

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА Zr–Nb

*С. С. Клявинек<sup>a,b\*</sup>, Л. Н. Колотова<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г., февраля 2020 г.

Принята к публикации 8 апреля 2020 г.\*

Методом молекулярно-динамического моделирования исследован процесс стеклования переохлажденно-го расплава Zr–Nb. Получена зависимость критической скорости стеклования от процентного содержания Nb в сплаве. Определено, что структура аморфного Zr–Nb состоит из взаимопроникающих икосаэдрических кластеров. Для основных типов многогранников Вороного получены зависимости числа многогранников от процентного содержания Nb. Возрастание числа икосаэдров, соответствующих большему числу соседей, объяснено с помощью разницы в размерах между атомами Zr и Nb. Показано, что расщепление второго пика парной корреляционной функции и возрастание числа икосаэдрических кластеров в аморфной структуре происходят одновременно. Расщепление второго пика парной корреляционной функции объяснено через конкретные расстояния между атомами в системе взаимопроникающих кластеров. С помощью нескольких структурных критериев определена температура стеклования расплава для Zr–Nb с различным процентным содержанием Nb. Полученные температуры находятся в хорошем согласии друг с другом.

DOI: 10.31857/S004445102008009X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от скорости охлаждения расплава металлов возможно получить три вида фаз — на-нокристаллическую, в которой большая часть вещества находится в кристаллической фазе, переходную, в которой вещество в целом аморфно, но уже появляются зародыши кристаллической фазы, и аморфную [1]. Металлы в аморфной фазе на сегодняшний день широко используются на практике. Они применяются в различных областях промышленности — от оборонной (при производстве защитных бронированных ограждений) до производства бытовой техники. Причинами такого активного использования металлических стекол являются особые физические свойства этих соединений, обусловленные некристаллической структурой [1]. Изучение аморфных металлов ведется уже более полувека с помощью теоретических [2, 3], эксперименталь-

ных [4] и численных подходов [5–7]. Особое внимание уделено изучению структуры аморфных соединений и сравнению результатов, получаемых с помощью различных методов [8, 9]. Чаще всего используют парную корреляционную функцию (ПКФ), которую в экспериментальных работах можно получить с помощью рентгеноструктурного анализа [4, 6, 10], и многогранники Вороного [11–17].

В данной работе исследуется сплав Zr–Nb. Для него хорошо изучена кристаллическая фаза, которая уже активно используется для производства корпусов тепловыделяющих элементов и конструктивных изделий тепловыделяющих сборок [18–21], а также в имплантологии. Широкое использование данного сплава обусловлено хорошими коррозионными параметрами и деформационной стойкостью, которыми он обладает. Тем не менее аморфная фаза данного сплава, свойства которой определяются некристаллической структурой, в настоящее время мало изучена. По этой причине важно исследовать условия получения аморфного сплава Zr–Nb и особенности его строения, определяющие его свойства. Возможность проведения молекулярно-динамичес-

\* E-mail: klyavinec.ss@phystech.edu

кого моделирования стеклования расплава Zr–Nb появилась только в 2017 г. после разработки нового потенциала взаимодействия [22], поскольку существовавший ранее потенциал [23] не описывает удовлетворительно некоторые параметры, к примеру, температуры плавления и коэффициенты линейного и объемного расширений.

## 2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Моделирование в данной работе проводилось методом молекулярной динамики (МД). В качестве потенциала взаимодействия был взят потенциал погруженного атома с угловой зависимостью (ADP) [24] с параметризацией из работы [22]:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \Phi_{s_i s_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{s_i}(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i v_i^2. \quad (1)$$

В этой формуле  $\Phi_{s_i s_j}$  соответствует парному потенциальному взаимодействию,  $F_{s_i}(\bar{\rho}_i)$  является функцией погружения, зависящей от локальной электронной плотности,  $\mu$  и  $\lambda$  отвечают соответственно за дипольное и квадрупольное взаимодействия, а  $\nu$  является следом тензора  $\lambda$ . Индексы « $i$ », « $j$ » являются номерами атомов, а « $s_i$ » обозначает сорт атома с номером  $i$ .

Все расчеты были проведены для кубической расчетной ячейки размером  $21.5 \times 21.5 \times 21.5 \text{ нм}^3$  в NVE-ансамбле для диапазона процентного содержания Nb от 0 до 100% и скорости охлаждения от 0.5 до 11 К/пс. Для устранения поверхностных эффектов применялись периодические граничные условия. В расчетной ячейке поддерживалось постоянное давление посредством оставленного в ней пустого пространства, сплав перед началом плавления занимал объем  $21.5 \times 14.3 \times 21.5 \text{ нм}^3$ , температура структуры составляла 300 К, нагрев проводился до 2500 К. Шаг интегрирования составлял  $5 \cdot 10^{-3}$  пс. Все расчеты проведены с использованием пакета LAMMPS [25].

Для исследования структуры аморфного Zr–Nb использовались два метода: метод многогранников Вороного и ПКФ. По определению, многогранником Вороного, построенным вокруг любого центра системы (атома), называется область пространства, любая точка которого ближе к данному центру, чем к любому другому [26]. Таким образом, этот метод позволяет определять количество окружающих

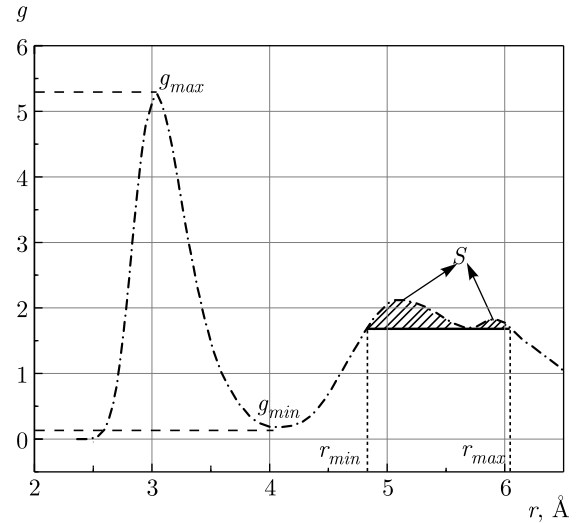


Рис. 1. Характерный вид ПКФ аморфного металла. Заштрихованными областями выделены два подпика второго пика ПКФ

атом соседей и их расположение в пространстве. Обозначение многогранников происходит следующим образом: каждый тип многогранников задается набором чисел  $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$  (обычно  $k = 6$ ), где  $i$  в паре  $n_i$  — количество вершин у грани,  $n$  — число таких граней. Так, комбинация  $(0,0,0,0,12,0)$  соответствует многограннику, образованному двенадцатью пятиугольниками. Поскольку граней с 1 или 2 вершинами быть не может, а треугольные грани встречаются очень редко, для краткости далее будем обозначать многогранники как комбинацию  $(n_4, n_5, n_6)$ . ПКФ  $g_r$  задает зависимость плотности частиц от расстояния до опорной частицы.

Выбор методов обусловлен также структурными критериями стеклования, использованными в работе. Хотя организация IUPAC трактует аморфизацию как фазовый переход второго рода, стеклование имеет ярко выраженный кинетический характер [27]. По этой причине для определения аморфной фазы необходимо использовать какие-либо косвенные критерии. Чаще всего используют следующие методы:

- 1) расщепление второго пика ПКФ;
- 2) критерий Вендта – Абрахама;
- 3) изменение зависимости коэффициента диффузии от температуры;
- 4) изменение зависимости коэффициента вязкости от температуры;
- 5) изменение зависимости коэффициента теплоемкости от температуры.

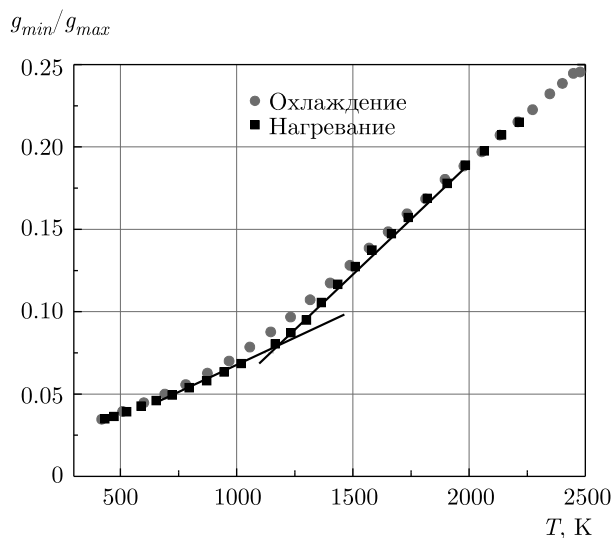


Рис. 2. Зависимость отношения первого минимума к первому максимуму ПДФ от температуры, 55 % Nb

Также в качестве критериев стеклования возможно использовать изменение зависимости площади под вторым пиком ПДФ от температуры [7] и изменение зависимости числа икосаэдрических кластеров от температуры (только для металлических стекол). Под расщеплением второго пика ПДФ подразумевается отличительная черта ПДФ аморфного металла — на месте второго пика у стекла наблюдаются два максимума и один минимум между ними, при этом подпик, отвечающий меньшему расстоянию до опорной частицы, выше второго подпика (рис. 1) [6, 7, 15].

