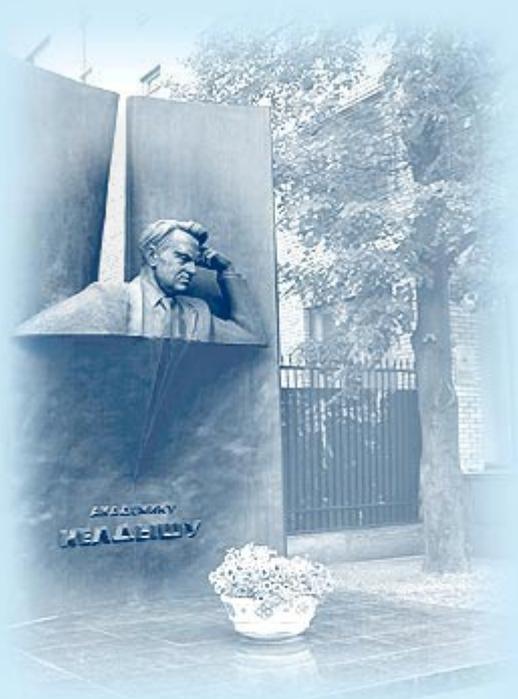




ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 90 за 2021 г.



ISSN 2071-2898 (Print)  
ISSN 2071-2901 (Online)

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов,  
О.Н. Королева, А.В. Мажукин**

Атомистическое  
моделирование  
распространения фронта  
плавления/кристаллизации  
для металлов на основе  
обобщения  
модифицированной теории  
переходного состояния

**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Атомистическое моделирование распространения фронта плавления/кристаллизации для металлов на основе обобщения модифицированной теории переходного состояния / В.И. Мажукин [и др.] // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2021. № 90. 20 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-90>  
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2021-90>

**Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
имени М.В.Келдыша  
Российской академии наук**

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов, О.Н. Королева,  
А.В. Мажукин**

**Атомистическое моделирование  
распространения фронта  
плавления–кристаллизации для металлов  
на основе обобщения модифицированной  
теории переходного состояния**

**Москва — 2021**

*Мажукин В.И., Шапранов А.В., Королева О.Н., Мажукин А.В.*

**Атомистическое моделирование распространения фронта плавления–кристаллизации для металлов на основе обобщения модифицированной теории переходного состояния**

На основе модификации известной кинетической модели с диффузионным ограничением Вильсона-Френкеля разработана новая кинетическая модель скорости распространения межфазной границы твердое тело–жидкость в различных металлических кристаллах (fcc – Al, Cu) и (bcc - Fe) в широком диапазоне температур, включающем области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения. С использованием 3 потенциалов взаимодействия семейства EAM выполнено молекулярно-динамическое моделирование процессов плавления–кристаллизации Al, Cu и Fe в условиях глубокого перегрева–переохлаждения. Из сопоставления результатов моделирования с данными модифицированной кинетической модели построена функция отклика скорости интерфейса в области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения в металлах. Температурная зависимость скорости движения межфазной границы является диффузионно ограниченной и описывается одним и тем же уравнением для каждого металла во всем температурном диапазоне.

**Ключевые слова:** межфазная граница твердое тело–жидкость, скорость движения межфазной границы, перегрев–переохлаждение, кинетическая модель, атомистическое моделирование

*Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Koroleva O.N., Mazhukin A.V.*

**Atomistic modeling of the propagation of the melting–crystallization front for metals based on the generalization of the modified transition state theory**

Based on the modification of the well-known kinetic model with the Wilson-Frenkel diffusion constraint, a new kinetic model of the propagation velocity of the solid–liquid interface in various metal crystals (fcc - Al, Cu) and (bcc - Fe) has been developed in a wide temperature range, including the range of maximum permissible overheating–subcooling values. Molecular dynamics modeling of melting–crystallization processes of Al, Cu and Fe under deep overheating–overcooling conditions has been performed using 3 interaction potentials of the EAM family. By comparing the simulation results with the data of the modified kinetic model, the interface speed response function in the region of the maximum permissible values of overheating–overcooling in metals is constructed. The temperature dependence of the velocity of the interface is diffusion-limited and is described by the same equation for each metal in the entire temperature range.

**Key words:** solid–liquid interface, velocity of the interface, overheating–overcooling, kinetic model, atomistic modeling

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 18-11-00318.

## Введение

Плавление твердого тела и затвердевание жидкости относятся к широко применяемым и активно изучаемым [1] явлениям. Известны два механизма плавления–кристаллизации твёрдых тел–жидкости: гетерогенный (поверхностный или фронтальный) и гомогенный (объёмный). В первом случае, в рамках классической термодинамики [2], плавление твердых тел и затвердевание жидкости относятся к фазовым превращениям I-го рода, протекающим при определенной (равновесной) температуре  $T_m$ , которой соответствует равенство свободных энергий Гиббса твердого и жидкого состояний. В отличие от гомогенного, явления гетерогенного плавления и затвердевания всегда неоднородны. Им соответствует движение сплошной среды с поверхностью сильного разрыва (solid–liquid interface (SLI)), на которой скачком изменяются механические, термодинамические, теплофизические и оптические характеристики вещества.

Гомогенные механизмы плавления–кристаллизации характеризуются зарождением новой фазы (жидкости–кристалла) в некотором объеме соответственно перегретого кристалла или переохлажденного расплава и заслуживают отдельного рассмотрения. В данной работе гомогенные механизмы плавления–кристаллизации не рассматриваются.

В гетерогенном плавлении–кристаллизации скорость движения  $v_{sl}(\Delta T) = v_{sl}(T_{sl})$  межфазной границы (SLI) представляет собой функцию отклонения  $\Delta T = T_{sl} - T_m$  от равновесной температуры плавления  $T_m$  и называется функцией отклика интерфейса на перегрев или переохлаждение соответственно solid–liquid фазы. Скорость межфазной границы  $v_{sl}(T_{sl})$  является основополагающей величиной, описывающей процессы кристаллизации и плавления, и играет фундаментальную роль в материаловедении [3-5].

