

## Зарождение и рост кристаллических структур в переохлажденном металлическом расплаве

Д. Т. Яруллин,<sup>\*</sup> Б. Н. Галимзянов,<sup>†</sup> А. В. Мокшин<sup>‡</sup>

Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Институт физики, кафедра вычислительной физики  
Россия, 420000, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

(Статья поступила 14.05.2018; Подписана в печать 15.01.2019)

В настоящей работе исследуются процессы зародышеобразования и роста кристаллической фазы в металлическом расплаве при различных значениях переохлаждения. Мы показываем, что как при малых, так и при чрезмерно глубоких уровнях переохлаждения системы на начальном этапе фазового перехода реализуется сценарий гомогенного кристаллического зародышеобразования. Установлено, что критический размер зародыша слабо зависит от степени переохлаждения системы: при значительном увеличении глубины переохлаждения в рассматриваемой температурной области критический размер зародыша уменьшается на несколько десятков частиц. Обнаружено, что максимальная скорость зародышеобразования достигается при умеренных переохлаждениях, соответствующих температурной области, расположенной вблизи температуры стеклования системы.

PACS: 64.60.-i, 64.60.Cn, 64.60.Qb, 71.55.Jv. УДК: 538.91

Ключевые слова: кристаллизация, зародышеобразование, переохлажденный металлический расплав, микроскопическая динамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическое зародышеобразование представляет собой один из основных этапов кристаллизации переохлажденных конденсированных систем. Однако до сих пор отсутствует общепринятое понимание того, как происходит кристаллизация систем при глубоких уровнях переохлаждения [1–4]. В частности, отсутствует полное понимание протекания кристаллизации в аморфных (стекольных) системах, где процесс зародышеобразования сопровождается формированием центров кристаллизации малых размеров, закономерности роста которых практически не поддаются описанию/предсказанию в рамках классических теорий [5–8].

Широко известным инструментом для описания процесса зародышеобразования является классическая теория нуклеации (КТН), согласно которой спонтанно формирующийся зародыш новой фазы способен к устойчивому росту после достижения им критического размера  $n_c$  [5]. Более того, согласно КТН, зародыш критического размера должен обладать достаточно большим размером и характеризоваться сферической формой [5, 6]. Эти предположения накладывают ограничения на применимость данной теории. Так, капиллярное приближение, которое применяется в КТН, перестает выполняться в случае глубоких переохлаждений преимущественно из-за чрезвычайно малых размеров формирующихся зародышей [3–5]. Поэтому начальный этап структурного упорядочения

в аморфных системах может быть ошибочно принят за фазовое расслоение.

В настоящей работе будут представлены результаты, которые призваны дополнить существующие знания о протекании структурно-фазовых трансформаций в переохлажденных жидкостях и аморфных системах. Будут оценены значения характеристик кристаллического зародышеобразования в переохлажденном металлическом расплаве как при малых, так и при глубоких уровнях переохлаждения. Мы покажем, что независимо от степени переохлаждения системы процесс кристаллизации инициируется через механизм гомогенного кристаллического зародышеобразования.

### 1. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

Рассматривается моделируемая ячейка прямоугольной формы с длинами сторон  $L_x = L_y \approx 11.5L_z$ ,  $L_z \simeq 4.8\sigma$  [9]. Количественная плотность системы, состоящей из  $N = 14700$  частиц, составляет  $\rho_n = 0.936\sigma^{-3}$ . Физические величины измеряются в леннард-джонсовских единицах:  $\sigma$  — есть эффективный диаметр частицы,  $\epsilon$  — единица энергии,  $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$  — единица времени, где  $m$  — масса частицы; температура  $T$  и давление  $p$  измеряются в единицах  $\epsilon/k_B$  и  $\epsilon/\sigma^3$  соответственно, где  $k_B$  — есть постоянная Больцмана.