Критерий Вендта – Абрахама, предложенный в работе [28], основан на изменении структуры при переходе от жидкости к стеклу и соответствующему изменению ПДФ. По этому критерию стеклование происходит (рис. 2) в точке изменения температурной зависимости отношения  $g_{min}/g_{max}$  — первого минимума к первому максимуму ПДФ. Площадь под вторым пиком ПДФ определяется по формуле

$$S = \int_{r_{min}}^{r_{max}} g(r) dr, \quad (2)$$

где  $r_{min}$  и  $r_{max}$  соответствуют минимальному и максимальному расстояниям на втором пике ПДФ, значение функции в которых равно значению в минимуме второго пика ПДФ (см. рис. 1 и работу [7]).

Икосаэдрические кластеры встречаются и в жидкой фазе, но в небольших количествах [8]. При переходе в аморфное состояние наблюдается резкое возрастание числа этих многогранников. В работах

[9, 29, 30] выдвигается гипотеза, что особую роль в структуре металлических стекол играют взаимопроникающие кластеры, образующие каркас (рис. 3б). Важную роль в таких системах играют атомы растворенного металла или интерметаллида, вокруг которых строятся икосаэдры — они образуют цепи, из-за чего образуются расширенные взаимопроникающие кластеры. Важно отметить, что при анализе с помощью многогранников Вороного атому с икосаэдрическим окружением соответствует многогранник Вороного (0,12,0), в котором у центрального атома 12 ближайших соседей.

Поскольку рассмотренные критерии являются структурными, важной задачей является определение взаимосвязи между ними. В работах [6, 7, 9, 15] отмечается, что расщепление второго пика ПДФ появляется из-за образования систем икосаэдрических кластеров. Таким образом, необходимо объяснить связь расщепления второго пика ПДФ и наличия икосаэдрического окружения атомов в стекле.

### 3. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ

#### 3.1. Анализ икосаэдрического окружения

Анализ многогранников Вороного проводился с помощью программы OVITO [31]. При анализе многогранников (0,12,0) отмечены следующие особенности:

- 1) такие многогранники наблюдаются в аморфной фазе Zr-Nb, хотя и в достаточно небольшом количестве — максимальное процентное содержание порядка 6.8 % от общего числа многогранников;
- 2) их число резко возрастает при переходе жидкость–стекло;
- 3) многогранники вида (0,12,0) образует практически полностью только Nb. Максимальное число многогранников порядка 14 % от числа атомов Nb;
- 4) Zr образует такие многогранники гораздо реже — в его случае максимальное число икосаэдрических кластеров не превышает 2 % процентов от общего числа атомов Zr.

Для объяснения того, что икосаэдрические кластеры почти полностью образуются только вокруг Nb, был использован стерический фактор, которым объяснялось аналогичное поведение компонентов аморфного сплава в работах [9, 16, 30] и т. д. Важное влияние оказывает относительный размер атомов, который в случае металлов играет роль длины связи. Дело в том, что чем больше разница в размерах атомов, содержащихся в сплаве, тем больше соседей возможно разместить вокруг атома. Соот-

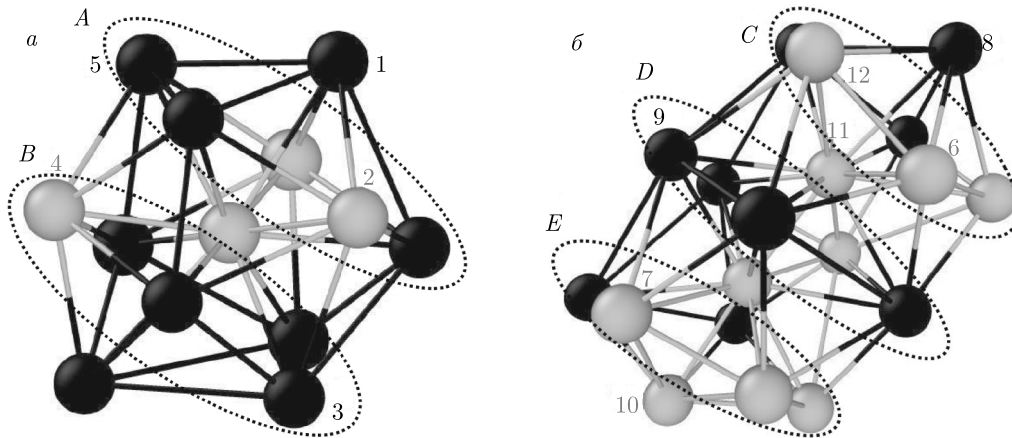


Рис. 3. Примеры *a*) икосаэдрического кластера, *б*) двух взаимопроникающих кластеров (серые — атомы Nb, черные — Zr)

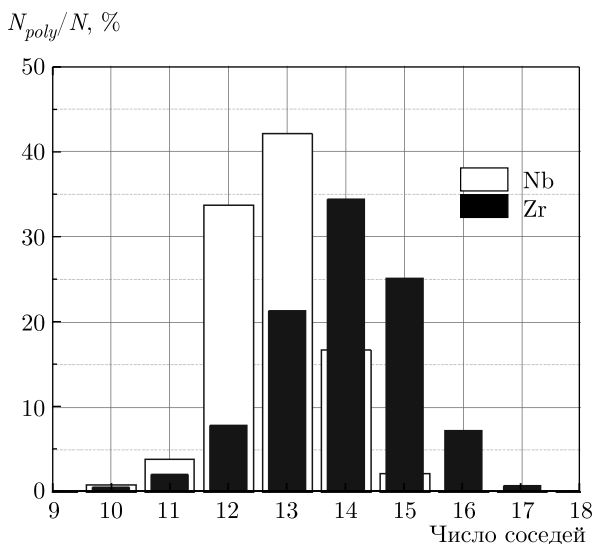


Рис. 4. Распределение атомов по числу соседей для Zr и Nb (40 % Nb)

ответственно, чем больше один из атомов по сравнению со вторым, тем больше будет соседей у него, и, соответственно, тем меньше соседей у атома с меньшим радиусом. Из работы [32] радиус Zr равен 160 пм, Nb — 145 пм. Соответственно, радиус атома Zr больше, и вокруг него расположено более чем 12 атомов. К аналогичным выводам пришли для другого аморфного бинарного сплава в работе [33].

Для проверки данной гипотезы было проанализировано распределение атомов по числу соседей. Оказалось, что у Nb в среднем порядка 12-13 соседей (более трети атомов с 12 соседями), а в случае Zr менее 8% атомов имеет 12 соседей — больше всего атомов с 14-15 соседями (рис. 4).

Также для сравнения были рассмотрены аморфные сплавы Ni-Nb и Ni-Zr. Моделирование было проведено для тех же условий с помощью EAM-потенциалов [34, 35]. Радиус Ni составляет 124 пм [32], и в этих структурах он являлся меньшим. После проверки распределения атомов по соседям для структуры Ni-Nb получено (рис. 5), что у Ni в основном 12 и 13 соседей (более 36% атомов Ni с 12 соседями), у Nb — 15-16 (более трети атомов с 15 соседями). В результате Nb в сплаве Ni-Nb уже не образует икосаэдрических кластеров, при этом более 12% многогранников Вороного, построенных вокруг атомов Ni, относятся к виду (0,12,0). Аналогичная картина наблюдается в случае Ni-Zr — у Zr в среднем 15-16 соседей, и он не образует икосаэдров; у Ni 12-13 соседей, при этом порядка 7% из них образуют икосаэдрические кластеры. Таким образом, можно сделать вывод, что отсутствие икосаэдрических кластеров, образованных атомами Zr, вызвано стерическими факторами.