Значительная часть динамики плавления и роста кристаллов из расплава определяется переносом тепла от движущейся границы раздела. Однако имеются обстоятельства ограничивающего характера, при которых темпы роста регулируются не только макроскопическим потоком тепла. Одним из таких обстоятельств является возникновение быстрых фазовых переходов I-го рода, характерных для импульсного воздействия концентрированных потоков энергии на материалы, процессы которых имеют [6] свою специфику. Быстрые фазовые переходы сопровождаются появлением метастабильных сильно перегретых–переохлажденных состояний. При этом достижение предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения [7, 8] приводит к ряду неустойчивостей интерфейса.

В то же время широкое применение лазеров с ультракороткими (пикофемтосекундный диапазон излучения) импульсами для обработки различных материалов стимулируют повышенный интерес к быстрым фазовым переходам 1-го рода. Анализ процессов, вызванных импульсным лазерным воздействием, приводит к рассмотрению ряда важных проблем фундаментального плана, к которым при высоких скоростях нагрева относятся

особенности гомогенного и гетерогенного механизмов плавления–затвердевания и испарения, а также связанные с ними предельные перегревы и переохлаждения вещества. Понимание процессов плавления–затвердевания представляет также большой интерес для прикладных проблем фотоники [17], сверхбыстрой лазерной микрообработки материалов [18, 19], генерации наночастиц и наноструктур [20,21] и др.

В теоретических исследованиях мобильности solid–liquid interface и связанной с ней кинетики роста кристалла и расплава широкое применение находят кинетические модели [10, 22 - 24] и атомистическое моделирование [25-28]. В большинстве работ исследования температурной зависимости стационарной скорости  $v_{sl}(T_{sl})$  по-прежнему проводятся преимущественно в температурном диапазоне кристаллизации. Тем не менее ни одна из обсуждаемых моделей не описывает процесс затвердевания во всем диапазоне переохлаждения: от минимального вблизи точки плавления  $T_m$  до максимального в области аморфизации (стеклования). К тому же остаётся открытым важный вопрос о возможности использования анализируемых кинетических моделей для определения температурной зависимости скорости перемещения solid–liquid интерфейса для процесса плавления во всей области перегрева: от минимального вблизи точки плавления  $T_m$  до максимального вблизи линии спинодали.

Основным инструментом исследования кинетической скорости плавления–кристаллизации в области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения является атомистическое моделирование, результаты которого сопоставляются с данными кинетических моделей. Достижение приемлемого совпадения осуществляется введением в модели соответствующих параметров коррекции [25 – 30].

Основной целью работы является разработка новой кинетической модели, основанная на модификации известной кинетической модели с диффузионным ограничением [31-33]. Разрабатываемая модель ориентирована на описание мобильности solid–liquid интерфейсов в различных металлических кристаллах (fcc – Al, Cu) и (bcc - Fe) в широком диапазоне температур, включающем области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения. Детальное исследование мобильности кинетических свойств solid–liquid интерфейсов металлов с помощью атомистического моделирования с последующим сопоставлением полученных результатов с данными разработанной кинетической модели позволит построить для всех металлов аналитические температурные зависимости стационарной скорости  $v_{sl}(\Delta T)$  в области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения.

## 1. Основные кинетические модели

Кинетические теории, отображающие температурные зависимости  $v_{sl}(\Delta T)$  мобильности SLI, основываются на различных физических явлениях. В

качестве наиболее известных кинетических теорий можно указать классическую теорию Вильсона – Френкеля (WF) [31 - 33] с диффузионным механизмом контроля кинетики интерфейса, кинетическую модель Broughton, Gilmer and Jackson (BGJ) [34,37] со столкновительно-тепловым механизмом и кинетическую теорию функционала плотности (DFT) [24, 35], учитывающую влияние изменения плотности.

В кинетической теории WF [31 - 33] скорость интерфейса связана с диффузией атомов в жидкой фазе. Эту теорию часто называют теорией переходного состояния, так как в её основу положено предположение о том, что плавление или затвердевание происходит через некоторое промежуточное или переходное состояние. В этой теории контроль скорости SLI осуществляется механизмом диффузионного ограничения. В основе этого механизма лежит предположение о необходимости преодоления атомами (молекулами) диффузионного барьера при переходе из жидкости в твердую фазу. Переход сопровождается значительной структурной перестройкой интерфейса. Скорость процесса кристаллизации при этом полагается пропорциональной коэффициенту диффузии, который обычно представляют в форме уравнения Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_{sl}}\right), \quad (1)$$

где  $Q$  – энергия активации для диффузионного движения в жидкости,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_B T$  – средняя тепловая энергия для одного атома,  $D_0$  – предэкспонента, от которой зависит скорость процесса.

Температурная зависимость скорости фронта кристаллизации–плавления  $v_{sl}(\Delta T)$  в модели с диффузионным ограничением в обобщённом виде выражается уравнением:

$$v(T_{sl}) = \frac{a f}{\lambda^2} D \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T_{sl}}\right) \right] = C_{\langle hkl \rangle}^{WF} \frac{D}{a} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right) \right], \quad (2)$$

где  $C_{\langle hkl \rangle}^{WF} = \frac{a^2}{\lambda^2} f$ ,  $a$  – межатомное расстояние,  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега атомов для этого процесса, предполагается, что она пропорциональна параметру решетки,  $a: \lambda < a$ ,  $f$  – коэффициент эффективности (константа порядка единицы  $f < 1$ ), характеризующий долю столкновений атомов жидкости с твердым веществом, приводящим к кристаллизации,  $\langle hkl \rangle$  индексы, характеризующие анизотропию коэффициента  $C_{\langle hkl \rangle}^{WF}$ . Эти величины не имеют

строгое определение, трудноизмеримы и к тому же зависят от кристаллографической ориентации интерфейса [25, 36].

Теория BGJ [37], первоначально предложенная как улучшение более ранней теории WF, использует в качестве ограничения частоту теплового столкновения атомов с межфазной границей [38]. Модификация теории переходного состояния WF была мотивирована результатами MD моделирования [37] выполненного с потенциалом Леннарда–Джонса, который полагался металлоподобным, показавшим, что рост кристаллов одноатомных систем может не во всех случаях ограничиваться диффузией. В частности, в области очень низких температур коэффициент диффузии стремится к нулю, но согласно результатам моделирования скорость SLI всё еще остаётся конечной и модель WF оказывается несправедливой. Следуя гипотезе [38] о том, что затвердевание одноатомных металлов ограничивается только частотой столкновений атомов расплава с поверхностью кристалла, авторы модели BGJ [37] заменили диффузионный член в (2) средней тепловой скоростью атомов  $v_T = \sqrt{3k_B T_{sl} / m}$

$$v(T_{sl}) = \frac{a}{\lambda} f_0 v_T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right) \right] = C_{(hkl)}^{BGJ} \sqrt{\frac{3k_B T_{sl}}{m}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right) \right], \quad (3)$$

где  $C_{(hkl)}^{BGJ} = \frac{a}{\lambda} f_0$  – безразмерный коэффициент,  $m$  – атомная масса.

