

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ni-AL С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КОМПОНЕНТОВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ФАЗАМ Ni₃Al И NiAl

Н.Ф. Денисова, М.Д. Старостенков*, М.К. Скаков

Восточно-Казахстанский государственный университет, Усть-Каменогорск;

**Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия*

Произведено моделирование процессов растворения наночастиц алюминия в никелевой матрице. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследуется двумерный бикристалл в процессе саморастворяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве матричного бикристалла взят чистый никель, в центре которого внедрена наночастица Al разного размера шестиугольной симметрической формы. В результате компьютерного эксперимента в процессе растворения частицы Al определена температура начальных этапов перестройки системы.

Введение

Как известно среди конструкционных материалов важную роль играют упорядоченные сплавы и интерметаллические соединения. Одной из особенностей этих сплавов и соединений является положительная температурная зависимость предела текучести. Такие соединения могут быть получены на практике из реагентов при синтезе сжиганием, или самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) [1]. Исследовать динамику СВС и фазообразование при синтезе на атомном уровне в реальных экспериментах является трудной задачей. Исследования обычно проводятся косвенно, причем приходится учитывать те или иные побочные явления [2]. Одним из способов решения этой проблемы является использование методов компьютерного моделирования.

Целью настоящей работы является изучение на атомном уровне процессов структурно-энергетической перестройки бикристалла Ni-Al с образованием интерметаллических фаз при импульсном разогреве зависимости от времени компьютерного эксперимента, атомных размеров взаимодействующих компонентов и избыточного свободного объема.

Методика компьютерного эксперимента

Для решения поставленной задачи был применен метод компьютерного моделирования - метод молекулярной динамики (ММД). В ММД поведение заданной совокупности атомов описывалось в рамках классической механики системой обыкновенных дифференциальных уравнений движения. В качестве экспериментальной модели нами выбрана двумерная металлическая система Ni-Al, состоящая из 1600 ат. Упаковка атомов исследуемого двумерного металла Ni+Al соответствовала плоскости {111} ГЦК-решетки. Взаимодействия атомов в двумерном бикристалле описывались парными центральными потенциалами межатомного взаимодействия Морза. Радиус действия потенциалов ограничивался расстоянием 8 Å. В работе для распространения результатов на макроразмер применялись периодические граничные условия. Динамическая релаксация, после построения конфигурации расчетной ячейки, проводилась с помощью ММД. Начальная температура в модели задавалась через начальные скорости атомов.

Результаты исследований

В работе приводятся результаты компьютерных экспериментов термоактивации бикристалла Ni+Al, с относительно большими внедренными наночастицами Al (от 30% до 50% концентрационного состава бикристалла). Эти исследования проводились для получения большего числа упорядоченных интерметаллических фаз: Ni₃Al и NiAl.

Было установлено, что с внедрением таких крупных частиц Al на межфазной границе возникают упругие напряжения из-за разницы в эффективных размерах атомов Ni и Al, а

также различия в температурной зависимости коэффициентов линейного расширения. Для снятия напряжений на границе фаз вводился избыточный свободный объем, путем удаления определенного числа приграничных рядов атомов Ni. Необходимое число удаляемых рядов атомов рассчитывалось по разности площадей шестиугольника, состоящего из атомов Ni и подобного шестиугольника из атомов Al. Получили, что при внедрении частицы Al (30%) требуется удалить примерно один приграничный ряд атомов Ni, а при внедрении частицы Al (50%) два ряда.

