

УДК 539.313

© 1992

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ АМОРФИЗАЦИИ СПЛАВА  $Ni_{83}Zr_{17}$ 

А. И. Михайлин, Т. Н. Муницина

Методом молекулярной динамики при постоянных давлении и температуре изучена аморфизация сплава  $Ni_{83}Zr_{17}$  закалкой из расплава со скоростью  $10^{13}$  К/с. Используются  $N$ -частичные потенциалы межатомного взаимодействия. Получено, что температура стеклования сплава  $T_g$  лежит в интервале 900–1000 К. Характер парциальных радиальных функций распределения и значение параметра Уоррена—Каули  $\alpha_p = -1.5$  указывают на существование химического ближнего порядка в сплаве.

Аморфные сплавы  $Ni-Zr$  представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Эти сплавы аморфизуются в широком интервале концентраций: от 10 до 90 ат. % никеля [1–4]. Аморфная структура сплавов проявляет черты ближнего химического и среднего топологического порядков [5]. Эти особенности делают сплавы системы  $Ni-Zr$  прекрасным объектом для исследования структурных аспектов аморфизации. Сплавы имеют и практическое значение как проводники с малым или отрицательным температурным коэффициентом удельного сопротивления [1, 2], абсорбаты водорода [6] и катализаторы [7].

В настоящей работе приведены результаты молекулярно-динамического моделирования аморфизации сплава  $Ni_{83}Zr_{17}$  закалкой из расплава.

Техника построения молекулярно-динамической модели закалки из жидкого состояния предложена в [8]. Она основана на использовании алгоритма Андерсена—Нозе, реализующего метод молекулярной динамики при постоянных температуре и давлении. Расчетная ячейка с периодическими граничными условиями содержала 717 атомов никеля и 147 атомов циркония. В исходном состоянии материал находился в жидкой фазе при температуре 1900 К. После достижения термодинамического равновесия начиналось ступенчатое понижение температуры, моделирующее закалку со скоростью  $10^{13}$  К/с. Следует подчеркнуть, что процесс идет при постоянном давлении, что позволяет естественным образом учесть изменение объема расчетной ячейки при охлаждении.

Ключевым вопросом при моделировании сплавов является выбор потенциала межатомного взаимодействия. В настоящей работе использованы  $N$ -частичные потенциалы погруженного атома  $Ni-Ni$  из [9]. Потенциал  $Zr-Zr$  был рассчитан по методике [10] для  $\beta$ - $Zr$ . Потенциал  $Ni-Zr$  строился на основе потенциалов для чистых компонент, используя метод [10]. При подгонке параметров потенциалов использовали энергию когезии, параметр кристаллической решетки, энергию образования вакансии, модуль всестороннего сжатия, теплоту смешения. Потенциалы погруженного атома хорошо зарекомендовали себя при моделировании сплавов [11] и позволяют учесть локальную плотность и химический состав.

На рис. 1 приведены зависимости энтальпии и атомного объема сплава от температуры закалки. Как видно из этого рисунка, на кривых наблюдаются перегибы, характерные для перехода в стеклообразное состояние. Температура

стеклования  $T_g$ , оцененная как координата точки пересечения прямых, аппроксимирующих низко- и высокотемпературные участки, лежит в интервале 900—1000 К. Эта цифра хорошо согласуется с экспериментальными данными по температуре кристаллизации аморфных сплавов  $\text{Ni}_{90}\text{Zr}_{10}$  и  $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$ , лежащими в интервале 730—840 К [1-3].

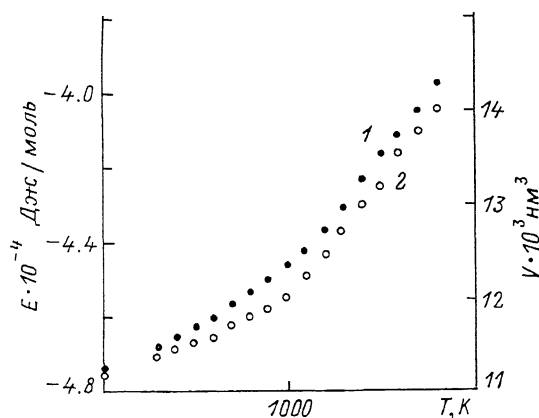


Рис. 1. Зависимости энтальпии  $E$  (1) и атомного объема  $V$  (2) аморфного сплава  $\text{Ni}_{83}\text{Zr}_{17}$  от температуры закалки.