Однако в более поздних работах [28, 37, 39], атомистическое моделирование показало, что в области значений, близких к температуре плавления, процесс кристаллизации с приемлемой точностью можно отображать кинетическими моделями с диффузионным (2) и столкновительно-тепловым ограничениями (3), а также моделями теории функционала плотности [24, 35].

Значительно меньшее число работ посвящено анализу возможности использования анализируемых кинетических моделей (2), (3) для определения скорости перемещения межфазной границы  $v_{sl}(T_{sl})$  с приемлемым согласием в температурной области не только кристаллизации, но и плавления с сильным перегревом твердой фазы.

С разработкой более точных многочастичных потенциалов для металлов был проведен ряд молекулярно-динамических исследований роста кристаллов в чистых металлах. Атомистическое моделирование [36,40] показало, что в области значений близких к температуре плавления процесс кристаллизации с приемлемой точностью может отображаться кинетическими моделями с диффузионным (3) и столкновительно-тепловым ограничениями (4), а также моделями теории функционала плотности [24, 35]. Для глубоких переохлаждений предпочтительно [36,40] использование кинетической модели

со столкновительно-тепловым ограничением [37] и модели Аррениусовского типа [41]. В области промежуточных переохлаждений на уровне  $\sim 0.7T_m$  преимущество сохраняется за моделью переходного состояния с диффузионным ограничением WF. В работе [42] специально разработанный полуэмпирический потенциал был использован для моделирования фазового превращения в неупорядоченной однокомпонентной системе. Моделирование показало, что теория WF удовлетворительно описывает результаты МД-моделирования миграции границы раздела в интервале температур от  $0.55T_m$  до  $T_m$ , тогда как теория BGJ менее точна в описании температурной зависимости скорости SLI в том же интервале температур. Ниже  $0.55T_m$  ни одна из существующих теорий не способна воспроизвести температурную зависимость скорости интерфейса.

К тому же важный вопрос о том, какую из кинетических моделей и в каком температурном диапазоне можно использовать для определения стационарной скорости движения SLI в процессах плавления–кристаллизации металлов при высоких переохлаждениях–перегревах, до настоящего времени остается без ответа. Данная проблема является также важнейшей при использовании континуальных моделей, описывающих гетерогенные механизмы плавления и кристаллизации.

## 2. Модифицированная кинетическая модель

В теории переходного состояния Джексона и Чалмерса [43] предполагается, что кристаллизация и плавление протекают через неопределенное переходное состояние, для которого характерно наличие процессов с двумя скоростями: одна описывает скорость плавления  $R_{s \rightarrow \ell}$ , а другая – скорость затвердевания  $R_{\ell \rightarrow s}$ . Разница этих двух скоростей дает скорость межфазной границы твердое тело–жидкость.

$$v_{s\ell} = R_{s \rightarrow \ell} - R_{\ell \rightarrow s}. \quad (4)$$

Промежуточное состояние (промежуточная фаза), через которое осуществляются прямой и обратный переходы, обладает некоторой энергией Гиббса  $G^*$ . Движущей силой этих переходов является разность энергий Гиббса  $G^*$  и соответствующей фазы  $G_s$ ,  $G_\ell$ , стоящих в показателе Аррениусовой экспоненты:

$$\begin{aligned} R_{s \rightarrow \ell} &= \chi_s \exp[-(G^* - G_s)/kT], \\ R_{\ell \rightarrow s} &= \chi_\ell \exp[-(G^* - G_\ell)/kT]. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\chi_s, \chi_\ell$  – коэффициенты пропорциональности, которые в классической теории полагаются равными между собой  $\chi_s = \chi_\ell = \chi$ .

Тогда скорость

$$v_{sl} = \chi \exp\left[-\frac{(G^* - G_\ell)}{kT}\right] \left\{ \exp\left[\frac{(G_s - G_\ell)}{kT}\right] - 1 \right\}. \quad (6)$$

Величина энергетического барьера, стоящая в экспоненте перед фигурной скобкой, может быть интерпретирована как энергия активации процесса, ограничивающего скорость плавления–кристаллизации. В феноменологической теории Вильсона-Френкеля этот ограничивающий процесс ассоциируется с диффузией атомов в жидкости, доставляющей атомы к фронту кристаллизации:

$$v_{sl} = \chi \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right] \left\{ \exp\left[\frac{(G_s - G_\ell)}{kT}\right] - 1 \right\}. \quad (7)$$

После выполнения термодинамических преобразований разности энергий Гиббса твердой и жидкой фаз получается окончательное выражение, основной вывод теории переходного состояния применительно к процессам плавления–кристаллизации с диффузионным ограничением:

$$v_{sl}(T_{sl}) = \chi \exp\left[-\frac{Q}{kT_{sl}}\right] \left\{ \exp\left[\frac{L_m(T_{sl} - T_m)}{T_{sl}T_m}\right] - 1 \right\}. \quad (8)$$

Здесь  $T_m$  – равновесная температура плавления,  $T_{sl}$  – температура фронта плавления,  $L_m$  – скрытая теплота плавления при температуре  $T_m$ .

Уравнение (8) показало приемлемое совпадение скорости в области кристаллизации и плавления в небольшой окрестности равновесной температуры  $T_m$  с результатами молекулярно-динамического моделирования (МДМ) и экспериментальными данными. Однако в широком температурном диапазоне, в котором процессы плавление–кристаллизация могут протекать с предельно допустимыми значениями перегрева–переохлаждения, приемлемого согласия получить не удалось, поскольку кинетика плавления–кристаллизации вдали от температуры  $T_m$  существенно отличается от кинетики в окрестности  $T_m$ .

