

**ОСОБЛИВОСТІ ЗАРОДЖЕННЯ ТА ЗРОСТАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ
В2-ФАЗИ В СПЛАВІ $Al_{50}Ni_{50}$.
РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ**

Методом молекулярної динаміки досліджено кінетику і механізм зародження та зростання центрів кристалізації зі структурою В2-фази (прототип CsCl) у сплаві $Al_{50}Ni_{50}$. Знайдено, що розміри критичних зародків майже не залежать від переохолодження за великих переохолоджень; структура центрів кристалізації удосконалюється під час їхнього зростання (розмірний ефект), а швидкість росту зростає. Механізм росту нанокристалів залежить від температури ізотермічного відпалу: при високих температурах зростання нанокристалів відбувається за нормальним механізмом, а при низьких температурах головну роль відіграють локальні структурні зміни поперед фронтом кристалізації. Вивчено зміну впорядкованості у розташуванні атомів Al і Ni у залежності від переохолодження, а також залежність упорядкованості від розміру нанокристалів та їх швидкості росту (кінетичний ефект).

Ключові слова: метод молекулярної динаміки, нанокристали, зародження та зростання центрів кристалізації, розмірний ефект, надструктура.

Методом молекулярной динамики исследована кинетика и механизм зарождения и роста центров кристаллизации со структурой В2-фазы (прототип CsCl) в сплаве $Al_{50}Ni_{50}$. Найдено, что размеры критических зародышей слабо зависят от переохлаждения при больших переохлаждениях; структура центров кристаллизации усовершенствуется во время их роста (размерный эффект), а скорость роста увеличивается. Механизм роста нанокристаллов зависит от температуры изотермического отжига: при высоких температурах рост нанокристаллов происходит по нормальному механизму, а при низких температурах главную роль играют локальные структурные изменения перед фронтом кристаллизации. Изучено изменение упорядочения в расположении атомов Al и Ni в зависимости от переохлаждения, а также зависимость упорядочения от размеров нанокристаллов и их скорости роста (кинетический эффект).

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, нанокристаллы, зарождения и рост центров кристаллизации, размерный эффект, сверхструктура.

In this paper kinetics and mechanisms of nucleation and growth of crystallization centers with the structure of B2-phase (CsCl-prototype) in the $Al_{50}Ni_{50}$ alloy have been studied by the method of molecular dynamics. It was found that the critical sizes of nuclei weakly depend on the supercooling at high supercoolings; the structure of crystallization centers improves during growth (dimensional effect) and growth velocity increases. The growth mechanism of nanocrystals depends on the temperature of isothermal annealing: at high temperatures, the growth of nanocrystals occurs by the normal mechanism, and at low temperatures, the local structural changes near the crystallization front are main. It was studied how the ordering in displacement of Al- and Ni- atoms changes with increase of the supercooling; and also how ordering depend on the size of nanocrystals and their growth velocity (kinetic effect).

Key words: molecular dynamics method, nanocrystals, nucleation and growth of crystallization centers, dimensional effect, superstructure.

Вступ

Перспективними за фізичними і механічними характеристикам є нанокристалічні і нанокомпозитні сплави на основі Al і Ni. У сполуці $Al_{50}Ni_{50}$, яка є матеріалом з пам'яттю форми, в [1;2] встановлено співвідношення між зміною концентраційного складу й ефектом пам'яті форми. Багато робіт присвячено моделюванню процесів кристалізації у сплаві $Al_{50}Ni_{50}$, наприклад [3–6]. У [5] вивчені фізичні властивості молекулярно-динамічної моделі сплаву $Al_{50}Ni_{50}$ в діапазоні темпе-

ратур 1550÷950 К. У [6] шляхом визначення температурної залежності швидкості зростання нанокристалів В2-фази зроблена оцінка кінетичного коефіцієнта β ($\beta = 0.0025$ м/(с·К)). Автори [6] вважають, що класична теорія Вільсона-Френкеля не в змозі описати кінетику зростання цих нанокристалів, оскільки тут велику роль відіграє процес дифузії на міжфазній границі.

