

# Фазовые и структурные превращения в молекулярно-динамической модели железа при сверхбыстром нагреве и охлаждении

© А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, А.В. Миленин

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

E-mail: mfm@ns1.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 января 2001 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2001 г.)

Показано, что система классических частиц в молекулярно-динамической модели с парным межатомным потенциалом Пака–Доямы адекватно описывает не только различные структурные состояния железа (расплав, ОЦК-кристалл, металлическое стекло), но и сложные процессы самоорганизации при фазовых переходах первого (кристаллизация) и второго (стеклование) рода. В условиях изохронного изменения температуры со скоростью  $6.6 \cdot 10^{11}$  K/s кристаллизация наблюдается как из аморфного, так и из жидкого состояния; при скорости  $1.9 \cdot 10^{12}$  K/s — только из аморфного состояния, а при нагреве со скоростью  $4.4 \cdot 10^{12}$  K/s модель аморфного железа переходит в жидкое состояние, минуя кристаллическое. В рамках модели спектра энергий активации рассчитана энергия гомогенного образования кристаллического зародыша в объеме аморфной фазы железа ( $\sim 0.71$  eV).

Работа выполнена в рамках проекта № А-0032 ФЦП "Интеграция".

Известно [1], что для стеклования чистых металлов требуются сверхвысокие скорости закалки ( $\sim 10^{10} - 10^{13}$  K/s), а термическая стабильность полученных пленок существенно зависит от их толщины. Так [2,3], пленка железа толщиной  $25 \text{ \AA}$ , полученная конденсацией из газовой фазы на охлажденную жидким гелием до температуры  $\sim 4.2$  K подложку, кристаллизуется в условиях линейного нагрева со скоростью  $\sim 5$  K/min при 50–60 K, а пленку толщиной  $150 \text{ \AA}$  получить в аморфном состоянии вообще не удастся. Таким образом, экспериментально необходимые для аморфизации предельные скорости охлаждения могут быть достигнуты лишь в тонких пленках на начальных стадиях их формирования. Изучение же структуры таких пленок, процессов их кристаллизации и плавления при нагреве является весьма сложной в техническом отношении задачей.

Изучение таких систем существенно облегчается, а возможности получения информации о структуре и структурных преобразованиях на атомном уровне значительно расширяются при переходе к компьютерному эксперименту. Моделирование методом молекулярной динамики (МД) выполняется на уровне описания последовательного движения отдельных атомов в конденсированной среде. Однако и здесь возникают проблемы. Одна из них связана с большим объемом вычислений в процессе проведения компьютерного эксперимента и, как следствие, с ограничением временного интервала, на котором исследуется модельная система. Для сокращения реального времени проведения компьютерного эксперимента в данной работе был использован разработанный ранее высокоэффективный, хорошо оптимизированный алгоритм [4].

Вторая проблема связана с нахождением адекватного потенциала взаимодействия между атомами конденсиро-

ванной фазы. Для железа хорошо зарекомендовал себя парный потенциал Пака–Доямы [5], который и использовался в настоящей работе.

Компьютерный эксперимент был ориентирован на изучение фазовых переходов между жидким, аморфным и кристаллическим железом в условиях сверхбыстрого изменения температуры в интервале  $6.6 \cdot 10^{11} - 4.4 \cdot 10^{12}$  K/s.

Полученные в работе результаты не исчерпываются иллюстрацией фазовых переходов первого и второго рода, а также вычислениями некоторых термодинамических параметров. Полученные сведения о координатах атомов на всех этапах их движения в процессе формирования новой фазы являются основой для разработки количественной теории зарождения и роста новой фазы, уточнения макроскопических параметров, неизбежно присутствующих в классической теории зарождения [6].

## 1. Методика компьютерного эксперимента

Эмпирический парный потенциал Пака–Доямы имеет вид полинома четвертой степени [5]

$$\phi(r) = -0.188917(r - 1.82709)^4 + 1.70192(r - 2.50849)^2 - 0.198294 \text{ eV}, \quad (1)$$

( $r$  выражено в  $\text{ \AA}$ ). Радиус обрезания потенциала (расстояние, при котором потенциал и его первая производная плавно обращаются в нуль) равен  $r_c = 3.44 \text{ \AA}$ . Параметры этого потенциала определены из данных по упругим свойствам альфа-железа. Использование его при моделировании жидкого и аморфного железа обеспечивает хорошее согласие расчетных и экспериментальных структурных характеристик [7–9].

