

## ГОМОГЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Г.В. Писарев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Объединенный институт высоких температур РАН,  
Москва, 125412, Ижорская, д. 13, стр. 2*

<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт (ГУ)  
Московская область, 141700, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9*

### Аннотация

В работе рассматривается моделирование гомогенного зарождения кристалла в переохлажденном расплаве алюминия методом молекулярной динамики (МД). Для моделирования используется потенциал погруженного атома. По результатам МД моделирования определены средние времена жизни метастабильной фазы при различных температурах и давлениях. Определены частоты нуклеации. Проведен анализ кинетики формирования кристаллических кластеров. На его основе оценен критический размер зародыша. Показан ступенчатый механизм образования зародыша при малых пересыщениях. Производится сравнение полученных результатов с классической теорией нуклеации.

### HOMOGENEOUS CRYSTALLIZATION OF SUPERCOOLED ALUMINUM MELT. A MOLECULAR DYNAMICS STUDY

G.V. Pisarev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Joint institute for high temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412*

<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Moscow Region, Dolgoprudny, 141700*

Kinetics of crystal nucleation in supercooled aluminum melt is studied by molecular dynamics (MD) method. The melt is described by embedded atom method (EAM) potential. Lifetimes of metastable phase are calculated for a set of pressures and temperatures. Crystal nucleation rates are obtained. An analysis of crystalline cluster formation kinetics is performed. Based on this analysis, the critical crystal nucleus sizes are estimated. Crystal nucleation at relatively low undercoolings is shown to proceed in several stages. The correspondence between our results and the classical nucleation theory is discussed.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация играет важную роль во многих процессах в природе и в технике. Данные о кинетике кристаллизации используются в таких различных областях как метеорология (моделирование формирования осадков), нанесение тонких пленок на поверхности, фармацевтическая промышленность, электроника [1–3].

Эксперименты показывают возможность кристаллизации расплавов металлов, а также воды при ударно-волновом или квазиэнтропическом сжатии [4–7]. В этих экспериментах достигаются высокие температуры и давления, а переохлаждение может составлять более 100 К [6,7]. Время жизни метастабильной жидкости в этих условиях очень мало – несколько наносекунд. Величина давления и температуры, до которых возможно сжатие жидкости без затвердевания, определяется кинетикой фазового перехода, т.е. образования и роста кристаллических зародышей.

В теоретических моделях кристаллизации жидкостей для описания нуклеации – образования зародыша – обычно используется классическая теория нуклеации (КТН) [8,9]. Процесс зарождения кристалла рассматривается как активационный, при этом энергия активации зависит от свободной энергии поверхности жидкость-кристалл. Поэтому для построения модели

кристаллизации при высоких температурах и давлениях необходимо с большой точностью знать эту величину для соответствующих условий. Но поверхностная энергия является сложно определяемой в эксперименте величиной, поэтому обычно ее величина подбирается на основе уже имеющихся данных по частоте нуклеации.

Для определения свойств веществ в быстрых процессах или в той области, где невозможно провести эксперимент, может быть использован метод молекулярной динамики (МД). Его суть состоит в численном интегрировании уравнений движения для системы многих частиц с заданным потенциалом взаимодействия [10–12]. Путем анализа МД траектории (представляющей собой координаты и скорости атомов в зависимости от времени) можно определить термодинамические свойства системы (температуру, давление), коэффициенты переноса, а также структурные свойства. Поскольку в МД расчетах моделируется движение атомов согласно законам Ньютона, все термодинамические и кинетические свойства моделируемой системы определяются выбором потенциала взаимодействия. Таким образом, вычисления частоты нуклеации может быть сделано без дополнительных сведений о свойствах поверхности кристалл-расплав, форме критического зародыша и т.д. они получаются автоматически в ходе расчета.

Один из методов определения частоты нуклеации предложен в работе [13,14]. Он основан на анализе статистики по макроскопически идентичным МД траекториям. Ранее этим методом были исследованы различные нуклеационные процессы: зарождение жидкости в перегретом кристалле, полостей в растянутых жидкостях и кристаллах [13-17], проводилась проверка классической теории нуклеации.

