

УДК 541:531.19

И. Л. Исупова, Н.Д. Няшина

Пермский государственный технический университет (Пермь)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ПРОЦЕССЕ АМОРФНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ МЕТАЛЛА

Abstract

Melt solidification process is investigated with a view to determining the conditions of structural transition between different states by method of molecular dynamics with use EAM – potentials. Process of hardening of cluster Ni is considered. The structural changes occurring in cluster, depending on temperature are revealed.

Большинство реальных многокомпонентных расплавов имеет сложное микронеоднородное строение. Отдельные микрообъемы расплава представляют собой относительно устойчивые во времени динамические группировки с повышенной упорядоченностью во взаимном расположении составляющих их атомов и с более сильными внутренними связями по сравнению с внешними. Микронеоднородность расплава значительно усиливается в случае энергетической неравноценности отдельных межатомных связей, в частности, в случае присутствия в металлическом расплаве ковалентной составляющей межатомной связи. Благодаря разнообразию типов межатомных связей, большому свободному объему и низкой симметрии упаковки ближайших соседей в многокомпонентных расплавах могут образовываться кластеры различного рода. Исследования температурных зависимостей плотности, вязкости и электросопротивления ряда металлических расплавов указывают на перестройку структуры расплава в определенных температурных диапазонах. Обнаружено также заметное влияние температуры расплава и связанного с ней его структурного состояния на механические и магнитные свойства получаемых аморфных сплавов.

Таким образом, проблема направленного воздействия на структуру и свойства сплавов путем подбора соответствующих режимов закалки требует изучения жидкого состояния сплавов и механизмов затвердевания.

При моделировании процесса затвердевания возникают следующие проблемы:

- 1) не появляются реальная жесткость, стабильность структуры, соответствующие энергетические барьеры;
- 2) в реальности время каждого процесса выходит за пределы практических возможностей измерения.

Высказано предположение [1], что затвердевание получится, если ограничить движение атомов формальным наложением на систему соответствующих квантовых запретов, то есть запретить движение атомов с энергиями, промежуточными между квантово-разрешенными величинами $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu \dots$. Основной вклад в затвердевание, затруднение перегруппировок атомов и в стабилизацию структуры, вносят частицы, оказавшиеся на нулевом уровне, то есть «вымороженные» степени свободы. Такой атом как бы неподвижно помещен в точке минимума энергии, то есть прикреплен или «приморожен» к своему узлу кристаллической решетки; он может сместиться лишь после возбуждения и перехода на более высокие энергетические уровни. Постоянное (до возбуждения) пребывание некоторой части атомов (вымороженных) в узлах решетки можно заменить некоторым эквивалентным притяжением всех атомов к «своим» узлам решетки. $F_{ст}$ можно рассматривать как

эмпирическую подгоночную поправку к обычным взаимодействиям, которая дает в компьютерной модели затвердевание, близкое к реальному.

Постановка задачи

В работе проводится моделирование методом молекулярной динамики процессов плавления и затвердевания аморфного сплава без внедрений.

Уравнения движения классической механики системы взаимодействующих частиц имеют вид

$$\ddot{\mathbf{x}}_i = -\nabla U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n), \quad i = 1, N, \quad (1)$$

где $U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ – потенциальная энергия системы.

Потенциальная энергия системы определяется следующим выражением [2]:

$$U_{ij} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

где $V_{ij}(r_{ij})$ – парный межатомный потенциал (чаще всего просто отталкивающий), который является функцией расстояния r_{ij} между атомами i и j ; F_i – функция электронной плотности ρ_i , создаваемой в точке нахождения атома i всеми остальными атомами системы.

Электронная плотность около атома i определяется следующим образом:

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

где $\rho_j^a(r)$ – электронная плотность атома j .