Взаимодействие частиц задается короткодействующим осциллирующим потенциалом сферического типа, который воспроизводит эффективным образом ион-ионное взаимодействие в металлических расплавах [10, 11]. Особенностью данного потенциала является то, что он способствует формированию относительно устойчивого переохлажденного и аморфного

\*E-mail: dinar96@list.ru

†E-mail: bulatgnmail@gmail.com

‡E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

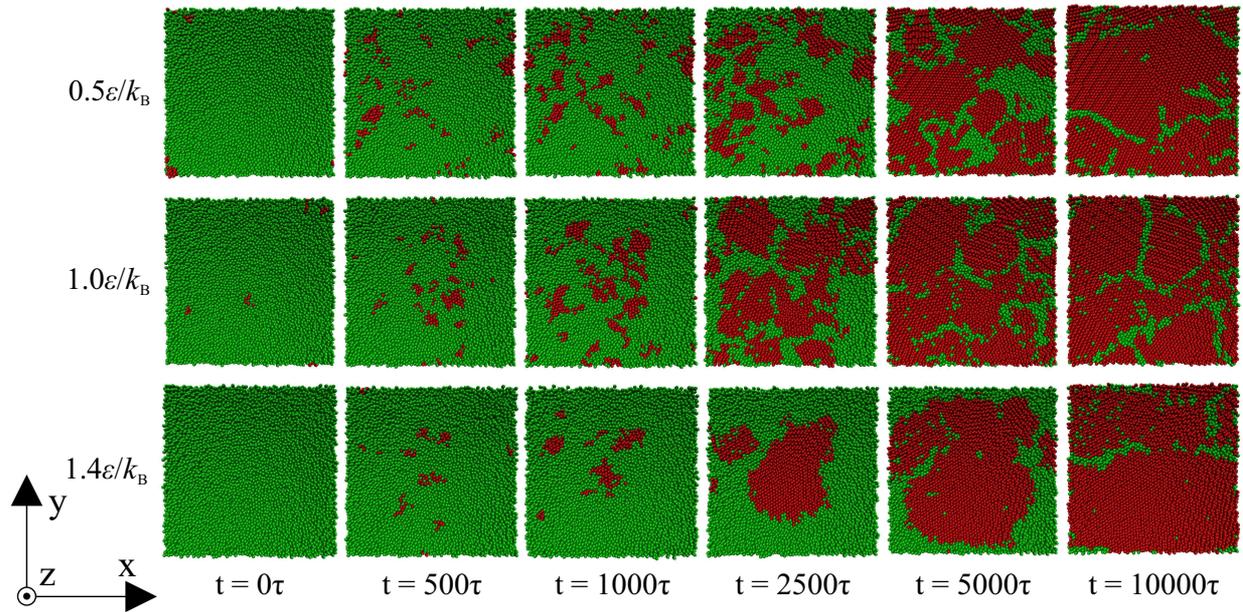


Рис. 1: Конфигурации системы, полученные в различные моменты времени при температуре: верхние панели —  $T = 0.5\epsilon/k_B$ , средние панели —  $T = 1.0\epsilon/k_B$  и нижние панели —  $T = 1.4\epsilon/k_B$

состояний. В настоящей работе рассматривается температурная область от  $T = 0.5$  до  $1.4\epsilon/k_B$  на изобаре  $p = 15\epsilon/\sigma^3$ , расположенная ниже температуры плавления системы  $T_m \simeq 1.72\epsilon/k_B$  [11]. Здесь переохлаждение системы меняется от  $\Delta T/T_m \simeq 0.19$  (при  $T = 1.4\epsilon/k_B$ ) до  $\simeq 0.71$  (при  $T = 0.5\epsilon/k_B$ ), где  $\Delta T = T_m - T$ . Температура стеклования системы на изобаре  $p = 15\epsilon/\sigma^3$  составляет  $T_g \simeq 0.78\epsilon/k_B$  при скорости охлаждения  $0.04\epsilon/(k_B\tau)$ . Отметим, что современные экспериментальные установки позволяют достичь таких глубоких уровней переохлаждения [12].