Для выявления влияния избыточного свободного объема на температуру начала структурно-энергетической перестройки бикристалла, скорость и характер развития диффузионных процессов, были проведены компьютерные эксперименты, когда вблизи частицы алюминия, составляющей 30% от общего состава бикристалла, убиралось два и три приграничных ряда атомов Ni. Активные смещения атомов в этих случаях наблюдались даже при релаксации. При этом отмечен всплеск эффективной температуры в начале релаксации до 1540К и 1450К соответственно. Всплеск температуры связан с возможностью перемещения атомов на большие расстояния. В случае избыточного свободного объема составляющего три ряда в процессе релаксации образуется пора размером 1/8 относительно площади частицы Al. Так как взаимодействие пар атомов Al и Ni в приграничной области бикристалла является более выгодным, то наблюдается стягивание атомов Al к межфазной границе. Вблизи межфазной границы образуются дислокации несоответствия, в тоже время пора релаксирует внутреннее напряжение частицы Al и внутри частицы в основном исчезают дислокации (см. рис.1.). Данный эффект аналогичен релаксации напряжений при образовании пор путём деформации, который ранее наблюдался в компьютерном эксперименте при деформировании твёрдого аргона [3].

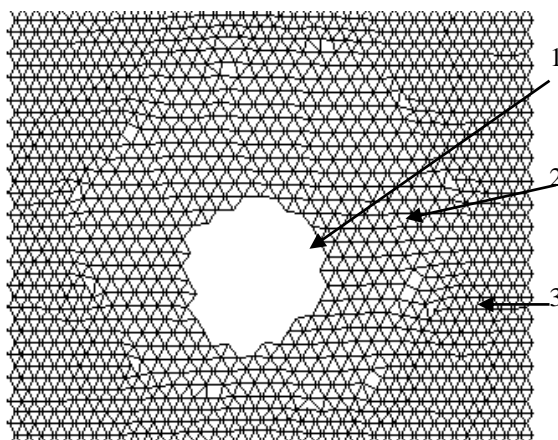


Рис.1. Картина наложения плотноупакованных атомных рядов в трех направлениях, после процесса релаксации (1- пора; 2- область частицы Al; 3- область Ni матрицы)

Сравнивая бикристаллы Ni+Al с наличием пропущенных приграничных рядов атомов Ni (один, два, три ряда) можно заметить, что при наличии малого количества свободного объема (один ряд) и внутренних напряжений, происходит начало диффузионных процессов, только при температуре 1300К. При увеличении свободного объема до двух приграничных рядов атомов Ni, диффузия начинается при низких температурах 300К. При температуре 1300К начинают образовываться зародыши новых фаз уже при 100 пс времени импульсного разогрева. Отсутствие трех приграничных рядов Ni приводит к ускорению процесса фазообразования, остаточное число атомов Al в последнем случае равно 160 ат., что в два раза меньше (336 ат.), чем во втором случае (см. рис.2.).