Вначале была построена МД модель жидкого железа при  $T = 1823$  К с реальной плотностью  $7030 \text{ kg/m}^3$  [10]. В качестве исходной структуры была взята ОЦК-решетка. Модель содержала 2000 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Атомам в начальный момент времени сообщались скорости согласно распределению Максвелла. Методика МД расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения с временным шагом  $\Delta t = 1.523 \cdot 10^{-15}$  с по алгоритму Верле в скоростной форме [11]. Время счета одного шага на персональном компьютере с процессором Celeron-366 составляло 0.13 с. Плавление и релаксация системы проводились при указанной температуре в течение 2000 временных шагов (изотермические условия). Затем температурное ограничение снималось, и в системе на протяжении 4000 временных шагов при постоянной внутренней энергии (адиабатические условия) устанавливалось тепловое равновесие. Поскольку плотность и температура системы соответствуют жидкому железу, то, несмотря на размещение атомов в узлах ОЦК-решетки, исходная конфигурация является крайне неустойчивой и "кристалл плавится" приблизительно за 10 атомных колебаний ( $\sim 600 \cdot \Delta t$ ).

Аморфное состояние получали "мгновенной" закалкой (методом статической релаксации (СР)) модели расплава, предварительно увеличив ее плотность до значения  $7800 \text{ kg/m}^3$  (в связи с отсутствием экспериментальных данных плотность выбирали в соответствии с данными для альфа-железа [12] с учетом поправки 1% на аморфизацию).

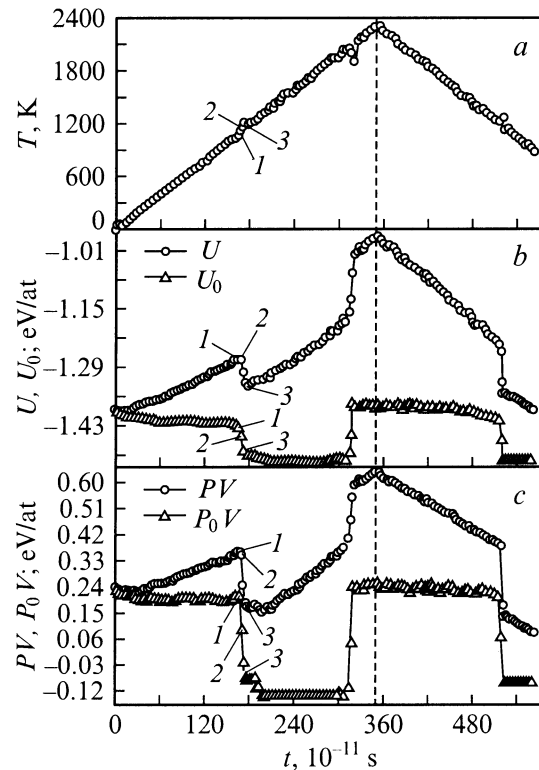
Далее систему поочередно нагревали с тремя различными скоростями  $6.6 \cdot 10^{11}$ ,  $1.9 \cdot 10^{12}$ ,  $4.4 \cdot 10^{12}$  К/с (первый, второй и третий опыт) до полного плавления. Циклическая процедура нагрева сводилась к ступенчатому повышению температуры на  $\Delta T = 20$  К ( $T_i = i \cdot \Delta T$ , где  $T_i$  — температура "окружающей среды" на  $i$ -ом цикле), поддержанию этой температуры в системе на протяжении  $1000 \cdot \Delta t$  и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение  $19000 \cdot \Delta t$ ,  $6000 \cdot \Delta t$  и  $2000 \cdot \Delta t$  соответственно для первого, второго и третьего опытов. Таким образом, продолжительность одного цикла составляла  $20000 \cdot \Delta t$ ,  $7000 \cdot \Delta t$ ,  $3000 \cdot \Delta t$  или  $3.046 \cdot 10^{-11}$ ,  $1.066 \cdot 10^{-11}$ ,  $0.457 \cdot 10^{-11}$  с. Усреднение термодинамических характеристик системы ( $T$  — температуры,  $U$  — потенциальной энергии,  $PV$  — произведения давления на объем) проводилось в течение последних  $16000 \cdot \Delta t$ ,  $3000 \cdot \Delta t$ ,  $1000 \cdot \Delta t$  каждого цикла для соответствующих скоростей изменения температуры. Следует отметить, что температура  $T$  системы, находящейся в адиабатических условиях, и температура "окружающей среды"  $T_i$  строго на совпадают между собой. После каждого такого цикла систему методом СР с постоянным шагом  $0.005 \text{ \AA}$  переводили в состояние с  $T = 0$  К, предоставляя возможность атомам занять равновесные положения в локальных потенциальных ямах. Такая процедура позволяла определить степень структурной релаксации модели. Для статически релаксированных моделей также рассчитывали потенциальную энергию ( $U_0$ ) и произведение давления на объем ( $P_0V$ ).