Уравнения движения решаются при периодических граничных условиях. Начальные координаты располагаются в узлах решетки. Значения $v_i^\alpha(t_0) \neq 0$ задаются лишь для нескольких частиц, затем делается 10–100 шагов с большим τ . Обычно этого достаточно, чтобы все $v_i^\alpha(t_0 + n\tau)$, где n – число шагов, были не равны нулю. Координаты частиц $x_i^\alpha(t_0 + n\tau)$ при этом также «перемешиваются», образуя почти случайное распределение [3].

Причиной затруднения перегруппировок атомов являются квантовые запреты, действие которых моделируется введением фиктивной поправки $F_{ст}$ к взаимодействиям [1]. Доля влияния каждого атома j на стабилизирующую поправку $F_{ст}^i$ данного атома i убывает по мере роста расстояния r_{ij} , пропорционально r_{ij}^m , но не слишком быстро. Чтобы эффективно стабилизировать структуру, добавляемые силы должны быть достаточно дальнедействующими в том смысле, что интенсивность притяжения данного атома i к своему узлу должна определяться средним упорядочением, или уклонением $\delta_{ср}$ весьма большого числа окружающих атомов, чтобы поправки $F_{ст}$ и энергетические барьеры, препятствующие перегруппировки нескольких атомов, мало зависели от положения самих перегруппировывающихся атомов. В противном случае небольшие по энергии силы $F_{ст}$ легко преодолевались бы тепловыми флуктуациями в небольших объемах. Радиус дальнедействия сил $F_{ст}$ нужно принять примерно 1 микрон и больше. Отсюда $m=4$.

В [1] записан следующий гипотетический потенциал стабилизирующей поправки к обычным взаимодействиям:

$$F_{ст} = \frac{k \sin \frac{2\pi\delta}{d}}{\delta_{ср}^{-3}(0,2d - \delta_{ср})}, \quad (3)$$

где $F_{ст}$ – величина силы притяжения рассматриваемого атома к «своему» узлу, d – период решетки, R – радиус дальнего действия силы $F_{ст}$, δ_{cp}, δ_i – среднее и индивидуальное отклонение частиц от «своих» узлов.

$$\delta_{cp} = \frac{\sum_i \delta_i r_i^{-3}}{\sum_i r_i^{-3}} \quad (\text{суммирование в области } r_i < R).$$

Доля α «вымороженных» атомов определяется следующей формулой

$$\alpha_n = \frac{1}{b \left(\exp\left(\frac{n\theta}{T}\right) - 1 \right)}, \quad (4)$$

где θ – характеристическая температура, b – нормировочный множитель, определяемый из условия равенства 1 (или 100 %) суммы $\sum \alpha_n$ долей всех уровней.

Для анализа структурных изменений будут проводиться исследование поведения парных радиальных функций распределения.

$$g(\bar{r}_i - \bar{r}_j) = g(r) = \frac{V}{N4\pi r^2} \frac{dN(r)}{dr}, \quad (5)$$

$N(r) = \left(\frac{1}{N} \right) \left\langle \sum_{i=1}^N N_i(r) \right\rangle$ – среднее число частиц, разделенное расстоянием r .

Результаты вычислений

Был рассмотрен процесс кристаллизации кластера Ni. Кластер выдерживался при температуре 1800 °К (что выше его температуры плавления) длительное время – 200ps ($1 \times 10^5 \Delta t$, где $\Delta t = 2fs$ представляло время 1 МД шага), с целью полного разрушения дальнего порядка. Далее в процессе моделирования температура системы ступенчато понижалась на 250 °К. При каждой фиксированной температуре кластер выдерживался 0,4 ns ($2 \times 10^5 \Delta t$).

Для вычисления сил межатомного взаимодействия используется модель Клери и Розато [4]. В этой модели потенциальная энергия системы вычисляется по следующему выражению:

$$E = \sum_i \left[- \left(\sum_{i \neq j} \xi^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} \right], \quad (6)$$

где A – энергия связи, константы p и q определяются по экспериментальным значениям периода решетки и упругих констант, ξ – кинетическая энергия электронов, перемещающихся в зоне проводимости.