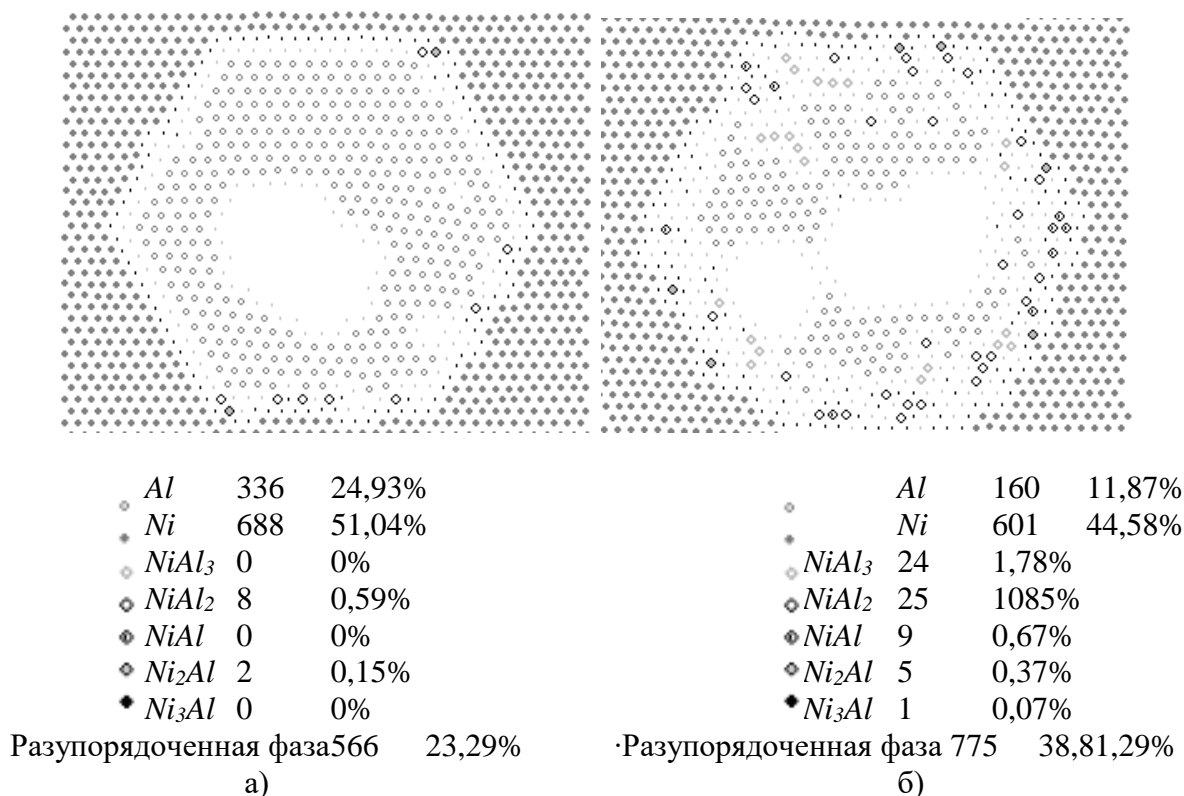


Рис.2. Фазовый состав в системе Ni-Al при импульсном разогреве 1300K в течение:
а) 100пс; б) 1300пс

При импульсном разогреве 1300K и 1000K для бикристаллов Ni+Al с внедрёнными частицами Al- 30% и 50% от общего концентрационного состава время компьютерных экспериментов, при котором наночастицы полностью растворились, составило соответственно 1500пс и 1000пс. Обнаружили, что не все атомы Ni были вовлечены в диффузионные процессы, активная структурная перестройка бикристаллов наблюдалась только в алюминиевой частице и в приграничных рядах Ni. Анализ фазового состава показал, как и для меньших частиц [4], что при растворении частицы Al в никелевой матрице в зоне диффузии возникал градиент концентрации компонентов. Вследствие этого возле поверхности частицы в основном образовывались фазы Ni₂Al и Ni₃Al, а ближе к центру - преобладали фазы NiAl₂ и NiAl.

В работе также проводились исследования с циклическими процессами импульсного разогрева при определённой температуре в нарастающей серии последовательных интервалов времени. Запоминалась конечная структура материала, после процесса сверхбыстрого охлаждения (закалки), и кристалл импульсно разогревался в течение нового интервала времени. Были выполнены компьютерные эксперименты для трёх расчётных ячеек с внедрёнными частицами Al, состоящими из 127ат. (7,94%), 439 ат. (~30%) и 721 атома. (~50%).

Для маленькой частицы (~8%) была проведена серия экспериментов при температуре 1400K и временем выдержки от 100 до 1100пс с шагом 100пс. Растворение частицы произошло уже за 300пс суммарного времени. Дальнейшие эксперименты проводились для проверки стабильности фаз и исследования перестройки кристаллографической структуры бикристалла Ni+Al.

На рис.3. показано изменение картины плотноупакованных упорядоченных атомных рядов на разных этапах эксперимента, где видна зернистость бикристалла (рис.3.а). Причем зерна крупных размеров и поликристаллической структуры. Разориентация зёрен

относительно начальных направлений размещения атомов по плотноупакованным атомным рядам составляет: для первого зерна (рис.3.a (1)) -27° , в более узких областях наблюдается изменение ориентации в сторону доминирующего зерна. Переориентация доминирующего зерна по сравнению с начальными направлениями плотноупакованных атомных рядов (рис.3.a (2)) составляет 31° .