Для многогранников (0,12,0) была изучена зависимость их числа от скорости охлаждения и процентного содержания Nb (рис. 6). Первая зависимость монотонная — процентное содержание таких многогранников снижается с ростом скорости охлаждения. Это объясняется с учетом кинетического характера аморфизации — структура не успевает перестроиться из-за высокой скорости охлаждения. Зависимость числа данных многогранников от процентного содержания Nb немонотонна. Сначала наблюдается рост, пик в районе 35%, после чего линейное падение. Это можно объяснить следующим образом. Сначала преобладает тот факт, что чем больше Nb, тем «аморфнее» соединение

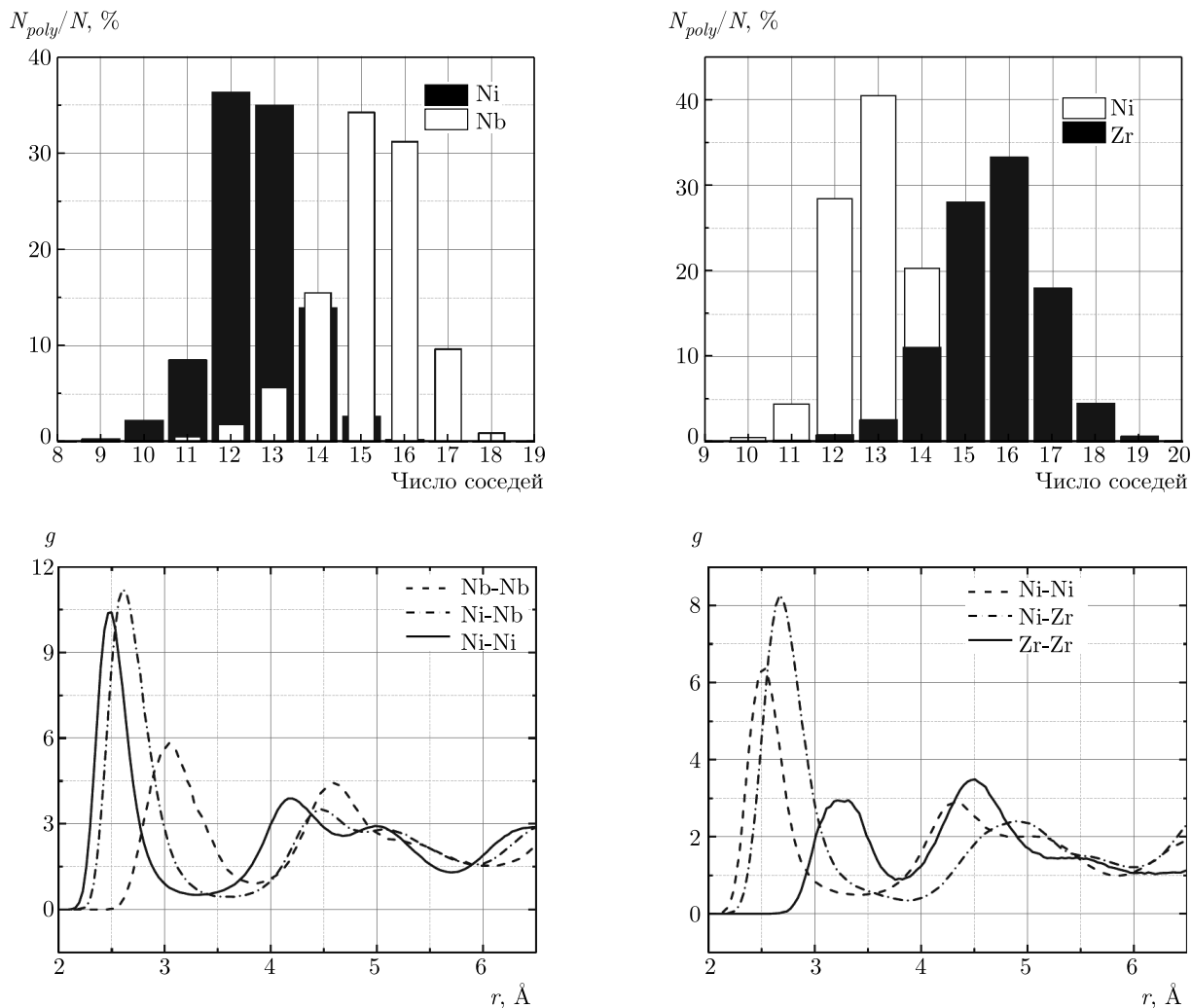


Рис. 5. Распределение по числу соседей в сплавах Ni-Nb и Ni-Zr (а и б) и соответствующие им ПКФ (в и г) (сплавы Ni-Nb с 30 % Ni, Ni-Zr с 30 % Zr)

(это рассмотрено в разд. 6), поэтому многогранников больше. Но чем больше Nb, тем в среднем у Nb больше соседей. Поэтому постепенно сокращается количество кластеров, соответствующих 12 соседям, в частности (0,12,0).

Для проверки данного предположения были рассмотрены зависимости числа атомов Nb с 12, 13 и 14 соседями от процентного содержания Nb. Они оказались линейными: для 12 соседей — убывающая зависимость, для 14 — возрастающая. При этом общее число атомов с 12 или 14 соседями почти постоянное и не зависит от процентного содержания Nb (рис. 7). Число атомов Nb с 13 соседями также почти постоянное. Это согласуется с предположением о росте числа соседей из-за стерического фактора и с перестроением икосаэдрических кластеров в кластеры с 14 соседями.

Подобные переходы широко обсуждаются в литературе. Икосаэдрические кластеры перестраиваются и видоизменяются с целью увеличения плотности и занятого объема, поскольку это выгодно по энергии [9]. Также эти переходы подтверждаются зависимостями различных многогранников Вороного от температуры (с 12, 13 и 14 гранями). При росте процентного содержания увеличивается число многогранников с 13-14 гранями, а с 12, наоборот, уменьшается.

Наиболее явно эти переходы отражены в зависимостях числа многогранников (0,12,0) и (2,8,4) от процентного содержания Nb. Эти зависимости очень схожи с зависимостями числа атомов соответственно с 12 и 14 соседями. Таким образом, действительно можно говорить о том, что происходит переход между этими двумя типами многогранников, и по-

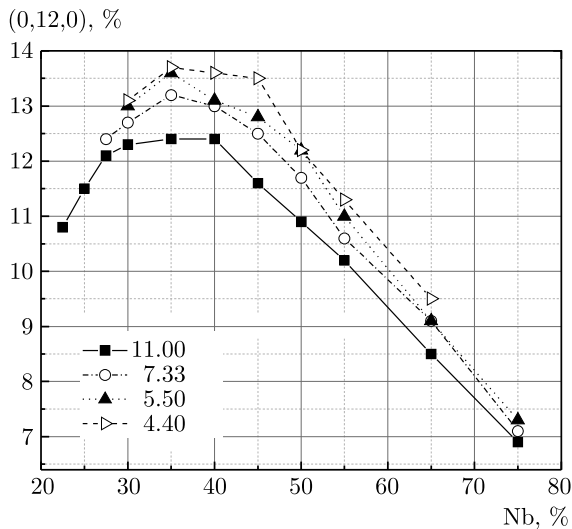


Рис. 6. Зависимость числа многогранников (0, 12, 0) от процентного содержания Nb для различных скоростей охлаждения, измеренных в единицах  $10^{12}$  K/c

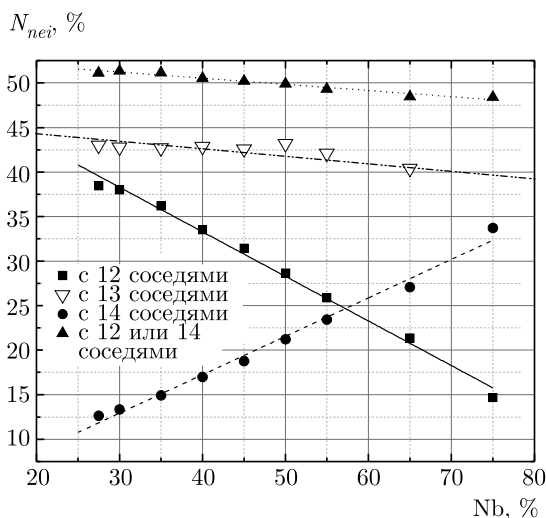


Рис. 7. Зависимости числа атомов с 12, 13, 14 соседями и суммарного числа атомов с 12 и 14 соседями от процентного содержания Nb

степенно икосаэдрические кластеры заменяются на кластеры, соответствующие многогранникам вида (2,8,4). При увеличении скорости охлаждения повышается число атомов Nb с 12 и 13 соседями, что объясняется также кинетическим характером аморфизации и тем, что структура не успевает перестроиться в более стабильную.

Также были проанализированы зависимости еще нескольких основных многогранников, образуемых Nb, от процентного содержания Nb (рис. 8б). При

увеличении процентного содержания Nb наблюдается рост многогранников вида (3,6,4) и (1,10,2). Помимо того что это можно объяснить увеличением числа соседей для атомов Nb, это связано с тем, что эти многогранники образуются из многогранников (0,12,0) небольшим количеством перестроений. Таким образом, эти многогранники тоже соответствуют икосаэдрическому окружению, а также наиболее вероятному числу соседей при таком соотношении атомных радиусов. В случае икосаэдров с центром в Zr (рис. 8а) общая тенденция заключается в том, что почти все кривые меняются очень плавно, не наблюдается сильного роста, как в случае с многогранниками, образованными Nb. Стоит также отметить рост числа многогранников вида (2,8,5) и (2,8,4), отвечающих большому числу соседей, а также сокращение числа многогранников вида (3,6,4), объясняемое снижением числа атомов с 13 соседями. Результаты, полученные в данном исследовании по структуре сплава для различного процентного содержания Nb, находятся в хорошем согласии с работой [8].