Для идентификации локальных структурных особенностей в системе применяется кластерный анализ, основанный на вычислении параметра ориентационного порядка [13, 14]:

$$q_6(i) = \left( \frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

Здесь  $Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$  — сферические гармоники,  $\theta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  — полярный и азимутальный углы, соответственно,  $n_b$  — число ближайших соседей  $i$ -той частицы. Идентификация частиц, образующих кристаллические структуры, осуществляется посредством алгоритма Д. Френкеля и др. [15]. Согласно этому алгоритму, частица  $i$  участвует в образовании кристаллической структуры, если в ближайшем окружении содержит не менее 7  $j$ -частиц, для которых выполняется условие

коррелированности

$$0.5 < \left| \sum_{m=-6}^6 \bar{q}_{6m}(i) \bar{q}_{6m}^*(j) \right| \leq 1, \quad (3)$$

где

$$\bar{q}_{6m}(i) = \frac{q_{6m}(i)}{\left[ \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right]^{1/2}}. \quad (4)$$

Оценка значений нуклеационных характеристик производится посредством статистической обработки траекторий роста самого крупного кристаллического зародыша по результатам независимых численных экспериментов. А именно, для каждой независимой молекулярно-динамической итерации мы определяем временную зависимость размера самого крупного кристаллического зародыша  $n_\alpha(t)$ , где  $\alpha = 1, 2, \dots, 40$  — есть порядковый номер итерации. Из набора траекторий  $n_\alpha(t)$  определяется среднее время первого появления зародыша с размером  $n$ :

$$\bar{\tau}(n) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \tau_\alpha(n), \quad M = 40. \quad (5)$$

Положение точки перегиба кривой  $\bar{\tau}(n)$  определяет критический размер  $n_c$  и среднее время  $\tau_c$ , необходимое для достижения зародышем критического размера. Детали оценки характеристик нуклеации приведены в работах [16–18].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Наблюдение за структурным упорядочением системы начинается непосредственно после охлаждения равновесных жидких образцов к заданным температурам и осуществляется на протяжении времени  $10^4 \tau$ . В качестве примера, на рис. 1 представлены конфигурации системы для температур  $T = 0.5, 1.0$  и  $1.4 \epsilon/k_B$ , полученные в различные моменты времени  $t$ . На начальном этапе кристаллизации, который охватывает временной интервал  $t \in [0, 150] \tau$ , мы наблюдаем образование кристаллических зародышей субкритического размера  $n < n_c$ , содержащих не более 50 частиц. Эти зародыши термодинамически не стабильны и достаточно быстро растворяются в объеме родительской неупорядоченной фазы. Зародыши критического размера  $n_c$  образуются при  $t > 150 \tau$ .

При температуре  $T = 0.5 \epsilon/k_B$ , соответствующей аморфному состоянию с переохлаждением  $\Delta T/T_m \simeq 0.71$ , на этапе зародышеобразования наблюдается высокая концентрация кристаллических зародышей сверхкритического размера  $n > n_c$  (рис. 1, верхние панели). Это приводит к тому, что этап зародышеобразования достаточно быстро сменяется этапом слияния зародышей. При этом слияние (коалесценция) зародышей происходит не полностью, что приводит к образованию кристаллических доменов с различной пространственной ориентацией кристаллических решеток. Поэтому на этапе завершения структурного упорядочения система представляет собой поликристалл. При температуре  $T = 1.0 \epsilon/k_B$ , соответствующей состоянию переохлажденной жидкости ( $\Delta T/T_m \simeq 0.42$ ), концентрация сверхкритических зародышей приблизительно в полтора раза ниже концентрации, наблюдаемой при температуре  $T = 0.5 \epsilon/k_B$  (рис. 1, средние панели). Процесс коалесценции протекает в соответствии с механизмом ориентированного присоединения кристаллических зародышей [19, 20], в результате которого система образует поликристалл, содержащий незначительное число дефектов. Существенное отличие в протекании кристаллизации наблюдается в случае системы с малым уровнем переохлаждения. Так, например, при температуре  $T = 1.4 \epsilon/k_B$  (переохлаждение  $\Delta T/T_m \simeq 0.19$ ) наблюдается низкая концентрация сверхкритических зародышей, характеризующихся относительно округлой формой (рис. 1, нижние панели). Слияние зародышей на этапе коалесценции происходит через модель ориентированного присоединения без нарушения периодичности кристаллической структуры. Это приводит к образованию монокристалла при  $t > 10^4 \tau$ .