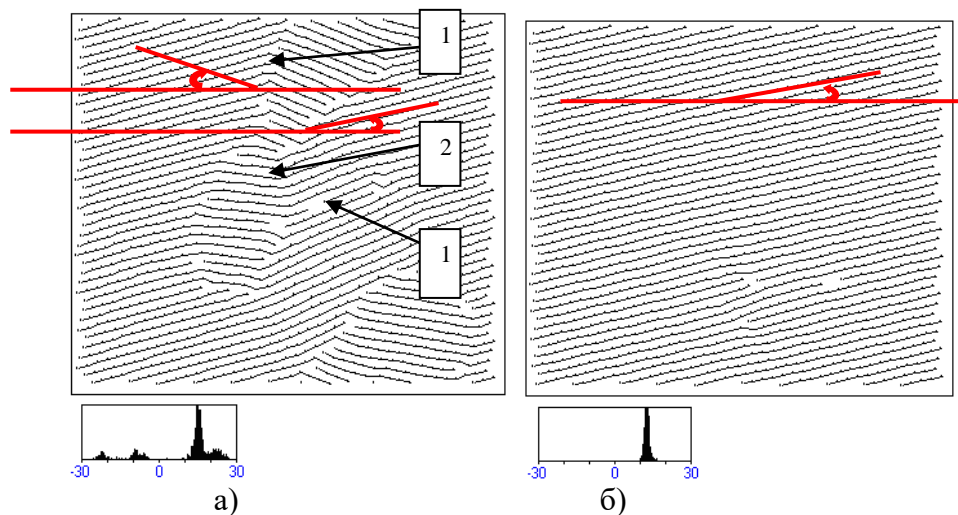


Рис.3. Ориентации плотноупакованных упорядоченных атомных рядов в направлении - 300-300 при температуре 1400 К продолжительность эксперимента: а) 0,6 нс; б) 1,1нс (1- зерно в центральной части бикристалла; 2- доминирующее зерно бикристалла)

С увеличением суммарного времени выдержки до 1,1нс бикристалл утрачивает зернистую структуру и отклонения направления плотноупакованных атомных рядов от начального положения составляет 32° . Рост доминирующего зерна (рис.3.a (2)) происходил за счет расслоения центрального зерна на более мелкие фрагменты и поворотом малых зёрен относительно доминирующего зерна матрицы до совпадения направлений плотноупакованных атомных рядов.

Подобные результаты были получены для аналогичных компьютерных экспериментов с более крупными частицами Al (30% и 50%). На рис.4 показано изменение ориентации плотноупакованных атомных рядов бикристалла Ni+Al с внедренной 50% частицей Al. За короткий промежуток времени 500 пс (начиная с 800 пс до 1300пс) происходит переориентация плотноупакованных атомных рядов, исчезает зернистость бикристалла и отклонение от начальных направлений, плотноупакованных атомных рядов составляет примерно -17° .

В этой серии компьютерных экспериментов произведён количественный анализ изменения образываемых соединений: NiAl₃, NiAl₂, NiAl, Ni₂Al, Ni₃Al. Для этого подсчитывалось количество одинарных, двойных, тройных и так далее зародышей и кластеров возникающих соединений во всех временных экспериментах и построены диаграммы зависимости количества зародышей или кластеров фаз от времени компьютерных экспериментов. На рис.5. представлены две диаграммы образования и стабильности одинарных зародышей и восьмерных кластеров соединений для 30% частицы в течении всего суммарного времени эксперимента.

