

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ЗАТВЕРДЕВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕГО РАСПЛАВА $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ: ЭКСПЕРИМЕНТ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ

С. Г. Меньшикова ^{a*}, Н. М. Щелкачев ^{b**}

^a Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук
426067, Ижевск, Россия

^b Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина
Российской академии наук
142190, Москва, Троицк, Россия

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.,
после переработки 9 января 2024 г.
Принята к публикации 9 января 2024 г.

Высокое давление влияет на затвердевание расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ и его стеклообразующую способность. С помощью молекулярно-динамических расчетов *ab initio* показано, как локальная структура расплава изменяется с увеличением давления. Высокое давление способствует формированию икосаэдрических кластеров в расплаве. Формированию икосаэдров способствуют редкоземельные элементы: гадолиний, тербий. При давлении 10 ГПа и температуре расплава 1800 К атомы икосаэдров образуют «перколяционный кластер». При уменьшении давления концентрация икосаэдров уменьшается, при атмосферном давлении икосаэдры практически отсутствуют. Таким образом, стеклообразующая способность расплава увеличивается при повышении давления. С использованием техники глубокого машинного обучения выполнена оценка зависимости температуры стеклования T_g от высокого давления: увеличение давления от 0 до 10 ГПа повышает T_g в 1.3 раза. Исследована структура твердых образцов сплава, полученных путем охлаждения его расплава с температурой 1800 К со скоростью 1000 град/с под давлением 10 ГПа. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии показано, образцы плотные и однородные, структура мелкодисперсная. В сплаве синтезированы новые кристаллические фазы с кубической (*cP4/2*) и тетрагональной (*tI26/1*) структурами, стабильные длительное время в нормальных условиях. В формировании фазы с кубической структурой (*cP4/2*) основную роль выполняют редкоземельные элементы. Исследования показали, средняя твердость образцов, полученных при 10 ГПа, почти в 2 раза выше, чем исходного образца, полученного при атмосферном давлении, и составляет порядка 2 ГПа.

DOI: 10.31857/S0044451024050055

1. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в понимании процессов, протекающих в высокотемпературных стеклообразующих расплавах типа Al-ПМ-РЗМ (ПМ — переходный металл, РЗМ — редкоземельный металл) с содержанием алюминия 80–90 ат.% в широком температурном

диапазоне [1, 2], а также в изучении влияния высоких давлений и скоростей охлаждения на их затвердевание [3] имеет высокую научную значимость. При скоростях охлаждения 100000 град/с сплавы стеклуются с образованием лент толщиной порядка 50–60 мкм. Представляет интерес повышение стеклообразующей способности расплавов системы этого типа. Есть основание полагать, что экстремальные воздействия (ЭВ) (высокие давления, температуры и скорости охлаждения) способны помочь в решении данного вопроса. Отработка методик получения сплавов в подобных экстремальных усло-

* E-mail: svetlmenish@udman.ru

** E-mail: n.chtelkatchev@gmail.com

виях является сложной технологической задачей. В условиях высоких давлений и температур при высокоскоростном затвердевании расплава отмечаются физические и химические процессы, протекание которых в обычных условиях затруднительно, в ряде случаев невозможно из-за термодинамических ограничений. ЭВ влияют как на кинетику, так и на термодинамику затвердевания расплава. В частности, высокое давление увеличивает вязкость металлического расплава, а также модифицирует структуру ближнего порядка в сторону более плотных упаковок, в том числе некристаллических. Помимо общей тенденции к измельчению зерен, ЭВ способствуют кристаллизации новых метастабильных фаз, обычно более плотных. В результате могут быть получены материалы с уникальными структурами и свойствами [3–8].

Быстрое развитие компьютерных технологий делает возможным проведение теоретических исследований реалистичных систем с использованием различных методов, в частности, в рамках подхода *ab initio* (AIMD) [9]¹⁾. В последнее время в изучении физики конденсированных сред все большее распространение получают методы расчетов *ab initio*, основанные на теории функционала плотности (DFT)²⁾, что представляет высокий интерес и для изучения сплавов вышеуказанной системы [10].

Большой интерес представляет также использование искусственных нейронных сетей (ИНС) (глубокое машинное обучение) [11, 12] в квантовой механике, в коррелированных системах, в системах с фазовыми переходами. «Глубокое» обозначает степень сложности (глубины) нейросети, которая зачастую может быть весьма поверхностной. Обучение нейронной сети — это процесс, в котором параметры нейронной сети настраиваются посредством моделирования среды, в которую эта сеть встроена. Тип обучения определяется способом подстройки параметров. Основной недостаток ИНС заключается в необходимости получения большого экспериментального материала для обучения сети, а также низкая прогностическая способность. Достоинства: возможность получать высокую точность расчета, а также, когда нет физических моделей структурной или иной зависимости — простота обучения и использования при наличии необходимого экспериментального материала и программного обеспе-

чения [13]. С помощью ИНС представляется возможным построение моделей расчета предела текучести и деформационного упрочнения промышленных алюминиевых сплавов по параметрам структуры [13], предсказание поведения ближнего упорядочения в бинарных и многокомпонентных сплавах на основе алюминия, в зависимости от концентрации и температуры [14]. Недавно было обнаружено, что зарождение кристаллов в переохлажденном расплаве достигает максимальной скорости при температуре стеклования и сильно замедляется при глубоком охлаждении в стеклообразном состоянии [15].