Для количественной оценки значений нуклеационных характеристик производится наблюдение за эволюцией размера самого крупного кристаллического зародыша  $n(t)$ . Для этого определяется наиболее вероятная траектория роста  $\bar{n}(t)$  через усреднение  $n(t)$ -зависимостей, полученных при различных молекулярно-динамических итерациях. Так, на рис. 2

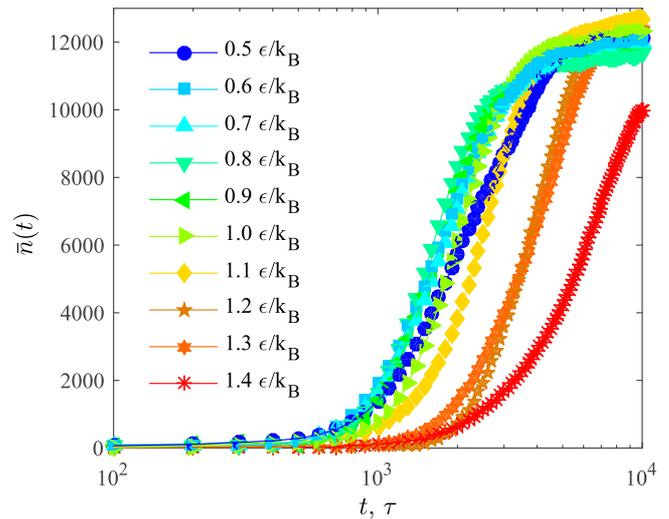


Рис. 2: Наиболее вероятная траектория роста  $\bar{n}(t)$  самого крупного кристаллического зародыша, полученная при различных температурах

приводятся  $\bar{n}(t)$ -зависимости, полученные при различных температурах. Из рис. 2 видно, что формы  $\bar{n}(t)$ -кривых имеют схожий характер. Однако в зависимости от температуры (или от глубины переохлаждения) наблюдается отличие во временных масштабах, при которых начинается устойчивый рост зародыша. А именно, с уменьшением глубины переохлаждения от  $\Delta T/T_m \simeq 0.71$  до  $\Delta T/T_m \simeq 0.47$  время появления зародыша критического размера уменьшается, что приводит к смещению  $\bar{n}(t)$ -зависимости в область малых времен  $t$ . Дальнейшее уменьшение глубины переохлаждения от  $\Delta T/T_m \simeq 0.47$  до  $\Delta T/T_m \simeq 0.19$  приводит к смещению  $\bar{n}(t)$ -зависимости в область больших времен, что указывает на увеличение времени ожидания появления зародыша критического размера. Примечательно, что кривая роста на рис. 2 при температуре  $T = 1.4 \epsilon/k_B$  точно соответствует величине, характеризующей временную зависимость доли кристаллической фазы, формирующейся в процессе кристаллизации. Следовательно, эта кривая будет описываться известным выражением Колмогорова–Джонсона–Мелавраи [5]. Такое возможно в случае моонуклеарного сценария кристаллизации. С уменьшением температуры начинает реализовываться полинуклеарный сценарий кристаллизации, где доля формирующейся кристаллической фазы есть результат связанных процессов нуклеации и роста.