Для преодоления данного затруднения возникла необходимость модификации кинетической модели Вильсона-Френкеля с диффузионным ограничением (8). В основу предлагаемой модификации в [44] положено предположение об асимметричности процессов прямого и обратного переходов (5) в переходном состоянии. Простейшая форма асимметрии может быть представлена в виде отсутствия равенства коэффициентов пропорциональности  $\chi_s \neq \chi_\ell$ , и отношения  $\chi_s/\chi_\ell$  в виде функциональной зависимости от температуры

$f(T_{sl})$ . С учётом отношения  $\chi_s/\chi_\ell$  выражение для скорости (6) можно представить в виде

$$v_{sl} = \chi_\ell \exp\left[-\frac{(G^* - G_\ell)}{kT}\right] \left\{ \frac{\chi_s}{\chi_\ell} \exp\left[\frac{(G_s - G_\ell)}{kT}\right] - 1 \right\}. \quad (9)$$

Или, повторив приведенные выше рассуждения,

$$v_{sl}(T_{sl}) = \chi_\ell \exp\left[-\frac{Q}{kT_{sl}}\right] \left\{ \frac{\chi_s}{\chi_\ell} \exp\left[\frac{L_m(T_{sl} - T_m)}{kT_{sl}T_m}\right] - 1 \right\}. \quad (10)$$

При определении функциональной зависимости  $\chi_s/\chi_\ell = f(T_{sl})$  воспользуемся следующими соображениями. Отношение  $\chi_s/\chi_\ell$  в общем случае отлично от единицы. Но в состоянии равновесия, когда выполняются равенства  $T_{sl} = T_m$  и соответственно  $G_s = G_\ell$ , выражение в фигурной скобке в (9),(10) должно обращаться в нуль. Это означает, что функциональная зависимость  $\chi_s/\chi_\ell = f(T_{sl})$  должна в состоянии равновесия принимать значение, равное единице.

В качестве такой зависимости, удовлетворяющей условию  $\chi_s/\chi_\ell = 1$ , можно воспользоваться соотношением

$$\frac{\chi_s}{\chi_\ell} = \exp\left[\alpha \frac{T_{sl} - T_m}{T_m}\right], \quad (11)$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент.

С учётом выражения (11) модифицированная модель с диффузионным ограничением принимает окончательный вид:

$$v_{sl}(T_{sl}) = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT_{sl}}\right] \left\{ \exp\left[\left(\frac{L_m}{kT_{sl}} + \alpha\right) \frac{T_{sl} - T_m}{T_m}\right] - 1 \right\}, \quad (12)$$

где  $D_0 = \chi_\ell$  – размерная константа.

Модифицированное уравнение (12) содержит 3 константы  $D_0$ ,  $Q$ ,  $\alpha$ , значения которых определяются из сопоставления с результатами MD расчетов с последующим применением метода наименьших квадратов [45].

### 3. Постановка вычислительного эксперимента (ВЭ) и моделирование

Определение стационарной температурной зависимости кинетической скорости SLI в диапазоне предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения осуществлялось с помощью постановки вычислительного эксперимента, состоящего из большой серии молекулярно-динамических расчетов.

В моделировании были задействованы металлы двух типов: алюминий (Al) и медь (Cu) с ГЦК (fcc) решеткой и железо (Fe) с ОЦК (bcc) решеткой. Al рассматривался в двух кристаллографических плоскостях:  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . В основу атомистических моделей положено модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. В итоге эволюция ансамбля из  $N$  точечных частиц описывается системой из  $2N$  обыкновенных дифференциальных уравнений. Взаимодействие между частицами описывалось различными многочастичными EAM потенциалами: для алюминия [46], меди [47] и для железа [48] с параметризацией [49]. Для интегрирования этой системы уравнений для всех  $N$  частиц требуется знание координат и скоростей  $(\vec{r}_i, \vec{v}_i)|_{t=0}$  в начальный момент времени  $t = 0$ . Расчетная область задавалась в форме параллелепипеда с размерами  $41 \times 5 \times 5$  нм, что соответствует  $20 \times 10 \times 10$  элементарных ячеек, содержащая 57 600 частиц. На всех трех пространственных направлениях на границах расчетной области ставились периодические граничные условия, т.е. моделируемый объект представлял собой бесконечный монокристалл металла.

Начальное состояние расчетной области для моделирования процесса гетерогенного плавления металла представляет собой твердотельную структуру со слоем жидкости в средней части расчетной области, в которой кристаллическая и жидкая фазы разделены двумя плоскими интерфейсами. Для исследования процесса плавления жидкая фаза занимает примерно 18% объема расчетной области, для исследования процесса кристаллизации  $\sim 80\%$ . В дальнейшем измерялась непосредственно скорость интерфейса в зависимости от его температуры.

В ходе расчетов с помощью термостата во всей расчетной области устанавливалось и поддерживалось фиксированное значение температуры в течение всего численного эксперимента. Одновременно баростатом удерживалось постоянное значение внешнего давления. Этим исключалось обратное влияние выделения–поглощения скрытой теплоты плавления на локальную температуру на фронтах. В результате процесс гетерогенного плавления–кристаллизации быстро выходит на стационарный режим, и изменение количества новой фазы происходит практически по линейному закону. Отслеживание положения фронтов плавления–кристаллизации осуществлялось с помощью параметра порядка.

Под предельно допустимыми значениями перегрева–переохлаждения подразумеваются значения температур, при которых, в случае перегрева, исходный кристалл ещё сохраняет механическую устойчивость, потеря которой связана с зарождением гомогенного плавления. Для стационарных условий воздействия значение предельного перегрева при  $T_{sl} \approx 1.25T_m$ , что находится в хорошем соответствии с результатами работы [7]. При нестационарном

воздействии предельная величина перегрева достигала значения  $1.5T_m$  и более, что совпадает с оценками [50].

В случае переохлаждения предельной температурой является температура, при которой переохлажденный расплав всё ещё остается чистой жидкостью. Ограничение глубокого захода в метастабильную переохлажденную область связано с образованием промежуточной (интерстициальной) фазы, для которой параметр порядка оказывается существенно больше, чем у жидкости, но значительно меньше, чем у нормального кристалла. Появление интерстициальной фазы свидетельствует о начале процесса стеклования. Температура стеклования для большинства металлов находится в области  $T_c \approx (0.3 \div 0.5)T_m$  [41]. Варианты расчетов, в которых появлялась заметная доля интерстициальной фазы, из рассмотрения исключались.