Ранее мы провели экспериментальные и теоретические исследования затвердевания четырехкомпонентного стеклообразующего расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ под высоким давлением [16]. Обнаружили новые метастабильные фазы, формирующиеся в сплаве после термобарического воздействия на расплав при затвердевании. Показали, что стеклообразующая способность расплава увеличивается с ростом высокого давления. Подобные исследования в литературе практически отсутствуют. Цель настоящей работы — исследование локальной структуры расплава при малом и высоком давлениях в более сложном стеклообразующем сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$; исследование влияния высокого давления на затвердевание расплава и его стеклообразующую способность.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Эксперимент

Слиток заданного состава получали методом сплавления чистых металлов в корундовых тиглях в печи Таммана. В качестве исходных компонентов использовали элементы с содержанием основного металла: алюминий 99.999, никель 99.9, кобальт 99.9, гадолиний 99.9, тербий 99.9 (масс.%). Химический анализ слитка показал, содержание основных элементов соответствовало заданному составу в пределах $\pm 0.2\%$ от номинального. Полученный образец рассматривали в качестве исходного. Образцы для исследований под высоким давлением 10 ГПа получали в камере типа «тороид» [17]. Нагрев и плавление образца проводили пропусканием через него переменного тока. В качестве среды, передающей давление, использовали алгетский камень. Схема эксперимента: установление давления → импульсный нагрев → выдержка при установленных давлении и температуре → охлаждение без сборо-

¹⁾ Метод расчета из первых основополагающих принципов, описывающий атомные взаимодействия с учетом квантовых эффектов.

²⁾ Метод расчета электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии.

са давления до комнатной температуры → уменьшение высокого давления до атмосферного. Скорость охлаждения расплавов 1000 град/с, температура расплава перед закалкой 1800 К. Методом рентгеноструктурного анализа определяли фазовый состав образцов. Для исследования элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали методы электронной микроскопии. Измерения твердости H_V выполняли на твердомере ПМТ-3М. Нагрузка, применяемая к индентору ~ 50 г, время нагружения ~ 10 с. Значения H_V усредняли по 20 измерениям.

2.2. Моделирование

Структурные исследования расплава выполняли методом функционала плотности на основе VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package). Рассматривали элементарные ячейки из 512 атомов с периодическими граничными условиями, в Гамма-точке. Энергия отсечки базиса плоских волн 500 эВ. Ввиду малых концентраций Ni, Co, Gd и Tb моделирование производили с использованием 10 независимых реплик расплавов с разным начальным случайным расположением атомов. Случайные начальные конфигурации создавали на основе потенциала взаимодействия твердых сфер между атомами и классического (LAMMPS) молекулярно-динамического моделирования. Наиболее неупорядоченные конфигурации отбирали алгоритмом УСПЕХ. Равновесная конфигурация достигалась VASP моделированием системы в NPT ансамбле в течение не менее 10 пс с шагом 1 фс. Далее системы моделировали VASP в NVT ансамбле в термостате Nose-Hoover при высоких температурах и давлениях. Для исследования расплава при глубоком переохлаждении построили потенциал взаимодействия машинного обучения (MLIP) с использованием квантовых данных молекулярной динамики в качестве обучающего набора данных. Использовали пакет DEEPM³⁾ в качестве ядра для сборки MLIP. Выбрали дескрипторы «se_a» с отсечкой 7 Å для обработки данных обучения. Начальную тренировочную базу данных для машинного обучения MLIP получали случайной выборкой 20% данных квантовой молекулярной динамики, остальные 80% данных использовали в проверочном датасете. Многоэтапное дообу-

³⁾ DEEPM предназначен для минимизации усилий, необходимых для построения основанной на глубоком машинном обучении модели межатомной потенциальной энергии и силового поля, а также для выполнения классических вычислений молекулярной динамики (CMD).

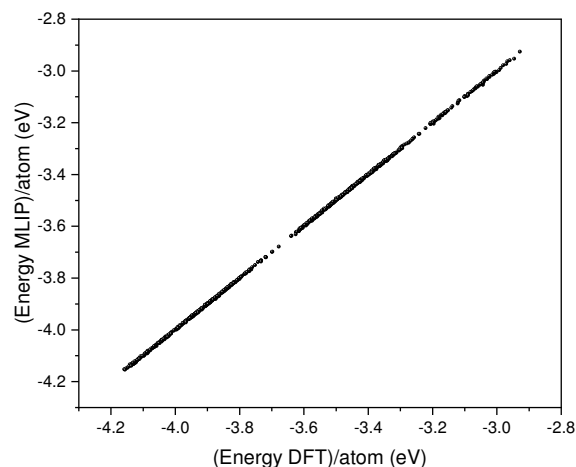


Рис. 1. Сравнение энергии, рассчитанной MLIP и DFT

чение потенциала MLIP проводили с помощью пакета DPGEN (Deep Potential GENerator), который на каждом этапе оценивает точность классической молекулярной динамики путем вычисления дисперсии межатомных сил по ансамблю четырех реплик MLIP и отправляет на расчет DFT VASP наименее точные конфигурации с последующим добавлением их в тренировочную базу данных. Процесс сходится, когда дисперсия межатомных сил становится меньше заданного порога для 90% конфигураций, которые генерирует DPGEN. Так как часть атомов в сплаве имеют очень маленькую концентрацию, возникла необходимость добавить в тренировочную базу данных небольшое количество высокоэнтропийных конфигураций, где концентрации всех элементов одного порядка. Это необходимо для стабилизации сходимости процедуры обучения MLIP в случае легированных сплавов, где легирующие элементы, в силу малой концентрации, редко сближаются. В результате точность MLIP, по сравнению с первоначальным расчетом, составила

Energy MAE/Natoms	$1.808373 \cdot 10^{-3}$ эВ,
Energy RMSE/Natoms	$1.103514 \cdot 10^{-1}$ эВ,
Force MAE	$2.263140 \cdot 10^{-03}$ эВ/А,
Force RMSE	$1.570985e - 01$ эВ/А,
Virial MAE/Natoms	$9.203836 \cdot 10^{-03}$ эВ,
Virial RMSE/Natoms	$1.190558 \cdot 10^{-23}$ эВ.

