

Изменение характера кристаллизации металлического расплава с увеличением уровня переохлаждения

Б. Н. Галимзянов¹⁾, Д. Т. Яруллин, А. В. Мокшин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 29 марта 2018 г.

После переработки 6 апреля 2018 г.

На примере модельной жидкости, где межчастичное взаимодействие задается короткодействующим осциллирующим потенциалом сферического типа, рассматривается процесс гомогенного кристаллического зародышеобразования. Решается задача, связанная с определением механизмов, посредством которых инициируется структурное упорядочение в жидкости при различных уровнях переохлаждения, включая переохлаждения, соответствующие аморфному состоянию. Выполняется статистическая оценка размеров и форм образующихся кристаллических зерен. Полученные результаты указывают на то, что механизм зародышеобразования реализуется на всем рассмотренном диапазоне температур. При малых переохлаждениях кристаллизация системы происходит через моноклеарный сценарий. Высокая концентрация кристаллических зародышей, образующихся при глубоких уровнях переохлаждения (т.е. при температурах, сопоставимых с температурой стеклования T_g и ниже), создает видимость наличия разветвленных структур, что иногда ошибочно интерпретируется как признак фазового расслоения. В температурной зависимости максимального значения концентрации кристаллических зерен наблюдается наличие двух режимов, переход между которыми происходит при температуре, сопоставимой с температурой стеклования T_g .

DOI: 10.7868/S0370274X18100089

С точки зрения термодинамики, переохлажденная жидкость находится в состоянии неустойчивого равновесия, что ведет к возникновению в ней очагов кристаллической фазы [1–6]. Вместе с тем характер протекания процесса структурного упорядочения существенным образом должен зависеть от того, при каких условиях переохлажденное состояние было получено, в частности, от того, с какой скоростью жидкость охлаждалась и к какому уровню переохлаждения $\Delta T/T_m = 1 - T/T_m$ она приводилась, где T_m – температура плавления системы [2, 7, 8]. Как правило, в области малых и умеренных переохлаждений, охватывающих температурную область $T_g < T < T_m$, кристаллизация инициируется через сценарий кристаллического зародышеобразования, который описывается в рамках классической теории нуклеации [1, 2, 8]. При температурах ниже температуры стеклования T_g , что соответствует глубоким уровням переохлаждения, система формирует аморфное (стекольное) состояние, где процесс кристаллического зародышеобразования характеризуется такими пространственно-временными масштабами, которые находятся вне пределов чувствительности современного экспериментального оборудова-

ния. Более того, увеличение уровня переохлаждения аморфной системы приводит к росту концентрации кристаллических зерен малых размеров, закономерности формирования и роста которых практически не поддаются предсказанию/описанию в рамках классических представлений о нуклеации [1]. Поэтому, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор отсутствует полное и общепринятое понимание того, как происходит кристаллизация аморфных систем [4, 9–12]. В частности, высказываются противоречивые суждения о возможности кристаллизации жидкостей при глубоких переохлаждениях через механизм фазового расслоения [13–15]. Так, если в некоторых работах приводятся признаки, которые могут указывать на спиnodальный механизм структурного упорядочения в однокомпонентных переохлажденных жидкостях [14], то в других работах [15, 16] приводятся аргументы того, что спиnodальный механизм в этих системах нереализуем. Настоящая работа посвящена рассмотрению данного вопроса.

Рассматривается многочастичная система, где взаимодействие частиц задается короткодействующим осциллирующим потенциалом сферического типа [17, 18], который воспроизводит эффективным образом ион-ионное взаимодействие в металлических

¹⁾e-mail: bulatgnmail@gmail.com

расплавах. Особенностью данного потенциала является то, что он способствует формированию относительно устойчивого аморфного состояния. Моделируемая система приводится на рис. 1. Рассмат-