Значения этих параметров для Ni:

$$A = 0,1368 \text{ eV}, \quad \xi = 1,756 \text{ eV},$$

$$p = 10, \quad q = 2,7, \quad r_0 = 0,352 \text{ нм}.$$

На основе полученных данных были построены функции радиального распределения для различных значений температуры.

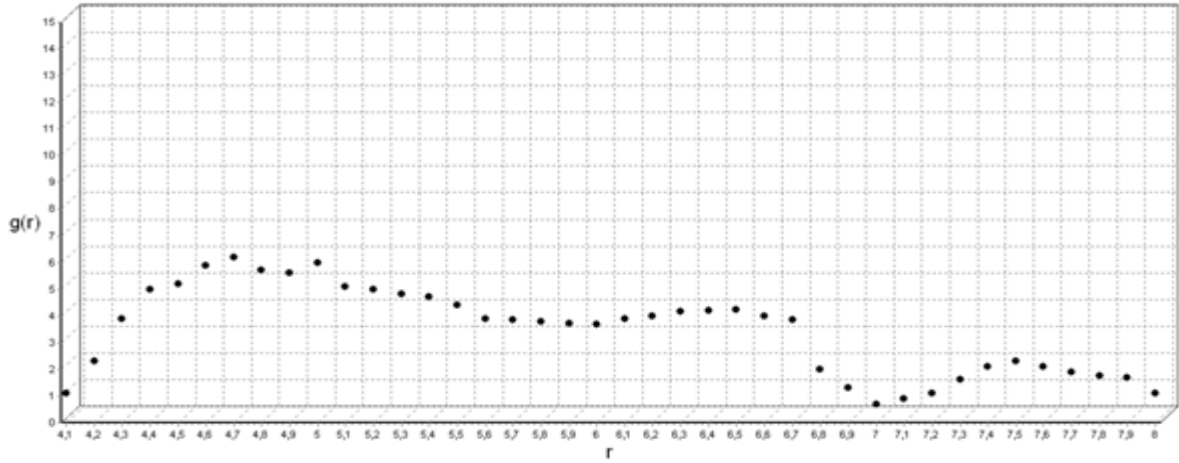


Рис. 1. Функция радиального распределения для $T=1800$ °К

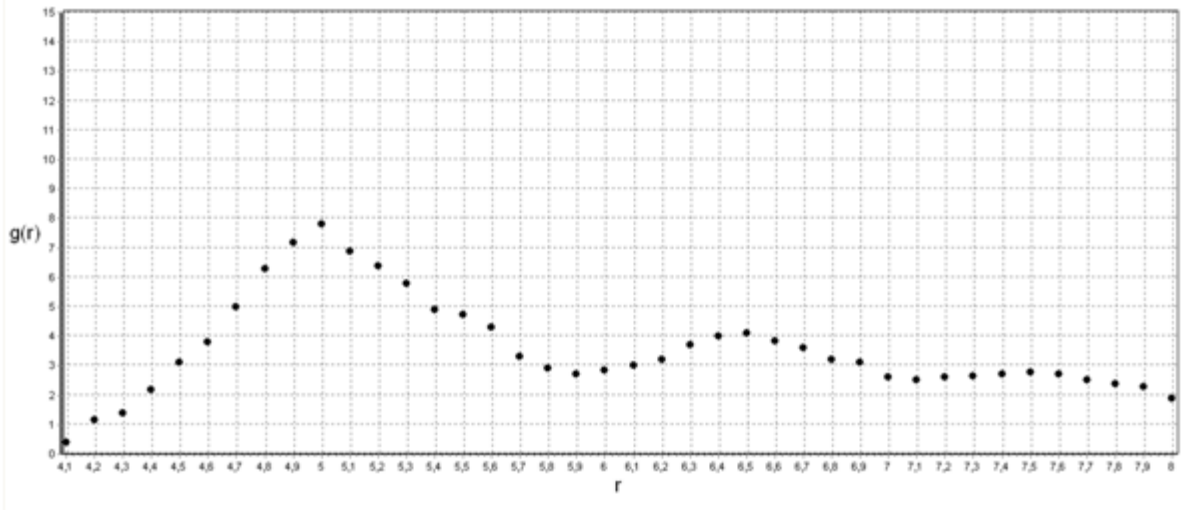


Рис.2. Функция радиального распределения для $T=1300$ °К

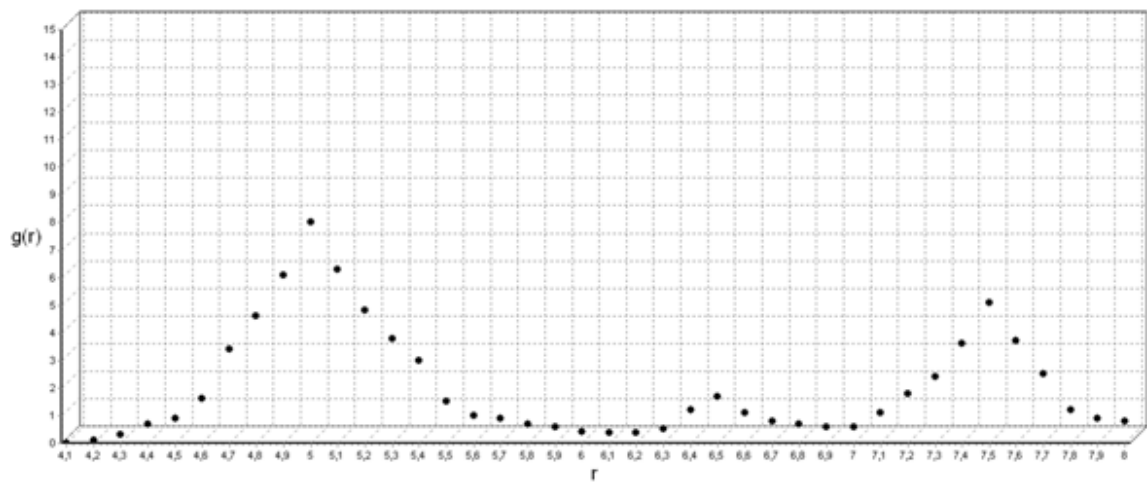


Рис. 3. Функция радиального распределения для $T=800$ °К

При температуре 1800 °К (рис. 1) кластер находится в аморфном состоянии, так как у функции радиального распределения нет четко выраженных пиков, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в расположении атомов.

При температуре 1300 °К (рис. 2) кластер сильно флуктуирует, но у функции радиального распределения появляется первый пик, что свидетельствует о начале процесса установления ближнего порядка в первой координационной сфере.

При температуре 800 °К (рис. 3) первый пик функции радиального распределения увеличивается по высоте и сужается, что свидетельствует о том, что в первой координационной сфере появился объем, в котором наблюдается ближний порядок в расположении атомов. Второй ярко выраженный пик функции радиального распределения соответствует второй координационной сфере, в которой также появляется объем с повышенной упорядоченностью во взаимном расположении атомов.

Для аморфных структур в [5] предложено оценивать переход в твердое состояние по коэффициенту самодиффузии. Этот коэффициент определяется по тангенсу угла наклона кривой зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени:

$$\langle R^2 \rangle_t = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(0)]^2 \right\rangle. \quad (7)$$

Таким образом, производная по времени от этой функции определяет коэффициент самодиффузии, температура, вблизи которой резко уменьшается коэффициент самодиффузии считается температурой перехода в аморфное состояние. В этом случае считается, что для частицы в твердом состоянии средний квадрат смещения вначале растет до определенного значения, равного амплитуде колебаний, и дальше со временем не меняется, а для диффундирующих частиц (в жидком состоянии) эта величина все время растет.