Здесь MAE обозначает среднюю абсолютную ошибку (Mean Absolute Error), а RMSE – среднеквадратичную ошибку (Root Mean Square Error) по сравнению с DFT. Отклонение MLIP расчетов от DFT графически показано на рис. 1 и рис. 2. Классическая молекулярная динамика (CMD) с MLIP имеет точность, сравнимую с квантовой молекулярной динамикой. Наиболее

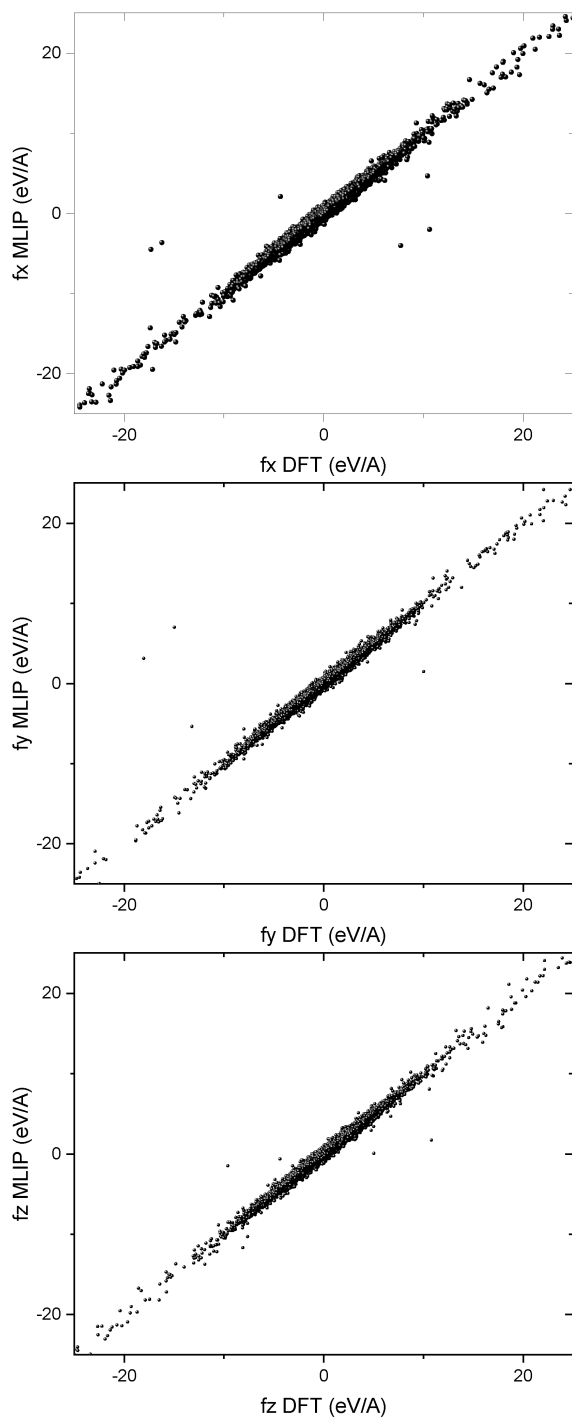


Рис. 2. Сравнение сил, вычисленных с помощью MLIP и DFT

важным является то, что CMD может иметь дело с достаточно большим количеством частиц и распространять их в течение 10 мкс периодов времени, а не 1–10 нс. Мы выбрали LAMMPS для CMD. Для CMD-моделирования расплава выбирали ячейку с 13824 атомами в периодических граничных

условиях и шагом по времени 2 фс. Сплав моделировали при охлаждении с помощью термостата Nose-Hoover NPT от температуры 2000 до 100 К для 10 миллионов шагов MD.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Эксперимент

Ранее исследовали образцы сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$, полученные в зависимости от высокого давления (до 10 ГПа) и температуры заковки расплава (до 1800 К) [18]. Было показано, при давлениях 7–10 ГПа в сплаве формируются новые метастабильные фазы: фаза $(\text{Al}_3\text{Gd})^*$ (по типу Al_3U), со структурой примитивного куба ($cP4/2$) и фаза $(\text{Al}_8(\text{Co/Ni})_4(\text{Gd}))^*$ (по типу $\text{Al}_8\text{Cr}_4\text{Gd}$) с тетрагональной структурой ($tI26/1$). Исследования, выполненные в настоящей работе, показали, что и в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, при тех же условиях получения, формируются такие же по составу фазы (см. таблицу), однако морфология структуры другая. Редкоземельные металлы, в нашем случае, Gd и Tb, проявляют между собой большое сходство химических и физических свойств, что объясняется почти одинаковым строением наружных электронных уровней их атомов, имеют примерно равные радиусы атомов и легко взаимозаменяются в исследуемом сплаве. Таким образом, формирование тех же фаз в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, что и в сплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ вполне оправдано. На рис.3 а представлена микроструктура образца сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, полученного в печи Таммана методом сплавления чистых компонентов при атмосферном давлении и образца, полученного под давлением 10 ГПа (рис.3 б). Температура заковки в обоих случаях 1800 К. На рис.3 видно, что структура образца, полученного под давлением 10 ГПа более дисперсная, по сравнению с образцом, полученным при нормальном атмосферном давлении. Исследования показали также, что образец, полученный под высоким давлением, однородный, плотный, без усадочных раковин и пор; средняя микротвердость почти в два раза выше, чем в исходном образце, и составляет порядка 2 ГПа. Обнаруженные новые фазы формируются в сплавах при высоких давлениях 7–10 ГПа. При давлениях менее 7 ГПа в сплаве присутствуют только равновесные фазы.