Наші результати, отримані у [7;8] на молекулярно-динамічних моделях чистого алюмінію і сплаву $Al_{90}Ni_{10}$, свідчать про те, що переохолоджені розплави і аморфні зразки мають розвинену кластерну будову. Структура та теплові характеристики центрів кристалізації (ЦК) залежать від їхнього розміру: теплота фазового переходу і рушійна сила для процесу кристалізації дуже малі для ЦК малого розміру. Розрахунки величини β свідчать про його сильну температурну залежність.

У даній роботі встановлені розмірні та температурні залежності механізмів і кінетики зародження та зростання нанокристалів В2-фази на молекулярно-динамічній моделі сплаву $Al_{50}Ni_{50}$.

Модель

Розрахунки для моделі сплаву $Al_{50}Ni_{50}$ проведені за допомогою розробленої оригінальної, надшвидкісної програми для реалізації методу молекулярної динаміки, в якій розрахунки проводяться з використанням відеопроцесорів (відеокарти NVIDIA). Рівняння руху атомів інтегрувалися за алгоритмом Верле у швидкісній формі з кроком по часу $2 \cdot 10^{-15}$ с. Розрахунок сил міжатомної взаємодії проводився у рамках методу «зануреного атома» (ЕАМ) [9]. Розрахунки в рамках даного методу забезпечують відповідність багатьох фізичних характеристик моделі кристалу реальній інтерметалічній В2-фазі [9]. Суть методу ЕАМ полягає в тому, що повна енергія системи E_{total} складається з «енергії занурення» атомів в електронне желе та парного потенціалу міжатомної взаємодії. Для бінарного сплаву E_{total} записується, як

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_{\alpha_i, \alpha_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha_i}(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

де $\varphi_{\alpha_i, \alpha_j}(r_{ij})$ – парний потенціал міжатомної взаємодії, як функція відстані між атомами i та j з урахуванням їхнього хімічного сорту α_i або α_j ; F_{α_i} – енергія занурення атому певного хімічного сорту α_i , як функція локальної електронної густини \bar{c}_i у точці i . Локальна електронна густина в точці i розраховується як $\bar{c}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{\alpha_j}(r_{ij})$,

де $\rho_{\alpha_j}(r_{ij})$ – електронна густина, що наводиться в точці i сусіднім атомом залежно від його сорту α_j . Сила, яка діє на атом i , розраховується, як $f_i = -\text{grad } E_{total}$.

Кінетику зародження при ізотермічних відпалах досліджували у сферичних зразках з вільною поверхнею (кількість атомів 16384). Для вивчення кінетики зростання «великих» (розміром > 3 нм) нанокристалів В2-фази в початкових умовах задавали подовжений нанокристал циліндричної форми з відповідною надструктурою (кількість атомів 32768, застосовувалися періодичні граничні умовами уздовж одного напрямку). Далі штучно, шляхом багаторазових випадкових зсувів атомів, «аморфізували» частину моделі так, що початково заданий нанокристал міг зростати площинами типу (100) і (110).

Для узгодження температури плавлення моделі інтерметалевої сполуки з табличним значенням ($T_{пл} = 1911$ К) парну складову потенціалу $\varphi_{\alpha_i, \alpha_j}(r_{ij})$ за температур більше 1000 К трохи зменшували множителем $\xi = 1 - (T - 1000) / 4000$ (для моделі $T_{пл} = 1930 \pm 10$ К, а $\xi(T_{пл}) = 0,77$).