В первых двух опытах расплавленную систему нагревали еще на 200 К и производили охлаждение (закалку) по аналогичной схеме, при этом температура "окружающей среды" изменялась по формуле  $T_i = (2i_{\text{max}} - i)\Delta T$ , где  $i_{\text{max}}$  — номер последнего цикла нагрева.

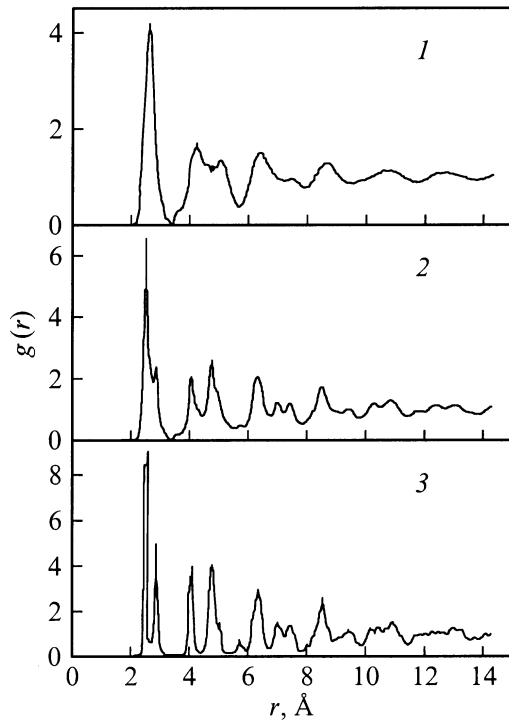
## 2. Результаты и их обсуждение

Временные зависимости  $T, U, PV$ , а также  $U_0, P_0V$  в условиях линейного нагрева со скоростью  $6.6 \cdot 10^{11}$  К/с в интервале температур 1100–1160 К претерпевали характерный для фазового перехода первого рода скачок (рис. 1).

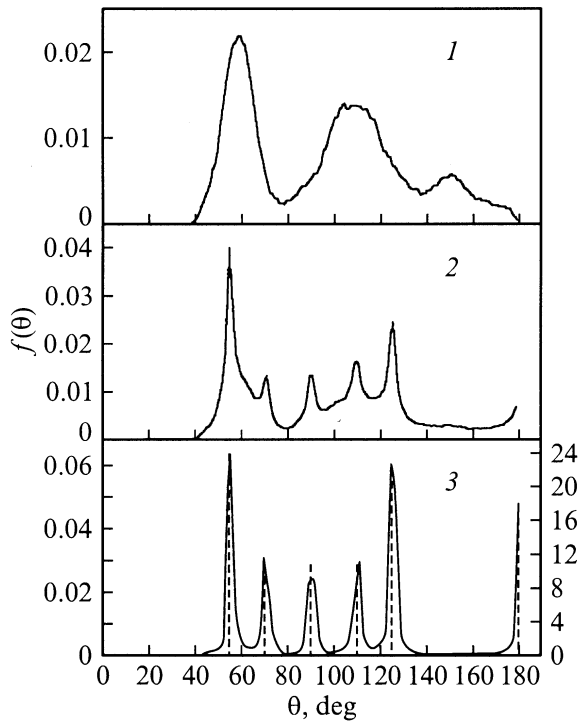
Для выяснения структурных изменений при фазовом переходе рассчитывали парные функции радиального распределения атомов (ПФРРА), а также проводили статистико-геометрический анализ на основе многогранников Вороного (МВ), в том числе расчет угловых корреляционных функций (УКФ), описывающих распределение углов между парами ближайших соседей и центром многогранника. Положение пиков ПФРРА (рис. 2) и УКФ (рис. 3) свидетельствует о том, что



**Рис. 1.** Временная зависимость температуры (a), потенциальной энергии (b) и произведения давления на объем (c) при текущей температуре ( $U, PV$ ) и после статической релаксации ( $U_0, P_0V$ ) модели железа в условиях нагрева и охлаждения со скоростью  $6.6 \cdot 10^{11}$  К/с (исходное состояние аморфное). Цифры 1, 2, 3 соответствуют температурам "окружающей среды" 1100, 1120, 1180 К. Вертикальная штриховая линия разделяет нагрев и охлаждение.