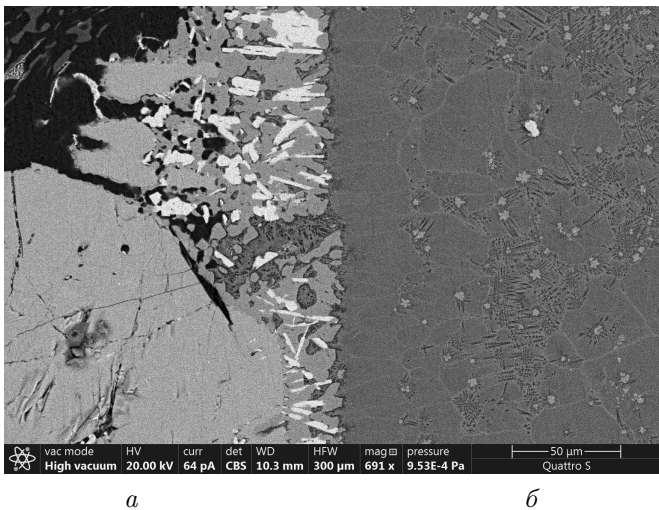


Рис. 3. Микроструктура образцов сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, полученного в печи Таммана методом сплавления чистых компонентов при атмосферном давлении (а) и полученного под давлением 10 ГПа (б) (1800 К, 1000 град/с)

Таблица. Условия получения и фазовый состав образцов сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$

№	Условия получения	Фазовый состав
1	атм. давление (1800 К)	$\alpha\text{-Al}$; Al_3Gd (рекс., $hP8/3$); $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5(\text{Tb/Gd})_3$ (орт., $oC108/4$)
2	10 ГПа (1800 К)	$\alpha\text{-Al}$, $\text{Al}_3(\text{Gd/Tb})^*(\text{Ni/Co})$ (по типу Al_3Er) (куб., $cP4/2$), $\text{Al}_8(\text{Co/Ni})_4(\text{Gd/Tb})^{**}$ (по типу $\text{Al}_8\text{Cr}_4\text{Gd}$) (тетр., $tI26/1$)

3.2. Моделирование

В результате моделирования расплавов при 1800 К и давлениях 0 и 10 ГПа получены и исследованы радиальные функции распределения атомов (ФРРА). На рис. 4 представлены полные ФРРА. При повышении давления до 10 ГПа отмечено увеличение пиков и их смещение, что свидетельствует об увеличении степени локального упорядочения в расплаве при высоком давлении. Анализ парциальных ФРРА расплава при 0 и 10 ГПа (1800 К) для алюминия, кобальта, никеля, гадолиния и тербия показал, высокое давление влияет, в основном, на локальное окружение алюминия, гадолиния и тербия в расплаве. Аналогичная ситуация отмечена нами ранее для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$ [16], где высокое давление оказывает влияние, в первую очередь, на локальное окружение алюминия и гадолиния в расплаве.

Для анализа ближнего порядка в расположении атомов использовали метод, известный как «polyhedral template matching» [19]. Исходя из ФРРА, максимальная длина связи выбрана равной 3 Å. В качестве параметра, управляющего определени-

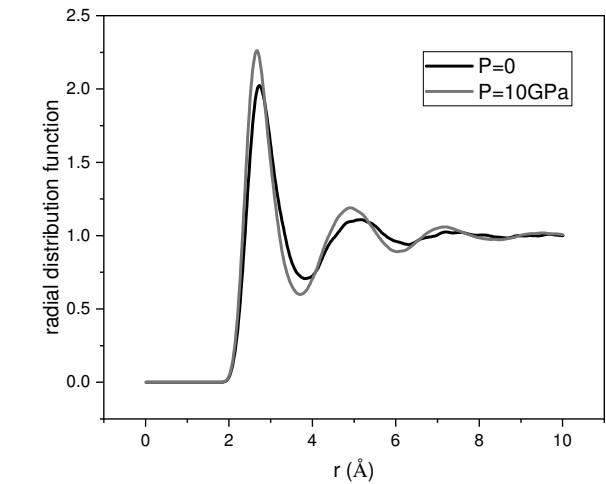


Рис. 4. Полная ФРРА расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ (1800 К)

ем локальной симметрии, выбран RMSD (Root Mean Square Deviation)⁴⁾, равный 1.1. Анализ молекулярной динамики траекторий показал, при нулевом давлении в расплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ в неболь-

⁴⁾ Мера среднего расстояния между атомами.