### 3.2. Анализ ПКФ Zr–Nb, связь ПКФ и икосаэдрического окружения

В работе проанализированы три типа ПКФ: Zr–Zr, Zr–Nb и Nb–Nb (рис. 9). Можно отметить, что на ПКФ Zr–Zr (рис. 9а) отсутствует расщепление второго пика. Вместо него наблюдается плавно спадающий второй пик. Также между первым и вторым пиками выделяется достаточно высокий подпик, не характерный для ПКФ аморфных сплавов. При этом перекрестная ПКФ Zr–Nb (рис. 9б) выглядит типично для аморфных соединений — наблюдается характерное расщепление второго пика ПКФ. У ПКФ Nb–Nb (рис. 9в) также существуют некоторые особенности — вместо цельного второго пика наблюдается подпик, широкое плато после него и очень слабый второй подпик.

Таким образом, на ПКФ Zr–Zr и Nb–Nb в аморфном сплаве Zr–Nb не наблюдается обычное для аморфных металлов расщепление второго пика. При этом нужно отметить, что расщепление второго пика ПКФ Zr–Nb действительно является критерием аморфизации, поскольку оно наблюдается только в аморфной фазе.

В случае ПКФ Ni–Nb картина выглядит похожим образом — расщепление второго пика наблюдается на ПКФ Ni–Nb, а также Ni–Ni, на ПКФ Nb–Nb оно отсутствует (см. рис. 5в). ПКФ для случая сплава Ni–Zr имеет достаточно нехарактерный вид, что может быть обусловлено большой разницей в радиу-

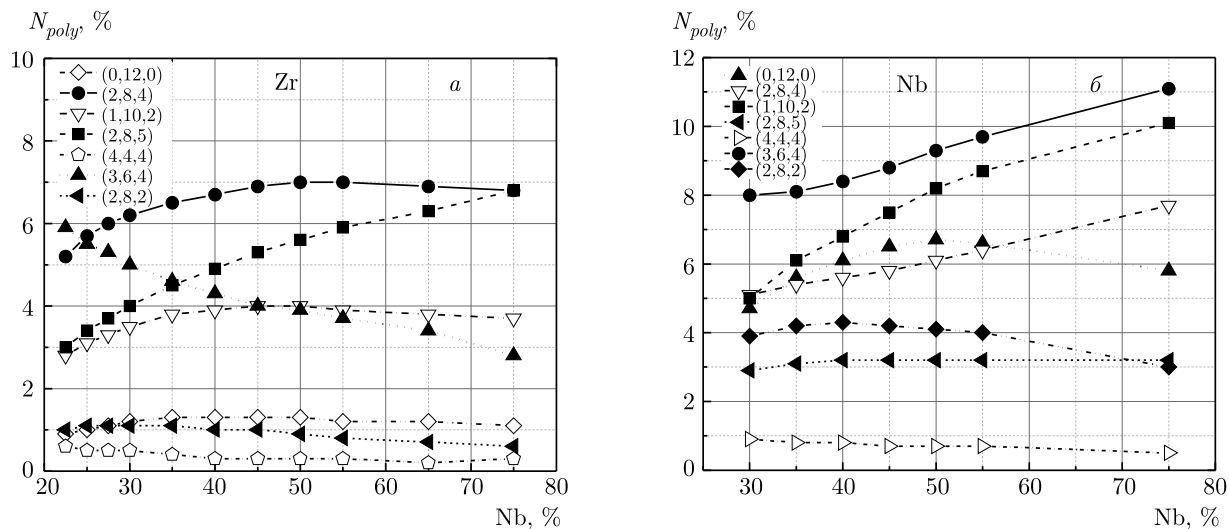


Рис. 8. Зависимости числа различных многогранников Вороного, образованных Zr (а) и Nb (б), от процентного содержания Nb

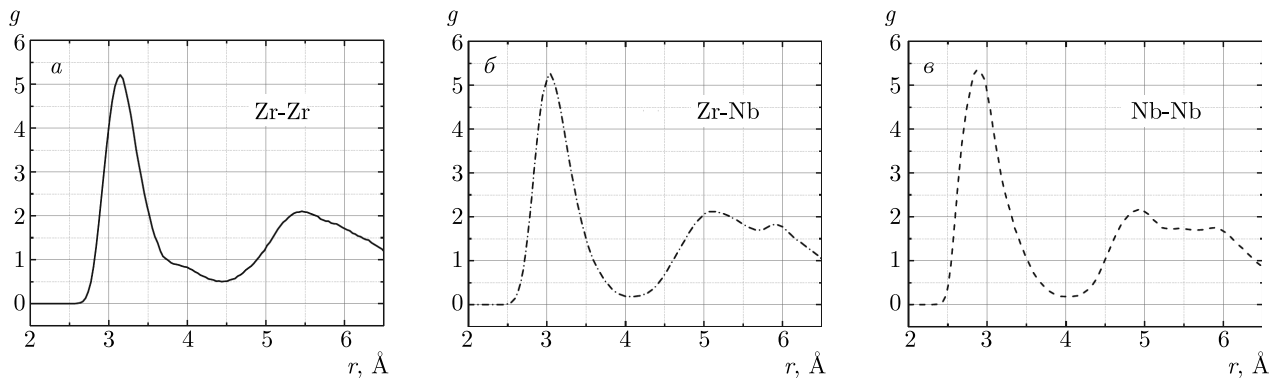


Рис. 9. ПКФ для Zr-Zr, Zr-Nb и Nb-Nb (50% Nb)

сах атомов (см. рис. 5з). При этом в обоих этих сплавах именно атом Ni образует икосаэдрическое окружение, из чего можно предположить существование связи между икосаэдрическим окружением атомов и расщеплением второго пика ПКФ.

Для нахождения связи между этими двумя критериями из расчетной ячейки были выделены атомы с икосаэдрическим окружением, т. е. атомы с 12 ближайшими атомами, и соседние с ними атомы. Для получившегося набора частиц можно отметить, что количество атомов, задействованных в образовании икосаэдрической структуры, велико — более 45% атомов (с учетом того, что икосаэдрическое окружение характерно только для 6% атомов и что рассматривались только многогранники вида (0,12,0) без учета деформированных икосаэдров). Следовательно, в образовании икосаэдров задействована по-

чти половина атомов вещества. Также эти икосаэдры образуют основу структуры аморфного соединения. Они равномерно распространены по всей расчетной ячейке, а атомы, не являющиеся частью икосаэдров, заполняют оставшиеся в икосаэдрической структуре полости. Заполнение всей структуры данными кластерами не происходит, поскольку икосаэдрическая упаковка не является плотнейшей. Поэтому икосаэдрическая структура не повторяется и не заполняет все пространство [10]. Также в структуре практически отсутствуют изолированные икосаэдры. Все икосаэдры связаны друг с другом, причем практически всегда кластеры взаимопроникающие, т. е. связь очень сильная — посредством семи обобщенных атомов (см. рис. 3б). В этом случае необходимо разорвать 15 связей для отделения икосаэдра от всей остальной структуры. Преобладание имен-