Результати моделювання та їх обговорення

Утворенню центрів кристалізації передували локальні структурні зміни у переохолоджених розплавах. Спочатку в деякій області змінювалась ступінь порядку в розташуванні атомів, тобто формувалися чергуючі викривлені прошарки з атомів Al чи Ni (рис. 1, а). Після того, як ці прошарки вирівнювалися (наближаються до утворення площин), починалося дуже повільне зростання цієї впорядкованої області. Отже, можна стверджувати, що сформувався зародок надкритичного розміру, який здатен до подальшого повільного (порівняно з великими нанокристаліями) зростання (рис. 1, b). Залежність розмірів критичних зародків від переохолодження була визначена якісно, оскільки складно виявити точно границю поділу зародків з оточуючим середовищем. Точно встановлено, що нижче температури 1550 К ця залежність дуже слабка. При температурі 1550 К середній розмір критичних зародків складався з $3 \times 3 \times 3$ ґраток Браве (± 2 комірки), а при 800 К середній розмір був $2 \times 2 \times 3$ (± 1 комірка). Нами у [7] на моделі чистого алюмінію також знайдено слабку температурну залежність розмірів критичних зародків при великих переохолодженнях. Вочевидь, це пов'язано з існуючим мінімальним розміром структурної кореляції, нижче якої неможливе утворення впорядкованої області (у даному випадку В2-фази).

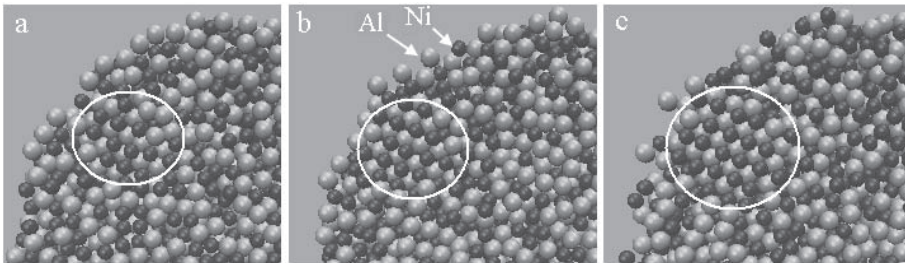


Рис. 1. Перетини моделі сплаву в різні моменти ізотермічного відпалу при $T=1500$ К, час відпалу для а, b, с склав відповідно 215, 260 та 310 пс

З рис. 1, с видно, що ЦК має ОЦК ґратку (прототип CsCl). Це також підтверджують розраховані в області центра кристалізації локальні парні функції радіального розподілу атомів (ЛПФРРА).

Час очікування появи першого ЦК залежить від температури відпалу (рис. 2, а). На рис. 2, b наведено виміряні швидкості росту великих нанокристалів залежно від переохолодження. Швидкість росту ЦК залежить ще й від їхнього розміру. Оцінивши з даних рис. 1, b, с, розміри ЦК, можна розрахувати швидкість зростання ЦК на початковій стадії його існування, яка складає $v \approx 5$ м/с. З даних рис. 2, b видно, що при температурі 1500 К ($\Delta T=430$ К), швидкість росту великих нанокристалів збільшується до $v \approx 33$ м/с. Розрахунки свідчать про суттєвий вплив розміру ЦК на швидкість його зростання. Як і у випадку зростання первісних кристалів у системі $Al_{90}Ni_{10}$ [8], залежність $v(\Delta T)$ асиметрична: при низьких температурах швидкість зростання повільно зменшується, що пов'язано зі зміною механізму росту. Механізм росту великих нанокристалів при високих температурах ізотермічних відпалів, скоріш за все, проходить за нормальним механізмом.

При високих переохолодженнях головну роль відіграють локальні структурні зміни поперед фронтом кристалізації (малі швидкості руху міжфазної границі). Зростання стає нерівномірним і відбувається в окремих ділянках фронту кристалізації. Відповідно фронт кристалізації не є плоским, хоча в середньому й відповідає кристалічним площинам типу (110). Задані грані типу (100) відсутні на формах росту. Якщо в початкових умовах задати достатньо велику грань типу (100),

то дуже швидко ріст становиться багатоглавним з виступами, які обмежені гранями типу (110).