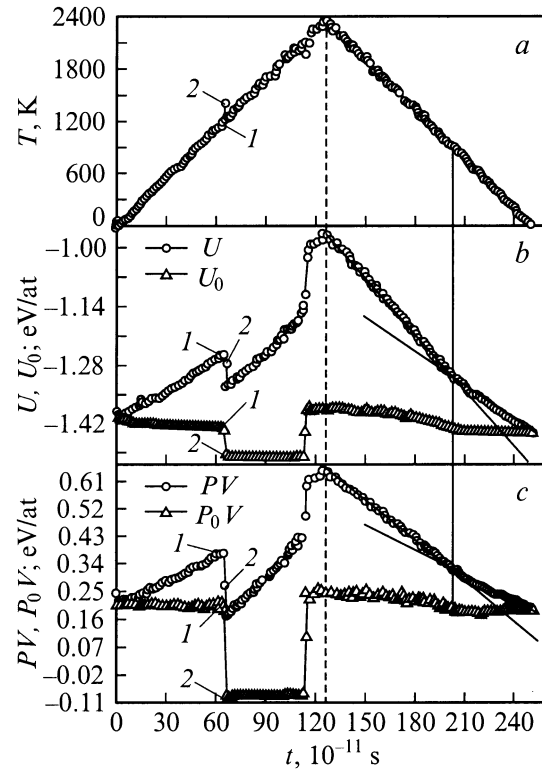
**Рис. 2.** Парные функции радиального распределения атомов статически релаксированных моделей, рассчитанные для температур "окружающей среды": 1 — 1100, 2 — 1120 и 3 — 1180 К.



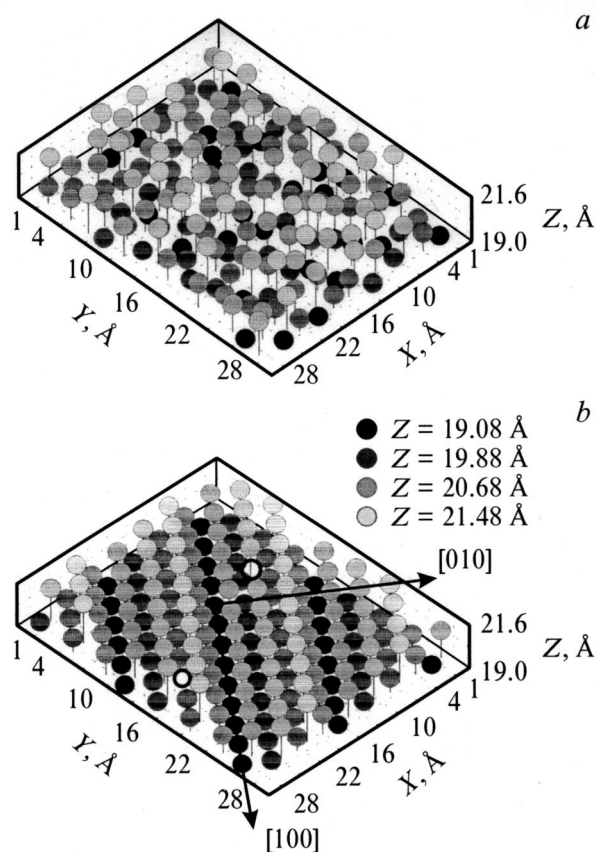
**Рис. 3.** Угловые корреляционные функции статически релаксированных моделей, рассчитанные для температур "окружающей среды": 1 — 1100, 2 — 1120 и 3 — 1180 К. Вертикальными штриховыми линиями показано распределение углов в идеальной ОЦК-решетке — 3 (правая шкала).

образовалась кристаллическая фаза с ОЦК-решеткой. Это же подтверждает анализ распределения МВ по типу. Напомним, что отдельный МВ можно описать совокупностью чисел  $n_q$ , равных числу граней, имеющих  $q$  сторон ( $n_3-n_4-n_5-\dots$ ) [13]. После кристаллизации координация вокруг  $\sim 90\%$  атомов модели характеризуется МВ (0-6-0-8) (кубооктаэдр — ячейка Вигнера-Зейтца ОЦК-решетки). Дальнейшее повышение температуры приводит к дополнительному упорядочению кристаллической структуры, которое завершается при  $T \approx 1300$  К. При этом доля атомов, имеющих МВ (0-6-0-8), достигает величины  $\sim 97\%$ . Плавление модели происходило в области температур 2040–2100 К, а кристаллизация в ОЦК-решетку в процессе охлаждения расплава с той же скоростью — при 1200–1160 К (рис. 1).