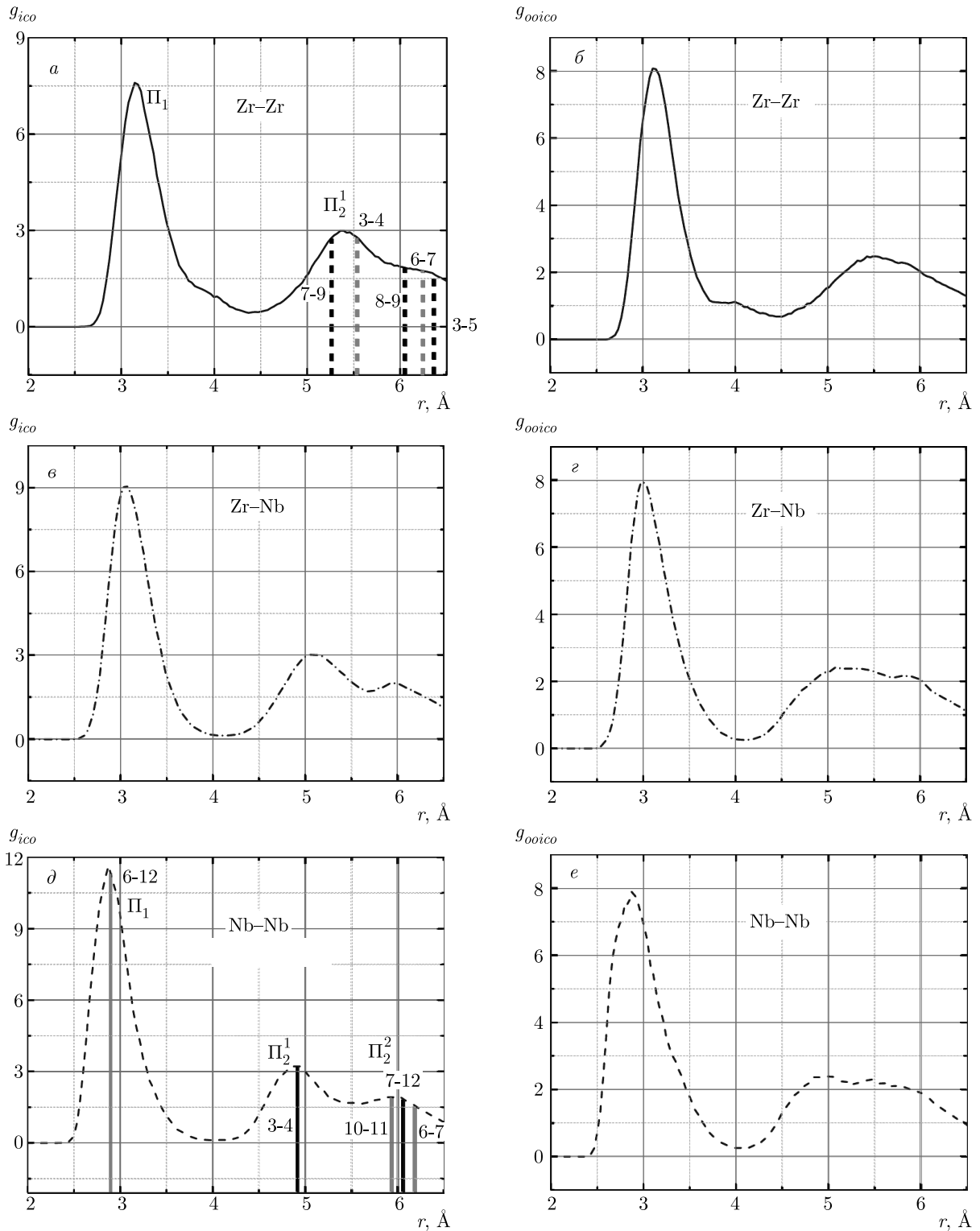


Рис. 10. ПКФ Zr-Zr, Zr-Nb и Nb-Nb для атомов, содержащихся в кластерах (*a*, *в*, *д*), и атомов вне кластеров (*б*, *г*, *е*)



но такого типа связи подтверждается следующими фактами:

1) в структуре с 40-процентным содержанием Nb отношение атомов, задействованных в икосаэдрах, к атомам с икосаэдрическим окружением составляет  $N_{at}/N_{ico} \approx 7.8$ ;

2) в изолированном кластере  $N_{at}/N_{ico} = 13$  (вершины кластера и его центр);

3) для структуры, состоящей только из взаимопроницающих кластеров, справедливо соотношение  $N_{at} = 6N_{ico} + 7$ , т.е. при большом числе икосаэдров в такой структуре отношение атомов, задействованных в икосаэдрах, к атомам с икосаэдрическим окружением стремится к 6;

4) в случаях связи по вершинам  $N_{at}/N_{ico} = 12$ , по ребру  $N_{at}/N_{ico} = 11$ , по грани  $N_{at}/N_{ico} = 10$ .

Таким образом, полученная структура образования наиболее крепкими типами связи — каждый икосаэдрический кластер сильно связан с икосаэдрической структурой в целом. Также нужно отметить, что атомы Zr и Nb в равной степени участвуют в образовании икосаэдрического окружения — в выделенной структуре процентное содержание атомов Zr и Nb практически такое же, как и в изначальной (59% Zr и 41% Nb).

Отметим основные особенности ПКФ икосаэдрической структуры (ПКФ<sub>ico</sub>), которая обладает рядом отличий по сравнению с ПКФ структуры в целом (рис. 9, 10). Для нее характерно расщепление второго пика ( $\Pi_2$ ) на ПКФ Nb–Nb. При этом на ПКФ атомов, не задействованных в икосаэдрах (ПКФ<sub>oico</sub>), характерное расщепление  $\Pi_2$  на ПКФ Zr–Nb (рис. 10г) отсутствует, а на ПКФ Nb–Nb (рис. 10е) выделяется широкий  $\Pi_2$ . При этом ПКФ Zr–Zr больше соответствует стандартному виду ПКФ аморфных металлов с тем отличием, что вместо второго подпика второго пика ( $\Pi_2^2$ ) выделяется широкое плато после первого подпика второго пика ( $\Pi_2^1$ ). На ПКФ Zr–Zr (рис. 10а)  $\Pi_2$  значительно уже, чем на ПКФ Zr–Zr всех атомов аморфной структуры (рис. 9а) и на ПКФ атомов, лежащих вне икосаэдрических кластеров (рис. 10б). Наконец, если сравнить полные ПКФ атомов икосаэдрической структуры и всех атомов аморфного сплава (рис. 11), можно заметить, что расщепление второго пика наблюдается значительно сильнее в случае атомов икосаэдрической структуры. Таким образом, можно сделать вывод, что расщепление  $\Pi_2$ , которое наблюдается на ПКФ, обусловлено именно образовавшейся в веществе икосаэдрической структурой.

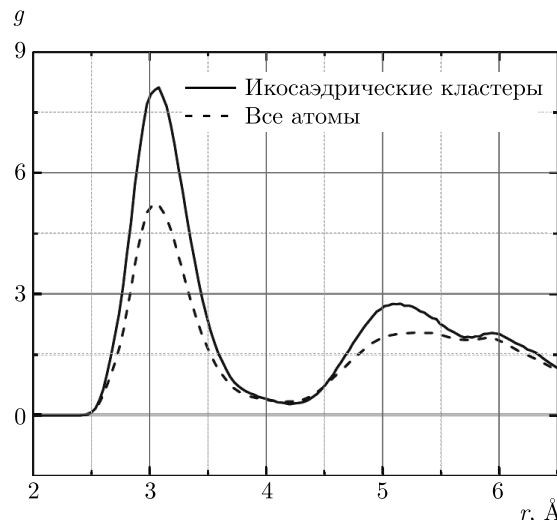


Рис. 11. Полная ПКФ атомов в икосаэдрических кластерах и атомов всей аморфной структуры

Для объяснения полученной ПКФ<sub>ico</sub> были проанализированы отдельные икосаэдры и взаимопроницающие кластеры. Геометрическое рассмотрение идеального икосаэдрического кластера и двух взаимопроницающих кластеров приведено в работе [14]. Расстояния, которые лежат в области первого пика ПКФ ( $\Pi_1$ ), соответствуют расстоянию между ближайшими соседями, пику  $\Pi_2^1$  соответствует расстояние между двумя атомами в одном пятиугольнике, разделенными третьим атомом (см. рис. 3а, атомы 3 и 4). В случае  $\Pi_2^2$  уже нельзя выбрать конкретные атомы, соответствующие ему, поскольку на относительное расположение атомов при таких расстояниях сильно влияет большое количество атомов окружения. Рассмотрим более подробно кластеры, приводя для каждого интересующего отрезка ПКФ атомы, расстояние между которыми соответствуют этому отрезку.

Сначала была рассмотрена ПКФ Zr–Zr. Первый участок — высокая ступень после  $\Pi_1$ . Этой ступени соответствует расстояние между вершиной икосаэдра и атомом, лежащим в ближайшем пятиугольнике (см. рис. 3а, атомы 1 и 5). В случае ПКФ Nb–Nb аналогичное расстояние между атомами дает вершину, лежащую внутри  $\Pi_1$ . Объяснением этому служит стерический фактор. К примеру, в икосаэдре, изображенном на рис. 3а, видно, что эта связь находится в икосаэдре с еще одним атомом Zr, имеющим связи с обоими отмеченными атомами. В результате этого связь становится длиннее, чем в случае ПКФ Nb–Nb. Аналогичные комбинации были обнаружены еще в нескольких кластерах, там они тоже дают

ступень после  $\Pi_1$ .

После этого было исследовано, с чем связано отсутствие расщепления  $\Pi_2$  Zr–Zr ПКФ<sub>ico</sub>. Первое, что нужно отметить, ПКФ<sub>ico</sub> Zr–Zr очень плавно уменьшается после второго пика, и там, где в случае Nb различим отдельный  $\Pi_2^2$ , наблюдается широкое плато. Для интерпретации этого участка ПКФ<sub>ico</sub> была рассмотрена система взаимопроникающих кластеров. Такая система представлена выше на рис. 3б. На ней выделены два атома, расстояние между которыми соответствует рассматриваемому участку, т. е. расстояние между атомами, лежащими в пятиугольниках *C* и *E* через один пятиугольник *D* (см. рис. 10а, атомы 6 и 7). При этом данное расстояние определяется очень большим количеством атомов, что и может в результате давать широкий разброс по расстоянию и, как следствие, широкое плато вместо одиночного пика.