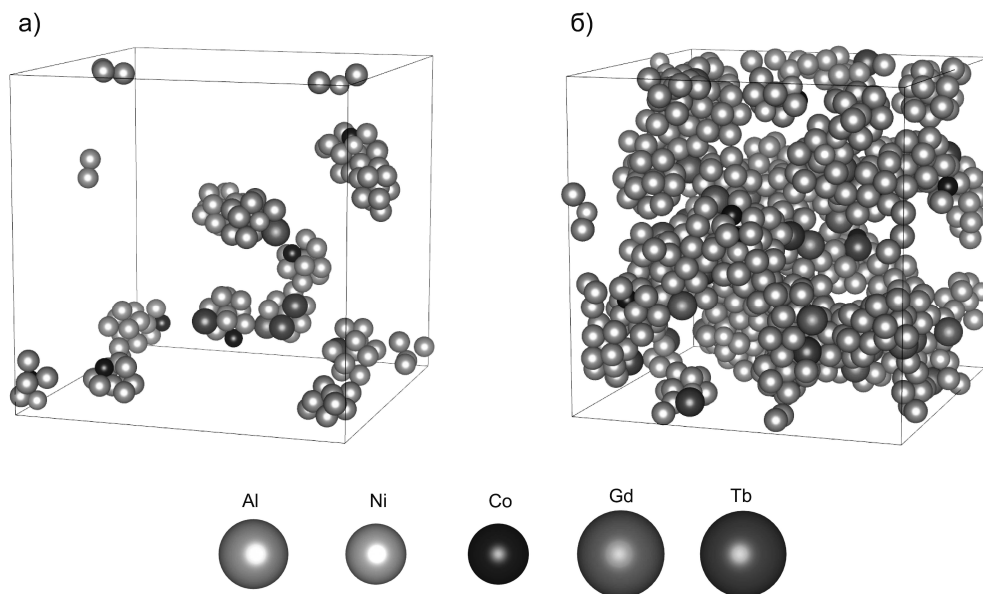


Рис. 5. Икосаэдрические кластеры в расплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ при 0 (а) и 10 (б) ГПа (1800 К)

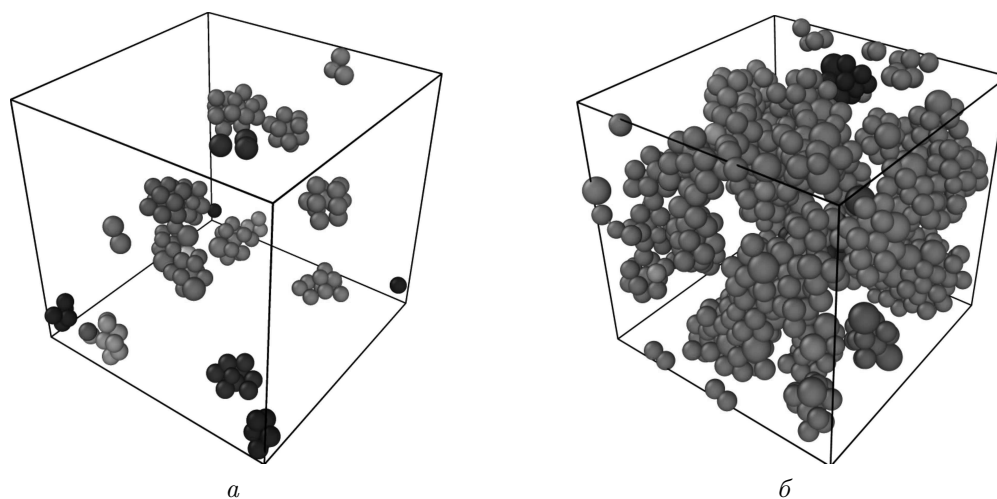


Рис. 6. Разбиение икосаэдрической материи на кластеры в расплаве $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ при 0 (а) и 10 (б) ГПа (1800 К)

шой концентрации (0.5%) присутствуют икосаэдрические кластеры (рис.5 а). При повышении давления до 10 ГПа их концентрация увеличивается не менее чем до 4% (рис.5 б). В этом расчете концентрации икосаэдров учитывались только атомы, имеющие ближайшее окружение икосаэдра, т.е. в центре икосаэдра. Разбиение икосаэдрической материи на кластеры в расплаве показано также на рис.6 а, б. Одним цветом объединены атомы, принадлежащие одному кластеру. Зеленым цветом показана «сеть» икосаэдров — «перколяционный кластер»⁵⁾. То есть

при 10 ГПа атомы образуют «перколяционный кластер», а при атмосферном давлении-нет. Для обоих давлений расчеты выполнены при 1800 К. Если при нулевом давлении охладить системы на 200 К, от 1800 до 1600 К, после снижения давления от 10 до 0 ГПа концентрация икосаэдров уменьшается. Сеть икосаэдров в металлической жидкости обычно является признаком ее стеклообразующей способности. Таким образом, можно полагать, что с увеличением давления увеличивается и стеклообразующая способность расплава.

⁵⁾ Кластер, в котором есть путь от верхней до нижней границы рассматриваемой области.

Рисунок 7 а демонстрирует процент количества атомов в центре икосаэдров к общему количеству

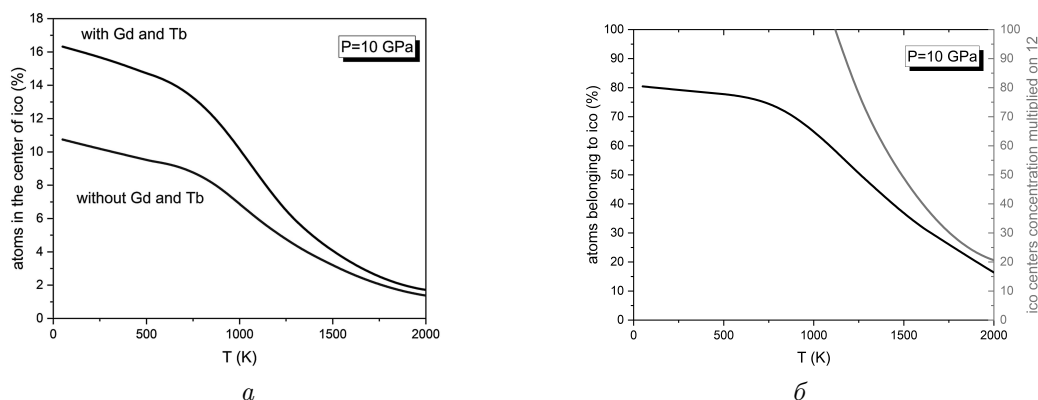


Рис. 7. Количество атомов в центре икосаэдров (а) и принадлежащих икосаэдрам (б), к общему числу атомов (%)