В работе [18] предложен метод определения частоты нуклеации на основе анализа кинетики роста кластеров новой фазы. Преимуществом указанного метода является одновременное определение также и размера критического кластера.

В данной работе используются разработанные и опробованные подходы для моделирования нуклеации кристалла в переохлажденном расплаве алюминия и проверки применимости классической теории нуклеации в этом случае.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ КРИСТАЛЛА В РАСПЛАВЕ

### 2.1. Модель расплава и метод расчёта

Для МД-моделирования расплава металла использовался многочастичный потенциал типа EAM (embedded atom method – метод погруженного атома). Потенциальная энергия системы представляется в виде

$$U = \sum_i \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i)$$

где  $\phi(r)$  – парный потенциал;  $F(\rho)$  – функция погружения, зависящая от локального окружения атома. Влияние окружения учитывается через эффективную электронную плотность

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$$

Использовалась параметризация EAM потенциала, предложенная в работе [19]. Для устранения поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия. Расчеты проводились с использованием МД-пакета LAMMPS.

Расчеты проводились в кубической ячейке. Состояние, соответствующее переохлажденному расплаву, подготавливалось следующим образом. Сначала создавалась система с атомами в узлах ГЦК решетки. Путем случайного присваивания скоростей частицам задавалась начальная температура 2500 К. Затем в течение 200 пс путем перемасштабирования скоростей каждые 100 шагов температура понижалась с 2500 К до заданной температуры (670 К, 750 К или 900 К) при постоянном объеме. Получившееся состояние являлось исходным для последующего расчета. При запуске расчета из этого состояния в расплаве через некоторое время самопроизвольно происходит зарождение кристалла. Время жизни метастабильной фазы в отдельном расчете определялось по резкому росту температуры, который сопровождает зарождение и рост кристаллической фазы.

Среднее время жизни однородной фазы находилось по методу, предложенному в [13]. Он состоит в усреднении времен жизни по ансамблю независимых МД-

траекторий, соответствующих одному макросостоянию. В данном случае под макросостоянием понималась комбинация температуры  $T$  и плотности  $\rho$  в системе.

Поскольку система уравнений движения множества частиц является экспоненциально неустойчивой (хаотической), то МД-траектории, стартующие из одного и того же начального состояния с разными шагами интегрирования, экспоненциально расходятся со временем. Поэтому для создания ансамбля независимых МД-траекторий, равновесные участки которых соответствуют одному макросостоянию, использовалось численное интегрирование с разными шагами из одной начальной конфигурации [13, 14]. Шаг интегрирования менялся в пределах от 1.001 фс до 1.030 фс.

### 2.2. Результаты и обсуждение

На рис.1 показаны распределения времен жизни гомогенной фазы в МД экспериментах. Времена начала кристаллизации имеют широкий разброс. Столь широкий разброс времен жизни однородной фазы характерен для нуклеации и ранее наблюдался при моделировании зарождения полостей в жидкостях и кристаллах [15–17], плавления перегретого кристалла [13,14]. Как и в этих работах, распределение является пуассоновским, т.е. число траекторий, в которых не произошла кристаллизация к моменту времени  $t$ , равно  $n(t) = n(0) \exp(-t/\langle t \rangle)$ , где  $\langle t \rangle$  – среднее время жизни переохлажденного расплава.

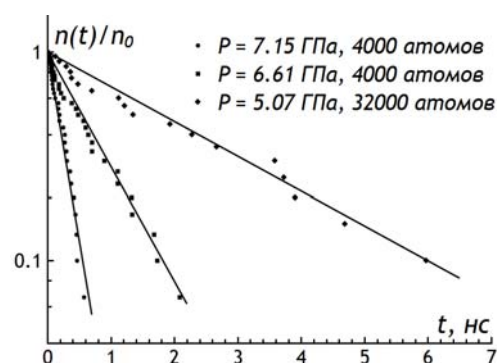


Рис. 1. Распределение траекторий по временам жизни для температуры 750 К.  $n(t)$  – число траекторий, в которых к моменту времени  $t$  не произошла кристаллизация;  $n_0$  – начальное количество МД траекторий

Частота нуклеации кристалла определяется формулой  $J = 1/N \langle t \rangle$ , где  $N$  – число атомов в расчетной ячейке. Зависимости частоты нуклеации от давления при исследованных температурах представлены на рис. 2.

