

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»



XX-я Международная
научно-техническая конференция

«БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ»

17-18 октября 2023 года

Материалы конференции

Москва 2023 г.

УДК 621.791/.793(082)
ББК 34.64я4+34.65я4
Б95

Редакционная коллегия:

Руководитель: проф., д.т.н. Лозован А.А.

доц., к.т.н., Александрова С.С.,
проф., д.ф.-м.н. Банишев А.Ф.,
проф., д.т.н. Барабанова О.А.,
проф., д.ф.-м.н. Беграмбеков Л.Б.,
проф., д.т.н. Бецофен С.Я.,
проф., д.ф.-м.н. Борисов А.М.,
проф., д.т.н. Васильев В.А.,

проф., д.т.н. Казаков В.А.,
проф., д.т.н. Крит Б.Л.,
проф., д.ф.-м.н. Лигачев А.Е.,
проф., д.т.н. Пашков И.Н.,
проф., д.т.н. Серов М.М.,
проф., д.т.н. Эпельфельд А.В.

**Быстрозакаленные материалы и покрытия / Материалы XX-й
Б95 Международной научно-технической конференции. 17-18 октября
2023 г. МАИ: Матер. конф. – Москва : Пробел-2000, 2023. – 372 с. : ил.**

ISBN 978-5-98604-914-4

В сборнике опубликованы материалы докладов ведущих отечественных и зарубежных специалистов в следующих областях: быстрозакаленные материалы, модифицирование поверхности лазерными, электронно-лучевыми и ионно-плазменными методами, нанесение покрытий, диффузионная сварка и композиционные материалы, перспективные технологии создания неразъемных соединений, представленных на XX-й Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», проходившей 17-18 октября 2023 г. в МАИ (г. Москва, ул. Оршанская, 3).

УДК 621.791/.793(082)
ББК 34.64я4+34.65я4

ISBN 978-5-98604-914-4

© МАИ, 2023

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ФУЛЛЕРЕНОВЫХ СМЕСЯХ

Хуснутдинов Р.М.¹, Хайруллина Р.Р.¹

¹ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Телефон: 8 (937) 286-27-85

E-mail: khrm@mail.ru

Процессы стеклообразования в конденсированных средах характеризуются некоторыми специфическими изменениями ближнего порядка в расположении частиц (атомов/молекул/ионов). Так, ближний структурный порядок в переохлажденных жидкостях и стеклах характеризуется пятилучевой симметрией в расположении частиц часто обозначаемый как икосаэдрический (идеальный или искаженный) ближний порядок. Настоящая статья посвящена исследованию локальных структурных особенностей переохлажденного расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A=C_{60}$ и $B=C_{70}$), полученного при различных протоколах охлаждения с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях. С помощью структурного и кластерного анализов выявлено наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава и определена критическая температура стеклования. Показано, что в переохлажденной фуллереновой смеси ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров, доля которых практически не меняется при температурах ниже критической температуры стеклования.

Заметным событием в области химии углерода стало открытие в 20 веке новой аллотропной модификации углерода – фуллеренов [1]. Фуллерены – это устойчивые молекулярные формы углерода, которые состоят из 20 и более углеродных атомов [2]. В последнее время большое число работ посвящено изучению свойств конденсированных однокомпонентных фуллереновых систем – фуллеритов C_n ($n \in [20, 720]$)

[3,4]. Наиболее изученными здесь являются системы, состоящие из молекул C_{60} и C_{70} [5,6]. В то время как исследования конденсированных фаз высших фуллеренов и их смесей затруднены сложностью их получения [7].

В последнее время особый интерес у исследователей вызывают изучение полиаморфных переходов в однокомпонентных и бинарных фуллереновых системах, которые происходят при изменении термодинамических параметров: температуры, давления, а также при облучении [8-11]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением удельного объема и энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением ближнего структурного порядка (типа связи, координации ближайших соседей и т.п.). В настоящей работе исследуются локальные структурные особенности равновесного и переохлажденного расплава фуллереновой смеси $A_{20}B_{80}$ (где $A=C_{60}$ и $B=C_{70}$) с целью выяснения механизма формирования икосаэдрического ближнего порядка в бинарных молекулярных жидкостях.