Функции радиального распределения  $G(r)$ , рассчитанные при различных температурах в процессе закалки, приведены на рис. 2. При температуре 1800 К  $G(r)$  сглаженная, с быстро затухающими осцилляциями, что характерно для расплава. С понижением температуры пики становятся резче, а некоторые расщепляются. Расщепление второго пика, свидетельствующее о переходе

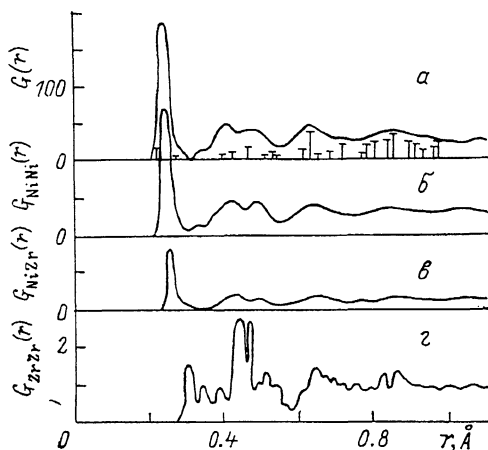


Рис. 2. Функции радиального распределения аморфного сплава  $\text{Ni}_{83}\text{Zr}_{17}$ : общая  $G(r)$  (а), парциальные  $G_{\text{NiNi}}(r)$  (б),  $G_{\text{NiZr}}(r)$  (в),  $G_{\text{ZrZr}}(r)$  (г).

Вертикальные отрезки — функции радиального распределения кристаллической фазы  $\text{Ni}_5\text{Zr}$ .

в стеклообразное состояние, начинается при температуре между 1000 и 900 К и совпадает с оценкой температуры стеклования по данным рис. 1.

Обращает на себя внимание, что осциллирующий характер функции радиального распределения для аморфного сплава сохраняется на всем интервале определения вплоть до 0.11 нм. Этот результат справедлив и для парциальных

функций распределения  $G_{ij}(r)$  и подтверждаются экспериментальными данными по нейтронной дифракции для сплава  $Ni_{63.7}Zr_{36.3}$  [5].  $G_{ij}(r)$  показывают, что расстояние  $r_{NiNi}$  соответствует диаметру атома никеля (диаметр 0.249 нм), тогда как расстояние  $r_{ZrZr}=0.310$  нм меньше диаметра атома Zr, равного 0.317 нм. Расстояние между соседями Ni и Zr равно 0.260 нм. Параметр ближнего порядка Уоррена—Каули  $\alpha_p$  [12] можно вычислить по парциальным корреляционным числам. Получено, что  $\alpha_p=-1.5$ , что указывает на существование химического ближнего порядка в сплаве. Сопоставление функций радиального распределения аморфного сплава  $Ni_{83}Zr_{17}$  и ближайшей к нему по составу фазой  $Ni_5Zr$  [13] демонстрирует хорошее согласие по положениям основных пиков (рис. 2). Это также подтверждает вывод об упорядочении в структуре аморфного сплава.

Упорядочение обусловлено, по-видимому, сильной межатомной связью Ni и Zr. Наряду с большим различием в атомных радиусах это приводит к стабилизации элементов некристаллической структуры. В качестве таких элементов могут выступать, например, кластеры с икосаэдрической симметрией, наблюдавшиеся при моделировании аморфных сплавов [14]. Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что построенная модель аморфного сплава хорошо согласуется с известными экспериментальными данными и может служить основой для детальных структурных исследований.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Buschow K. H. J., Beekmas N. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 8. P. 3843—3849.
- [2] Altounian Z., Guo-huo Tu, Strom-Olsen J. O. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 6. P. 3111—3116.
- [3] Altounian Z., Batalla E., Strom-Olsen J. O. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 7. P. 2364—2367.
- [4] EsKert J., Shultz L. // J. Less-Comm. Met. 1988. V. 145. P. 283—291.
- [5] Bellissent R. // J. Phys. F. 1985. V. 15. N 15. P. L99—L103.
- [6] А. Дж. // Быстрозакаленные металлические сплавы. М., 1989. С. 293—303.
- [7] Хашимото К. // Там же. С. 274—285.
- [8] Nose S., Yonesawa F. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 3. P. 1803—1814.
- [9] Johnson R. A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 17. P. 12554—12559.
- [10] Johnson R. A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 3924—3931.
- [11] Li J. C., Coweem N., He F. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 112. N 1—3. P. 101—105.
- [12] Эгами Т. Аморфные металлические сплавы. М., 1987. С. 92—106.
- [13] Smith E., Guard R. W. // J. Met. 1957. V. 9. N 10. P. 1189—1190.
- [14] Johnson H., Andersen H. C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 60. N 22. P. 2295—2298.

Санкт-Петербургский технический университет

Поступило в Редакцию  
9 сентября 1991 г.