Еще одна пара атомов, расстояние между которыми соответствует плато после  $\Pi_2$ , это расстояние между вершинами пятиугольников *A* и *B*, соединяющий вектор которых проходит через центр пятиугольника (см. рис. 10а, рис. 3а, атомы 3 и 5). Также существует еще одна комбинация — вершина икосаэдра и атом во втором от него пятиугольнике *D* (см. рис. 10а, рис. 3б, атомы 8 и 9). В случае увеличения размера икосаэдров в сплаве с 30% Nb плато после  $\Pi_2^1$  соответствует расстоянию между двумя атомами в одном пятиугольнике *B* через один промежуточный (см. рис. 10а, рис. 3а, атомы 3 и 4).

Последний рассматриваемый участок ПКФ<sub>ico</sub> Zr–Zr —  $\Pi_2^1$ . По теоретическим расчетам, проведенным для правильного икосаэдра, этот пик соответствует расстоянию между двумя атомами в пятиугольнике, разделенными промежуточным атомом. Это действительно наблюдается (см. рис. 10а, рис. 3а, атомы 3 и 4). На практике был обнаружен еще один возможный вариант — два атома в соседних пятиугольниках *D* и *E*, повернутые на один атом друг относительно друга (см. рис. 10а, рис. 3б, атомы 7 и 9).

Также данный подход был использован для объяснения ПКФ<sub>ico</sub> Nb–Nb. Некоторые пики соответствуют тем же расстояниям, что и раньше — первый пик ПКФ<sub>ico</sub> образован расстоянием между ближайшими соседями (см. рис. 10д, рис. 3б, атомы 6 и 12).  $\Pi_2^1$  ПКФ<sub>ico</sub> соответствует расстоянию между двумя атомами в пятиугольнике, разделенными промежуточным атомом (см. рис. 10д, рис. 3а, атомы 3 и 4). Для исследования расстояний, которые соответствуют  $\Pi_2^2$ , была рассмотрена система из нескольких икосаэдров. Этому подпик соответствует расстоя-

ние между атомами в пятиугольниках, разделенных одним пятиугольником (см. рис. 10д, рис. 3б, атомы 7 и 12, пятиугольники *C* и *E*).

Возможна также еще одна комбинация, аналогичная предыдущей — тоже два атома в пятиугольниках, разделенных одним пятиугольником, только атомы уже не ближайшие, а повернутые на один друг относительно друга (см. рис. 10д, рис. 3б, атомы 6 и 7 в пятиугольниках *C* и *E*). Наконец, последний вариант — расстояние между центром одного икосаэдра и самой дальней вершиной второго икосаэдра (по сути, противоположные вершины одного икосаэдра (см. рис. 10д, рис. 3б, атомы 10 и 11)).

Как можно заметить, количество возможных вариантов больше, чем в случае ПКФ<sub>ico</sub> Zr–Zr за счет атомов, лежащих в центре икосаэдров. Поэтому и  $\Pi_2^2$  в случае Nb–Nb явно выражен в отличие от ПКФ<sub>ico</sub> Zr–Zr, он реализуется большим числом способов и, соответственно, чаще встречается в структуре. Для ПКФ<sub>ico</sub> Zr–Nb все пики соответствуют разобранным выше комбинациям атомов.

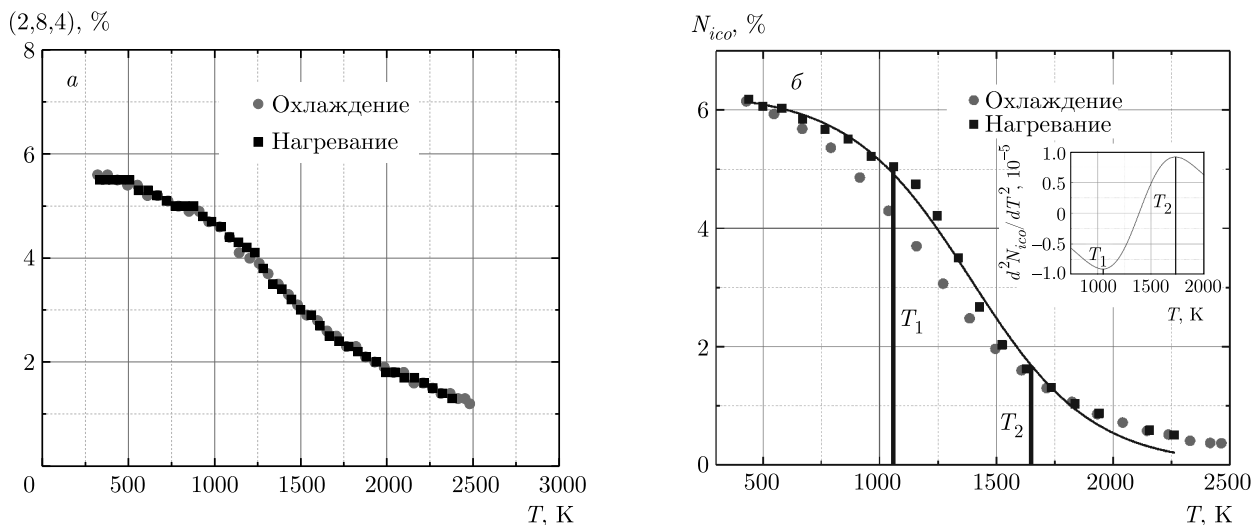
Таким образом, в работе полностью был объяснен вид всех ПКФ для Zr–Zr, Nb–Nb и Zr–Nb. В частности, было показано, что расщепление второго пика ПКФ вызвано икосаэдрической подструктурой, образующейся в аморфном сплаве. Эта структура состоит из взаимопроникающих кластеров, заполняющих весь объем вещества.

#### 4. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

В разд. 2 были описаны косвенные критерии стеклования, использованные в работе. Определяемая с их помощью температура стеклования зависит от того, какие изменения берутся за основу. К примеру, в экспериментах зачастую используют изменения коэффициентов теплоемкости [36] и вязкости [37], а также изменение коэффициента Холла [38]. Далее рассмотрены структурные критерии стеклования, результаты определения температуры стеклования и их сравнение друг с другом.

##### 4.1. Зависимость числа икосаэдрических кластеров от температуры

Для сравнения были рассмотрены зависимости числа икосаэдрических кластеров от температуры при охлаждении расплава и при плавлении аморфной фазы, а также зависимости числа других многогранников для тех же процессов. На рис.12 приведены зависимости многогранников вида (0,12,0)



**Рис. 12.** а) Зависимость числа многогранников (2, 8, 4) от температуры при охлаждении расплава Zr–Nb и плавлении аморфной фазы Zr–Nb, 55 % Nb. б) Зависимость числа многогранников (0, 12, 0) от температуры при охлаждении расплава Zr–Nb и плавлении аморфной фазы Zr–Nb, 55 % Nb. Сплошная кривая — аппроксимация функции  $N_{ico}(T)$  при плавлении сигмоидальной функцией. На вставке — вторая производная функции количества многогранников (0, 12, 0) от температуры

и (2,8,4) в качестве примера. Для многогранников (2,8,4) можно отметить, что данные, полученные при нагревании и при охлаждении, практически идентичны, процессы проходили по одному пути. Также на графике отсутствуют какие-либо резкие перегибы и изломы на зависимости числа многогранников от температуры, т. е. зависимости числа таких многогранников в жидкости и в аморфной фазе одинаковы, и разграничить эти фазы по данной зависимости не представляется возможным.

При этом на зависимости числа икосаэдрических кластеров от температуры наблюдается гистерезис, причем он тем сильнее выражен, чем глубже находится рассматриваемый сплав в области существования аморфной фазы на фазовой диаграмме. Также на зависимости, соответствующей нагреванию аморфного сплава, можно отметить три характерных участка.

При увеличении температуры сначала наблюдается участок, соответствующий аморфной фазе, после этого участок, на котором происходит резкое уменьшение числа икосаэдрических кластеров, а в конце происходит переход в область жидкости, где число икосаэдров при росте температуры меняется уже не так резко (снижается чуть более чем на процент при изменении температуры примерно на 600 К). Таким образом, возможно выделить диапазон температур, соответствующий переходной фазе

между жидкостью и стеклом. В этом переходном состоянии идет разрушение икосаэдрических кластеров и, как следствие, разрушение аморфной структуры вещества.

