

А.М. Овруцький, О.С. Прохода

Виникнення і ріст центрів кристалізації в аморфній фазі

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара,
пр. Гагаріна 72, 49050, м. Дніпропетровськ, Україна, e-mail: a-ovru@ukr.net, a-prokhoda@mail.ru*

Наведені данні моделювання за методом молекулярної динаміки свідчать про те що структура малих нанокристалів дуже недосконала й змінна. Вивчена кінетика утворення та росту центрів кристалізації. Показано, що вигляд потенціалів взаємодії атомів, згладженого та з осциляціями, істотно впливає на перебіг процесів кристалізації. Визначена залежність швидкості росту малих центрів кристалізації від їх розміру і проведено її аналіз.

Ключові слова: Метод молекулярної динаміки, аморфний стан, центр кристалізації, локальна структура.

Стаття поступила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Атомні моделі процесів зміни структури аморфних матеріалів під час термообробок, викликають дуже великий інтерес щодо порозуміння процесу кристалізації. Одним з потужних методів дослідження такого явища є моделювання за методом молекулярної динаміки.

Проблема розрахунку потенціалів міжатомної взаємодії з урахування усіх необхідних параметрів (температури плавлення, температури поліморфного перетворення, модулів пружності, енергій сублімації, інтенсивності випаровування і т.п.) до цих пір повністю не вирішена. Отже, в сучасних роботах найчастіше [1,2] використовують емпіричні потенціали. Наприклад, у [3] модельний потенціал для чистого заліза підбирався з умови узгодження розрахункових та експериментальних даних для парної функції радіального розподілу атомів (ПФРРА).

З класичних уявлень щодо гомогенного зародкоутворення впливає що, виникаючі центри кристалізації (ЦК) мають одразу ідеальну структуру фази, в яку їде кристалізація. Нами показано [4], що нанокристали малого розміру (< 300 атомів) мають дуже недосконалу структуру по відношенню до нанокристалів, розміри яких складають (> 1500 атомів). В малих нанокристалах велика ймовірність неузгодженого руху сусідніх атомів, у спектрах коливань атомів є високочастотні складові (порівняно з основним максимумом ~ 10^{13} Гц), навіть до $5 \cdot 10^{14}$ Гц. Тому важливою проблемою є вивчення природи процесів утворення ЦК при відпалах аморфних матеріалів та кінетики їх росту з урахуванням збільшення ступеня впорядкованості їх

структури під час росту. В даній роботі такі дослідження проведенні для чистого заліза, елемента для якого ми вже проводили дослідження структури й коливальних спектрів [4,5].

I. Методика моделювання

Методика моделювання й використані потенціали міжатомної взаємодії наведені в [4]. При моделюванні використовували два емпіричних потенціали міжатомної взаємодії – гладкий й осцилюючий, при використанні яких отримували кристалізацію з утворенням ГЦК та ОЦК структур відповідно. Аморфний стан отримували шляхом плавлення початкового ідеального кристалу з вільною поверхнею (все рівно з ОЦК або з ГЦК структурою). Температура плавлення була близька до табличного значення для δ -заліза (± 10 К). Після плавлення зразки приймали сферичну форму, або циліндричну форму у разі, у випадку вільної поверхні й періодичні граничні умови вздовж однієї вісі відповідно. Рідку фазу перегрівали на $100 \div 200$ К і витримували не менш $70 \cdot 10^{-12}$ с. Потім проводили гартування зі швидкостями $V_{ox} = (10 \div 250) \cdot 10^{12}$ К/с. Після такої термообробки структура початкового ідеального кристалу не впливала на структуру аморфного стану і на її зміну при наступних термообробках. Розглядалися системи із ~ 5000 та ~ 9000 атомів.

Візуалізація моменту появи ЦК проводилась по усередненим за часом ($2 \cdot 10^{-12}$ с) координатам атомів й аналізувалось найближче оточення усіх атомів. Атоми з правильним оточенням, яке відповідало ОЦК або ГЦК структурам (з відповідною кількістю

найближчих сусідів й з допусками по кутам між ними $\pm 3^\circ$) фарбувались в деякі кольори й обчислювалась зміна їх кількості з часом.