## 4. Результаты атомистического моделирования

Результатом проведенного молекулярно-динамического моделирования было получение дискретного множества значений скорости фазового фронта  $v_{\langle hkl \rangle}(T_{sl})$  в зависимости от кристаллографической ориентации интерфейса: для Al –  $v_{\langle 100 \rangle}(T_{sl})$ ,  $v_{\langle 111 \rangle}(T_{sl})$ , для Cu и Fe –  $v_{\langle 100 \rangle}(T_{sl})$  в диапазоне предельных значений перегрева–переохлаждения. Дискретные значения  $v_{\langle hkl \rangle}(T_{sl})$  на рис. 1, 2, 3 отмечены маркерами - треугольниками, кружками и прямоугольниками.

### 4.1. Построение аналитических зависимостей $v_{\langle hkl \rangle}(T_{sl})$

Построение аналитических зависимостей осуществлялось при помощи метода наименьших квадратов.

Дискретное множество значений  $v_{\langle hkl \rangle}(T_{sl})$ , полученное из молекулярно-динамического моделирования, сопоставлялось с результатами модифицированной кинетической модели, (уравнение (12)). При сопоставлении учитывалось, что уравнение (12) содержит два теплофизических параметра – равновесную температуру плавления  $T_m$  и скрытую теплоту плавления  $L_m$ , значения которых в силу особенностей используемых потенциалов взаимодействия в молекулярно-динамических расчетах могут несколько отличаться от справочных. Для корректного сравнения МД данных с кинетическими в уравнении (12) использовались значения  $T_m$  и  $L_m$ , определенные для всех рассматриваемых металлов Al, Cu, Fe из дополнительных МД расчетов, выполненных по методике [51] с теми же потенциалами [46-49]. Результаты расчетов  $T_m$  и  $L_m$  для внешнего давления  $P = 0$  приведены в таблице 1.

Полное совмещение дискретного множества значений  $v_{sl}(T_{sl})$  с уравнением (12) достигалось с помощью 3-параметрической C, Q,  $\alpha$  аппроксимации:

$$v_{sl}(T_{sl}) = C \exp\left[-\frac{Q}{kT_{sl}}\right] \left\{ \exp\left[\left(\frac{L_m}{kT_{sl}} + \alpha\right) \frac{T_{sl} - T_m}{T_m}\right] - 1 \right\}. \quad (13)$$

Наилучшее согласование, с погрешностью, не превышающей несколько процентов, во всем температурном диапазоне было достигнуто при значениях аппроксимирующих параметров  $C$ ,  $Q$ ,  $\alpha$  в (13), представленных в таблице 2.

Таблица 1

**Равновесная температура плавления  $T_m$  и скрытая теплота плавления  $L_m$  из МД расчетов**

| Металл    | $T_m$ , [К] | $L_m$ , [кДж/моль] |
|-----------|-------------|--------------------|
| <i>Al</i> | 949         | 8.9                |
| <i>Cu</i> | 1315        | 11.48              |
| <i>Fe</i> | 1775        | 15.57              |

Для их определения использовалась процедура, содержащая критерий наименьших квадратов  $\sigma$  [45], минимизирующий отклонение значений уравнения (12) с выбранными параметрами от результатов МД. Вычисленные значения критерия наименьших квадратов  $\sigma$  для каждого из потенциалов взаимодействия также приведены в Таблице 2.

Таблица 2

**Значения параметров  $C$ ,  $Q$ ,  $\alpha$  в трехпараметрической аппроксимации скорости фазового фронта  $v_{(hkl)}(T_{sl})$  и значения критерия наименьших квадратов  $\sigma$**

| Металл       | $C$ , [м/с] | $Q$ , [эВ] | $\alpha$ | $\sigma$ , [м/с] |
|--------------|-------------|------------|----------|------------------|
| $Al_{[100]}$ | 269.93      | 0.02510    | 3.6930   | 5.513            |
| $Al_{[111]}$ | 82.97       | 0.0        | 6.5076   | 7.105            |
| <i>Cu</i>    | 169.47      | 0.002317   | 4.585845 | 7.961            |
| <i>Fe</i>    | 558.706     | 0.1154158  | 3.6309   | 3.150            |

На рисунках 1, 2 сплошными синей (Al), красной (Cu) и оранжевой (Fe) линиями представлены зависимости скорости SLI  $v_{(hkl)}(T_{sl})$  в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$  при внешнем давлении  $P = 0$ .

На рис. 3 для Al сплошной красной и пунктирной чёрной линиями показаны построенные стационарные зависимости скорости SLI  $v_{(hkl)}(T_{sl})$  в кристаллографических плоскостях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  при внешнем давлении  $P = 0$ .

Отметим, что при моделировании процесса кристаллизации алюминия в области значительного переохлаждения интерфейса с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  ощутимо возрастает вероятность появления дефектов упаковки. Их накопление приводит к искривлению исходной кристаллографической плоскости, и дальнейшее распространение фронта уже идет в направлении, отличающемся от  $\langle 111 \rangle$ . По этой причине в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$  не удалось зайти в область переохлаждения ниже  $0.6T_m$ .

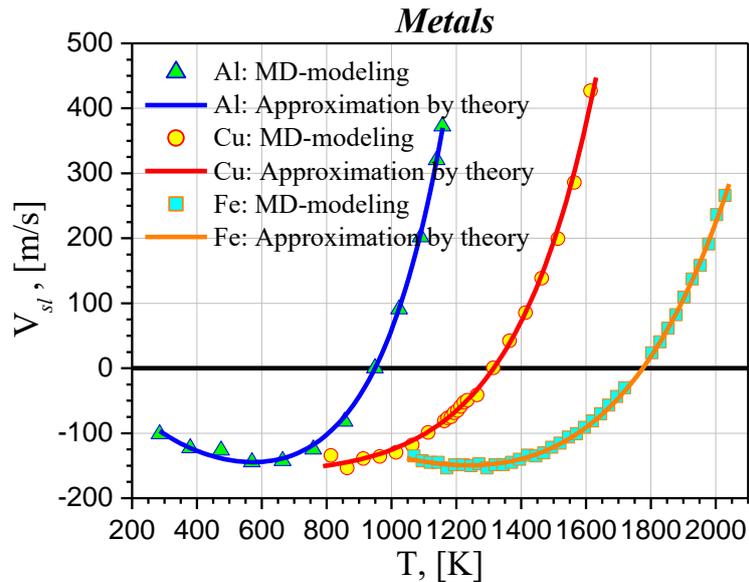


Рис.1. Температурные зависимости стационарной скорости SLI для Al, Cu, Fe в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$ .