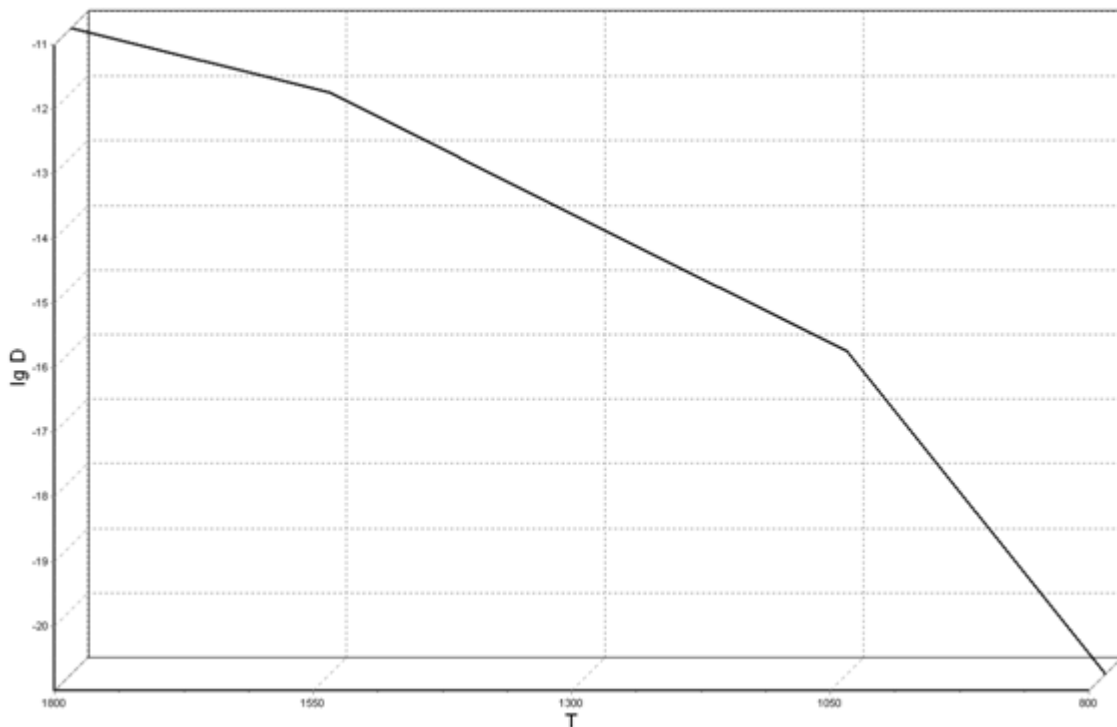


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии

На рис. 4 приведена температурная зависимость коэффициента самодиффузии. При температуре 800 °К коэффициент диффузии понижается на 5 порядков, температурная зависимость коэффициента диффузии претерпевает скачок, что свидетельствует об изменении фазового состояния системы.

В работе была рассмотрена задача описания процесса аморфного затвердевания с целью определения условий перехода между различными структурными состояниями. Приведена общая постановка задачи, рассмотрен процесс затвердевания кластера Ni. На основе полученных данных были построены функции радиального распределения. Как видно из анализа функций радиального распределения, в кластере существуют объемы с повышенной упорядоченностью во взаимном расположении атомов. Причем эти объемы оказываются относительно устойчивыми во времени. Также был вычислен коэффициент диффузии, с помощью которого можно обнаружить изменение фазового состояния системы.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF Y3-EP-09-09 Американского фонда гражданских исследований

Библиографический список

1. Павлов В. В. Затвердевание и его молекулярная модель / В.В. Павлов. – М.: Наука, 1985. – 200 с.
2. Daw M. S. The embedded atom method – a review of theory and applications / M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes. // – Mat. Sci. Rep. – 1993. – № 9. – P. 251.
3. Валуев А.А. Метод молекулярной динамики: Теория и приложения / А.А. Валуев, Г.Э. Норман, В.Ю. Подлипчук // Математическое моделирование: Физико-химические свойства вещества. – М.: Наука, 1989. – С. 5 – 40.
4. Cleri F., V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. –1993. – Vol. B 48. – P.22.
5. Метод молекулярной динамики в физической химии. – М.: Наука, 1996 – 334 с.

Получено 15.06.2008