## 3. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РОСТА ЗАРОДЫША

Подробно исследована кинетика роста зародыша при температуре  $T = 900$  К. Анализ зародышей проводился при помощи метода MFPT (mean first-passage time). Этот метод, предложенный в работе [18], позволяет определить одновременно среднее время жизни метастабильной фазы и критический размер зародыша на основе анализа образующихся кластеров новой фазы. Рассматривается среднее время первого пересече-

ния кластером новой фазы размера  $N$  частиц  $\tau(N)$  (в случае кавитации в качестве частиц могут выступать «элементарные дырки» в среде).

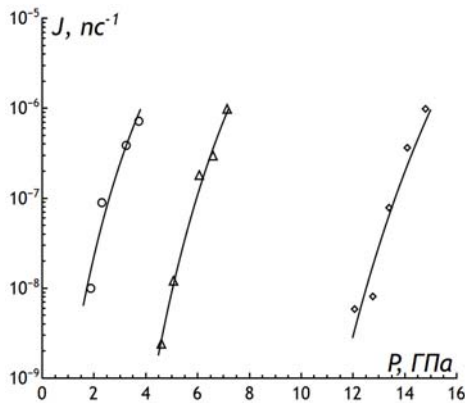


Рис. 2. Зависимость частоты нуклеации от давления. Кружки –  $T = 670$  К, треугольники –  $T = 750$  К, ромбы –  $T = 900$  К, сплошные линии – аппроксимация результатов МД моделирования формулой КТН

В работе рассматривается случай, когда энергетический профиль при увеличении размера зародыша имеет единственный максимум. Для достаточно высокого активационного барьера зависимость  $\tau(N)$  аппроксимируется в виде

$$\tau(N) = \frac{\langle t \rangle}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( b(N - N^*) \right) \right], \quad (1)$$

где  $\langle t \rangle$  имеет тот же смысл, что и в выражении;  $N^*$  – размер критического зародыша; коэффициент  $b$  связан со множителем Зельдовича  $Z$  выражением  $Z = b\sqrt{\pi}$ .

Вычисленные величины среднего времени пересечения зародышем размера  $N$  (MFPT) при температуре 900 К. Для наглядности величины MFPT показаны отнесенными к среднему времени жизни жидкой фазы при данном давлении. Пунктирная линия показывает аппроксимацию выражением (1).

Таким образом, найдя из анализа набора МД траекторий зависимость  $\tau(N)$  и подобрав параметры в выражении (1), мы находим сразу время жизни метастабильного состояния, размер критического зародыша и множитель Зельдовича.

Выделение кристаллических кластеров производилось на основе метода анализа общих соседей (CNA). Данный метод позволяет выделить атомы, имеющие кристаллически симметричное окружение. На основе CNA выделялись атомы, имеющие окружение, соответствующее ГЦК решетке. Атом считался принадлежащим кристаллическому зародышу, если на расстоянии не более  $3.6 \text{ \AA}$  от него находился хотя бы еще один «кристаллический» атом.

На рис.3 показаны результаты вычисления  $\tau(N)$  при температуре  $T=900$  К. Среднее время жизни гомогенной фазы, найденное методом MFPT, совпадает с определенным в разделе. При высоких давлениях (т.е. больших переохлаждениях) наблюдается хорошее соответствие результатов МД моделирования выражению (1). При этом видна тенденция к увеличению размера критического зародыша с падением давления.