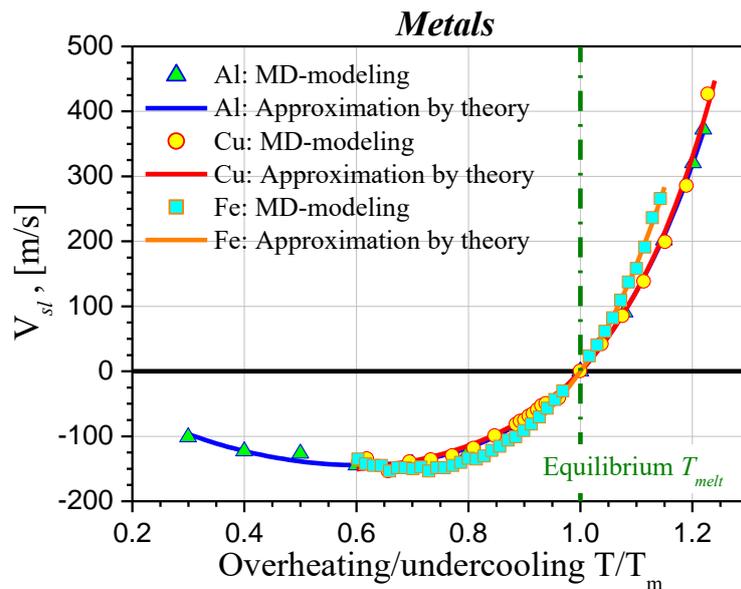


Рис.2. Зависимость скорости SLI для Al, Cu, Fe в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$  от величины перегрева–переохлаждения для Al при  $P = 0$ .

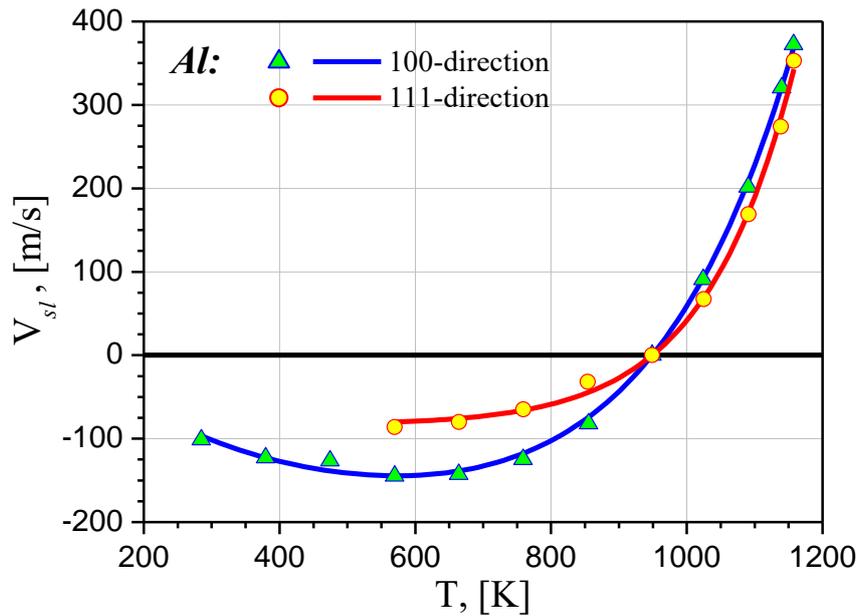


Рис. 3. Зависимость скорости SLI для Al в кристаллографических плоскостях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  от величины перегрева–переохлаждения при  $P = 0$ .

## 5. Краткий анализ полученных результатов

Полученные кривые  $v_{sl}(T_{sl})$ , характеризующие подвижность SLI для рассматриваемых (ГЦК) и (ОЦК) металлов в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$ , имеют большую общность. Ветви плавления в диапазоне  $T_m \leq T_{sl} \leq 1.25T_m$  имеют экспоненциальное поведение по мере нарастания перегрева, достигая максимальных значений  $v_{sl}(T_{sl}) \sim 300\text{-}350$  м/с. Процесс кристаллизации в области переохлаждения  $0.5T_m \leq T_{sl} \leq T_m$  протекает более сложно. Скорость кристаллизации  $v_{sl}(T_{sl})$  на всех кривых рис. 1-2 в районе  $T_{sl} \sim 0.7T_m$  имеет хорошо заметный максимум  $\sim 140 \div 160$  м/с. Следует отметить, что максимальная скорость кристаллизации Fe совпадает с аналогичными данными, полученными в [43]. Появление максимума скорости кристаллизации связано с началом образования межузельной фазы, замедляющей скорость фазового фронта. В данной работе рассматриваются только процессы кристаллизации в недостаточно охлажденной чистой жидкости. Процессы стеклования, происходящие вблизи и ниже температуры  $T_g$ ,  $0 < T_{sl} \leq T_g$  не включаются в рассмотрение, поскольку сложность и важность этого процесса, в частности, для технологических приложений, заслуживают отдельного рассмотрения.

Следует отметить большое влияние на подвижность SLI его кристаллографической ориентации. Например, для алюминия отношение максимальных скоростей кристаллизации достигает  $v_{\langle 100 \rangle}(T_{sl})/v_{\langle 111 \rangle}(T_{sl}) \approx 2$  раз, а скорости плавления - 1,2 раза, рис.3.

## Заключение

Методом молекулярной динамики исследована кинетика плавления–кристаллизации (ГЦК) и (ОЦК) металлов (Al, Cu, Fe) в диапазоне предельных значений перегрева–переохлаждения. Предельный перегрев–переохлаждение для каждого из металлов определяется значениями температуры, при которых перегретый кристалл сохраняет свойства кристалла, а переохлажденный расплав остается жидким.

а) Результаты моделирования показали, что для рассматриваемых металлов диапазон предельных значений перегрева–переохлаждения находится в пределах:

для  $Al_{\langle 100 \rangle} - T_{sl} \approx (0.3 \div 1.25)T_m$ , для  $Al_{\langle 111 \rangle} - T_{sl} \approx (0.6 \div 1.2)T_m$ , для Cu –  $T_{sl} \approx (0.6 \div 1.3)T_m$ , для Fe –  $T_{sl} \approx (0.5 \div 1.18)T_m$ .