Увеличение скорости нагрева исходной модели аморфного железа от  $6.6 \cdot 10^{11}$  до  $1.9 \cdot 10^{12}$  К/с приводит к возрастанию температуры кристаллизации (1200–1240 К) на  $\sim 100$  К и температуры плавления (2100–2160 К) на  $\sim 60$  К (рис. 4). На рис. 5 показано распределение атомов (после статической релаксации) в произвольно выбранном слое толщиной 2.6 Å до и после кристаллизации.



**Рис. 4.** Временная зависимость температуры (a), потенциальной энергии (b) и произведения давления на объем (c) при текущей температуре ( $U$ ,  $PV$ ) и после статической релаксации ( $U_0$ ,  $P_0V$ ) модели железа в условиях нагрева и охлаждения со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12}$  К/с (исходное состояние аморфное). Цифры 1 и 2 соответствуют температурам "окружающей среды" 1200, 1240 К. Вертикальная штриховая линия разделяет нагрев и охлаждение.



**Рис. 5.** Расположение атомов после статической релаксации в произвольно выбранном слое толщиной  $2.6 \text{ \AA}$  (нагрев со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12} \text{ K/s}$ ): *a* — аморфное состояние, температура "окружающей среды"  $1200 \text{ K}$ ; *b* — кристаллическое состояние, температура "окружающей среды"  $1240 \text{ K}$ . Семь градаций тональности атомов от черного к светло-серому соответствуют изменению координаты по оси  $Z$  (от  $19$  до  $21.6 \text{ \AA}$  с шагом  $\Delta Z = 2.6/7 \approx 0.37 \text{ \AA}$ ). Вакантные узлы в кристаллическом состоянии отмечены жирной линией (*b*).

При последующем охлаждении расплава с той же скоростью кристаллизация не наблюдалась — происходило стеклование расплава. Об этом свидетельствует характерный для фазового перехода второго рода скачок теплоемкости (см. таблицу), которую можно определить по наклону прямых, аппроксимирующих зависимость потенциальной энергии системы от времени (рис. 4, *b*),

$$c_V = \frac{3}{2} k_B + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана, а  $dT \approx \alpha dt$  при нагреве и  $dT \approx -\alpha dt$  при охлаждении ( $\alpha$  — скорость изменения температуры). Заметим, что формулу (2) можно использовать только при температурах выше температуры Дебая; для железа она справедлива при  $T > 700 \text{ K}$  [9].

Как видно из таблицы, теплоемкость расплава заметно превышает теплоемкость кристаллической фазы. При охлаждении возврат в кристаллическую фазу не

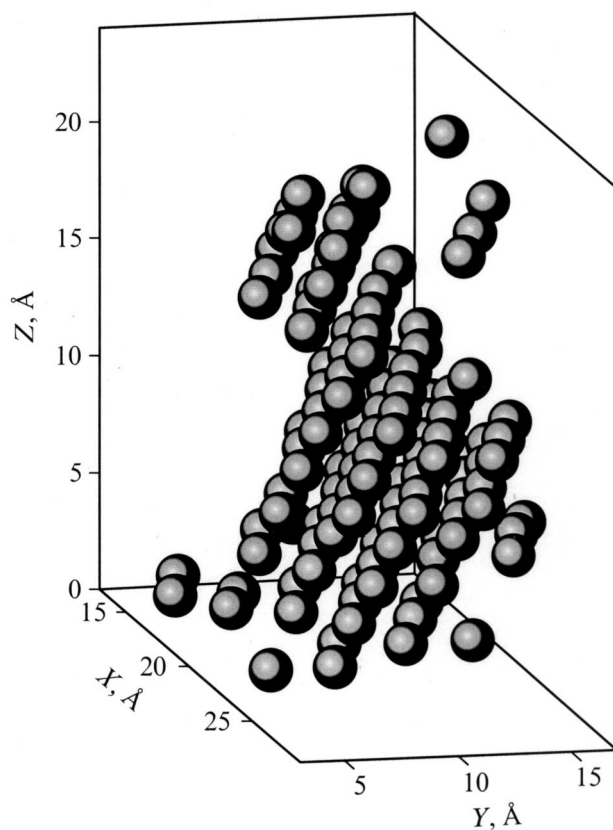
происходит, а обнаруженное в окрестности температуры  $\sim 900 \text{ K}$  изменение наклона временной зависимости потенциальной энергии, соответствующее скачкообразному уменьшению теплоемкости  $c_V$ , мы отождествляем со стеклованием модельной системы. При стекловании подобно теплоемкости скачок испытывает и величина  $V(\partial P/\partial T)_V$  (рис. 4, *c*).