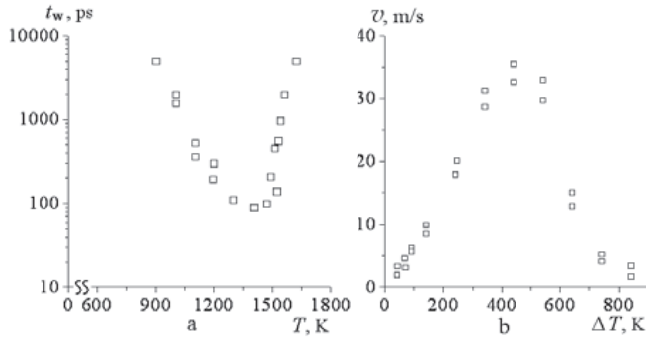


Рис. 2. Залежності часу очікування появи першого центру кристалізації від температури (а) та швидкості росту великих нанокристалів від переохолодження (б)

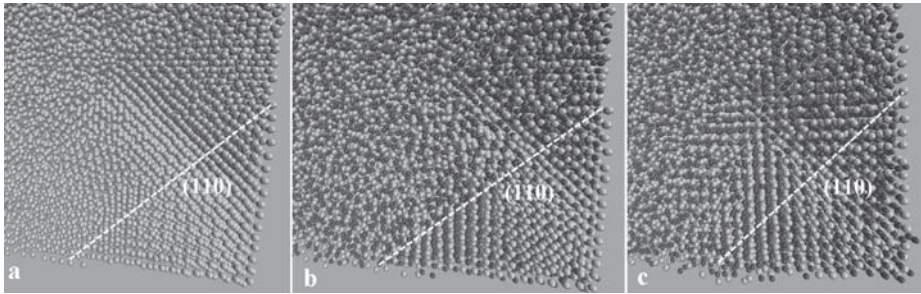


Рис. 3. Перетини моделі сплаву зі зростаючими нанокристалами, (а, б) – при температурі ізотермічного відпалу $T=1500$ К, (с) – при $T=1850$ К; (Al – світлі, Ni – темні; для кращого сприйняття наявності кристалічної структури моделі рис. (б) атоми Al та Ni на рис. а показані одним кольором); по правий бік пунктирної лінії розташовано початково заданий нанокристал з В2-фазою

З даних рис. 3 видно, що параметр ближнього порядку в зростаючих нанокристалах змінюється при зміні температури відпалу. Точно встановлено, що при високих температурах відпалу (>1700 К) нанокристали В2-фази зростають з надструктурою (рис. 3, с). При температурах відпалу (<1500 К) нанокристали ростуть у вигляді невпорядкованої фази (в інтервалі температур $1500 \div 1700$ К існують ділянки як невпорядковані, так і з надструктурою рис. 3, б). У невпорядкованих ділянках локально розраховані ЛПФРРА мають розташування максимумів, характерне для ОЦК – ґратки. Вище зазначалося, що швидкість зростання ЦК має розмірну залежність. У зростаючих з достатньо великою швидкістю нанокристалів атоми, що приєднуються до фронту кристалізації, не встигають зайняти правильні місця, і надструктурний порядок порушується. У цьому випадку маємо кінетичний ефект: при даному переохолодженні в малих ЦК практично всі атоми розташовані на «своїх» місцях рис. 1, б, а у досить великих, які ростуть з порівняно великою швидкістю, – ні (рис. 3, б).

На рис. 4 показано, як покращується ближній порядок у розташуванні атомів при ізотермічному відпалі вже закристалізованого зразка.

З перетинів кристалічного зразку на рис. 4 видно, що ближній порядок у розташуванні атомів змінюється під час його відпалу. Процес упорядкування проходить швидше на поверхні зразка, оскільки дифузійна рухливість атомів там більша, ніж в його об'ємі. При достатньо тривалому відпалі кристалічних зразків на їхній поверхні починають з'являтися елементи огранки.