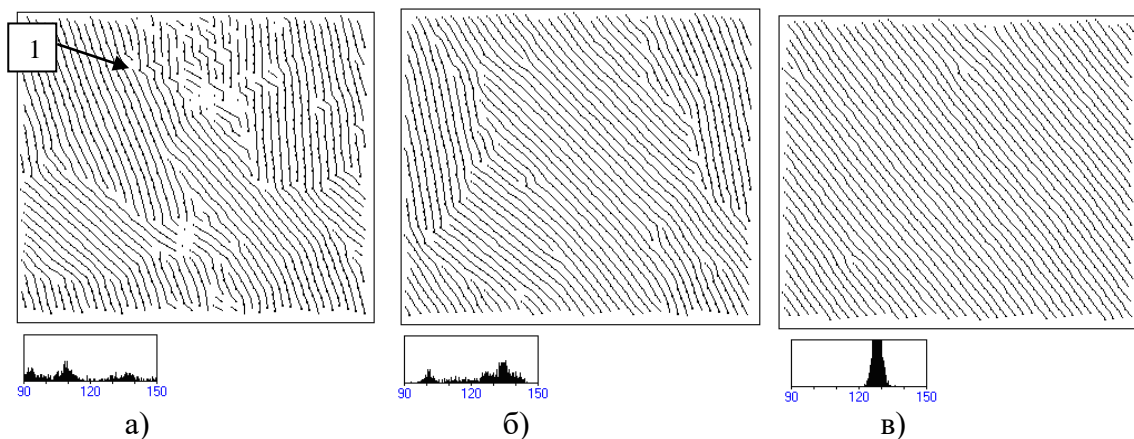


Рис.4. Картины плотноупакованных упорядоченных атомных рядов в направлении 900-1500 при температуре 1000 К продолжительность эксперимента: а) 0,8 нс; б) 0,9нс; в) 1,3нс (1-область тройного стыка зерен)

Из приведенных диаграмм видно, что более крупные кластеры фаз образуются при более длительном суммарном времени. Такие соединения, как NiAl_3 , NiAl_2 , NiAl при возникновении одинарных зародышей в последующих временных интервалах исчезают. В компьютерных экспериментах продолжительностью 1,2нс и 1,4нс стабильными остаются только зародыши фаз NiAl , Ni_2Al , Ni_3Al , а более крупные кластеры такого соединения, как NiAl_3 вовсе не образуется, и аналогично стабильными остаются кластеры соединений Ni_2Al , Ni_3Al . Из построенных диаграмм, можно сделать вывод, что стабильными для данного бикристалла (с 30 % содержанием Al) является фазы Ni_3Al и Ni_2Al , кластеры данных соединений укрупняются.

Подобный анализ фазового состава был выполнен и для бикристалла $\text{Ni}+\text{Al}$ с внедрённой 50% частицей Al, и обнаружили, что стабильными для данного бикристалла является фазы NiAl и Ni_2Al , кластеры данных соединений укрупняются, и максимальный размер кластера NiAl составляет 21 частицу. Данный кластер образуется к моменту времени компьютерного эксперимента 1,0нс и остаётся стабильным до эксперимента продолжительностью 1,4 нс.

В данной работе проводились исследования изменения фазового состава и структуры бикристалла $\text{Ni}+\text{Al}$ в нарастающих сериях динамических экспериментов, то есть, когда бикристалл $\text{Ni}+\text{Al}$ импульсно разогревался при определённой температуре и времени выдержки, запоминалась динамическая структура системы, затем выполнялась процедура закалки с целью исследования структурно- энергетических изменений и динамическая структура, (полученная до процесса закалки), вновь подвергалась импульсному разогреву в течение нового интервала времени при той же температуре. В этой серии экспериментов наблюдался процесс постоянного роста температуры до 2500К и 3000К от начальных температур 1300К и 1000К соответственно для бикристаллов с 30% и 50% содержанием Al. Полное растворение внедренных частиц Al произошло за суммарное время импульсного разогрева, соответственно 250пс и 300пс. По количественному составу наблюдалось преобладание фаз для 30% частицы- Ni_3Al , для 50% - NiAl .

Таким образом, для относительно больших частиц Al, составляющих от 30% до 50% концентрационного состава требуется учитывать возникающие упругие напряжения. Для снятия упругих напряжений на границе частицы Al и матрице Ni вводился свободный объем. При этом температура начала синтеза понижалась, в процессе релаксации и разогрева межфазная граница уплотнялась, и на ней возникали дислокации несоответствия, и частица Al пластифицировалась.