Однако в аморфной структуре при охлаждении был заморожен кристаллический зародыш, состоящий из  $\sim 120$ – $130$  атомов (рис. 6), формирование которого началось при  $T \approx 940 \text{ K}$  с  $\sim 30$  атомов и практически

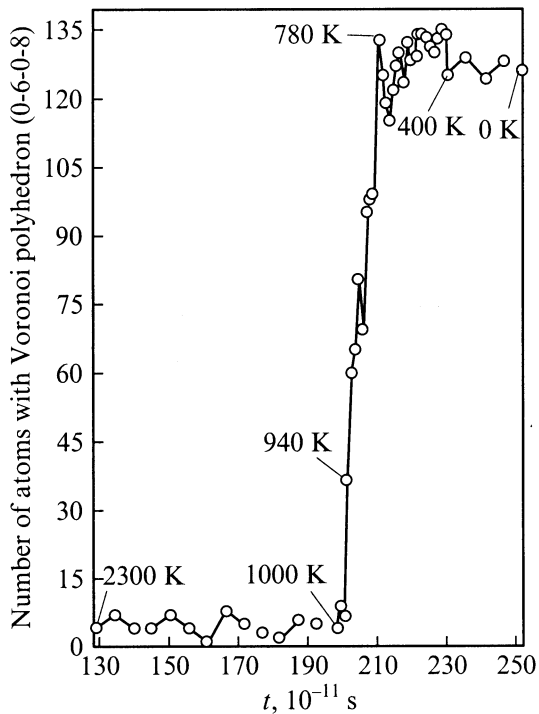
Номер опыта	Фаза системы	$c_V/k_B$	
		нагрев	охлаждение
1	Аморфная	$3.01 \pm 0.02$	—
	ОЦК	$3.60 \pm 0.04$	$3.19 \pm 0.05$
	Расплав	$4.27 \pm 0.02$	
2	Аморфная	$3.01 \pm 0.02$	$3.16 \pm 0.04$
	ОЦК	$3.67 \pm 0.04$	—
	Расплав	$4.29 \pm 0.02$	
3	Аморфная	$3.01 \pm 0.02$	—
	Расплав	$4.39 \pm 0.02$	

происходит, а обнаруженное в окрестности температуры  $\sim 900 \text{ K}$  изменение наклона временной зависимости потенциальной энергии, соответствующее скачкообразному уменьшению теплоемкости  $c_V$ , мы отождествляем со стеклованием модельной системы. При стекловании подобно теплоемкости скачок испытывает и величина  $V(\partial P/\partial T)_V$  (рис. 4, *c*).

Однако в аморфной структуре при охлаждении был заморожен кристаллический зародыш, состоящий из  $\sim 120$ – $130$  атомов (рис. 6), формирование которого началось при  $T \approx 940 \text{ K}$  с  $\sim 30$  атомов и практически



**Рис. 6.** Расположение атомов в "замороженном" при охлаждении со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12} \text{ K/s}$  кристаллическом зародыше (121 атом).



**Рис. 7.** Изменение в процессе охлаждения со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12}$  K/s числа атомов, имеющих МВ (0–6–0–8). Цифрами показана температура "окружающей среды". В интервалах 2300–1000 и 400–0 К точки нанесены через 100 К, а в интервале 1000–400 К — через 20 К. При температуре 940 К из 37 атомов 30 находятся в одном зародыше.

полностью завершилось при  $T \approx 780$  К (рис. 7). Отметим, что при нагреве в процессе кристаллизации в объеме всей модели координация вокруг более чем  $\sim 90\%$  атомов характеризовалась МВ (0–6–0–8).