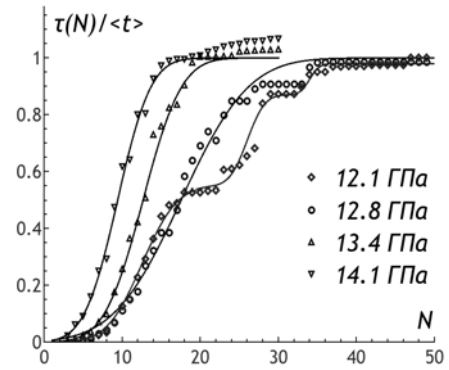


Рис. 3. Вычисленные величины среднего времени пересечения зародышем размера  $N$  (MFPT) при температуре 900 К. Для наглядности величины MFPT показаны отнесенными к среднему времени жизни жидкой фазы при данном давлении. Сплошные линии показывают аппроксимацию выражением (1)

При давлении  $P = 12.1$  ГПа, наряду со сдвигом кривой в сторону больших размеров критического зародыша, видна плохая применимость выражения (1) для описания кинетики образования зародышей. Данные МД моделирования в этом случае хорошо аппроксимируются суммой выражений вида (1) с несколькими различными величинами  $\langle t \rangle$ ,  $b$  и  $N^*$ . Вероятно, такой вид зависимости  $\tau(N)$  связан с наличием не одного, а нескольких максимумов на профиле свободной энергии для роста зародыша. Тогда рост можно рассматривать в несколько стадий как преодоление этих максимумов. Для каждой из стадий верно выражение (1), и в этом случае полное время жизни метастабильной фазы будет равно сумме времен, требуемых на преодоление каждого барьера. Наилучшую аппроксимацию результатов МД моделирования дают величины  $N_1^* = 13$ ,  $N_2^* = 26$ ,  $N_3^* = 34$ .

#### 4. СРАВНЕНИЕ С КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ НУКЛЕАЦИИ

В КТН зависимость  $J(P, T)$  представляется в виде [12]:

$$J(P, T) = J_0(P, T) \exp \left( - \frac{\Delta G^*(P, T)}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где  $\Delta G^*$  – свободная энергия образования критического зародыша. В КТН используется следующее выражение для энергетического барьера:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v}{3(\Delta\mu)^2}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – свободная энергия единицы поверхности кристалл-расплав;  $v$  – атомный объем в кристалле;  $\Delta\mu$  – разность химических потенциалов расплава и кристалла.

В этом выражении  $\gamma$  и  $\Delta\mu$  являются неизвестными величинами. Однако разность химических потенциалов можно оценить как

$$\Delta\mu \approx \Delta h_m \cdot (T_m - T) / T_m, \quad (4)$$

где  $\Delta h_m$  – теплота плавления (на один атом) на кривой сосуществования;  $T_m$  – температура плавления. Величина теплоты плавления взята из [19]. Температура плавления в зависимости от давления оценивалась по формуле Клапейрона – Клаузиуса.

Таким образом, в формулах КТН остаются неизвестными только свободная энергия единицы поверхности кристалл-расплав  $\gamma$  и кинетический множитель  $J_0$ . Для аппроксимации результатов МД моделирования использовались были использованы формулы КТН, где величины  $J_0$  и  $\gamma$  рассматривались как свободные параметры. Как видно, результаты МД моделирования можно аппроксимировать формулами КТН. По результатам аппроксимации получены следующие оценки величины свободной энергии поверхности:

$$\gamma(670 \text{ К}) \approx 97 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\gamma(750 \text{ К}) \approx 114 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\gamma(900 \text{ К}) \approx 166 \text{ мДж/м}^2.$$

Размер критического зародыша в КТН определяется выражением

$$R^* = 2\gamma\nu/|\Delta\mu|. \quad (5)$$

По формулам (4)–(5) для температуры  $T=900 \text{ К}$ , давления  $P=134 \text{ кбар}$ ,  $\nu=15.3 \text{ \AA}^3/\text{атом}$  и  $\gamma=166 \text{ мДж/м}^2$  получаем радиус критического зародыша  $R^*=6.8 \text{ \AA}$ , что соответствует числу частиц  $N^*=85$ . Наблюдаемые критические зародыши имеют размеры около  $12 \div 20$  атомов. Такое расхождение может быть связано с тем, что метод СНА не может разделить атомы, относящиеся к жидкой фазе и к поверхностному слою, в то время как в КТН поверхностный слой также является частью зародыша.

Произведено также непосредственное вычисление величины  $J_0$  по формулам КТН.