На рис. 12б показаны рассчитанные значения числа икосаэдров при различных температурах. Данная кривая лучше всего аппроксимируется сигмоидальной зависимостью:

$$N_{ico} = \frac{A}{1 + e^{-k(T-b)}}. \tag{3}$$

Для нахождения точек изменения зависимости икосаэдров от температуры были найдены точки экстремума второй производной аппроксимирующей функции:

$$\frac{d^2 N_{ico}}{dT^2} = \frac{2Ak^2 e^{-2k(T-b)}}{(1 + e^{-k(T-b)})^3} - \frac{k^2 e^{-k(T-b)}}{(1 + e^{-k(T-b)})^2}. \tag{4}$$

Полученные температуры соответствуют температурам  $T_1$  и  $T_2$ , разделяющим график на три характерных участка. Также по графику второй производной можно отметить, что в промежутке температур  $T_1$ – $T_2$  скорость изменения числа многогранников максимальна. Необходимо сказать, что диапазон температур, отвечающих переходному состоянию, очень широк — от 1100 до 1850 К. Температурой стеклования выбрана температура, при которой начинается плавление аморфной фазы, поскольку

Таблица. Температуры стеклования для скорости  $11 \cdot 10^{12}$  К/пс

%, Nb	$T$ по площади под вторым пиком, $K$ , $\Delta T = 10$ К		$T$ по критерию Вендта – Абрахама, $K$ , $\Delta T = 50$ К	$T$ по икосаэдрическим кластерам, $K$ , $\Delta T = 50$ К
	Охлаждение	Нагревание	Нагревание	Нагревание
25	1100	1050	1000	1000
27.5	1100	1050	1000	1000
30	1050	1100	1200	1100
35	1000	1100	1150	1150
40	1200	1250	1200	1200
45	1150	1050	1200	1100
50	1100	1050	1200	1200
55	1000	1100	1200	1200
65	1000	1100	1100	1100
75	900	800	1000	1000

именно при данной температуре исчезает расщепление второго пика, являющееся критерием аморфной фазы.

Наконец, нужно отметить, что определить температуры изменения зависимостей можно только по плавлению стекла. При охлаждении не наблюдается перелома, соответствующего стеклованию сплава (рис. 12б, таблица). Данная особенность, наблюдаемая при исследовании перехода жидкость–стекло с помощью различных структурных и термодинамических характеристик, широко рассматривается в литературе. Теоретически данная особенность объясняется в работах [36,39] с помощью параметра структурного порядка. В экспериментальной работе [40] явление гистерезиса в переходах жидкость–стекло и стекло–жидкость объясняется следующим образом. Переход из стабильного состояния (жидкости) в метастабильное состояние (стекло) при температурах, меньших чем температура стеклования, происходит самопроизвольно, т. е. при фиксации температуры ниже температуры стеклования  $T_g$  процесс образования аморфной фазы продолжается. Переход из стекла в жидкость в то же время гораздо больше похож на фазовые переходы второго рода [27], процесс не идет самопроизвольно.

#### 4.2. Критерий Вендта – Абрахама

Характерный вид зависимости отношения  $g_{min}/g_{max}$  первого минимума к первому максимуму ПКФ от температуры, с помощью которого определялась температура стеклования по критерию Вендта – Абрахама, показан выше на рис. 2. Основные особенности данной зависимости заключаются в следующем. Во-первых, наблюдается гистерезис — различие кривых охлаждения жидкости и плавления аморфного сплава. Это является еще одним доказательством связи вида ПКФ и икосаэдрического окружения атомов. Подобное различие поведения числа многогранников от температуры между охлаждением и нагреванием наблюдается исключительно для многогранников (0,12,0), а значит, именно ими и определяется вид ПКФ. Во-вторых, определяемая в данном случае температура очень сильно зависит от того, каким образом решено разбить график на две прямых. Поэтому точность данного метода не является высокой. Возвращаясь к предыдущему подразделу, можно сказать, что температура стеклования, определенная по данному критерию, соответствует температуре, разделяющей аморфную и переходные фазы (см. таблицу).

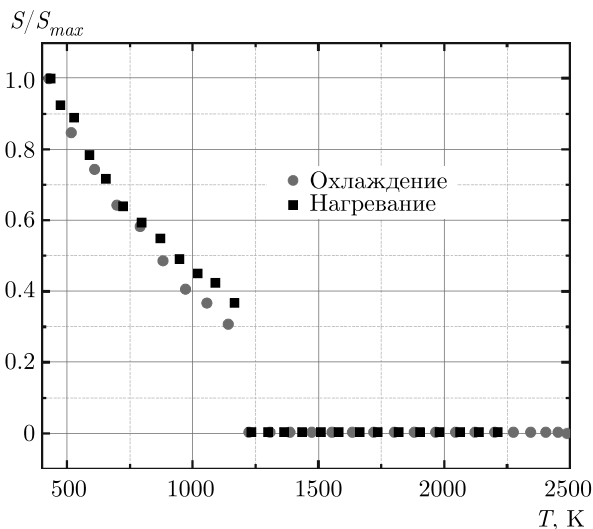


Рис. 13. Зависимость площади под вторым пиком ПКФ Zr–Nb от температуры, 50 % Nb. ( $S_{max}$  соответствует наибольшей площади под вторым пиком ПКФ)

### 4.3. Площадь под вторым пиком ПКФ

Характерный вид зависимости площади под двумя разделенными подпиками второго пика ПКФ представлен на рис. 13. На ней наблюдается, как и в случаях с зависимостью числа икосаэдрических кластеров от температуры и критерия Вендта – Абрахама, гистерезис — при охлаждении и нагревании кривые различаются, как и температуры, определяемые этим методом. При этом для данного критерия скачок площади, соответствующий температуре стеклования, явный. Поэтому температура определяется гораздо точнее, чем в двух предыдущих методах. В целом этот метод показал хорошее согласие с двумя другими — температура стеклования, определяемая по зависимости площади от температуры, совпадает с двумя другими структурными методами (см. таблицу). Особым достоинством данного метода является возможность определения температуры стеклования при охлаждении, в отличие от двух других структурных методов. Тем не менее нужно отметить, что для исключения влияния погрешностей расчета ПКФ на точность определения температуры стеклования необходимо использовать систему с большим количеством атомов в расчетной ячейке (порядка  $10^5$ ).

## 5. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Проведенные расчеты по стеклованию расплава Zr–Nb для различного процентного содержания

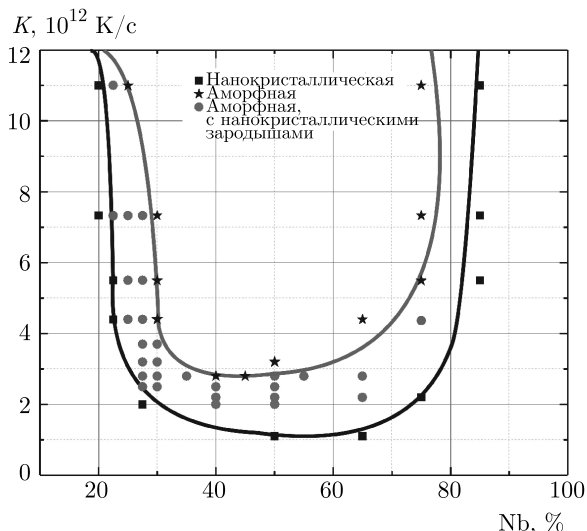


Рис. 14. Зависимость критической скорости охлаждения Zr–Nb от процентного содержания Nb

и различной скорости охлаждения позволили получить фазовую диаграмму состояний Zr–Nb в координатах процентное содержание Nb–скорость охлаждения (рис. 14). На ней выделены три области, соответствующие трем различным состояниям. Центральная область соответствует аморфному сплаву, внешняя область — нанокристаллическому соединению, между ними находится переходное состояние, в котором уже наблюдаются зародыши кристаллов, но структура вещества в целом еще аморфна. Минимальная скорость, при которой является возможным получить аморфный сплав Zr–Nb заданного процентного содержания, называется критической скоростью охлаждения  $K$ .

Важным выводом из полученной фазовой диаграммы является то, что минимум критической скорости не соответствует максимальному процентному содержанию икосаэдрических кластеров, которые являются основными структурными единицами металлического стекла. На зависимости процентного содержания икосаэдрических кластеров от процентного содержания Nb максимум соответствует примерно 35 % Nb, а для критической скорости минимум приходится на 45–50 % Nb.