Молекулярно-динамическое моделирование расплава фуллереновой смеси выполнялось в NpT -ансамбле при давлении $p^*=0.07$ ($p=3.5$ МПа) в температурном диапазоне $T^*=[0.10\div 0.60]$ ($T=[309\div 1856]$ К). Исследуемая система состояла из 32000 молекул (6400 и 25600 молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} соответственно), расположенные в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между молекулами задавалось с помощью эффективного потенциала межмолекулярного взаимодействия сферического типа – потенциала Жирифалько [12-14]. Для выявления процесса стеклообразования в расплаве фуллереновой смеси была рассчитана температурная зависимость потенциальной энергии системы, полученная при различных протоколах охлаждения. В частности, охлаждение равновесного расплава смеси фуллеренов проводилось со скоростями: $\gamma=10^{10}$, 10^{11} и 10^{12} К/с. На левой колонке рис. 1 представлена температурная зависимость потенциальной энергии, приходящаяся на одну молекулу при различных скоростях охлаждения. При $\gamma=10^{10}$ К/с в окрестности температуры ($T_m\approx 1439$ К)

значения $U(T)$ демонстрируют резкие изменения, которые указывают на фазовый переход «жидкость-кристалл». В то же время, при скорости охлаждения $\gamma=10^{11}$ К/с ниже температуры плавления, система находится в метастабильной фазе переохлажденного раствора, которая при последующем охлаждении переходит в кристаллическое состояние. При достаточно высокой скорости охлаждения $\gamma=10^{12}$ К/с наблюдается монотонное изменение наклона энергии с температурой, что демонстрирует характеристики кинетического перехода «жидкость-стекло». Для определения критической температуры стеклования был рассчитан параметр порядка Вендта-Абрахама:

$$R^{WA} = g_{\min} / g_{\max} , \quad (1)$$

где g_{\min} и g_{\max} есть значения первого минимума и максимума в функции парного радиального распределения молекул соответственно. На правой колонке рис. 1 представлена температурная зависимость параметра порядка Вендта-Абрахама, по пересечению интерполяционных линий которой определялась критическая температура стеклования $T_c^* = 0.40 \pm 0.01$ ($T_c \approx 1238$ К).

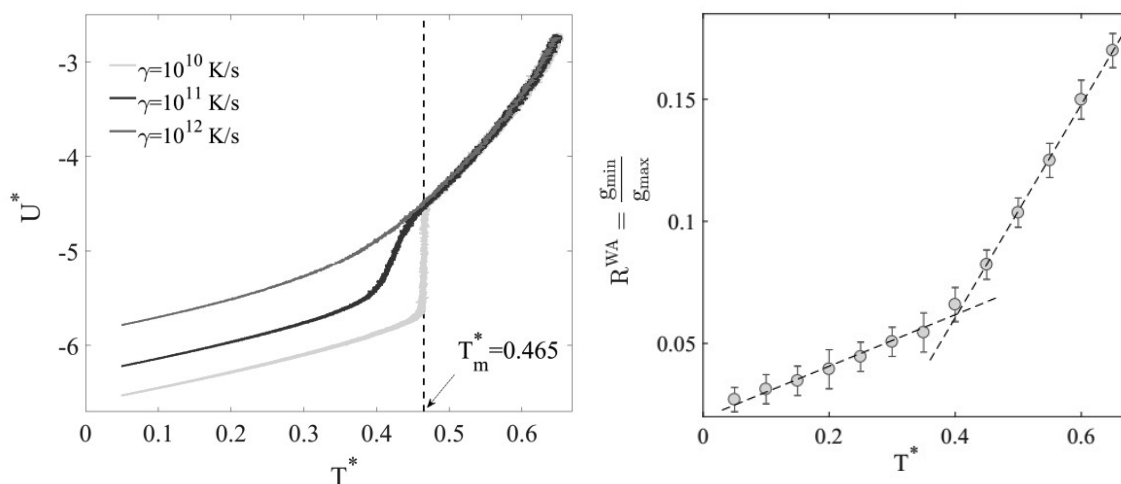


Рисунок 1 - Потенциальная энергия фуллереновой смеси, приходящаяся на одну молекулу как функция температуры при различных скоростях охлаждения (левая колонка). Температурная зависимость параметра Вендта-Абрахама (правая колонка). Пересечение интерполяционных линий определяет критическую температуру стеклования системы.

Заметим, что критическая температура стеклования приблизительно на 20% выше температуры стеклования. Оценочное значение температуры стеклования показывает корректное выполнение правила 2/3 для соотношения между T_g и T_m ($T_g^*/T_m^* = 0.688$) [20].

С целью выявления изменений в ближнем порядке в бинарной молекулярной жидкости был выполнен кластерный анализ в рамках метода вращательных инвариант и многогранников Вороного.