Для побудови локальних усереднених за часом парних функцій радіального розподілу атомів (ЛПФРРА) вибирались атоми з певних областей. Для їх усереднення накопичені данні ділились на число

атомів й на число послідовних записів за цей період часу ($0.5 \cdot 10^{-12}$ с). Одночасно розраховувалася усереднена локальна щільність ρ . Температури відпалів аморфних матеріалів обирались близько до температури оскляння яка визначалася за зміною нахилу залежності щільності від температури $\rho(T)$.

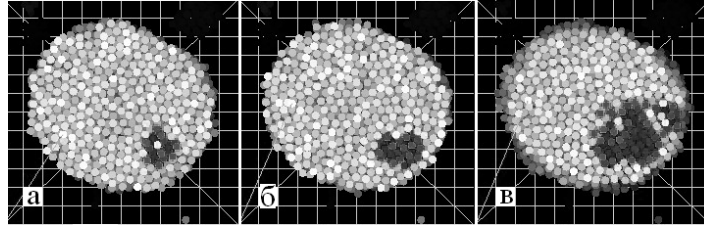


Рис. 1. Знімки перерізу модельованого зразка в процесі кристалізації в ОЦК фазу, $T = 970$ К; час відпалу відповідно до перерізів $t = (242, 254, 286) \cdot 10^{-12}$ с.

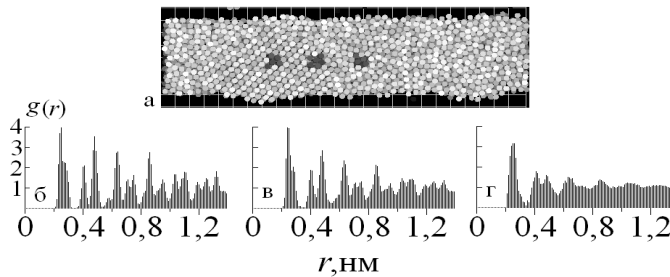


Рис. 2. Переріз аморфного матеріалу в процесі кристалізації в ОЦК фазу та ЛПФРРА, $T = 970$ К.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано знімки перерізу об'єму, що моделюється, в процесі кристалізації. Атоми, які мають найближче оточення, що відповідає ОЦК структурі, пофарбовані в чорний колір. По зміні кількості помічених атомів за часом визначався розмір ЦК. Криві залежності розміру ЦК від часу використали для побудови залежності швидкості росту ЦК від їх розміру.

На рис.2 показано структуру зразка з досить великим нанокристалом й три ЛПФРРА: у середині нанокристала, у нанокристалі коло міжфазної межі й у аморфній фазі, відповідно до розміщення помічених атомів. З рис.2.б,в видно, що структура поблизу фронту кристалізації дещо відрізняється від структури всередині ЦК.

На початкових стадіях розвитку зародків впорядкованої фази по вигляду ЛПФРРА неможливо точно встановити, в яку кристалічну ґратку йде кристалізація. Вигляд ЛПФРРА змінюється в процесі кристалізації, характерні ознаки структури (ОЦК або ГЦК) з'являються при розмірах ЦК (діаметр) більше 1,4 нм.

На рис. 3 показано зміну локальної щільності у вздовж напрямку осі циліндричного зразку під час

росту ЦК (кристалізація в ОЦК фазу). На цих кривих відмітками показано положення фронтів кристалізації (з двох боків кристала) у різні моменти часу. З рис.3 видно що щільність усередині нанокристалів нижча ніж у аморфній фазі. При тому різниця у щільності залежить від розміру нанокристалів, для досить великих нанокристалів (> 40 Å) різниця досягає максимального значення ~ 13 відсотків відповідно до аморфної фази. Перед фронтами малих ЦК (в аморфній фазі) у шарі товщиною $2 \div 3$ міжатомних відстані щільність дещо

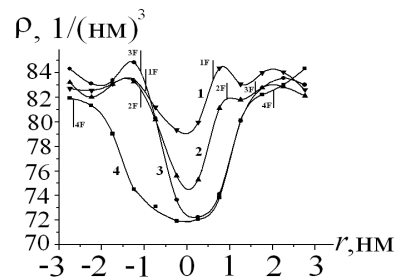


Рис. 3. Розподіл локальної усередненої за часом ($0,5 \cdot 10^{-12}$ с) щільності по ЦК; $T = 970$ К; 1, 2, 3, 4, – криві щільності; 1F, 2F, 3F, 4F – межі зростаючого центру кристалізації в моменти часу $t = (205, 225, 245, 265) \cdot 10^{-12}$ с відповідно.