На рис. 3 (левая панель) приводится зависимость времени нуклеации  $\tau_c$  от критического размера  $n_c$ . Немонотонная связь между временем нуклеации и критическим размером наблюдается из-за наличия двух режимов в  $\tau_c(n_c)$ -зависимости, возникших вследствие конкуренции кинетического и термодинамического аспектов зародышеобразования [6, 16, 17]. Первый режим характеризует изменение времени нуклеации при

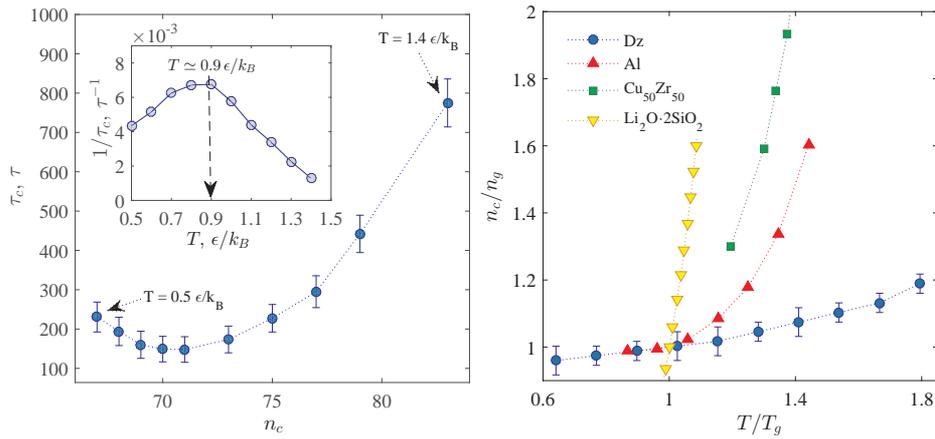


Рис. 3: Левая панель — время нуклеации  $\tau_c$  как функция от критического размера  $n_c$ . Вставка: зависимость скорости зародышеобразования  $1/\tau_c$  от температуры  $T$ . Правая панель — зависимость приведенного критического размера  $n_c/n_g$  от приведенной температуры  $T/T_g$ . Результаты, полученные для системы Джугутова (Dz), сравниваются с данными моделирования и эксперимента, полученными при кристаллизации алюминия (Al) [22], сплава  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  [23] и силикатного стекла  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  [24]

глубоких уровнях переохлаждения, где увеличение температуры системы от  $T = 0.5 \epsilon/k_B$  до  $T = 0.9 \epsilon/k_B$  приводит к уменьшению времени нуклеации от  $\tau_c \simeq 230 \tau$  до  $\tau_c \simeq 148 \tau$ , преимущественно, за счет увеличения мобильности частиц системы [21]. Второй режим связан с областью умеренных и малых переохлаждений, где увеличение температуры системы от  $T = 0.9 \epsilon/k_B$  до  $T = 1.4 \epsilon/k_B$  приводит к увеличению времени нуклеации до  $\tau_c \simeq 775 \tau$  вследствие уменьшения движущей силы зародышеобразования [6, 7]. Таким образом, из вставки к рис. 3 (левая панель) видно, что максимальная скорость зародышеобразования  $1/\tau_c$  достигается при температуре  $T \simeq 0.9 \epsilon/k_B$ , соответствующей переохлаждению  $\Delta T/T_m \simeq 0.47$  и расположенной вблизи температуры стеклования системы  $T_g$ . Отметим, что подобный результат наблюдается в случае кристаллизации других типов систем. Например, в случае кристаллизации силикатного стекла  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  максимум в температурной зависимости скорости зародышеобразования также располагается вблизи температуры стеклования. Данный эффект детально обговаривается в обзорной работе Фокина В. М. и др. [7].

На рис. 3 (правая панель) показана зависимость приведенного критического размера  $n_c/n_g$  от температуры  $T/T_g$ , где  $n_g$  — есть критический размер при температуре стеклования  $T_g$ . Видно, что в рассматриваемом температурном интервале критический размер зародыша увеличивается монотонно от  $n_c \simeq 67$  частиц (при  $T = 0.5 \epsilon/k_B$ ) до  $n_c \simeq 83$  частиц (при  $T = 1.4 \epsilon/k_B$ ), что следует представлениям классической теории нуклеации,  $n_c \sim 1/|\Delta\mu|$  [6, 7]. С уменьшением глубины