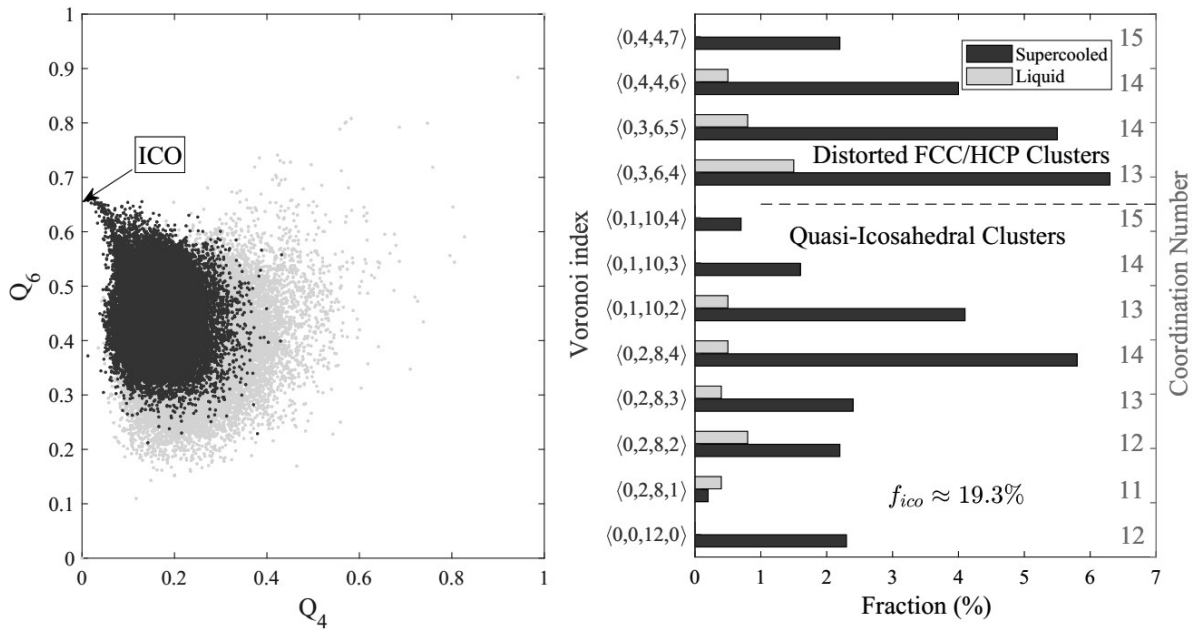


Рисунок 2 - Распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4, Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и синие точки отмечены при температурах $T^*=0.60$ и $T^*=0.10$ соответственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка).

На рис. 2 представлено распределение параметров ориентационного порядка на диаграмме (Q_4, Q_6) для расплава фуллереновой смеси при различных температурах (зеленые и синие точки отмечены при температурах $T^*=0.60$ и $T^*=0.10$ соответственно) (левая колонка) и распределение основных кластеров Вороного при тех же температурах (правая колонка). Как видно из рисунка, оба метода кластерного анализа, основанные на вычислении вращательных инвариантов и расчете многогранников Вороного демонстрируют наличие икосаэдрических кластеров в фазе переохлажденного расплава фуллереновой смеси.

В результате исследований установлено:

В переохлажденном расплаве фуллереновой смеси ближний икосаэдрический порядок образован незначительным количеством идеальных икосаэдрических кластеров (~2.3%) и некоторым набором искаженных икосаэдрических кластеров (~17%), обозначенных индексами Вороного: $\langle 0, 1, 10, x \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, x \rangle$, где $x=1, 2, 3$ и 4 .

Показано, что при температурах ниже критической температуры стеклования доля икосаэдрических кластеров в системе практически не изменяется.

Установлено, что кристаллизация фуллереновой смеси, при достаточно высоких скоростях охлаждения ($\gamma=[10^{10}, 10^{11}]$ К/с), протекает по поликристаллическому сценарию с образованием кластеров с ГЦК и ГПУ симметриями.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 22-22-00508). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского (Приволжского) федерального университета.

Литература

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 1094
2. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII. №5. С. 28.
3. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
4. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
5. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Мельник Н.Н. // УФН. 1997. Т. 167. С. 1019.
6. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. С. 977.
7. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН. 1996. Т. 166. С. 893.
8. Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф., Соменков В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. №6. С. 1245.
9. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V. P. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. P. 104.

10. Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В., Тахавиев И.Д. // ФТТ. 2015. Т. 57. №2. С. 393.
11. Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р. // ФТТ. 2023. Т. 65. №1. С. 164.
12. Girifalco L.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5370.
13. Kniāz K., Fischer J.E., Girifalco L.A., McGhie A.R., Strongin R.M., Smith A.B. // Solid State Commun. 1995. V. 96. P. 739.
14. Zubov V.I., Zubov I.V. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14627.