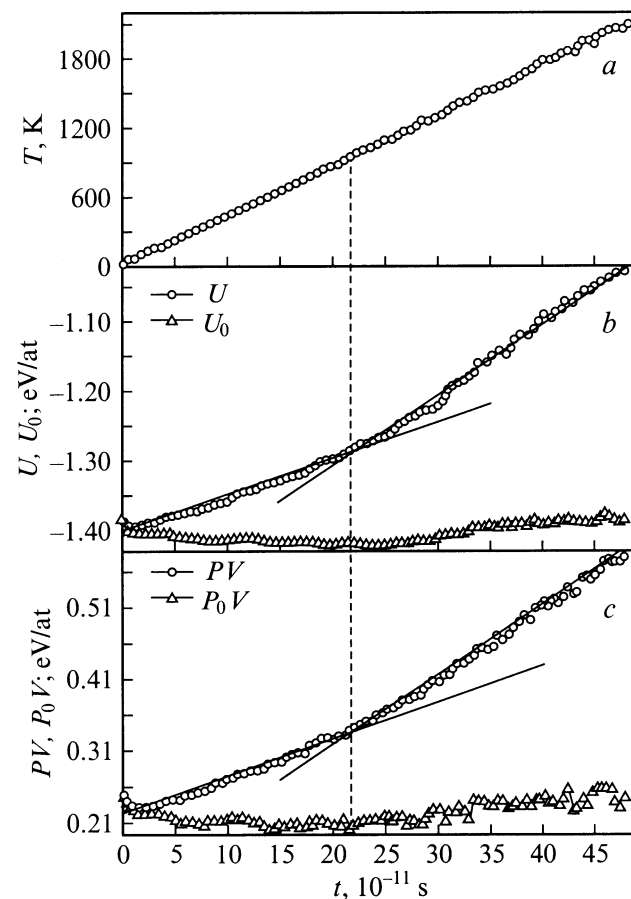
При дальнейшем увеличении скорости нагрева до  $4.4 \cdot 10^{12}$  K/s аморфное железо переходит в жидкое состояние, минуя кристаллическое; скачок претерпевают  $c_V$  и величина  $V(\partial P/\partial T)_V$  (рис. 8, b, c). Временные зависимости  $U_0$ ,  $P_0V$  проходят через минимум ( $T \approx 900$ – $1020$  К) без каких-либо скачков, характерных для фазовых переходов первого рода (рис. 8, b, c). Наличие минимума на временных зависимостях  $U_0$ ,  $P_0V$  свидетельствует о смене механизма перемещения атомов от активационного к безактивационному, характерному для диффузии атомов в жидкости.

Из анализа приведенных в таблице данных видно, что для исходной аморфной фазы, полученной "мгновенной" закалкой расплава, рассчитанные при нагреве с различными скоростями (первый, второй и третий опыт) величины теплоемкости хорошо совпадают между собой и несколько меньше теплоемкости аморфной фазы, полученной в результате охлаждения расплава со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12}$  K/s. Это различие связано с тем, что при нагреве неравновесной исходной аморфной фазы происходила интенсивная структурная релаксация, о чем свидетельствует уменьшение потенциальной энергии  $U_0$  статически релаксированных моделей (рис. 1, b, 4, b, 8, b),

при формировании же аморфной структуры в результате закалки расплава со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12}$  K/s структурная релаксация практически отсутствует (рис. 4, b). Корректировка температурной зависимости потенциальной энергии  $U$  при нагреве исходной модели аморфного железа на величину теплового эффекта структурной релаксации, которую можно оценить по изменению потенциальной энергии  $U_0$  (рис. 1, b, 4, b, 8, b соответственно для первого, второго и третьего опыта), приводит к увеличению теплоемкости до величины, наблюдаемой для аморфной фазы, полученной закалкой из расплава со скоростью  $1.9 \cdot 10^{12}$  K/s.

Полученные результаты позволили оценить устойчивость аморфного состояния железа, определить энергию активации гомогенного образования кристаллического зародыша в объеме аморфной фазы.

После сверхбыстрой закалки жидкости и образования металлического стекла (МС) в нем фиксируется определенный (для данного типа МС) набор нестабильных ("дефектных") атомных конфигураций, которые с повышением температуры релаксируют путем перестроек. Процесс перестройки структуры, получивший название



**Рис. 8.** Временная зависимость температуры (a), потенциальной энергии (b) и произведения давления на объем (c) при текущей температуре ( $U$ ,  $PV$ ) и после статической релаксации ( $U_0$ ,  $P_0V$ ) модели железа в условиях нагрева со скоростью  $4.4 \cdot 10^{12}$  K/s (исходное состояние аморфное).

