

01.4;02.1

Влияние примесей легких элементов на скорость движения фронта кристаллизации в Ni и Ag: молекулярно-динамическое моделирование

© Г.М. Полетаев¹, И.В. Зоря²¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия² Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2020 г.

В окончательной редакции 10 марта 2020 г.

Принято к публикации 16 марта 2020 г.

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примесей легких элементов (C, N, O) на скорость движения фронта кристаллизации в ГЦК-металлах (Ni и Ag). Получены зависимости скорости кристаллизации от концентрации примесей. Показано, что наличие примесей приводит к существенному замедлению скорости движения фронта кристаллизации в металлах. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую они вызывают, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металл, кристаллизация, примесь, фронт кристаллизации.

DOI: 10.21883/00000000000

Кристаллизация металлов и сплавов относится к технологически распространенным и важным процессам. Несмотря на большое внимание к процессу кристаллизации и продолжительное его исследование, до сих пор остаются нерешенные вопросы даже для однокомпонентных материалов, причем это касается кинетики не только относительно более сложного гомогенного механизма кристаллизации [1–3], связанного с зарождением кристаллических зародышей, но и гетерогенного [4–8], когда процесс сопровождается движением фронта кристаллизации. В частности, в настоящее время существует две конкурирующие кинетические модели движения фронта кристаллизации: с диффузионным ограничением (diffusion limited) и с ограничением тепловых столкновений (collision limited) [1,4,7]. В [7] с помощью эксперимента и компьютерного моделирования кристаллизации серебра показано, что лучше описывает кинетику фронта кристаллизации первая модель (с диффузионным ограничением), но, как оказалось, и она расходится с данными компьютерного эксперимента при очень больших переохлаждениях — при температурах ниже $0.5T_m$, где T_m — температура плавления. Кроме того, выяснено, что скорость фронта кристаллизации зависит от кристаллографической ориентации межфазной границы между растущим кристаллом и расплавом [6,8].

Введение примесей в металл существенно усложняет процесс его кристаллизации. Взаимодействие примесных атомов легких элементов с металлами вызывает большой научный и технологический интерес. Настоящая работа посвящена изучению с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния примесных атомов углерода, азота и кислорода на скорость движения фронта кристаллизации в никеле и серебре. Выбор

металлов Ni и Ag обусловлен тем, что они обладают существенно различающимися радиусами атомов (1.44 Å для Ag и 1.24 Å для Ni [9]), но при этом имеют почти одинаковую электроотрицательность (1.93 для Ag и 1.91 для Ni по шкале Полинга [10]). Другими словами, данные металлы по отношению к взаимодействию с примесными атомами отличает преимущественно размерный фактор — параметры кристаллических решеток.

Расчетная ячейка в молекулярно-динамической модели в настоящей работе создавалась в форме вытянутого параллелепипеда (рис. 1). Вдоль осей X и Y задавались периодические граничные условия. На торцах параллелепипеда кристаллическая структура во время компьютерного эксперимента оставалась зафиксированной (темно-серые атомы на рис. 1), что имитировало стартовое положение фронта кристаллизации. Без него (или каких-либо других центров кристаллизации) кристаллизация в молекулярно-динамической модели происходит в процессе сравнительно длительных компьютерных экспериментов и при низких скоростях охлаждения (порядка 10^{13} K/s) [11]. Аналогичная модель использовалась в работах [4,5,8] при моделировании кристаллизации в чистых металлах.

Взаимодействия атомов металла друг с другом описывались с помощью многочастичных потенциалов Клери–Росато [12]. Для описания взаимодействий примесных атомов C, N, O с атомами металлов и атомов примесей друг с другом использовались потенциалы Морзе из работы [13]. Оба типа потенциалов хорошо зарекомендовали себя в ряде расчетов, выполненных ранее методом молекулярной динамики [13,14].

Примесные атомы C, N или O вводились случайно по всему объему расчетной ячейки. Концентрация приме-

сей варьировалась от 0 до 10 at.%. Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла, при этом учитывалось тепловое расширение металла. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Нозе–Гувера. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 fs.

На первом этапе расчетная ячейка плавилась путем выдерживания при температуре, значительно превышающей температуру плавления. Затем включался термостат и проводилось выдерживание при постоянной температуре $0.9T_m$. Во время молекулярно-динамического эксперимента фронт кристаллизации двигался от торцов расчетной ячейки к ее центру (рис. 1). Скорость движения фронта определялась как средняя скорость от обоих торцов. На рис. 2 изображены зависимости скорости движения фронта кристаллизации при температуре $0.9T_m$ от концентрации примесных атомов. Как видно, введение примесных атомов существенно снижает скорость кристаллизации: введение 10 at.% приводило к снижению скорости фронта кристаллизации в обоих металлах почти в 3 раза. При этом влияние усиливается в направлении C–N–O. Сравнивая зависимости для Ni и Ag, следует заметить, что для Ni влияние примесей проявилось более сильно.

В кинетической модели Вильсона–Френкеля с диффузионным ограничением скорость движения фронта кристаллизации задается выражением [1,4,6,7]:

$$v(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\right], \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации миграции атома в жидкой фазе, k — постоянная Больцмана, T — температура, $\Delta\mu$ — разность свободных энергий жидкого и кристаллического состояний.

С ростом концентрации примесных атомов в металле средние величины E и $\Delta\mu$, очевидно, будут изменяться: энергия миграции в жидкой фазе E из-за создания относительно крепких связей между атомами металла и примеси будет повышаться, а величина $\Delta\mu$ из-за дилатационного эффекта примесей будет снижаться. И то, и другое будет приводить, согласно формуле (1), к снижению скорости движения фронта кристаллизации.

Механизм торможения кристаллизации примесными атомами, таким образом, заключается в замедлении образования новой кристаллической структуры и во внесении ими разупорядочивающего эффекта при ее создании. Примесные атомы вызывают локальную деформацию, искажение кристаллической решетки. При этом наибольшие смещения соседних с примесью атомов металла наблюдались нами как раз для кислорода в никеле, а наименьшие — для углерода в серебре.

Найденные нами скорости движения фронта кристаллизации согласуются со значениями, полученными другими исследователями. В [8] для чистого Ni при температуре 1550 K ($0.9T_m$) методом молекулярной динамики

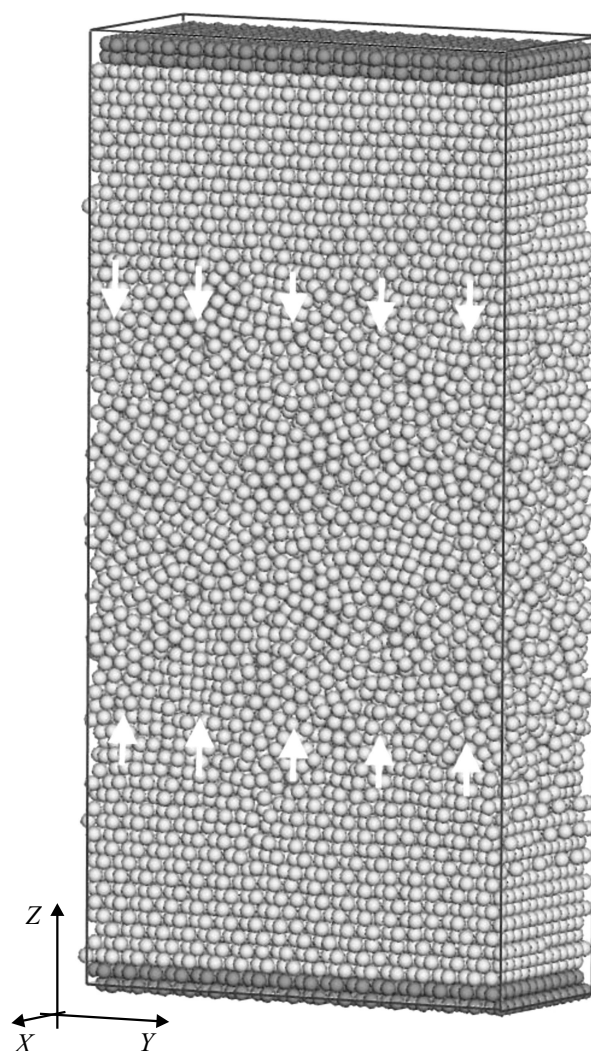


Рис. 1. Расчетная ячейка для моделирования кристаллизации. Темно-серые атомы оставались неподвижными в процессе моделирования. Светлыми стрелками показано направление движения фронта кристаллизации.

были получены скорости 70 m/s при ориентации межфазной границы (110) и 90 m/s при ориентации (100). В [7] экспериментально и с помощью моделирования для чистого Ag при температуре 1100 K ($0.9T_m$) были получены значения скорости в диапазоне 40–50 m/s.

На рис. 3 изображены примеры структур расчетных ячеек в процессе протекания кристаллизации в условиях наличия высокой концентрации примесных атомов (10 at.%). Следует отметить особенности кристаллизации при содержании в металлах различных примесей. Для углерода характерным было образование агрегатов при достаточно высоких концентрациях примесных атомов (отмечены цифрой 1 на рис. 3, а). Фронт кристаллизации задерживался на данных агрегатах. В результате искажения кристаллической структуры вблизи агрегатов зачастую формировались дислокации несоответствия (отмечены цифрой 2 на рис. 3, а). При

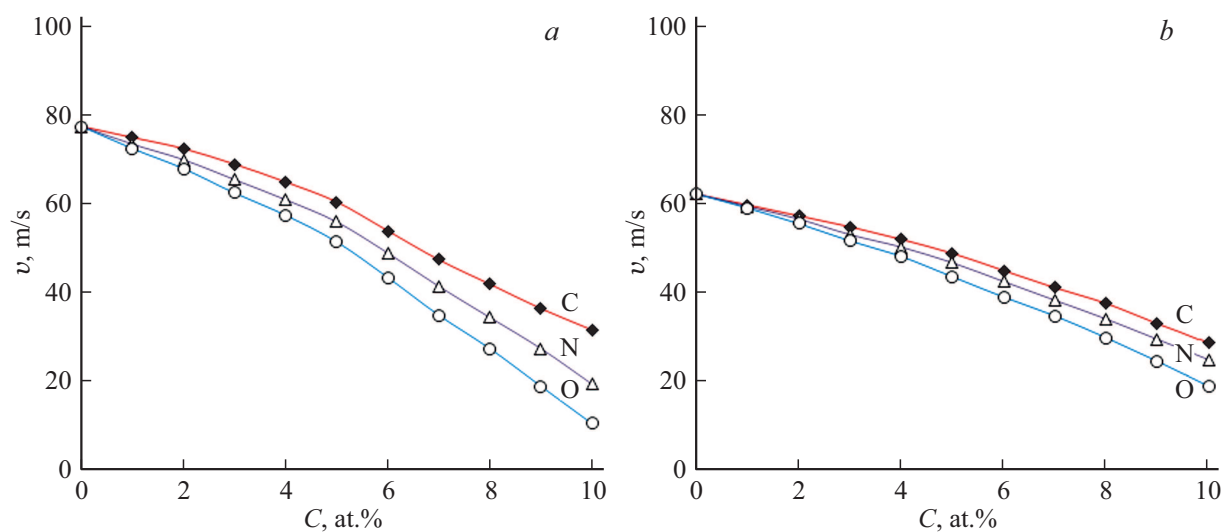


Рис. 2. Зависимости скорости движения фронта кристаллизации при температуре термостата $0.9 T_m$ от концентрации примесных атомов: *a* — в Ni, *b* — в Ag.

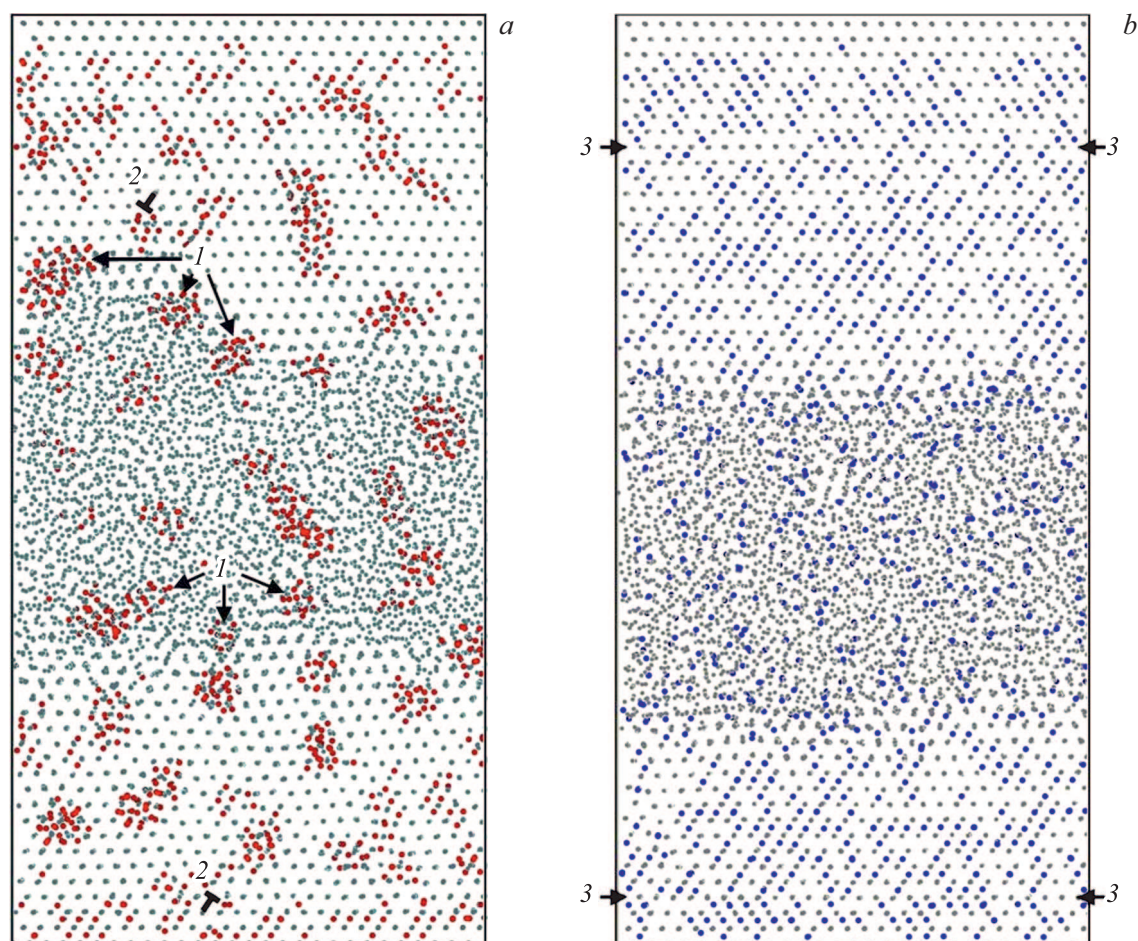


Рис. 3. Примеры расчетных ячеек с примесями в Ni после моделирования при температуре $0.9 T_m$ (1553 K). *a* — 10 at.% атомов углерода, 50 ps (*1* — агрегаты атомов углерода, *2* — дислокации); *b* — 10 at.% атомов кислорода, 150 ps (*3* — двойник).

кристаллизации в условиях наличия примесей кислорода и азота дислокации наблюдались гораздо реже, однако

часто наблюдались двойники (отмечены цифрой 3 на рис. 3, *b*), параллельные линии фронта кристаллизации.

Схожее поведение примесей было обнаружено нами ранее в [14] при изучении их влияния на скорость миграции границ наклона $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в Ni, Ag и Al. Введение 5 at.% примесей приводило к снижению скорости миграции границ почти на порядок. При этом атомы углерода так же стремились образовать агрегаты, которые, закрепляясь на границе зерен, становились эффективными стопорами, препятствующими ее перемещению. Атомы кислорода, как и в настоящей работе, агрегатов не образовывали, но из-за высоких значений энергии связи с границами так же эффективно тормозили их миграцию.

Таким образом, в настоящей работе с помощью молекулярно-динамического моделирования показано, что наличие примесей легких элементов приводит к существенному замедлению скорости движения фронта кристаллизации в металлах. Торможение примесными атомами фронта кристаллизации связано с локальной деформацией кристаллической решетки, которую они вызывают, и, как правило, чем больше эта деформация, тем сильнее примесные атомы тормозят фронт кристаллизации. Еще одной причиной замедления кристаллизации примесями может служить снижение энергии миграции атомов в расплаве вследствие образования сравнительно крепких связей атомов металла с примесями.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Galenko P.K., Ankudinov V., Reuther K., Rettenmayr M., Salhoumi A., Kharanzhevskiy E.V. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2019. V. 377. P. 20180205.
- [2] Jha S.K., Karthika S., Radhakrishnan T.K. // *REFFIT*. 2017. V. 3. P. 94–100.
- [3] Стеценко В.Ю. // *Литье и металлургия*. 2013. № 1 (69). С. 48–54.
- [4] Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е., Королева О.Н., Мажукин А.В. // *Мат. моделирование*. 2016. Т. 28. № 12. С. 83–94.
- [5] Mendelev M.I., Zhang F., Song H., Sun Y., Wang C.Z., Ho K.M. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 214705.
- [6] Sun G., Xu J., Harrowell P. // *Nature Mater.* 2018. V. 17. P. 881–886.
- [7] Chan W.-L., Averback R.S., Cahill D.G., Ashkenazy Y. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 095701.
- [8] Zhang H.Y., Liu F., Yang Y., Sun D.Y. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 10241.
- [9] Goldschmidt H.J. *Interstitial alloys*. London: Butterworths, 1967. 640 p.
- [10] Pauling L. *The nature of the chemical bond*. 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 664 p.
- [11] Poletaev G.M., Krasnov V.Yu., Starostenkov M.D., Medvedev N.N. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 98. P. 042011.
- [12] Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 22–33.
- [13] Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A. // *Физика и механика материалов*. 2019. Т. 42. № 4. С. 380–388.
- [14] Poletaev G.M., Zorya I.V., Rakitin R.Y., Iliina M.A., Starostenkov M.D. // *Письма о материалах*. 2019. Т. 9. № 4. С. 391–394.