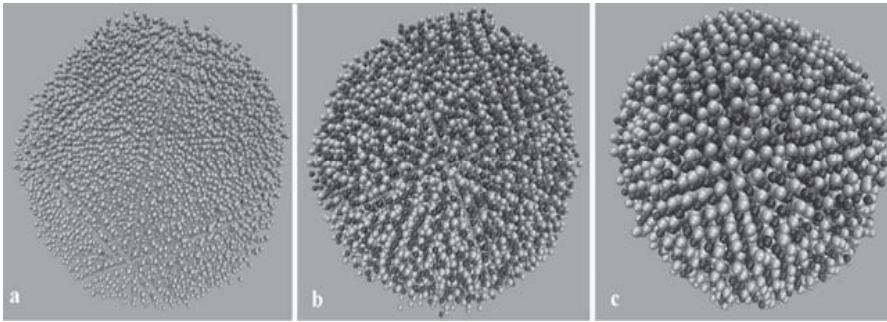


Рис. 4. Перетини закристалізованого зразку в різні моменти відпалу при $T=1500$ К; а, б – перетин зразка одразу після його повної кристалізації, с – після відпалу за час 10000 пс (Al – світлі, Ni – темні; для кращого сприйняття наявності кристалічної структури моделі атоми Al та Ni на рис. а показані одним кольором)

Таким чином, в роботі встановлено, що утворення надструктури типу B2-фази в моделі сплаву $Al_{50}Ni_{50}$ має особливості, які пов'язані з розмірним і кінетичним ефектами.

Бібліографічні посилання

1. **Enami K.** Memory effect in Ni-36.8 at.pct Al martensite / K. Enami, S. Nenno // J. Metallurg. Transac. – 1971. – V. 2. – P. 1487–1490.
2. **Au Y. K.** Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' Ni-Al alloys / Y. K. Au, C. M. Wayman // Scripta Metall. – 1972. – V. 6. – P. 1209–1214.
3. **Levchenko E. V.** Molecular dynamics study of density, surface energy and self-diffusion in a liquid Ni50Al50 alloy / E. V. Levchenko, A. V. Evteev // Comput. Mat. Science. – 2010. – V. 50, № 2. – P. 331–337.
4. **Zhang G.** Composition Dependence of Glass Forming Propensity in Al-Ni Alloys / G. Zhang, Q. An, W. Goddard // J. Phys. Chem. – 2011. – V. 115. – P. 2320–2331.
5. **Levchenko E. V.** Molecular dynamics simulation of the thermophysical properties of an undercooled liquid Ni50Al50 alloy / E. V. Levchenko, A. V. Evteev // Comput. Mat. Science. – 2010. – V. 50. – P. 465–473.
6. **Kerrache A.** Molecular-dynamics computer simulation of crystal growth and melting in Al50Ni50 / A. Kerrache, J. Horbach, K. Binder // A Letters Exploring the Frontiers of Physics. – 2008. – V. 81. – P. 58001–58007.
7. **Ovrutsky A. M.** Peculiarities of crystallization at high undercooling: Analysis of the simulation data for Al / A. M. Ovrutsky, A. S. Prokhoda // J. Cr. Growth. – 2011. – V. 314. – P. 258–263.
8. **Ovrutsky A. M.** Modeling of initial crystallization in the alloys Al–10Ni and Al–5Ni–2.7Y at high undercoolings / A. M. Ovrutsky, V. F. Bashev, A. S. Prokhoda // Computational Materials Science. – 2011. – V. 50, №6. – P. 1937–1943.
9. **Purja G. P.** Development of an interatomic potential for the Ni-Al system / G. P. Purja, Y. Mishin // Phil. Mag. – 2009. – V. 89. – P. 3245–3267.

Надійшла до редколегії 13.07.12.