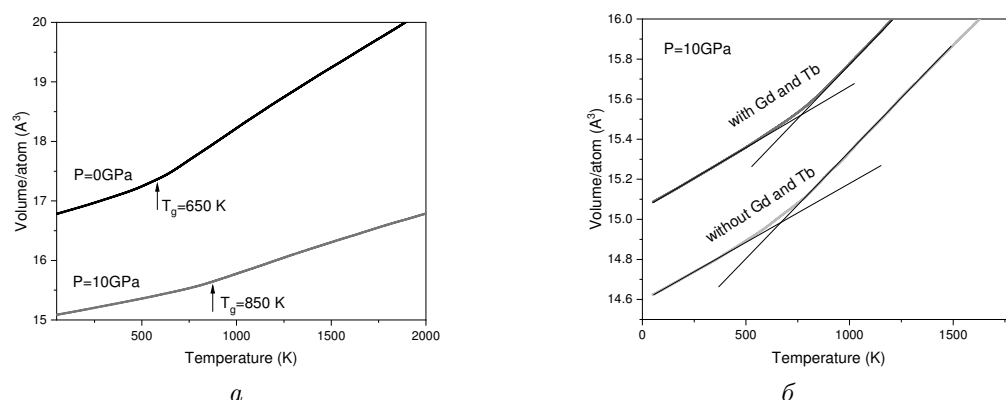


Рис. 8. Температурная зависимость объема сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, приходящегося на один атом, при давлениях 0 и 10 ГПа (а), та же зависимость при 10 ГПа в отсутствие Gd и Tb (б)

атомов при давлении 10 ГПа в температурном диапазоне от 2000 до 0 К. Рассмотрены два случая: с присутствием в расплаве РЗМ (черная кривая) и без РЗМ (синяя кривая). На рис.7 а видно, что при высоких температурах этот процент практически одинаков для обеих кривых, при уменьшении температуры отмечается существенное различие. На рис.7 б представлено процентное изменение с температурой количества атомов, принадлежащих икосаэдрам. Дальнейшие теоретические исследования показали, сплав без РЗМ аморфизуется, но пленочно, а с присутствием РЗМ-объемно. В ряде работ, в частности в [20, 21], показано, что и некоторые однокомпонентные экстремально охлажденные металлические расплавы характеризуются наличием икосаэдрического ближнего порядка. Обычно икосаэдрические кластеры в таких расплавах, например, в расплаве алюминия, при высоких температурах отсутствуют или их количество незначительно отличается от нуля [15].

Известно, что, как и при фазовых переходах второго рода, при стеклообразовании происходит резкое изменение теплоемкости и коэффициента термического расширения [22–24]. В этом случае наблюдается излом на температурной зависимости объема. Мы выполнили оценку зависимости температуры стеклования от давления на основе температурной зависимости объема, приходящегося на один атом. С помощью атомистического компьютерного моделирования охлаждения расплава из 5000 атомов, при использовании MLP определена температура стеклования (T_g): порядка 650 К при нормальном давлении и 850 К при давлении 10 ГПа для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$ (рис.8 а). Для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$: порядка 600 К при нормальном давлении и порядка 820 К при давлении 10 ГПа [16]. Полученные значения температур стеклования составляют 0.5 от их температуры плавления, что хорошо согласуется с литературными данными для аналогичных металлических систем [25]. Мы оценили, на сколько меняется T_g сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_4\text{Gd}_2\text{Tb}_2$, если

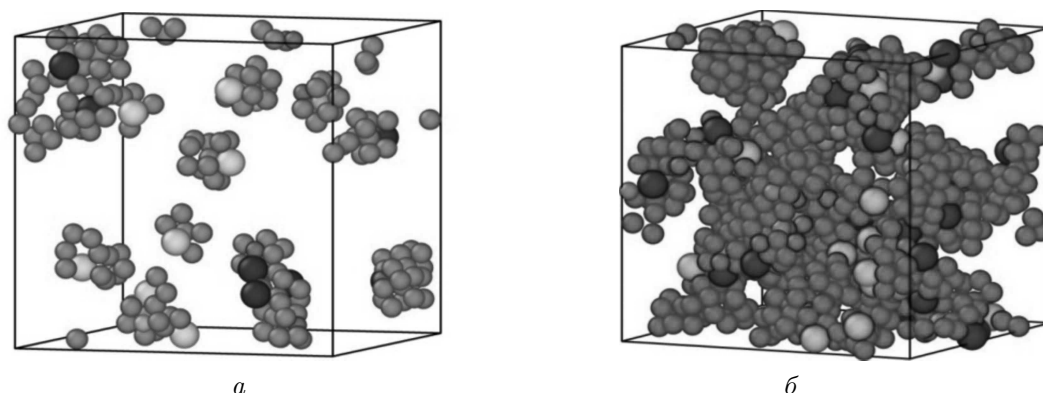


Рис. 9. Икосаэдры в объеме переохлажденного расплава с температурой 500 К, ниже T_g . Атомы алюминия выделены красным, атомы никеля — синим, атомы кобальта — желтым (а) и коричневым (б), атомы гадолиния — светло-зеленым, атомы тербия — темно-зеленым

из сплава убрать РЗМ. Удаление Tb и Gd приводит к уменьшению T_g примерно на 65 К (рис.8 б).