В КТН в случае, когда рост зародыша происходит за счет диффузии атомов к кристаллу, кинетический множитель выражается в виде [20]

$$J_0 = Z\rho_{liq} \frac{24Dn^{*2/3}}{\lambda^2}, \quad (6)$$

где  $Z$  – множитель Зельдовича;  $\rho_{liq}$  – плотность жидкости;  $D$  – коэффициент самодиффузии;  $n^*$  – число частиц в критическом зародыше;  $\lambda$  – длина атомного скачка в жидкости.

Множитель Зельдовича равен

$$Z = \left( \frac{|\Delta\mu|}{6\pi k_B T n^*} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Поскольку частота нуклеации очень резко зависит от температуры и давления, для проверки соответствия результатов МД и КТН достаточно оценить множитель  $J_0$  с точностью до порядка величины. Величина атомного прыжка оценена как среднее межатомное расстояние, равное  $((\rho_{liq})^{-1/3})$ . Размер критического зародыша оценен по формуле (5).

Коэффициент самодиффузии в расплаве определен в независимых МД экспериментах. Метод вычисления коэффициента самодиффузии в МД расчетах основан на формуле Эйнштейна – Смолуховского. В случае трехмерной диффузии средняя величина квадрата смещения частицы должна линейно зависеть от времени:  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ . По результатам МД расчетов определена температурная зависимость коэффициента самодиффузии. Она аппроксимируется формулой

$$D = 8.61 \times 10^{-8} T - 4.65 \times 10^{-5},$$

где  $D$  выражен в  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $T$  – в К.

Соответствие параметров нуклеации, определенных прямым МД моделированием и вычисленных по формулам КТН, представлено в Табл. 1. Как видно, в КТН переоценивается размер критического зародыша (в  $2 \div 4$  раза), а также неверно определяются величины кинетического множителя  $J_0$  (отличие от МД до  $10^3$  раз) и множителя Зельдовича.

Таблица 1

Сравнение результатов МД и КТН

Величина	КТН	МД
Число частиц в критическом зародыше при $T=900 \text{ К}$ , $P=134 \text{ кбар}$	85	18
$Z$ при $T=900 \text{ К}$ , $P=134 \text{ кбар}$	0.019	0.18
$J_0$ , ( $\text{пс}^{-1}$ ) при 670 К	0.11	0.011
$J_0$ , ( $\text{пс}^{-1}$ ) при 750 К	0.18	0.12
$J_0$ , ( $\text{пс}^{-1}$ ) при 900 К	0.51	$1.5 \times 10^3$

## 5. ВЫВОДЫ

Проведено МД моделирование гомогенной нуклеации кристалла в переохлажденном расплаве алюминия при температурах от 670 К до 900 К. Вычислены времена жизни гомогенной фазы при различных давлениях и температурах. Показано, что эти времена жизни имеют пуассоновское распределение, характерное для термофлуктуационного механизма образования зародыша. На основе данных по временам жизни определена частота нуклеации при различных давлениях и температурах.

Проведен анализ кинетики формирования критического зародыша методом «среднего времени первого прохода» (MFPT). На основе этого анализа определены размеры критических кристаллических зародышей. Обнаружено, что при сильном переохлаждении имеется только один критический размер зародыша, а при уменьшении степени переохлаждения формирование зародыша идет ступенчато с наличием нескольких критических размеров зародыша. Возможно, это связано с наличием нескольких максимумов на профиле свободной энергии при формировании кристалла.

Произведено сравнение результатов МД моделирования с классической теорией нуклеации. Показано, что полученная в методе МД зависимость частоты нуклеации от температуры и давления может быть аппроксимирована в виде КТН, при этом для аппроксимации использовалось два подгоночных параметра: кинетический множитель и свободная энергия поверхности жидкость-кристалл. Величины, входящие в вы-

ражение для кинетического множителя в КТН, были вычислены также в независимых МД расчетах. Отличие рассчитанного по формулам КТН кинетического множителя от полученного в МД составляет до  $10^3$  раз. Также в КТН неверно оцениваются величины множителя Зельдовича и критического размера зародыша.