підвищена (~1.5%) порівняно із середньою щільністю в аморфній фазі. У випадку кристалізації в ГЦК фазу нанокристали різних розмірів мали щільність дуже близьку до аморфної фази.

Залежність швидкості росту V ЦК від їх розміру r , усереднена по декількох ЦК з ОЦК структурою, показана точками на рис.4. Відомо що швидкість росту ЦК залежить від їх розміру за рахунок здвигки Гіббса-Томсона до пересичення

$$V = \beta s \left(1 - \frac{r^*}{r}\right), \quad (1)$$

де β – кінетичний коефіцієнт; $s = \frac{\Delta\mu}{kT}$ – рушійна сила

кристалізації, $\Delta\mu$ – різниця хімічних потенціалів аморфної й кристалічної фаз; r^* – радіус критичного зародку. Очікуваний згідно класичної теорії критичний зародок $r^* = \frac{2\gamma\Omega}{\Delta\mu}$ дорівнює ~ 0,35 нм.

($\gamma = 0,204$ Дж/м²). При моделюванні отримані вище значення $r^* \cong 0,55$ нм. (~ 60 атомів) при $T = 970$ К. Це значення враховували для побудови залежності $V(r)$ згідно з формулою (1). Величину добутку βs знайшли шляхом визначення швидкості росту досить великого кристала (рис.2). Розрахована залежність відображена кривою 1 на рис.4.

Як бачимо, крива 1 (рис.4) зовсім не узгоджується з отриманими результатами для швидкості росту малих ЦК. Вочевидь, це пов'язано з тим що величина $\Delta\mu$ для зародку з малим ступенем упорядкування набагато менша ніж та що можна розрахувати через величину переохолодження $\Delta\mu_T$; і вона повинна збільшуватись зі збільшенням розміру зародка $\Delta\mu = \Delta\mu(r)$. Крім того від розміру залежить ще і значення коефіцієнту поверхневого натягу $\gamma = \gamma(r)$. В зв'язку з тим що структура зародків критичного розміру близька до структури аморфної фази поверхнева енергія для них повинна бути

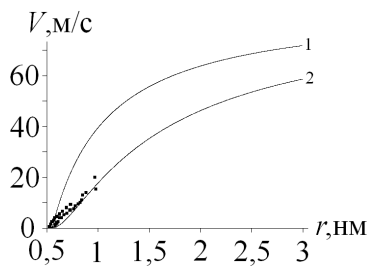


Рис.4. Залежність швидкості росту центрів кристалізації від їх розміру; $T = 970$ К; точки - дані моделювання; 1 - розрахунок згідно формули (1); 2 - розрахунок згідно формули (2).

набагато меншою ніж у випадку великих нанокристалів. Ми припустили що величина $\Delta\mu(r) = \Delta\mu_T(1 - r^*/r)$. В такому разі швидкість росту центрів кристалізації буде сильніше залежати від радіуса ЦК, ніж це обумовлено здвигкою Гіббса-Томсона,

$$V = \beta s \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \quad (2)$$

Крива 2 на рис.4 побудована у відповідності до (2). Ця крива більш наближена до визначених значень швидкості ніж крива 1. Отже, залежність рушійної сили від розміру зародків повинна враховуватись в аналітичних теоріях.