б) Дискретный набор значений  $v_{\langle hkl \rangle}(T_{sl})$  скорости, полученных в результате атомистического моделирования, использовался для построения аналитических зависимостей стационарной скорости движения SLI  $v_{sl}(T_{sl})$  (уравнение (12)) во всем диапазоне предельных значений перегрева–переохлаждения.

в) Модифицированная кинетическая модель в одном и том же диапазоне предельного перегрева–переохлаждения позволяет получать аналитические выражения для скорости распространения SLI более высокой точности по сравнению [52] с кинетическими моделями WF и BGJ.

г) Температурные зависимости скорости границы раздела твердое тело–жидкость для Al, Cu и Fe, определенные по результатам моделирования с использованием различных кристаллографических плоскостей, демонстрируют явную асимметрию относительно точки плавления  $T_m$ , что объясняется сильным различием между кинетикой плавления в сильно перегретом состоянии и кинетикой затвердевания в сильно переохлажденном состоянии.

д) Для всех металлов изменение температурной зависимости скорости  $v_{sl}(\Delta T)$  при переходе через точку плавления  $T_m$  происходит плавно, без излома наклона.

е) Кристаллографическая ориентация металла, а не его тип кристаллической решетки, оказывает наибольшее влияние на подвижность SLI.

## Библиографический список

1. Handbook of Materials Modeling. Vol. 1, 2. Yip Sidney (Ed.). Springer, Dordrecht, Berlin, Heidelberg, New York, 2005.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учебное пособие. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит. Изд-во МФТИ, 2005.
3. Flemings M.C. Solidification processing // Metallurgical Transactions, 1974, v.5, 2121–2134. doi: 10.1007/BF02643923.

4. Lu Guo-Quan, Nygren E., Aziz M.J. Pressure-enhanced crystallization kinetics of amorphous Si and Ge: Implications for point-defect mechanisms // *J. Appl. Phys.*, 1991, v.70, №10, 5323 – 5345.
5. Li M., Ozawa S., Kuribayashi K. On determining the phase-selection principle in solidification from undercooled melts-competitive nucleation or competitive growth? // *Philos. Mag. Lett.*, 2004, v.84, №8, 483–493. doi:10.1080/0950083042000271090
6. Siwick B.J., Dwyer J.R., Jordan R.E., Miller R.J.D. An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction // *Science*, 2003, v. 302, №5649, 1382–1385. doi:10.1126/science.1090052
7. Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Progress in Materials Science*, 2007, v.52, №8, 1175–1262.
8. Belonoshko A.B., Skorodumova N.V., Rosengren A., Johansson B. Melting and critical superheating // *Phys. Rev. B.*, 2006, v.73, №012201(1-3). doi: 10.1103/PhysRevB.73.012201
9. Berjeza N.A., Velikevitch S.P., Mazhukin V.I., Smurov I., Flamant G. Influence of temperature gradient to solidification velocity ratio on the structure transformation in pulsed- and CW-laser surface treatment // *Appl. Surf. Sci.*, 1995, v.86, №1-4, 303–309. doi:10.1016/0169-4332(94)00446-3
10. Aziz M.J. Interface attachment kinetics in alloy solidification // *Metallurgical and Materials Transactions A (MMTA)*, 1996, v.27, 671–686. doi: 10.1007/BF02648954.
11. Lipton J., Kurz W., Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys // *Acta Metallurgica*. 1987, v.35, №4, 957-964. doi: 10.1016/0001-6160(87)90174-X
12. Asta M., Beckermann C., Karma A., Kurz W., Napolitano R., Plappf M., Purdy G., Rappaz M., Trivedi R. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions. Overview № 146 // *Acta Materialia*, 2009, v.57, №4, 941–971. doi: 10.1016/j.actamat.2008.10.020.
13. Hoyt J.J., Asta M., Karma A. Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification // *Materials Science and Engineering: R:Report*, 2003, v. 41, 121–163. doi:[10.1016/S0927-796X\(03\)00036-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(03)00036-6)
14. Galenko P. K., Alexandrov D. V. From atomistic interfaces to dendritic patterns // *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 2018, v.376, №20170210, 1-9. doi: 10.1098/rsta.2017.0210.
15. Tsao J.Y., Aziz M.J., Thompson M.O., Peercy P.S. Asymmetric Melting and Freezing Kinetics in Silicon // *Physical Review Letters*, 1986, v. 56, № 25, 2712–2715. doi:10.1103/physrevlett.56.2712
16. *Advances in the Application of Lasers in Materials Science*, P.M. Ossi (ed.). Springer Series in Materials Science 274, Springer Nature Switzerland AG, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-96845-2\_5.

17. Yan J., Liu P., Lin Z., Wang H., Chen H., Wang C., Yang G. Directional Fano Resonance in a Silicon Nanosphere Dimer // *ACS Nano*, 2015, v.9, №3, 2968-2980. doi: 10.1021/nn507148z.
18. Cheng J., Liu Ch., Shang Sh., Liu D., Perrie W., Dearden G., Watkins K. A review of ultrafast laser materials micromachining // *Optics & Laser Technology*, 2013, v.46, 88-102. doi:[10.1016/j.optlastec.2012.06.037](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.06.037)
19. Mazhukin V.I., Demin M.M., Shapranov A.V. High-speed laser ablation of metal with pico- and subpicosecond pulses // *Appl. Surf. Sci.*, 2014, v. 302, 6-10. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.111.
20. Cesaria M., Caricato A.P., Beccaria M., Perrone A., Martino M., Taurino A., Catalano M., Resta V., Klini A., Gontad F. Physical insight in the fluence-dependent distributions of Au nanoparticles produced by sub-picosecond UV pulsed laser ablation of a solid target in vacuum environment // *Appl. Surf. Sci.*, 2019, v.480, 330-340. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.022.
21. Mene'ndez-Manjo'n A., Barcikowski S., Shafeev G.A., Mazhukin V.I., Chichkov B.N. Influence of beam intensity profile on the aerodynamic particle size distributions generated by femtosecond laser ablation // *Laser and Particle Beams*, 2010, v.28, 45-52. doi:10.1017/S0263034609990553
22. Perepezko J.H., Wilde G. Melt undercooling and nucleation kinetics // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016, v.20, №1, 3-12. doi: 10.1016/j.cossms.2015.07.001.
23. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Mazhukin A.V., Koroleva O.N. Mathematical formulation of a kinetic version of Stefan problem for heterogeneous melting/crystallization of metals // *Math. Montis.*, 2016, v.36, 58 - 77.
24. Shen Chen Yu, Oxtoby D.W. Density functional theory of crystal growth: Lennard-Jones fluids // *J. Chem. Phys.*, 1996, v.104, №11, 4233 - 4242. doi: 10.1063/1.471234.
25. Mendeleev M.I., Rahman M.J., Hoyt J.J., Asta M. Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals // *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2010, v.18, 074002(1-18). doi:[10.1088/0965-0393/18/7/074002](https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/7/074002)
26. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Demin M.M., Kozlovskaya N.A. Temperature dependence of the kinetics rate of the melting and crystallization of aluminum // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2016, v.43, №9, 283-286.
27. Karma A., Tournet D. Atomistic to continuum modeling of solidification microstructures // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016, v.20, №1, 25-36. doi:10.1016/j.cossms.2015.09.001
28. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Perezhigin V.E., Koroleva O.N., Mazhukin A.V. Kinetic melting and crystallization stages of strongly superheated and supercooled metals // *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017, v.9, №4, 448-456.