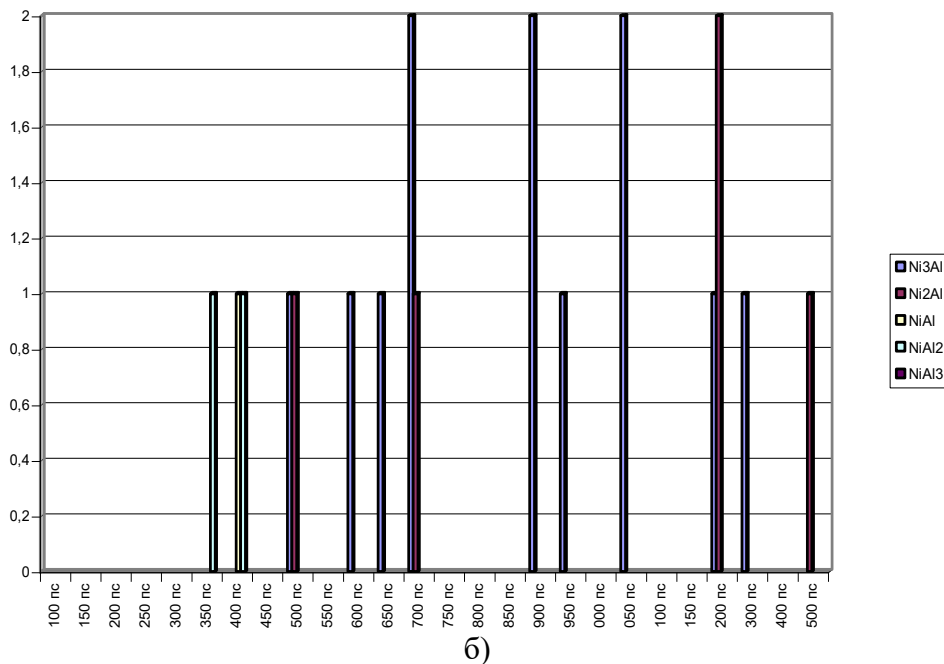
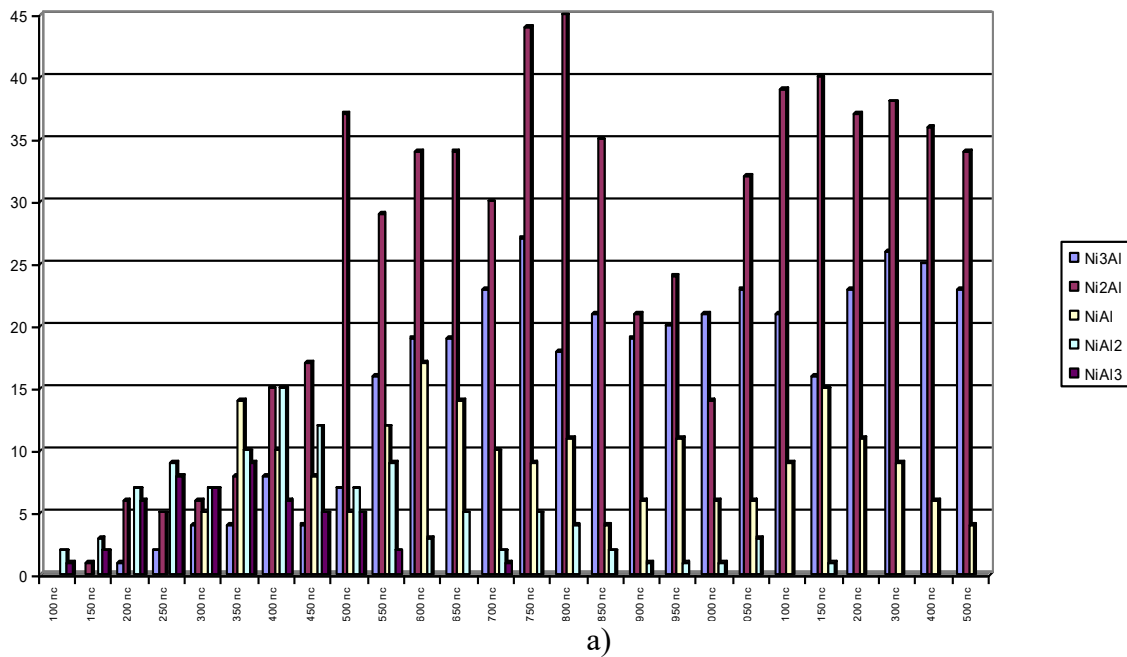