Возможным объяснением такого отклонения может служить зависимость  $N_{at}/N_{ico}$  от процентного содержания Nb, рассмотренная в разд. 3.1. На этой зависимости видно (рис. 15), что ее минимум соответствует как раз процентному содержанию Nb около 45–50 %. Чем меньше это отношение, тем крепче связь между икосаэдрами. При этом нельзя гово-

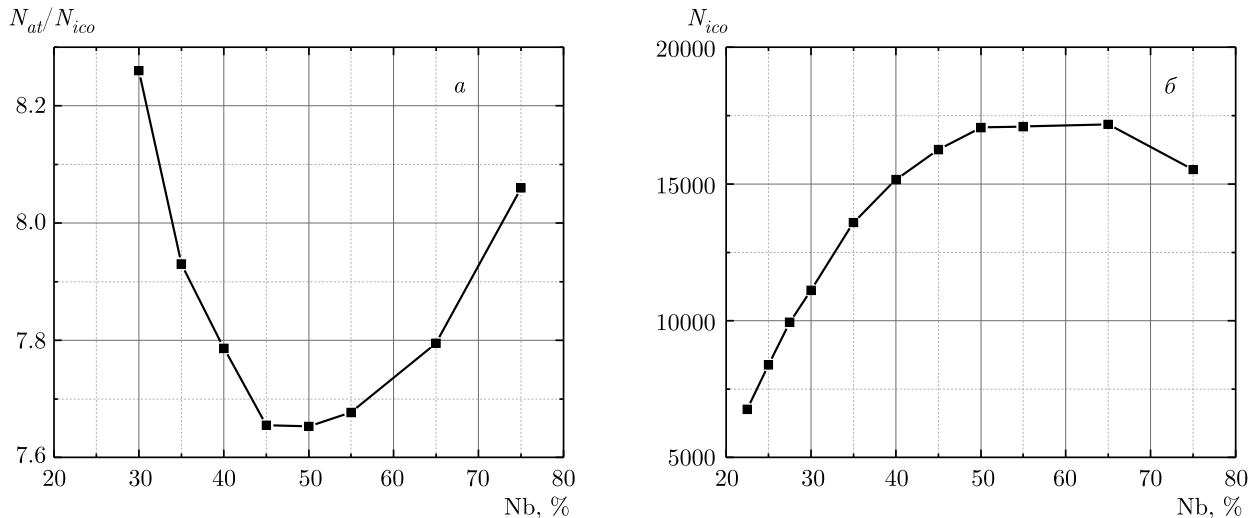


Рис. 15. Зависимости отношения числа атомов в икосаэдрических кластерах в сплаве к числу икосаэдрических кластеров (а) и числа кластеров (б) от процентного содержания Nb

речь о том, что наблюдается зависимость только от числа икосаэдров в сплаве. Как видно из рис. 15, максимум числа икосаэдров наблюдается при 65 % Nb в сплаве, что не соответствует минимальной критической скорости. Таким образом, можно сделать вывод, что критическая скорость зависит не от того, насколько часто икосаэдры образуются в системе, и не от их числа в системе, а от их связи друг с другом. Чем эта связь крепче, тем ниже критическая скорость стеклования.

## 6. ВЫВОДЫ

В работе проведено моделирование стеклования сплава Zr–Nb, исследована аморфная фаза данного сплава, ее строение и критические скорости охлаждения. Установлено, что изменение температурной зависимости числа икосаэдрических кластеров ( $N_{ico}$ ) для сплава Zr–Nb может быть критерием стеклования. Также установлено, что расщепление второго пика перекрестной ПКФ Zr–Nb для системы Zr–Nb может являться критерием стеклования. Показана связь между расщеплением второго пика ПКФ и икосаэдрическим окружением атомов. Расщепление второго пика ПКФ объяснено через конкретные расстояния между атомами в системе взаимопроницающих кластеров.

Исследовано влияние содержания Nb и скорости охлаждения ( $K$ ) на число многогранников Вороного. Предложено объяснение, основанное на стерическом факторе — различии в размерах атомов Zr и

Nb. Из-за большего размера Zr у него в среднем более чем 12 соседей, и поэтому очень редко возможно образование кластеров с Zr в центре. Показано, что структура, состоящая из икосаэдрических кластеров, соединенных по грани, или из взаимопроницающих кластеров, является основной для аморфного сплава Zr–Nb. Она заполняет весь объем сплава, определяет его структуру и условия формирования.

Определен температурный диапазон стеклования по зависимости  $N_{ico}(T)$ . Нижняя граница этого диапазона совпадает с температурой появления расщепления второго пика ПКФ. Эта температура согласуется с температурой стеклования, определенной по критерию Вендта–Абрахама, в пределах погрешности. Также определена температура стеклования по площади под вторым пиком ПКФ, совпадающая с определенной по двум другим критериям.

Получена зависимость пороговой скорости  $K$  от процентного содержания Nb для сплава Zr–Nb. Показано, что поведение этой зависимости совпадает с зависимостью отношения числа атомов в икосаэдрических кластерах к числу центров икосаэдров от процентного содержания Nb.

**Благодарности.** Автор благодарит Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН за возможность проводить расчеты с использованием вычислительного кластера МВС-10П.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №6 «Новые подходы в создании и изучении экстремальных состояний вещества» (коорд. ак. В. Е. Фортвов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, УФН **160**(9), 75 (1990).
2. T. Egami and D. Srolovitz, J. Phys. F **12**, 2141 (1982).
3. P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Sol. **75**, 329 (1985).
4. Y. Waseda and H. S. Chen, Phys. Stat. Sol. (a) **49**, 387 (1978).
5. Е. М. Кирова, Г. Э. Норман, В. В. Писарев, Письма в ЖЭТФ **110**, 343 (2019).
6. X. J. Liu, Y. Xu, X. Hui et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 155501 (2010).
7. Л. Н. Колотова, Г. Э. Норман, В. В. Писарев, ЖФХ **89**, 796 (2015).
8. K. V. Reddy and S. Pal, Comp. Mater. Sci. **158**, 324 (2019).
9. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir et al., Nature **439**, 419 (2006).
10. M. Hoare, Ann. New York Acad. Sci. **279**, 186 (1976).
11. Y. D. Wei, P. Peng, Z. Z. Yan et al., Comp. Mater. Sci. **123**, 214 (2016).
12. M. Wakeda, Y. Shibusaki, S. Ogata et al., Intermetallics **15**(2), 139 (2007).
13. Z. C. Xie, T. H. Gao, X. T. Guo et al., Physica B **440**, 130 (2014).
14. Y. C. Liang, R. S. Liu, Y. F. Mo et al., J. Alloys and Comp. **597**, 269 (2014).
15. S. P. Pan, J. Y. Qin, W. M. Wang et al., Phys. Rev. B **84**, 092201 (2011).
16. T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo et al., Intermetallics **14**, 893 (2006).
17. А. В. Евтеев, А. Т. Косилов, Е. В. Левченко, Письма в ЖЭТФ **76**, 115 (2002).
18. И. С. Гордеев, С. В. Стариков, ЖЭТФ **155**, 878 (2019).
19. А. В. Никулина, Вопросы атомной науки и техники **1**, 190 (2005).
20. Т. П. Черняева, В. М. Грицина, Вопросы атомной науки и техники **2**, 97 (2011).
21. И. И. Дерявко, Д. И. Зеленский, И. Г. Перепёлкин и др., Вестник НЯЦ РК **2**, 105 (2015).
22. D. E. Smirnova and S. V. Starikov, Comp. Mater. Sci. **129**, 259 (2017).
23. D. Y. Lin, S. S. Wang, D. L. Peng et al., J. Phys.: Condens. Matter **25**, 105404 (2013).
24. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Acta Mater. **53**, 4029 (2005).
25. S. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
26. Н. Н. Медведев, *Метод Вороного – Делоне в исследовании структуры некристаллических систем*, Изд-во СО РАН, Москва (2000).
27. Д. Д. С. Сандитов, М. И. Ожован, УФН **189**, 113 (2019).
28. H. R. Wendt and F. F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **41**, 1244 (1978).
29. Е. В. Левченко, А. В. Евтеев, С. Ю. Вахмин и др., ФММ **109**, 603 (2010).
30. А. Ю. Прядильщиков, А. Т. Косилов, А. В. Евтеев и др., ЖЭТФ **132**, 1352 (2007).
31. A. Stukowski, Modell. Simul. Mater. Sci. Engin. **18**, 015012 (2009).
32. Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев и др., *Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов*, Кн. 1, Химия, Москва (2001).
33. А. В. Бондарев, И. Л. Батаронов, И. М. Пашуева, Вестник Воронежского гос. техн. унив. **13**, 122 (2017).
34. Y. Zhang, R. Ashcraft, M. I. Mendeleev et al., J. Chem. Phys. **145**(20), 204505 (2016).
35. S. R. Wilson and M. I. Mendeleev, Phil. Mag. **95**, 224 (2015).
36. T. V. Tropin, G. Schulz, J. W. P. Schmelzer et al., J. Non-Cryst. Sol. **409**, 63 (2015).
37. Н. Ю. Константинова, П. С. Попель, Д. А. Ягодин, ТВТ **47**, 354 (2009).
38. В. М. Кузьменко, Б. Г. Лазарев, В. И. Мельников и др., Укр. физ. ж. **21**, 883 (1976).
39. T. V. Tropin, J. W. P. Schmelzer, and C. Schick, J. Non-Cryst. Sol. **357**, 1291 (2011).
40. D. P. B. Aji and G. P. Johari, J. Chem. Phys. **142**, 214501 (2015).