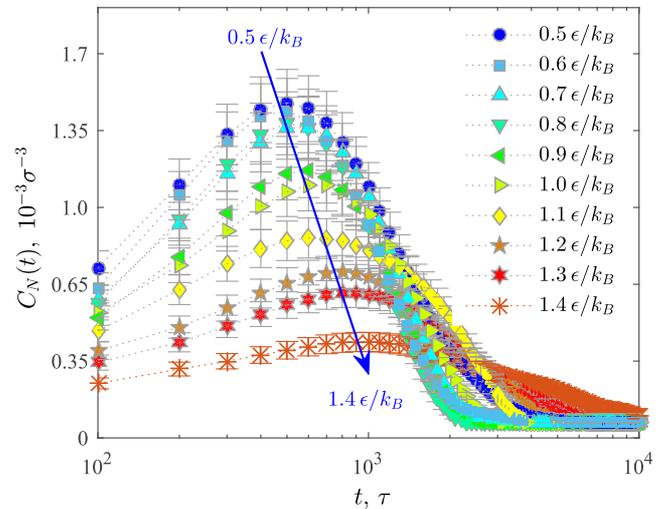


Рис. 4: Временная зависимость концентрации кристаллических зародышей  $C_N$  при различных температурах

переохлаждения критический размер увеличивается на  $\simeq 16$  частиц. Такое изменение критического размера не является существенным для столь широкого температурного интервала. Для сравнения, в случае кристаллизации объемного чистого алюминия (Al) [22] и объемной бинарной системы  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  [23] критический размер меняется на порядок больше на меньшем температурном отрезке. При этом изменение критического размера с температурой происходит не монотонно, особенно, при умеренных и малых уровнях переохлаждения

ния. Экспериментальные результаты, полученные при кристаллизации системы  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  [24], также показывают сильную зависимость критического размера от температуры, которая является монотонной.

На рис. 4 приводится временная зависимость концентрации кристаллических зародышей  $C_N(t)$ , рассчитанная при различных температурах системы. Из рис. 4 видно, что полученные  $C_N(t)$ -зависимости содержат единственный максимум, положение которого разделяет этапы зародышеобразования и коалесценции. Так, рост концентрации зародышей происходит на этапе зародышеобразования, где формируются зародыши сверхкритического размера. Переход к этапу коалесценции приводит к уменьшению концентрации зародышей и образованию максимума в  $C_N(t)$ -зависимостях. При этом с уменьшением глубины переохлаждения положение максимума смещается в область больших времен вследствие снижения частоты слияния зародышей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении отметим, что в рассматриваемой нами температурной области процесс кристаллизации переохлажденной металлической пленки инициируется

через механизм гомогенного кристаллического зародышеобразования. Тем не менее, при глубоких уровнях переохлаждения, соответствующих аморфному состоянию, наблюдается формирование разветвленных кристаллических структур, которые иногда ошибочно интерпретируются как признак фазового расслоения [3, 4, 25, 26]. Разветвленные структуры формируются вследствие высокой концентрации кристаллических зародышей, характеризующихся выраженной анизотропией формы. Кроме того, результаты обнаруживают, что критический размер зародыша слабо зависит от глубины переохлаждения системы в отличие от времени нуклеации, значение которого меняется в достаточно широком интервале для рассматриваемой температурной области.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета и РФФИ (гранты 18-32-00021 и 18-02-00407). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительных кластерах Казанского (Приволжского) федерального университета.