Рис.5. Диаграммы изменения количественного состава фаз для частицы Al, составляющей 30% от бикристалла: а) одинарные зародыши; б) кластеры, состоящие из восьми частиц фазы

Обнаружено, что с увеличением свободного объема в расчетной ячейке скорость диффузии также увеличивается, но до некоторого значения свободного объема, при котором происходит образование пор в области межфазной границы, блокирующих диффузионную зону и снижающих скорость взаимной диффузии.

Выявлено в результате динамических экспериментов с процедурой закалки, образование фаз Ni_3Al и $NiAl$ для бикристаллов с соответствующей концентрацией компонентов, в тоже время обнаружено блокирование роста этих упорядоченных фаз ростом разупорядоченной фазы. Кристаллографически бикристалл представлял собой множество наноструктурных зерен с широкими границами раздела, которые в конце эксперимента объединились в монокристалл.

Литература

1. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. Черноголовка, 1973.- 25с.
2. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Моногр. Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милюкова И.В., Сайгутин Г.В. – М.: Высш. школа, 1996, 274 с.
3. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Ovcharov A.A. Mechanism of dislocation nucleations and dislocation complexes in thin films// Book of Abstract European Material Conf. E-MRS 2001. Strasbourg, France, June 5-8, 2001.- A-11.
4. Денисова Н.Ф., Полетаев Г.М., Скаков М.К., Старостенков М.Д. Моделирование процессов растворения наночастиц алюминия в никелевой матрице//Вестник КазНТУ им. Сатпаева, Алматы, Казахстан, 2005, №4, с.125-132.

КОМПОНЕНТТЕР КОНЦЕНТРАЦИЯСЫ Ni_3Al ЖӘНЕ $NiAl$ ФАЗАЛАРЫНА СӘЙКЕС КЕЛЕТІН $Ni-Al$ ЖҮЙЕСІНДЕ ФАЗА ПАЙДА БОЛУ ПРОЦЕСТЕРДІ КОМПЬЮТЕРЛІК МОДЕЛЬДЕУ

Н.Ф. Денисова, М.Д. Старостенков, М.К. Скаков

Матрицалық никельде алюминий нанобөлшектерін өздігінен таратылу үрдістерін үлгілеу өткізілді. Берілген жұмыс екі өлшемді кристалдағы жоғары температуралы синтездің өздігінен таратылу үрдісін молекулалық динамика әдісімен зерттеуге арналған. Матрицалық кристалл ретінде таза Ni алынған. Блок орталығында әртүрлі өлшемдегі идеалды симметриялы алтыбұрышты формалы Ni нанобөлшектері орналасады. Компьютерінің эксперимент нәтижесінде қайта құру процесінің басталғандағы температурасының Al бөлшегінің өлшемдеріне тәуелділігі анықталды.

COMPUTER MODELLING OF PROCESSES PHASE OF FORMATIONS IN SYSTEM $Ni-Al$ WITH CONCENTRATION of the COMPONENTS CORRESPONDING TO PHASES Ni_3Al AND $NiAl$

N.F. Denisova, M.D. Starostenkov, M.K. Skakov

Real world is devoted to the research of the process of self developing high- temperatures syntheses of 2D crystals by the method of molecules dynamic. We use pure Ni as a matrix cristale with the nano- fraction of Al in the form of ideal symmetrical six- cornered figures of different sieges based in the centre of the block. As a result of the computer experiment was got the dependent of temperature of the beginning of the atom- exchanging process from the sieges of Al fraction.