29. Kluge M.D., Ray J.R. Velocity versus temperature relation for solidification and melting of silicon: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. B*, 1989, v.39, №3, 1738 -1746.
30. Tymczak C.J., Ray J.R. Asymmetric Crystallization and Melting Kinetics in Sodium: A Molecular-Dynamics Study // *Phys. Rev. Lett.*, 1990, v. 64, № 11, 1278 - 1281.
31. Wilson H.A. On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids // *Philos. Mag.*, 1900, v. 50, 238-250.
32. Frenkel Ja.I. Note on the relation between the speed of crystallization and viscosity // *Phys. Z. Sowjet Union*, 1932, v.1, 498 - 499.
33. Frenkel J. *Kinetic Theory of Solids*. Oxford University Press, N. Y., 1946.
34. Jackson K. A. The Interface Kinetics of Crystal Growth Processes // *Interface Science*, 2002, v. 10, № 2/3, 159–169.
35. Mikheev L.V., Chernov A. A. Mobility of a diffuse simple crystal—melt interface // *J. Crystal Growth*, 1991, v. 112, № 2-3, 591–596. doi:10.1016/0022-0248(91)90340-b
36. Ashkenazy Y., Averback R. S. Atomic mechanisms controlling crystallization behaviour in metals at deep undercoolings // *Europhysics Letters (EPL)*, 2007, v.79, №2, 26005(1-6). doi: 10.1209/0295-5075/79/26005.
37. Broughton J.Q., Gilmer G.H., Jackson K.A. Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid // *Phys. Rev. Lett.*, 1982, v.49, 1496 -1500.
38. Turnbull D. On the relation between crystallization rate and liquid structure // *J. Phys. Chem.*, 1962, v.62, №4, 609 – 613.
39. MacDonald C. A., Malvezzi A. M., & Spaepen F. Picosecond time-resolved measurements of crystallization in noble metals // *JAP*, 1989, v. 65, № 1, 129–136. doi:10.1063/1.342586
40. Chan W. L., Averback R. S., Cahill D. G., Ashkenazy Y. Solidification velocities in deeply undercooled silver // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, v. 102, № 9, 095701(1-4). doi: 10.1103/PhysRevLett.102.09570.
41. Ashkenazy Y., Averback R.S. Kinetic stages in the crystallization of deeply undercooled body-centered-cubic and face-centered-cubic metals // *Acta Materialia*, 2010, v.58, 524–530.
42. Mendeleev M.I. Molecular dynamics simulation of solidification and devitrification in a one-component system // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2012, v.20, №4, 045014(1-17). doi: [10.1088/0965-0393/20/4/045014](https://doi.org/10.1088/0965-0393/20/4/045014).
43. Jackson K.A., Chalmers B. Kinetics of solidification // *Can. J. Phys.*, 1956, v.34, 473 – 490.
44. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Mazhukin A.V., Breslavsky P.V. Atomistic modeling of the dynamics of the solid/liquid interface of Si melting and crystallization taking into account deeply superheated/supercooled states // *Math. Montis.*, 2020, v.47, 87-99. doi: 10.20948/mathmontis-2020-47-8.
45. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Физматлит, 1989.

46. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Ashitkov S.I., Nishihara K. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, v.255, №24, 9592-9596.
47. Foiles S. M., Baskes M. I., Daw M. S. Embedded-Atom-Method Functions for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys // *Phys. Rev. B*, 1986, v. 33, 7983 -7991.
48. Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Philos. Mag.*, 2003, v.83, №35, 3977–3994.
49. Ackland G.J., Mendeleev M.I., Srolovitz D.J., Han S., Barashev A.V. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in  $\alpha$ -iron // *J. Phys. Condens. Matter*, 2004, v.16, s2629 (1-14).
50. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., Linde D. von der, Anisimov S.I. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation // *Phys. Rev. B*, 2002, v.65, 092103(1-4).
51. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Perezhigin V.E. Matematicheskoe modelirovanie teplofizicheskix svojstv, processov nagreva i plavleniya metallov metodom molekulyarnoj dinamiki // *Math. Montis.*, 2012, v.24, 47 – 66.
52. Mazhukin, V.I., Shapranov, A.V., Koroleva O.N. Atomistic modeling of crystal-melt interface mobility of fcc (Al, Cu) and bcc (Fe) metals in strong superheating/undercooling states // *Math. Montis.*, 2020, v.48, 70-85. doi: 10.20948/mathmontis-2020-48-7

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 3  |
| 1. Основные кинетические модели .....                                 | 4  |
| 2. Модифицированная кинетическая модель .....                         | 7  |
| 3. Постановка вычислительного эксперимента (ВЭ) и моделирование ..... | 9  |
| 4. Результаты атомистического моделирования .....                     | 11 |
| 4.1. Построение аналитических зависимостей $v_{(nkl)}(T_{st})$ .....  | 11 |
| 5. Краткий анализ полученных результатов .....                        | 14 |
| Заключение .....  | 15 |
| Библиографический список .....  | 15 |