Таким образом, внешние условия и состояние расплава влияют на его затвердевание. Это необходимо учитывать при разработке технологических процессов получения материалов с заданными свойствами. Известно, что кристаллизация расплава происходит за счет образования кристаллических зародышей, перерастающих в кристаллы. Самопроизвольно возникающие центры кристаллизации (зародыши) приводят к уменьшению объемной свободной энергии и увеличению межфазной энергии за счет границы раздела. Для образования зародышей кристаллов в жидкости необходимы определенные условия, в частности, необходимо появление микрообъемов, где взаимное расположение атомов соответствовало бы кристаллической решетке формирующегося твердого сплава. В исследуемом расплаве при атмосферном давлении и температуре 1800 К обнаружено небольшое количество икосаэдрических кластеров, концентрация которых увеличивается с ростом давления. В икосаэдрических кластерах важно знать, как расположены атомы в пространстве. Икосаэдрические кластеры под воздействием внешних условий (температуры, давления и т. д.) могут перестраиваться и изменяться с целью увеличения плотности и занимаемого объема, поскольку это выгодно энергетически [26]. Здесь важное влияние оказывает и относительный размер атомов, который в случае металлов (наш случай) играет роль длины связи. Чем больше разница в размерах атомов, содержащихся в сплаве, тем больше соседей можно разместить вокруг атома. Соответственно, чем больше один из атомов, по сравнению со вторым, тем больше у него будет соседей, и, со-

ответственно, тем меньше соседей будет у атома с меньшим радиусом. Радиусы атомов: алюминия 143, никеля 124, кобальта 125, гадолиния 179 и тербия 180 пм. Радиусы атомов Gd и Tb имеют наибольшее значение, и вокруг каждого из них должно быть более 12 атомов. В действительности, как показывает наше исследование, гадолиний и тербий не занимают позиции в центре икосаэдров, а являются лишь своего рода катализаторами образования икосаэдров. На рис. 9 показаны икосаэдры в переохлажденном расплаве с температурой 500 К, ниже T_g , для давлений 0 и 10 ГПа. Выбраны не все икосаэдры, а только почти совершенные, т. е. практически «идеальные», с минимальными деформациями. Как видно из рис. 9, икосаэдрические кластеры, в основном, включают атомы алюминия и гадолиния или алюминия и тербия, а также небольшое количество атомов никеля и кобальта. Как показывают наши расчеты, высокое давление оказывает влияние, в первую очередь, на локальное окружение Gd, Tb и Al в расплаве. Это термодинамически выгодно для образования первичных кристаллов новой метастабильной фазы $Al_3(Gd/Tb)$, обнаруженной нами в твердом образце. Далее в условиях сжатия формируются аномально пересыщенный твердый раствор $Al(Gd/Tb)$ и новая фаза $Al_8(Co/Ni)_4(Gd/Tb)$. Эти метастабильные фазы, полученные под высоким давлением, достаточно стабильны длительное время в нормальных условиях.

Выполненный в настоящей работе, а также других работах [16, 18] реальный эксперимент показал, что многокомпонентные расплавы Al-ПМ-РЗМ затвердевают в ряд нетривиальных фаз, имеющих разные кристаллические решетки. Если система затвердевает при высоком давлении, то синтезируют-

ся также метастабильные фазы. Численное атомистическое моделирование на сегодняшний день с большим трудом может достоверно описать затвердевание сложной системы из 4 или 5 элементов в несколько сосуществующих нетривиальных твердых фаз. Но можно достаточно эффективно моделировать расплав с первопринципной точностью. Выполненное нами численное моделирование расплавов Al-ПМ-РЗМ позволило понять, в чем заключается роль примесей, из-за которых при затвердевании формируются метастабильные фазы. Показано, легирующие примеси РЗМ являются катализаторами формирования икосаэдров в расплаве. Один атом примеси локально упорядочивает 12 атомов. Концентрация икосаэдров в расплаве выше при высоком давлении. Таким образом, примеси РЗМ повышают стеклообразующую способность системы. Довольно давно известно, сплавы исследуемой системы стеклуются при быстром охлаждении расплава (со скоростью 1000000 град/с) в форме тонких лент, толщиной порядка 50 мкм. Мы впервые это микроскопически объяснили, исследуя расплав, в том числе в условиях переохлаждения. При медленном охлаждении система не стеклует, а формирует несколько сосуществующих твердых фаз с разными кристаллическими решетками. Вероятно, в этом эффекте тоже косвенно сказывается высокая стеклообразующая способность сплавов, так как образуется сравнительно много совершенно непохожих друг на друга фаз. Возникновение такой многофазной неупорядоченной поликристаллической системы-результат высокой стеклообразующей способности и фрустрации, из-за наличия большого количества икосаэдров в расплаве. Известно, что стеклообразующая способность фаз-стеклообразователей (аморфизаторов) обусловлена их химической природой, наличием икосаэдрической координации. Как правило, они имеют сложную кристаллическую решетку. Возникающая в исследованном сплаве новая первичная фаза $Al_3(Gd/Tb)$ может рассматриваться как аморфизатор сплава. Известно, что дополнительным воздействием высокими давлениями на расплав при быстрой закалке можно получить максимально «уплотненные»–«идеальные» стекла. Нами показано наличие «перколяционного кластера» при высоком давлении в исследуемом металлическом расплаве, что обычно является признаком стеклообразующей способности расплавов. Однако в рассматриваемом сплаве при выбранных условиях получения, мы не обнаружили аморфной составляющей. По-видимому, для аморфизации исследуемого рас-

плава необходимы гораздо более высокие давления при той же (рассматриваемой) экспериментальной скорости охлаждения.