- 
- [1] Товбин Ю.К. Журнал физической химии. 2014. **88**. P. 1788.
  - [2] Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И. Журнал физической химии. 2012. **86**. P. 1485.
  - [3] Sosso G. C., Chen J., Cox S. J., Fitzner M., Pedevilla P., Zen A., Michaelides A. Chem. Rev. 2016. **116**. P. 7078.
  - [4] Malek S. M. A., Morrow G. P., Saika-Voivod I. J. Chem. Phys. 2015. **142**. P. 124506.
  - [5] Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000.
  - [6] Kelton K. F., Greer A. L. Pergamon Materials Series. 2010. **15**. P. 1.
  - [7] Fokin V. M., Zanotto E. D., Yuritsyn N. S., Schmelzer J. W. P. J. Non-Cryst. Solids. 2006. **352**. P. 2681.
  - [8] Skripov V. P. Metastable Liquids, Wiley, New-York, 1974.
  - [9] Галимзянов Б.Н., Яруллин Д.Т., Мокшин А.В. Письма в ЖЭТФ. 2018. **107**. P. 662.
  - [10] Dzugutov M. Phys. Rev. A. 1992. **46**. P. R2984.
  - [11] Roth J., Denton A. R. Phys. Rev. E. 2000. **61**. P. 6845.
  - [12] Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S. X. Nature. 2014. **512**. P. 177.
  - [13] Mickel W., Kapfer S. C., Schröder-Turk G. E., Mecke K. J. Chem. Phys. 2013. **138**. P. 044501.
  - [14] Steinhardt P. J., Nelson D. R., Ronchetti M. Phys. Rev. B. 1983. **28**. P. 784.
  - [15] ten Wolde P. R., Ruiz-Montero M. J., Frenkel D. J. Chem. Phys. 1996. **104**. P. 9932.
  - [16] Mokshin A. V., Galimzyanov B. N. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. **19**. P. 11340.
  - [17] Mokshin A. V. and Galimzyanov B. N. J. Chem. Phys. 2015. **142**. P. 104502.
  - [18] Mokshin A. V., Galimzyanov B. N. J. Chem. Phys. 2014. **140**. P. 024104.
  - [19] Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Ye., Osiko V. V. Russ. Chem. Rev. 2014. **83**. P. 1204.
  - [20] Fedorov P. P., Osiko V. V., Kuznetsov S. V., Uvarov O. V., Mayakova M. N., Yasirkina D. S., Ovsyannikova A. A., Voronov V. V., Ivanov V. K. J. Cryst. Growth. 2014. **401**. P. 63.
  - [21] Baidakov V. G., Tipeev A. O. J. Chem. Phys. 2012. **136**. P. 074510.
  - [22] Mahata A., Zaeem M. A., Baskes M. I. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2018. **26**. P. 025007.
  - [23] Sato Y., Nakai C., Wakeda M., Ogata S. Scientific Reports. 2017. **7**. P. 7194.
  - [24] Fokin V. M., Zanotto E. D., Schmelzer J. W. P., Potapov O. V. J. Non-Cryst. Solids. 2005. **351**. P. 1491.
  - [25] Trudu F., Donadio D., Parrinello M. Phys. Rev. Lett. 2006. **97**. P. 105701.
  - [26] Bartell L. S., Wu D. T. J. Chem. Phys. 2007. **127**. P. 174507.

## The Nucleation and Growth of Crystalline Structures in a Supercooled Metallic Melt

D. T. Yarullin<sup>a</sup>, B. N. Galimzyanov<sup>b</sup>, A. V. Mokshin<sup>c</sup>

<sup>1</sup>*Department of Computational Physics, Institute of Physics, Kazan Federal University  
Kazan 420008, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>dinar96@list.ru, <sup>b</sup>bulatgnmail@gmail.com, <sup>c</sup>anatolii.mokshin@mail.ru*

In the present work, the crystalline phase nucleation and growth processes in a metallic melt are investigated at different supercooling values. We show that both at small and at extremely deep supercooling levels, the homogeneous nucleation scenario is realized at the initial stage of phase transition of the system. We found that the nucleus critical size depends slightly on the supercooling level of the system: in the considered temperature range the nucleus critical size decreases by a few tens particles at significant increasing of supercooling level. The maximal nucleation rate is achieved at moderate supercooling, which corresponds to temperature range located near the glass transition temperature of the system.

PACS: 64.60.-i, 64.60.Cn, 64.60.Qb, 71.55.Jv.

*Keywords:* crystallization, nucleation, supercooled metallic melt, microscopic dynamics.

*Received 14 May 2018.*

### Сведения об авторах

1. Яруллин Динар Тимурович — студент; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: dinar96@list.ru.
2. Галимзянов Булат Наилевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: bulatgnmail@gmail.com.
3. Мокшин Анатолий Васильевич — докт. физ.-мат. наук, доцент, зав. кафедрой; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru.