

УДК 538.9;536.4;532.782

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ

В. И. Мажукин^{1,2}, А. В. Шапранов^{1,2}, М. М. Демин¹, Н. А. Козловская³

С помощью метода молекулярной динамики выполнено моделирование процесса гетерогенного плавления/кристаллизации алюминия в условиях, когда фазовый фронт распространяется по перегретой/переохлажденной фазе. Определена зависимость скорости фазового фронта от величины отклонения температуры от равновесной температуры плавления. Полученная из атомистического моделирования зависимость использовалась в качестве аппроксимирующей функции, для получения температурной зависимости кинетической скорости в аналитической форме. Впервые построена стационарная температурная зависимость кинетической скорости $v(T_{sl})$ для предельных значений перегрева – переохлаждения алюминия.

Ключевые слова: перегретые-переохлажденные состояния, кинетическая скорость, атомистическое моделирование, плавление-кристаллизация.

Плавление твердого тела и затвердевание жидкости относятся к распространенным явлениям в природе. Известны два механизма плавления/кристаллизации: гетерогенный (или его ещё называют поверхностным или фронтальным) и гомогенный (объёмный). В первом случае, в рамках классической термодинамики [1], плавление твердых тел и затвердевание жидкости определяются как фазовые превращения I-го рода, происходящие при определенной температуре T_m , которой соответствует равенство

¹ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 125047 Россия, Москва, Миусская пл., д. 4; e-mail: vim@modhef.ru.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, д. 31.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: menkova@sci.lebedev.ru.

свободных энергий Гиббса твердого и жидкого состояний. Гетерогенным механизмам плавления/кристаллизации соответствует движение сплошной среды с поверхностью сильного разрыва (межфазная поверхность раздела), на которой скачком изменяются теплофизические и оптические характеристики: внутренняя энергия ε (энтальпия H), коэффициенты теплоемкости C_p и теплопроводности λ , плотность ρ , давление p . На межфазной границе раздела $\Gamma_{sl}(t)$ вводятся понятия скорости движения фронта $v_{st}(t)$ и двух температур: равновесной температуры плавления T_m (температура фазового состояния) и температуры на подвижной границе T_{sl} (температура фазового перехода). Гомогенный механизм плавления характеризуется зарождением новой фазы (жидкости) в некотором объеме перегретого кристалла. Аналогично гомогенное затвердевание происходит в некотором объеме переохлажденной жидкости. Метастабильные перегретые и переохлажденные состояния присущи всем механизмам плавления и затвердевания. Пределы перегрева твердых тел и переохлаждения жидких реализуемые при очень высоких скоростях нагрева/охлаждения (например, нагрев с помощью интенсивных ультракоротких лазерных импульсов) относятся к фундаментальным проблемам, которые интенсивно изучаются [2–5] совместно с их многочисленными приложениями [6]. Гомогенные фазовые переходы в данной работе не рассматриваются.

В гетерогенных фазовых переходах основополагающей величиной, описывающей кинетику процессов кристаллизации и плавления, является скорость межфазной границы $v_{sl} = v(T_{sl})$, представляющая собой функцию отклонения температуры T_{sl} от равновесной температуры плавления T_m , $(\Delta T - T_{sl} - T_m)$. В большинстве теоретических исследований для определения функции $v(T_{sl})$ используют некоторые обобщения теории Вильсона–Френкеля [7, 8]. Одна из наиболее известных моделей основывается на механизме диффузионного ограничения скорости фронта кристаллизации – плавления [9]. Скорость фронта кристаллизации – плавления $v(T_{sl})$ с диффузионным ограничением выражается уравнением

$$v(T_{sl}) = C \exp\left(-\frac{Q}{k_B T_{sl}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right)\right], \quad (1)$$

где C – подгоночный параметр, Q – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, $k_B T_{sl}$ – средняя тепловая энергия для одного атома, L_m – скрытая теплота плавления. Уравнение (1) использовалось для исследования кинетики плавления – кристаллизации кремния в относительно небольшой окрестности температуры T_m [10, 11]. Результаты сравнивались с результатами молекулярно-динамического моделирования с потенциалом взаимодействия Стиллинджера–Вебера [12] и экспериментальными данными

ми. Сравнение показало приемлемое совпадение. Для чистых металлов молекулярно-динамическое моделирование кинетики кристаллизации [10] с использованием потенциала взаимодействия Леннарда–Джонсона [13] показало, что при больших переохлаждениях, где коэффициент диффузии D очень мал, скорость роста новой фазы в одноатомных металлах оказывалась значительно более высокой, чем значения скорости движения межфазной границы, определяемой из уравнения (1). Авторы пришли к заключению, что затвердевание должно ограничиваться не диффузией, а частотой столкновений атомов жидкой фазы с гранями кристалла. В этом случае диффузионный член (экспонента $\exp(-Q/k_B T_{sl})$), заменен выражением для средней тепловой скорости $v_T = \sqrt{3k_B T/m}$. Выражение для скорости распространения межфазной границы расплав – твердое тело приобретает вид

$$v(T_{sl}) = \frac{af}{\lambda} v_T \left[\exp\left(\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right) - 1 \right] = C \left(\frac{3k_B}{m} T_{sl}\right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{L_m}{k_B T_m} \frac{\Delta T}{T_{sl}}\right) - 1 \right], \quad (2)$$

где коэффициент $C = af/\lambda$, m – атомная масса, a – межатомное расстояние, $\lambda < a$ – средняя длина свободного пробега атома жидкости до столкновения с поверхностью кристалла, $f < 1$ – коэффициент эффективности (константа порядка единицы), учитывающий тот факт, что некоторые из столкновений неэффективны для процесса кристаллизации.

Полученная зависимость (2) использовалась для исследования кинетики плавления – кристаллизации натрия [14] в окрестности температуры T_m . Результаты сравнивались с результатами молекулярно-динамического моделирования с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонсона и экспериментальными данными. При соответствующем выборе подгоночных коэффициентов было получено вполне удовлетворительное совпадение результатов.

Указанные подходы к определению кинетики плавления и кристаллизации содержат два основных недостатка: узкий температурный диапазон (окрестность равновесной температуры T_m) перегретых и переохлажденных состояний, в котором гарантирована адекватность результатов; наличие величин, влияние которых плохо исследовано, и учитывается в виде подгоночных параметров, способ подбора которых неизвестен при глубоком заходе в метастабильную область перегретых и переохлажденных состояний.

Целью данной работы является разработка простого метода построения стационарной температурной зависимости кинетической скорости процессов плавления – кристаллизации металлов в широкой области перегрева и переохлаждения с заранее определенными аппроксимационными коэффициентами. Для этой цели используется атомисти-

ческое моделирование кинетики плавления – кристаллизации алюминия с потенциалом взаимодействия погруженного атома (ЕАМ) [15] с последующей аппроксимацией выражением (2).

В основу молекулярно-динамического моделирования (МДМ) положено модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. Каждая из N точечных частиц: имеет массу, радиус-вектор и скорость соответственно $m_i, \vec{r}_i, \vec{v}_i, i = 1 \dots N$; взаимодействие посредством сил $\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}, U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ – потенциальная энергия; взаимодействие с внешними полями посредством силы \vec{F}_i^{ext} .

Математическая модель состоит из системы $2N$ дифференциальных уравнений, их разностного аналога (разностной схемы), потенциала межатомного взаимодействия и специфически определяемых начальных и граничных условий. Из численного решения системы дифференциальных уравнений определяются координаты и скорости (\vec{r}_i, \vec{v}) всех N частиц в любой момент времени.

В качестве объекта исследований был выбран алюминий, имеющий в твердом состоянии ГЦК-кристаллическую решетку. Молекулярно-динамическое моделирование процесса гетерогенного плавления – кристаллизации металла осуществлялось в условиях, распространения фазового фронта по перегретой/переохлажденной фазе вещества.

Расчетная область размером $5 \times 5 \times 41$ нм в форме параллелепипеда заполнена 57600 частицами, взаимодействующими посредством ЕАМ потенциала для алюминия [15]. Во всех трех пространственных направлениях на границы расчетной области налагаются периодические граничные условия, обеспечивающие постоянство числа частиц. В области межфазной границы частицы образуют сложную структуру, содержащую две фазы: кристаллическую и жидкую. На начальном этапе жидкая фаза занимает примерно 18% объема расчетной области для исследования процесса кристаллизации, а кристаллическая – $\sim 80\%$.

Исследование кинетики плавления-кристаллизации осуществлялось постановкой серии вычислительных экспериментов в диапазоне переохлаждения жидкой фазы и перегрева твердой – относительно равновесной температуры плавления T_m соответственно на -50% и $+20\%$.

Результатом проведенного молекулярно-динамического моделирования было получение температурной зависимости скорости фазового фронта $v(T_{sl})$ в диапазоне предельных перегрева и переохлаждения алюминия, обозначенной на рис. 1 кружками.

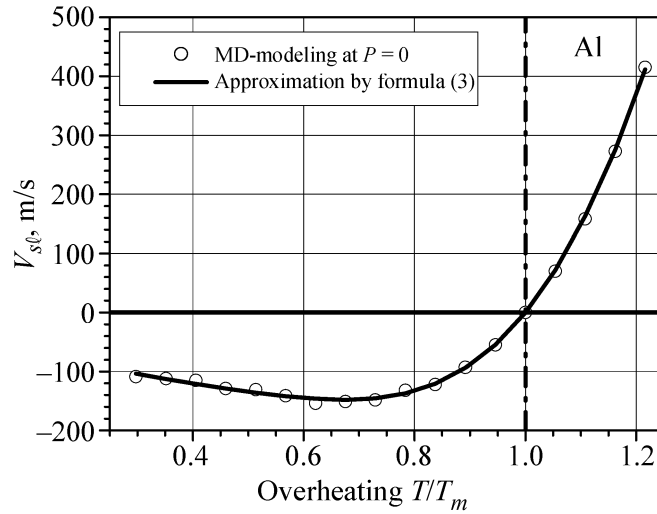


Рис. 1: Зависимость скорости фронта плавления/кристаллизации от величины перегрева/переохлаждения для алюминия.

Следующим шагом было сопоставление результатов молекулярно-динамического моделирования с результатами кинетического подхода [10], уравнение (2).

Т а б л и ц а 1

Расчетные (МДМ) и экспериментальные [17] значения T_m и L_m

Металл	Источник	T_m , К	L_m , кДж/моль
Al	МДМ	925	8.9
	[17]	933.2	10.8

Уравнение (2) содержит два теплофизических параметра – значения равновесной температуры плавления T_m и скрытой теплоты плавления L_m . Поскольку эти значения в молекулярно-динамическом подходе могут несколько отличаться от реальных (в силу несовершенства используемых потенциалов взаимодействия), для чистоты сравнения двух кривых необходимо в уравнении (2) использовать те же значения T_m и L_m , что и в МДМ. Для их определения по методикам, изложенным в [16] использовалось МДМ с тем же потенциалом [15]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Используя, полученную МДМ температурную зависимость $v(T_{sl})$, в качестве аппроксимирующей функции, уравнение (2) было модифицировано введением двух дополнительных коэффициентов – α в показатель экспоненты и β в предэкспоненту:

$$v(T_{sl}) = \beta \sqrt{\frac{3k_B}{m} T_{sl}} \left[\exp \left(\alpha \frac{L_m}{k_B T_m} \cdot \frac{T_{sl} - T_m}{T_{sl}} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Наилучшее согласование с погрешностью, не превышающей несколько процентов во всем температурном диапазоне, было достигнуто при следующих значениях аппроксимирующих коэффициентов: $\alpha = 5.28$ и $\beta = 0.26$. На рис. 1 модифицированная зависимость показана сплошной линией.

Полученная температурная зависимость кинетической скорости $v(T_{sl})$ в аналитической форме важна для формулировки континуальных моделей, описывающих быстрые фазовые переходы в приближении различных вариантов задачи Стефана [18].

Таким образом в данной работе предложен простой метод построения важнейшей кинетической характеристики гетерогенного механизма плавления-кристаллизации металлов – скорости движения фазового фронта, на примере плавления – кристаллизации алюминия впервые построена стационарная температурная зависимость скорости $v(T_{sl})$ для предельных значений перегрева – переохлаждения. Построенная зависимость содержит два аппроксимационных коэффициента, не зависящих от температуры. Данный метод позволяет построить температурные зависимости кинетической скорости $v(T_{sl})$ для широкого класса металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15–11–00032.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин, *Техническая термодинамика* (Москва, Энергоатомиздат, 1983).
- [2] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, and D. von der Linde, *Phys. Rev. B*, **65**, 092103 (2002).
- [3] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, *Science* **302**, 1382 (2003)
- [4] A. Yu. Kuksin, G. E. Norman, V. V. Stegailov, and A. V. Yanilkin, *Comp. Phys. Com.*, **177**, 34 (2007).
- [5] Y. Ashkenazy and R. S. Averbach, *Acta Materialia* **58**, 524 (2010).
- [6] J. Cheng, C. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, and G. Dearden, *Opt. Laser Technol* **46**, 88 (2013).
- [7] H. A. Wilson, *Philos. Mag.*, **50**, 238 (1900).
- [8] Ja. I. Frenkel, *Phys. Z. Sowjet Union* **1**, 498 (1932).
- [9] K. A. Jackson, *Interface Science* **10**, 159 (2002).
- [10] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, and K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1496 (1982).

- [11] M. D. Kluge and J. R. Ray, Phys. Rev. B, **39**(3), 1738 (1989).
- [12] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. **B31**(8), 5262 (1985).
- [13] J. E. Jones, Proc. R. Soc. Lond., **A 106**(738), 463 (1924).
- [14] C. J. Tymczak and J. R. Ray, Phys. Rev. Lett., **64**(11), 1278 (1990).
- [15] V. I. Mazhukin, A. V. Shapranov, and V. E. Perezhigin, *Mathematica Montisnigri*, No. XXIV, 47 (2012).
- [16] В. И. Мажукин, А. В. Шапранов, В. Е. Пережигин, *Mathematica Montisnigri*, № XXIV, 47 (2012).
- [17] *Физические величины. Справочник* Под ред. И.С.Григорьева, Е. З Мейлихова, (Москва, Энергоатомиздат, 1991), Гл. 12, с. 288.
- [18] V. I. Mazhukin and A. A. Samarskii, *Surv. Mathem. Industry* **4**(2), 85 (1994).

Поступила в редакцию 14 декабря 2015 г.