4. ВЫВОДЫ

1. Эксперимент показал, при затвердевании расплава $Al_{86}Ni_6Co_4Gd_2Tb_2$ с температурой 1800 К под давлением 7–10 ГПа при скорости охлаждения 1000 град/с в сплаве формируются новые кристаллические метастабильные фазы: высокосимметричная фаза $Al_3(Gd/Tb)$ с примитивной кубической решеткой ($cP4/2$), упорядочена по типу Al_3U , содержит Co и Ni и фаза $Al_8Co_4(Gd/Tb)$ (типа Al_8Cr_4Gd) с тетрагональной структурой ($tI26/1$). Твердый раствор α -Al аномально пересыщен гадолинием и тербием. Структура образца мелкокристаллическая с высокой плотностью. Средняя микротвердость высокая за счет твердорастворного и дисперсионного упрочнения. При давлениях менее 7 ГПа в сплаве формируются только равновесные фазы.

2. С помощью численного моделирования определена роль примесей в сплаве, из-за которых формируются метастабильные фазы. Легирующие примеси РЗМ являются катализаторами формирования икосаэдрических кластеров в расплаве. При увеличении давления от 0 до 10 ГПа их количество увеличивается в 8 раз, формируя «сеть»–«перколяционный кластер», повышая стеклообразующую способность расплава. С использованием техники глубокого машинного обучения выполнена оценка зависимости температуры стеклования T_g от высокого давления: увеличение давления от 0 до 10 ГПа повышает T_g в 1.3 раза.

Полученные результаты вносят вклад в понимание процессов структурообразования, происходящих в стеклообразующих расплавах типа Al-ПМ-РЗМ в области эвтектики, а также в изучение влияния высокого давления на процессы их затвердевания. Более глубокое теоретическое исследование системы на основе машинного обучения для построения межатомного потенциала позволит учитывать в численном моделировании гораздо более длительные промежутки времени и непосредственно исследовать процессы затвердевания.

Благодарности. Авторы выражают признательность В. В. Бражкину за оказанное содействие в получении образцов в камере высокого давления типа «тороид».

Финансирование. Работа выполнена в рамках Проекта РНФ (№ 22-22-00674). Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск. Образцы под высоким давлением получены в ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк. Численные расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных для средств меганауки» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.nrcki.ru/>), суперкомпьютеров Объединенного суперкомпьютерного центра РАН (ОАЦЦ РАН) и суперкомпьютера «Говорун» Многофункционального информационно-вычислительного комплекса ЛИИТ ОИЯИ (Дубна).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Рассолов, Е. А. Свиридова, В. В. Максимов и др., *Металлофизика и новейшие технологии* **37**, 1089 (2015).
2. A. L. Belyukov, S. G. Menshikova, and V. I. L Adrianov, *J. Phys.: Cond. Matt.* **35**, 314001 (2023).
3. S. G. Menshikova, A. A. Sushkov, and V. V. Brazhkin, *Phys. Sol. St.* **64**, 204 (2022).
4. N. M. Chtchelkatchev, M. V. Magnitskaya, V. A. Sidorov et al., *Pure and Appl. Chem.* **91**, 941 (2019).
5. Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, *ФТТ* **59**, 2227 (2017).
6. A. V. Tsvyashchenko, L. N. Fomicheva, A. A. Sorokin et al., *Phys. Rev. B* **65**, 174513 (2002).
7. V. I. Levitas, *J. Phys.: Cond. Matt.* **30**, 163001 (2018).
8. V. P. Filonenko, P. V. Zinin, I. P. Zibrov et al., *Crystals* **8**, 448 (2018).
9. Yu. A. Sokolovskaya, V. V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin et al., *JETP* **125**, 104 (2017).
10. A. M. Satanin, *Introduction to the Density Functional Theory*, Teaching aid., Nizhny Novgorod (2009), p. 64.
11. Ф. М. Гафаров, А. Ф. Галимянов, *Искусственные нейронные сети и приложения*, Изд-во Казан. ун-та, Казань (2018).
12. Е. О. Хазиева, Н. М. Щелкачев, А. О. Типеев, Р. Е. Рыльцев, *ЖЭТФ* **164**, 980 (2023).
13. А.Ю. Чурюмов, Cand. ... Dr. Tech. Sciences, Moscow (2008).
14. L. V. Kamaeva, E. N. Tsiok, and N. M. Chtchelkachev, *J. Molec. Liquids* **393**, 123659 (2024).
15. L. N. Kolotova, G. E. Norman, and V. V. Pisarev, *J. Non-Crystalline Sol.* 429 (2015).
16. S. G. Menshikova, N. M. Chtchelkatchev, and V. V. Brazhkin, *Materialia* **28**, 101713 (2023).
17. V. V. Brazhkin, Cand. ... Dr. phys.-mat. Sciences, Moscow (1996).
18. S. G. Menshikova and V. V. Brazhkin, *Phys. Sol. St.* **64**, 197 (2022).
19. P. M. Larsen, S. Schmidt, and J. Schiotz, *Modelling and Simul. in Mater. Sci. Eng.* **24**, 055007 (2016).
20. D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).
21. T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 075507 (2002).
22. T. V. Tropin, G. Schulz, J. W. Schmelzer et al., *J. Non-Cryst. Solids* **409**, 63 (2015).
23. X. Guo, M. Potuzak, J.C. Mauro et al., *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 3230 (2011).
24. H. B. Ke, P. Wen, and W.H. Wang, *AIP Adv.* **2**, 041404 (2012).
25. B. A. Rusanov, V. E. Sidorov, P. Svec et al., *Inorganic Materials* **56**, 14 (2020).
26. T. V. Tropin, J. W. P. Schmelzer, and V. L. Aksenov, *Physics-Uspekhi* **59** (2016).