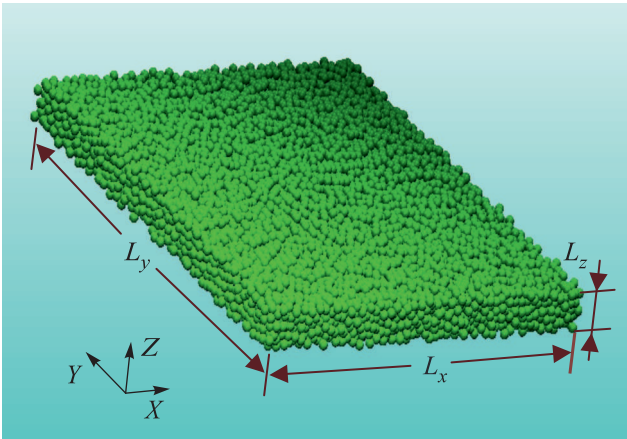


Рис. 1. (Цветной онлайн) Моделируемая система с объемом $V = L_x \times L_y \times L_z$, где $L_x = L_y \approx 11.5L_z$ и $L_z \approx 4.8\sigma$. Количественная плотность частиц системы составляет $\rho = N/V = 0.936\sigma^{-3}$

ривается температурная область от $T = 0.5$ до $1.4\epsilon/k_B$ на изобаре $p = 15\epsilon/\sigma^3$, что соответствует температурам ниже температуры плавления системы $T_m \approx 1.72\epsilon/k_B$ и уровням переохлаждения от $\Delta T/T_m \approx 0.19$ (при $T = 1.4\epsilon/k_B$) до ≈ 0.71 (при $T = 0.5\epsilon/k_B$) [18]²⁾. Температура стеклования системы составляет $T_g \approx 0.78\epsilon/k_B$ (при скорости охлаждения $0.04\epsilon/(k_B T)$ на изобаре $p = 15\epsilon/\sigma^3$). Отметим, что такие глубокие уровни переохлаждения однокомпонентного расплава в настоящее время достижимы современными экспериментальными методами. Так, например, в [19] приводятся экспериментальные результаты для аморфного тантала, охлажденного со скоростью $\sim 10^{14}$ К/с до переохлаждений $\Delta T/T_m \approx 0.85$.

Структурный анализ и идентификация кристаллических зерен осуществляется через расчет значений параметров локального ориентационного порядка, введенных П.Дж. Стейнхардтом и др. [21, 20], а также с помощью алгоритма Д. Френкеля и др. [22]. Согласно [22], кристаллическим зародышем может считаться регулярная структура, образованная из не менее 7 частиц. Значение критического размера n_c зародыша оценивается через статистическую обра-

ботку траекторий роста первого (самого крупного) зародыша, получаемых для независимых моделируемых образцов. Детали алгоритма приводятся в работах [23–25].

С помощью структурного анализа в системах при различных уровнях переохлаждения в различные моменты времени от момента приготовления были идентифицированы области, содержащие упорядоченные структуры. Так, на рис. 2 приведены конфигурации отдельной системы, полученные в различные моменты времени при температурах $T = 0.5, 0.7, 1.2$ и $1.4\epsilon/k_B$. Отметим, что температуры $T = 0.5$ и $0.7\epsilon/k_B$ ниже температуры стеклования $T_g \approx 0.78\epsilon/k_B$ и соответствуют аморфной системе. Как видно из рис. 2, при всех температурах на начальном этапе кристаллизации, т.е. на временном отрезке $t \in [0; 300]\tau$, наблюдается процесс спонтанного образования кристаллических зародышей малых размеров, содержащих не более 50 частиц. Эти зародыши являются неустойчивыми и растворяются в объеме исходной “родительской” фазы. На временных масштабах $t > 300\tau$ образуются зародыши критического размера n_c , способные к росту. Из анализа распределений средних времен появления кристаллического зародыша определенного размера рассчитывается критический размер n_c [12, 26]. Установлено, что с увеличением уровня переохлаждения критический размер уменьшается от $n_c \approx 83$ (при $T = 1.4\epsilon/k_B$) до $n_c \approx 67$ (при $T = 0.5\epsilon/k_B$) частиц, что не противоречит классической теории [1, 2]. Примечательно, что изменение критического размера на таком широком температурном интервале является незначительным и составляет более десятка частиц.

Как видно из рис. 2а, при малых переохлаждениях (например, при температуре $T = 1.4\epsilon/k_B$) процесс кристаллизации системы протекает через формирование и рост единственного зародыша, форма которого является относительно сглаженной. Такая особенность зародышеобразования присуща сценарию, который хорошо известен в классической теории и обозначается как моноклеарное зародышеобразование [1, 2]. С увеличением уровня переохлаждения системы до $\Delta T/T_m \approx 0.3$, что соответствует температуре $T = 1.2\epsilon/k_B$, процесс кристаллизации начинает протекать через так называемый полинуклеарный механизм [1], при котором достаточно быстро увеличивается концентрация зародышей сверхкритического размера. На рис. 2б видно, что реализация такого механизма сопровождается процессом слиянием зародышей. Это приводит к полной кристаллизации системы через образование монокристалла с небольшим количеством дислокаций. Примечатель-

²⁾ Физические величины измеряются в леннард-джонсовских единицах: σ – эффективный диаметр частицы, ϵ – единица энергии, $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ – единица времени, где m – масса частицы; температура (T) и давление (p) измеряются в единицах ϵ/k_B и ϵ/σ^3 соответственно, где k_B – есть постоянная Больцмана.

