полученного охлаждением расплава со скоростью близкой к критической скорости, уже при 300 К существует «кристаллическая подрешетка» – число атомов, имеющих кристаллическое окружение, равно 2300. При его нагревании до температур, близких к температуре стеклования, число атомов, имеющих кристаллическое окружение, уменьшается до 500, как в состоянии 4 на рис. 7. При последующем охлаждении примерно при 900 К происходит скачок давления (рис. 9) и изменяется «уравнение состояния». В результате в состоянии 3 число атомов, имеющих кристаллическое окружение, увеличивается до 3428. При этом давление падает на 10 кбар. Дальнейшее нагревание и охлаждение происходит без изменения «уравнения состояния».

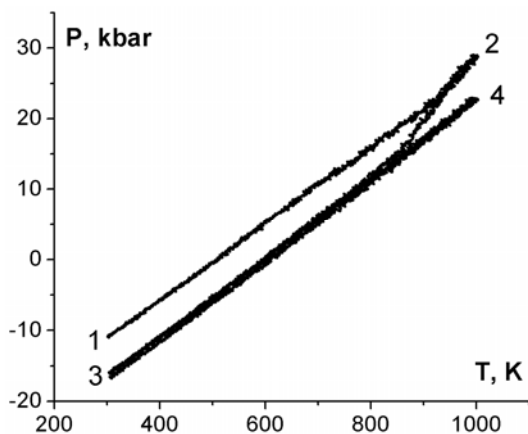


Рис. 9. Фазовый переход (скорость охлаждения равна 10^{11} К/с). 1-2 – первое нагревание, 2-3 – первое охлаждение, 3-4 и 4-3 – первое нагревание и охлаждение

Расчеты также показывают уменьшение коэффициента самодиффузии в состоянии 3 в 3.6 раза по сравнению с состоянием 1.

5. ВЫВОДЫ

Проведено МД моделирование стеклования переохлажденного расплава алюминия. Изучалось влияние скорости охлаждения на положение точки стеклования расплава.

Показано, что температура стеклования повышается с увеличением скорости охлаждения, но при скоростях охлаждения ниже 10^{12} К/с остается практически постоянной.

В отличие от фазовых переходов переход в аморфное состояние происходит постепенно и только при скоростях охлаждения больше критической скорости. Критическая скорость охлаждения равна 6×10^{10} К/с.

Аморфное состояние является неравновесным и время релаксации давления при 300 К составляет 100 пс.

При нагревании аморфного состояния возможно образование «кристаллической подрешетки» при температурах вблизи точки стеклования. При низких температурах этот процесс не происходит в связи с низкой подвижностью атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту РФФИ 09-08-01116а, программы фундаментальных исследований Президиума РАН №2 (коорд. ак. Фортов В.Е.) программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН №ОЭ-12 (коорд. ак. Климов Д.М.). Молекулярно-динамические расчеты выполнены на кластере МФТИ-60, вычислительном кластере ОИВТ РАН и вычислительном кластере МВС-100К МСЦ РАН с использованием пакета LAMMPS [16].

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

МД	– молекулярная динамика;
U	– потенциальная энергия системы, Дж;
P	– давление, Па;
T	– температура, К;
T_g	– температура стеклования, К;
V	– объем, м^3 ;
D	– коэффициент самодиффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
t	– время, с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоник В. А. // СОЖ. 2001. №3. С.95-103.
2. Черноуцан А. И. // СОЖ. 2001. №3. С.103-110.
3. Золотухин И. В. // СОЖ. 1997. №4. С.73-79.
4. Fedorchenko A. I., Chernov A.A. // Russ. J. Eng. Thermophys. 2000. V. 10. N. 3. Pp. 201-206.
5. Fedorchenko A. I., Chernov A.A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2003. V. 46. Pp. 921-929.
6. Khonik V.A., Kitagawa K., Morii H. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. No. 12. Pp. 8440-8443.
7. Mendeleev M. I., Schmalian J., Wang C., Morris J., Ho K. // Phys.Rev.B. 2006. V. 74. No. 10. P. 104206.
8. Шульц М. М. // СОЖ. 1996. №3. С.49-56.
9. Полухин В. А., Ваголин Н. А. Моделирование аморфных металлов. 1985. М.:Наука.
10. Bengtzelius U., Gotze W., Sjolander A. // J. Phys. C. 1984. V. 17. Pp. 5915-5934.
11. V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, and Yu. D. Fomin // J. TMP. 2011. V. 167(2). Pp. 645-653.
12. Daw M. S., Baskes M. I. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1285.
13. Liu X.Y., Wei X., Foiles S.M., Adams J.B. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 72. Pp. 1578-1580.
14. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Ryzhov V. N. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 064512
15. Белашенко Д. К. // ЖФХ. 2008. Т. 82. №3. С. 443-455.
16. Plimpton S.G. // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. Pp. 1-19.