структурной релаксации, характеризуется непрерывным спектром энергий активации, максимальная величина которой соответствует энергии образования кристаллического зародыша.

В этом случае процесс отжига можно исследовать, используя модель спектра энергий активации [14]. Процессы с распределенными значениями энергии активации центров релаксации анализируются обычно на основании кинетического уравнения для скорости реакции

$$\frac{dn}{dt} = -n\nu \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $n(E, t)$  — спектральная плотность центров релаксации с энергией активации  $E$ ,  $\nu$  имеет порядок дебаевской частоты ( $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Интегрирование этого уравнения в условиях линейного нагрева от 0 К со скоростью  $\alpha$  ( $T = \alpha t$ ) позволяет проследить за изменением вида функции спектральной плотности состояний со временем

$$n(E, t) = n_0(E) \exp\left[-\nu \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{k_B \alpha t}\right) dt\right], \quad (4)$$

где  $n_0(E)$  — энергетический спектр центров релаксации, сформировавшихся в результате приготовления металлического стекла.

Согласно принципу суперпозиции полная концентрация центров релаксации описывается выражением

$$N(t) = \int_0^\infty n_0(E) \Theta(E, t) dE, \quad (5)$$

где

$$\Theta(E, t) = \exp\left[-\nu \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{k_B \alpha t}\right) dt\right]. \quad (6)$$

Величина  $\Theta(E, t)$  называется характеристической функцией линейного нагрева. Если функция  $n_0(E)$  достаточно пологая, т. е. при изменении  $E$  она меняется значительно медленнее, чем экспоненциальная функция  $\Theta(E, t)$ , то течение отжига определяется в основном экспоненциальным членом. В ходе процесса отжига кривая  $\Theta(E, t)$  смещается вдоль оси  $E$ , практически не изменяя свою форму ступенчатой функции, которая резко увеличивается от нуля до единицы около точки перегиба [15]. Характеристическую энергию активации  $E_0$ , соответствующую точке перегиба на кривой  $\Theta(E, t)$ , а следовательно, и максимальной скорости термоактивационных процессов, можно определить из условия

$$\frac{\partial^2 \Theta(E, t)}{\partial E^2} = 0. \quad (7)$$

Тогда соответствующую указанной точке энергию активации  $E_0$  как функцию температуры можно представить в параметрическом виде

$$T = \frac{\alpha}{\nu} \frac{\exp(-x)}{x[-Ei(-x)]^2}, \quad E_0 = xk_B T, \quad (8)$$

где

$$-Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x} dx \quad (9)$$

интегральная показательная функция. Из определения характеристической энергии  $E_0$  ясно, что к моменту времени  $t$  прорелаксируют практически все атомные конфигурации с энергиями активации  $E \leq E_0$ .

Выполненный в рамках описанной модели расчет показал, что энергия активации гомогенного образования кристаллического зародыша в объеме аморфной фазы железа равна 0.72 eV в первом опыте ( $6.6 \cdot 10^{11} \text{ K/s}$ , 1120 К) и 0.7 eV во втором опыте ( $1.9 \cdot 10^{12} \text{ K/s}$ , 1220 К).

## Список литературы

- [1] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [2] Т. Ichikawa. Phys. Stat. Sol. **A19**, 707 (1973).
- [3] P.K. Leung, J.G. Wright. Phil. Mag. **B30**, 5, 995 (1974).
- [4] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов. Вестн. Воронеж. гос. тех. ун-та. Сер. Материаловедение **1**, 4, 4 (1998).
- [5] Н.М. Pak, М. Doyma. J. Fac. Eng. Univ. of Tokyo **B30**, 110 (1969).
- [6] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. Мир, М. (1978). 806 с.
- [7] R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyma. Phys. Stat. Sol. **A45**, 305 (1978).
- [8] Д.К. Белашенко. ФММ **60**, 6, 1076 (1985).
- [9] А.В. Евтеев, А.Т. Косилов. Расплавы **1**, 55 (1998).
- [10] А.А. Вертман, А.М. Самарин. Свойства расплавов железа. Наука, М. (1969). 280 с.
- [11] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [12] К.Дж. Смитлз. Металлы. Металлургия, М. (1980). 446 с.
- [13] J.L. Finney. J. Comp. Phys. **32**, 1, 137 (1979).
- [14] W.Primak. Phys. Rev. **100**, 6, 167 (1955).
- [15] В.И. Белявский, О.П. Бобров, А.Т. Косилов, В.А. Хоник. ФТТ **38**, 1, 30 (1996).