Відомо, що кристалізація при відпалах аморфних матеріалів іде двома можливими механізмами [6]. Для ряду речовин багато зародків виникають на стадії охолодження, а при відпалах йде ріст вже існуючих ЦК. Для других речовин можливо отримання чисто аморфної фази, а ЦК виникають при достатньо високих температурах відпалів. Моделювання при використанні згладженого та осцилюючого потенціалів [4] теж приводить до різних механізмів виникнення ЦК. При кристалізації в ГЦК фазу (згладжений потенціал) зародки виникають на стадії гартування (навіть до швидкостей охолодження $5 \cdot 10^{14}$ К/с). Після миттєвого гартування аморфна фаза кристалізується при відпалах, починаючи з температури 400 К. При підвищених температурах відпалів (> 800 К) утворюється велика кількість зародків ГЦК фази. Кристалізацію аморфної фази в ОЦК фазу (осцилюючий потенціал) можливо спостерігати тільки при достатньо високих температурах відпалів. Кристалізація в ОЦК фазу йшла з декількох ЦК (1 ÷ 3), зародки завжди виникали в приповерхневих шарах.

На рис. 5. показано залежності від температури відпалу часу очікування виникнення першого центру кристалізації та часу майже повної кристалізації аморфної фази для випадку згладженого потенціалу.

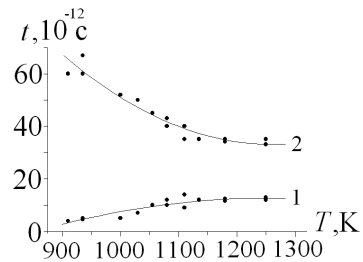


Рис. 5. Залежності від температури відпалів часу очікування появи першого кристалічного центру та часу майже повної кристалізації (кристалізація в ГЦК фазу); 1 – час очікування; 2 – час майже повної кристалізації.

Як бачимо з рисунку час очікування зменшується при зниженні температури до 900 К, це означає що ця температура ще вище температури що відповідає максимуму на кривій залежності швидкості зародкоутворення від температури.

Висновки

Структура малих центрів кристалізації дуже недоскональна й змінна. Локальні усереднені за часом ПФРРА дозволяють виявляти порівняно малі

центри кристалізації й простежувати зміну структури при їх рості.

Характер кристалізації аморфних металів суттєво залежить від виду потенціалу міжатомної взаємодії атомів. При використанні осцилюючого потенціалу кристалізація з аморфного стану відбувається тільки при достатньо високих температурах.

Швидкість росту малих центрів кристалізації залежить від їх розміру. Врахування тільки здвижки Гиббса-Томсона недостатньо, щоб описати цю залежність.

Овруцький А.М. - доктор фізичних наук, професор;
Прохода О.С. – аспірант.

- [1] Д.К. Белашенко. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. МИСИС, М. 408 с. (2005).
- [2] J.H. Shim, S.C. Lee, B.J. Lee, J.Y. Suh. Molecular dynamics simulation of the crystallization of a liquid gold nanoparticle // *Journal of Crystal Growth*, **250**, pp. 558-564 (2003).
- [3] А.П. Шпак, А.Б. Мельник. *Микронеоднородное строение неупорядоченных металлических систем. Академперіодика*, К. 324 с. (2005).
- [4] А.М. Овруцкий, А.С. Прохода. Особенности структуры предкристаллизационного состояния аморфных и жидких металлов // *Кристаллография*, **54**(3), сс. 537-543 (2009).
- [5] А.С. Прохода, А.М. Овруцкий, С.С. Антропов. Моделирование и статистический анализ структуры термообработанных аморфных сплавов // *Вісник Дніпропетровського національного університету*, **14**(1), сс. 90-93 (2008).
- [6] Ю.А. Куницкий. *Структурные превращения в аморфных сплавах*. КПИ, К. 60 с. (1983).

A.M. Ovrutsky, A.S. Prokhoda

Appearance and Growth of Centers of Crystallization in The Amorphous Phase

The results of simulation by the method of molecular dynamics testify to that structure of small nanocrystals very imperfect and variable. The kinetics of forming and growth of centers of crystallization. It is shown, that type of potentials of atom interaction, smoothed out and with oscillations, substantially affects processes of crystallization. The dependence of growth rate of small centers of crystallization from their size was defined and its analysis was fulfilled.