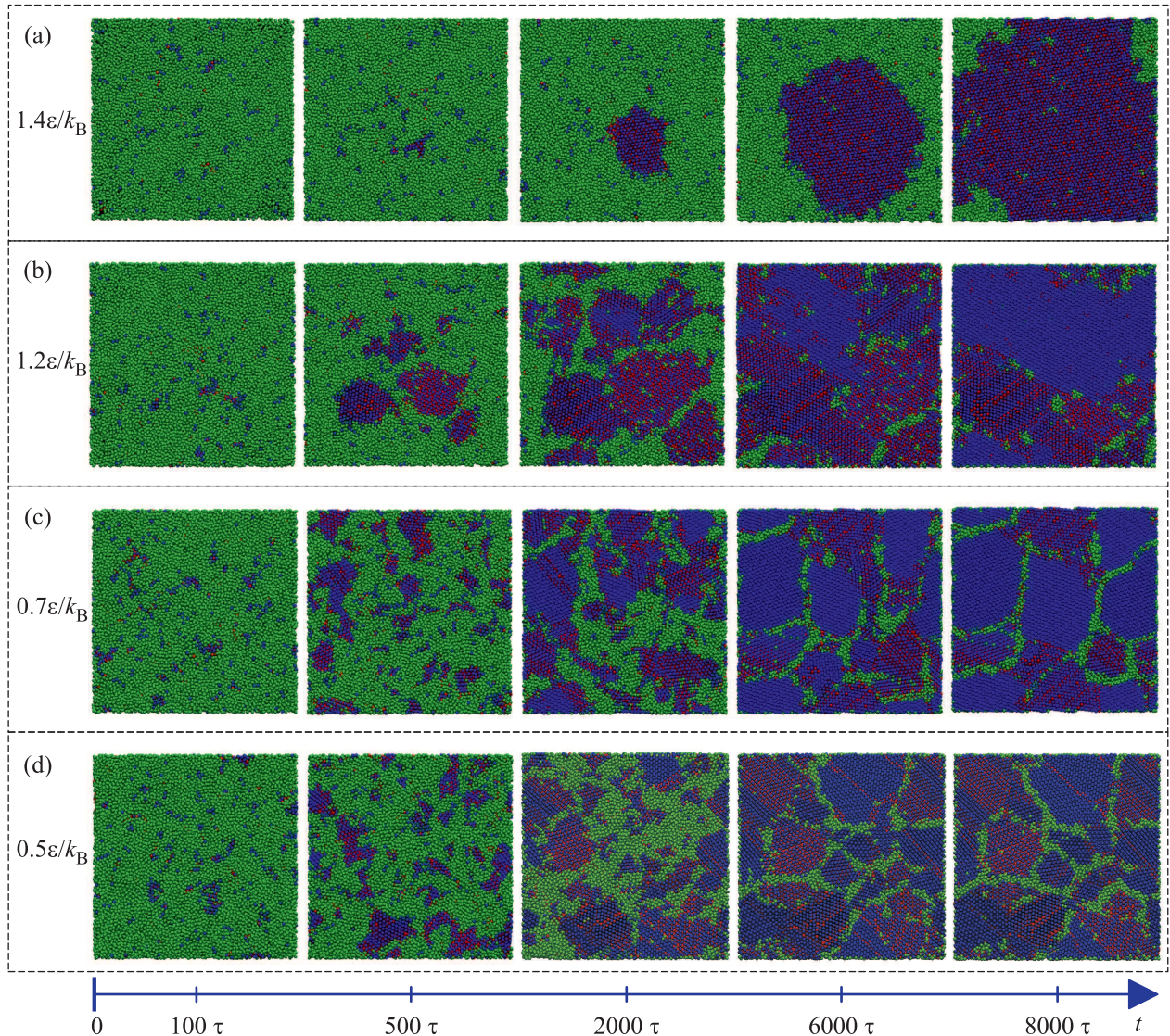


Рис. 2. (Цветной онлайн) Конфигурации системы в различные моменты времени при температурах: $1.4\epsilon/k_B$ (а), $1.2\epsilon/k_B$ (б), $0.7\epsilon/k_B$ (в) и $0.5\epsilon/k_B$ (д). Темно-синим цветом обозначены частицы ГЦК-структуры, для которых параметры локального ориентационного порядка принимают значения $q_4 \simeq 0.19$, $q_6 \simeq 0.578$ и $q_8 \simeq 0.404$ [13]. Частицы ГПУ-структуры идентифицированы при значениях $q_4 \simeq 0.097$, $q_6 \simeq 0.485$ и $q_8 \simeq 0.317$ и окрашены в темно-красный цвет. Частицы неупорядоченной фазы обозначены светло-зеленым цветом

но, что процесс слияния зародышей протекает в соответствии с моделью ориентированного присоединения (*oriented attachment model*), подробно описанной в работах [11, 27]. А именно, процесс слияния происходит в результате смещений и вращений зародышей относительно друг друга [11].

При глубоких уровнях переохлаждения процесс структурного упорядочения протекает иным образом. Так, например, при температурах $T \in [0.5; 0.8]\epsilon/k_B$ на начальном этапе кристаллизации наблюдается высокая концентрация кристаллических зерен малых размеров. Это создает

видимость наличия разветвленных структур, что в некоторых работах [14, 15] ошибочно интерпретируется как признак фазового расслоения. На рис. 2с, д видно, что неполное слияние этих зародышей приводит к образованию фрагментированных структур, содержащих дислокации, которые препятствуют формированию монокристалла. В результате происходит образование поликристаллической структуры. В качестве примера на рис. 3а приводится конфигурация системы при температурах $T \leq T_g$ (т.е. при глубоких переохлаждениях) на этапе завершения структурного упорядочения. Как видно из рис. 3а,

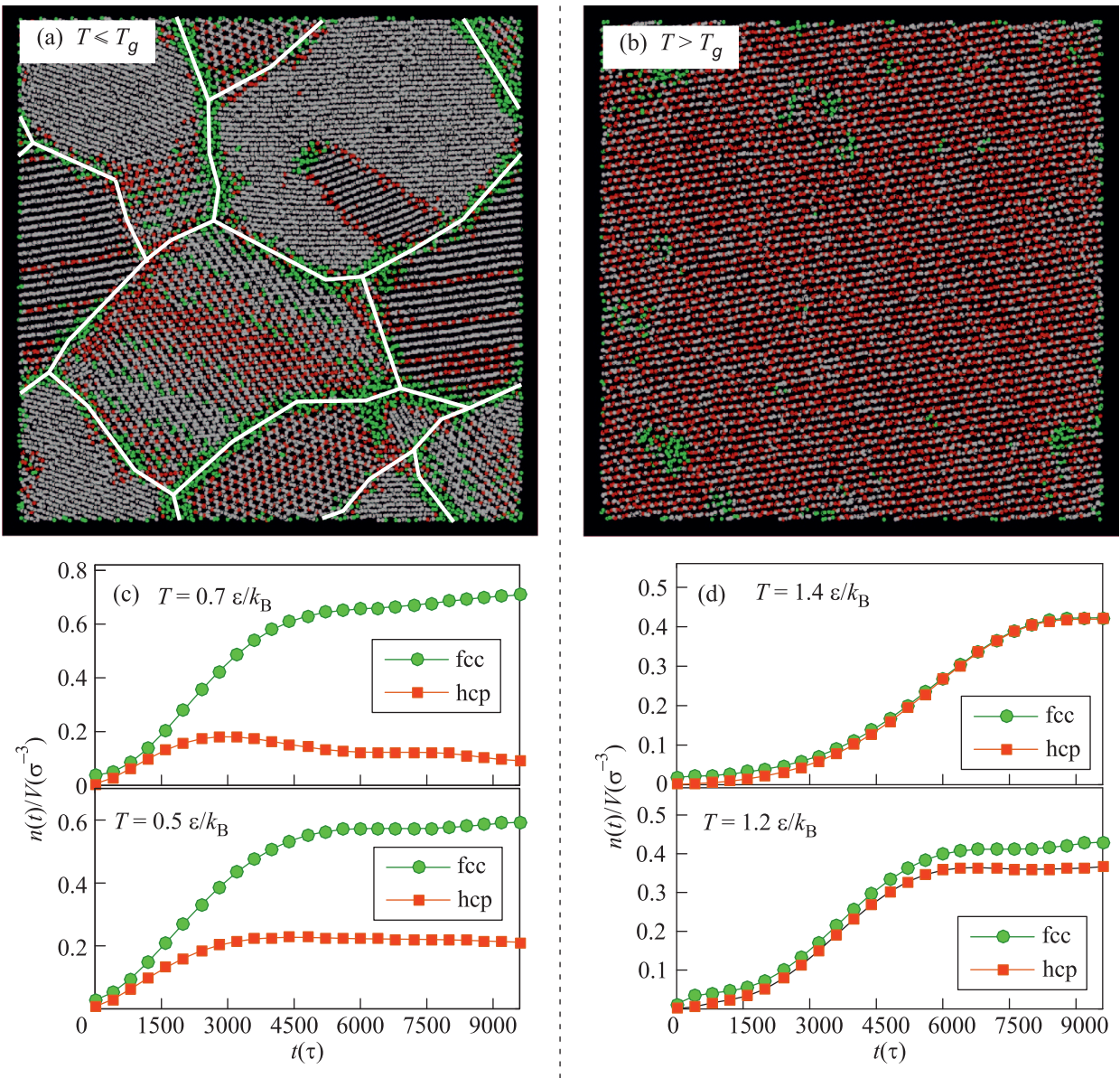


Рис. 3. (Цветной онлайн) Верхние панели: конфигурации системы на этапе завершения кристаллизации при температурах $T < T_g$ (a) и $T > T_g$ (b). Частицы, образующие неупорядоченную фазу, обозначены зелеными закрашенными кружками. Частицы кристаллической фазы с ГЦК и ГПУ-решетками обозначены белыми и красными закрашенными кружками соответственно. Белыми линиями показаны границы между различными кристаллическими доменами. Нижние панели: временные зависимости плотности частиц ГЦК и ГПУ-фаз при температурах: (c) – $T = 0.5$ и 0.7 ; (d) – 1.2 и $1.4 \epsilon/k_B$

система представляет собой ансамбль кристаллических доменов с различной ориентацией плоскости кристаллической решетки. С другой стороны, при низких и умеренных переохлаждениях (т.е. при $T > T_g$) формирование поликристаллических структур не происходит. Так, например, на рис. 3b видно, что система представляет собой практически идеальный монокристалл.

Следует отметить, что наблюдаемая кристаллизация аморфной системы при глубоких переохлаждениях $\Delta T/T_m$, достигающих значений ≈ 0.71 , на первый взгляд, может показаться неожиданной. Действительно, при температуре $T = 0.5 \epsilon/k_B$, соответствующей этому переохлаждению, скорости частиц являются очень малыми. Тем не менее, оценочные расчеты обнаруживают, что критический размер за-

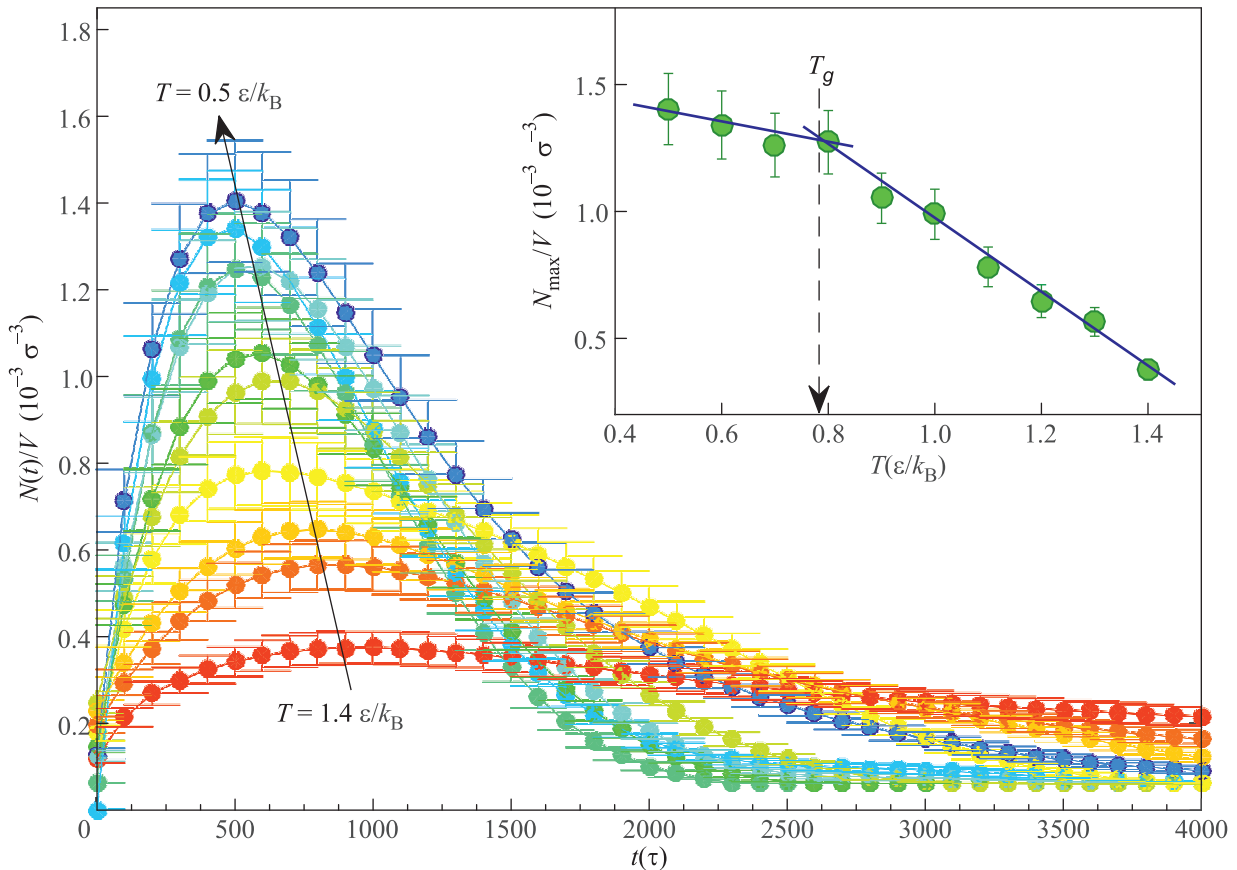


Рис. 4. (Цветной онлайн) Временные зависимости концентрации кристаллических зародышей сверхкритического размера, $N(t)/V$, рассчитанные при различных температурах системы. Вставка: зависимость максимального значения концентрации кристаллических зерен N_{\max}/V от температуры; наблюдается наличие двух режимов, переход между которыми происходит при температуре, сопоставимой с температурой стеклования T_g

родыша составляет ~ 67 частиц, а скорость перехода частиц в кристаллическую фазу g_{nc}^+ составляет $\simeq (18 \pm 4) \tau^{-1}$. Если пересчитать полученное значение g_{nc}^+ для случая железа, с параметрами потенциала $\sigma \simeq 2.517 \text{ \AA}$, $\epsilon \simeq 16.15$ ккал/моль [28], то получаем значение $g_{nc}^+ \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, кристаллический зародыш достигнет линейного размера ~ 1 см за временной интервал в 50–80 лет. Такой временной масштаб, соотносимый с кристаллизацией металлических систем, представляется вполне корректным [19].

Для определения типа симметрии кристаллической решетки формирующейся упорядоченной фазы рассчитаны значения параметров локального ориентационного порядка [20]. Полученные значения указывают на преобладание в системе кристаллических фаз с гранцентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решетками (см. рис. 2). В результате структурного анализа были рассчитаны временные зависимости, характеризую-

щие количественные плотности частиц, формирующих ГЦК и ГПУ-структуры, $n_{fcc}(t)/V$ и $n_{hcp}(t)/V$ (см. рис. 3с, d). Результаты обнаруживают, что соотношение между этими плотностями существенно зависит от уровня переохлаждения. Так, при температурах $T < T_g$ доля частиц, образующих ГПУ-структуры, существенно меньше доли частиц, входящих в ГЦК-структуры. Расхождение в значениях увеличивается с увеличением уровня переохлаждения.

На рис. 4 приведены временные зависимости концентрации кристаллических зародышей $N(t)/V$, рассчитанные при различных температурах. Полученные зависимости $N(t)/V$ являются подобными и характеризуются наличием выраженного максимума. Положение максимума на временной шкале разграничивает режим зародышеобразования (малые времена, где наблюдается рост значений $N(t)/V$) и режим, связанный с процессом роста и слияния кристаллических зерен (времена, на которых кривая

$N(t)/V$ демонстрирует спад). Как видно из рис. 4, высота максимума в $N(t)/V$, которая характеризует максимальное значение концентрации зерен N_{\max}/V , сильно зависит от температуры. На рис. 4 (вставка) величина N_{\max}/V приводится как функция от температуры T . Данная температурная зависимость характеризуется двумя выраженными режимами. Так, на температурном отрезке $T \in [0.8; 1.4] \epsilon/k_B$ значения величины N_{\max}/V линейно уменьшаются с температурой. Однако при температурах меньше $T = 0.8 \epsilon/k_B$ концентрация зародышей N_{\max}/V слабо зависит от температуры системы: понижение температуры приводит к незначительному росту значения N_{\max}/V . Примечательно, что точка пересечения линейных участков в температурной зависимости $N_{\max}(T)/V$ практически совпадает с температурой стеклования системы, равной $T_g \simeq 0.78 \epsilon/k_B$. Данный результат является нетривиальным и неожиданным и требует более детального изучения и проверки применительно к системам с другим характерным типом межчастичного взаимодействия (полимеры, коллоидные системы и др.).

Авторы признательны проф. С.В. Демишеву и В.В. Глушкову (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва) за полезные обсуждения и рекомендации. Исследование выполнено при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета и РФФИ в рамках научного проекта # 18-32-00021. Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова и на вычислительных кластерах Казанского (Приволжского) федерального университета. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Министерством образования и науки Российской Федерации Казанскому (Приволжскому) федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (# 3.2166.2017/4.6).

1. D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2000), p. 529.
2. K. F. Kelton and A. L. Greer, *Pergamon Materials Series* **15**, 1 (2010).
3. А. Г. Воронцов, Б. Р. Гельчинский, А. Е. Коренченко, *ЖЭТФ* **142**, 897 (2012).
4. Ю. К. Товбин, *Журнал физической химии* **88**, 1788 (2014).

5. В. П. Волошин, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, *Журнал физической химии* **86**, 1485 (2012).
6. T. Egami, V. A. Levashov, J. R. Morris, and O. Haruyama, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **41**, 1628 (2010).
7. Yu. D. Fomin, V. V. Brazhkin, and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* **86**, 011503 (2012).
8. V. M. Fokin, E. D. Zanutto, N. S. Yuritsyn, and J. W. P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2681 (2006).
9. G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, *Chem. Rev.* **116**, 7078 (2016).
10. Y. Peng, F. Wang, Z. Wang, A. M. Alsayed, Z. Zhang, A. G. Yodh, and Y. Han, *Nature Mater.* **14**, 101 (2015).
11. V. K. Ivanov, P. P. Fedorov, A. Ye. Baranchikov, and V. V. Osiko, *Russ. Chem. Rev.* **83**, 1204 (2014).
12. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11340 (2017).
13. S. M. A. Malek, G. P. Morrow, and I. Saika-Voivod, *J. Chem. Phys.* **142**, 124506 (2015).
14. F. Trudu, D. Donadio, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 105701 (2006).
15. L. S. Bartell and D. T. Wu, *J. Chem. Phys.* **127**, 174507 (2007).
16. V. P. Skripov, *Metastable Liquids*, Wiley, N.Y. (1974).
17. M. Dzugutov, *Phys. Rev. A* **46**, R2984 (1992).
18. J. Roth and A. R. Denton, *Phys. Rev. E* **61**, 6845 (2000).
19. L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, Z. Zhang, and S. X. Mao, *Nature* **512**, 177 (2014).
20. W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, *J. Chem. Phys.* **138**, 044501 (2013).
21. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983).
22. P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **104**, 9932 (1996).
23. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Chem. Phys.* **142**, 104502 (2015).
24. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Chem. Phys.* **140**, 024104 (2014).
25. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Phys.: Conf. Series* **394**, 012023 (2012).
26. A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Phys. Chem. B* **116**, 11959 (2012).
27. P. P. Fedorov, V. V. Osiko, S. V. Kuznetsov, O. V. Uvarov, M. N. Mayakova, D. S. Yasirkina, A. A. Ovsyannikova, V. V. Voronov, and V. K. Ivanov, *J. Cryst. Growth* **401**, 63 (2014).
28. M. Bykata, E. Borges, J. P. Braga, and J. C. Belchior, *J. Alloys Compd.* **403**, 349 (2005).