Полученные результаты могут быть использованы для построения модели кристаллизации при высоких давлениях и температурах, которые достигаются, например, при адиабатическом сжатии жидкостей или в волнах разгрузки после ударного воздействия на твердые тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту РФФИ 09-08-01116а, программы фундаментальных исследований Президиума РАН №2 (коорд. ак. Фортов В.Е.) программы фундаментальных исследований ОЭМПУ РАН №ОЭ-12 (коорд. ак. Климов Д.М.). Автор благодарит фонд некоммерческих программ «Династия» за финансовую поддержку. Молекулярно-динамические расчеты выполнены на кластере МФТИ-60, вычислительном кластере ОИВТ РАН и вычислительном кластере МВС-100К МСЦ РАН.

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

МД	– молекулярная динамика;
КТН	– классическая теория нуклеации;
ЕАМ	– embedded atom method, метод погруженного атома;
CAN	– common neighbor analysis, анализ общих соседей;
MFPT	– mean first-passage time, среднее время первого прохода;
$U$	– потенциальная энергия системы, Дж;
$P$	– давление, Па;
$T$	– температура, К;
$J$	– частота нуклеации, $\text{с}^{-1}$ ;
$\Delta G^*$	– свободная энергия образования критического зародыша, Дж;
$v$	– атомный объем, $\text{м}^3$ ;
$Z$	– множитель Зельдовича;
$\mu$	– химический потенциал, Дж;
$R^*$	– критический радиус зародыша, м;
$\gamma$	– свободная энергия межфазной поверхности, Дж/ $\text{м}^2$ ;
$D$	– коэффициент самодиффузии, $\text{м}^2/\text{с}$ ;
$n$	– количество молекулярно-динамических траекторий;
$N$	– число атомов;
$\lambda$	– длина атомного скачка в жидкости, м;
$t$	– время, с.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murray B.J., Wilson T.W., Broadley S.L., Wills R.H. // *Atm. Chem. Phys. Discuss.* 2010. V. 10, N.4. Pp. 9695–9729.
- Forrest S.R., Burrows P.E. // *Supramolec. Sci.* 1997. V. 4, N. 1-2. Pp. 127–139.
- Fedorchenko A.I., Chernov A.A. // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2003. V. 46. Pp. 921–929.
- Dolan D.H., Gupta Y.M. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121, N. 18. Pp. 9050–9057.
- Dolan D.H., Knudson M.D., Hall C.A., Deeney C. // *Nature Phys.* 2007. V. 3. P. 342.
- Фунтиков А.И. // *ТВТ.* 2009. Т. 47. № 2. С. 221.
- Funtikov A.I. // in *Physics of Extreme States of Matter – 2010* / Ed. by ac. V.E. Fortov et al. 2010. P.59.
- Фольмер М. Кинетика образования новой фазы: Пер. с нем., Под ред. К.М. Горбуновой, А.А. Чернова. М.: Наука, 1986.

- Скрипов В.П. *Метастабильная жидкость.* М.: Наука, 1972.
- Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120, N. 4. Pp. 1229–1253.
- Rahman A. // *Phys. Rev.* 1964. V. 136, N. 2A. Pp. A405–A411.
- Frenkel D., Smith B. *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications.* New York: Academic Press, 1996.
- Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // *ДАН.* 2002. Т. 386. № 3. С. 1-5.
- Norman G.E., Stegailov V.V. // *Mol. Simul.* 2004. V. 30, N. 6. Pp. 397–406.
- Куксин А.Ю., Норман Г.Э., Писарев В.В., Стегайлов В.В., Янилкин А.В. // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 4. С. 536-543.
- Куксин А.Ю., Янилкин А.В. // *ДАН.* 2007. Т. 413. № 5. С. 615-619.
- Kuksin A., Norman G., Pisarev V., Stegailov V., Yanilkin A. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. N. 17. P. 174101.
- Wedekind J., Strey R., Reguera D. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126, N. 13. P. 134103.
- Mendelev M.I., Kramer M.J., Becker C.A., Asta M. // *Philosophical Magazine.* 2008. V. 88. N. 12. P. 1723-1750.
- Kelton K.F. // *Solid State Physics – Advances in Research and Applications.* 1991. V.45. P. 75-177.