

# КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ Ni – Al

Г.В. Попова<sup>1</sup>, М.Д. Старостенков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,  
г. Усть-Каменогорск

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

В данной статье рассматривается возможность использования метода молекулярной динамики для исследования стабильности нанокристаллических композиционных материалов системы Ni-Al, анализируются результаты компьютерного эксперимента моделирующего процесс атомного упорядочения в системе Ni-Al.

## Введение

Известно [1], что в нанокристаллических композиционных материалах особую роль играют границы раздела фаз. Выявление стабильности границ раздела фаз в зависимости от внешних условий, таких как давление, температура легирования является важной задачей в технологии наноструктурных материалов.

В настоящей работе исследуется стабильность двумерного нанокристалла – композита на основе Ni-Al-ой системы, в зависимости от состава композиционного материала, структуры композита и температуры.

## Модель компьютерного эксперимента

Используется метод молекулярной динамики (ММД) [2] основные достоинства которого по сравнению с другими методами компьютерного моделирования, применительно к физике конденсированного состояния заключаются в том, что атомы в нем не привязаны к узлам идеальной кристаллической решетки, что позволяет моделировать явления, связанные с аморфизацией структуры и смещением атомов.

Выбор двумерного варианта металлического композита обоснован тем, что и в объемных кристаллах диффузионные процессы реализуются вдоль плотноупакованных направлений, которые располагаются в плоскостях {111} ГЦК решетки. Двумерный кристалл с упаковкой атомов, соответствующей плоскости {111} является, как бы разверткой таких плоскостей в объемном материале. Кроме того, двумерные модели позволяют проводить структурный анализ с применением более простых и наглядных визуализаторов по сравнению с теми, которые используются в трехмерных моделях.

В ММД взаимодействие атомов зависит от межатомного расстояния, и потенциальная энергия системы  $N$  атомов представляется в виде

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

где  $\varphi_{ij}$  – потенциальная функция взаимодействия пары отдельных атомов  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомом.

При рассмотрении замкнутой системы, сила, действующая на  $i$ -й атом, будет равна

$$F_i = - \sum_{j=1}^N \frac{d}{d(r_i - r_j)} \varphi_{ij}(|r_i - r_j|) \quad (2)$$

Система уравнений движения в нерелятивистском случае имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \quad (3)$$

где  $m_i$  и  $v_i$  – масса и вектор скорости  $i$ -го атома,  $t$  – время.

Позиции и скорости всех  $N$  атомов расчетной ячейки характеризуется  $2\zeta N$  координатами ( $\zeta$  – мерность расчетной ячейки):

$$\begin{aligned} x_i^k(t) & \text{ - описывают координаты в пространстве,} \\ \mathbf{v}_i^k(t) = \dot{x}_i^k(t) & \text{ - скорости, (k - индекс координатной оси)} \end{aligned}$$

Для решения системы уравнений (3) используется метод Эйлера с полшагом. В качестве критерия выбора шага интегрирования  $\Delta t$  используют эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии. Для уменьшения энергетических флуктуаций на величину  $\Delta t$  накладывают математические и физические ограничения.

Для избежания ошибок численных вычислений, связанных с накоплением ошибок в модели, применялись методы контроля за общей энергией системы (потенциальной (1) и кинетической (4)).

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2 \quad (4)$$

Начальные скорости атомов задавались одинаковыми по абсолютной величине и со случайными направлениями. При этом полная кинетическая энергия должна соответствовать заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю. Если начальные координаты атомов соответствуют идеальной решетке, то начальные скорости определяются согласно распределению Больцмана:

$$|\mathbf{v}_i| = v_{\text{кв}} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{2\zeta k_B T}{m_i}} \quad \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i = 0 \quad , \quad (5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $v_{\text{кв}}$  – среднеквадратичная скорость атома.

Температура расчетной ячейки находится по выражению

$$T = \frac{2E}{\zeta N k_B} \quad (6)$$

Один из параметров модели – потенциал для задания межатомного взаимодействия был построен с применением эмпирических и полуэмпирических функций. В качестве функции, описывающей взаимодействие компонент сплава использовались парные потенциалы Морза:

$$\varphi_{KL}(r) = D_{KL} \beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL} r) [\beta_{KL} \exp(-\alpha_{KL} r) - 2] \quad , \quad (7)$$

где  $\alpha_{KL}$ ,  $\beta_{KL}$ ,  $D_{KL}$  – параметры, определяющие взаимодействие пары атомов сорта  $K$  и  $L$ ;  $r$  – расстояние между атомами. Параметры потенциальной функции взяты из [3].

Объектом исследования служили двумерные металлические композиты, которые составляли следующим образом: прежде всего, выбирался матричный материал – это чистый Al, либо чистый Ni, либо интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al. Расчетный блок матричного материала представлялся упаковкой атомов, в плоскости {111} ГЦК решетки в виде последовательности ста плотноупакованных атомных рядов, в направлении <112>. В каждом из плотноупакованных атомных рядов типа <110> содержалось 100 атомов. Таким образом, расчетный блок кристалла состоял из 10<sup>4</sup> атомов, за пределами этого блока кристалл повторялся с помощью периодических граничных условий. Были рассмотрены следующие композиты из выбранной группы металлов. Это матрица – интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al, в которую включаются блоки, состоящие из чистого Ni; матричный материал Ni, в который вкладывались прослойки интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al.

Выполнялась процедура построения расчетного блока кристалла композита: в матричном блоке кристалла «вырезались» пустоты определенных конфигураций, которые заполнялись другим типом материала: это могли быть отдельные слои, состоящие из  $n$  – плотноупакованных атомных рядов, либо из  $n$  – атомных рядов направления  $\langle 112 \rangle$ . Исследовался двумерный кристалл, состоящий из матричного материала и второго компонента, врезанного в него, в конфигурации типа ромба. Кроме того, рассмотрены случаи заполнения матричного материала вторым компонентом в виде сетки, состоящей из двух взаимоперпендикулярных слоев атомов, ориентации  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ .

Затем проводили процедуру релаксации расчетного блока кристалла. Начальные скорости атомов задавались равными 0, что соответствовало начальной температуре 0К. В процессе релаксации температура ячейки повышалась. При достижении некоторого значения, при котором происходила стабилизация кинетической энергии, рост температуры прекращался. После стабилизации температуры ячейка подвергалась сверхбыстрому охлаждению. Все скорости атомов периодически, когда колебания кинетической энергии достигали максимумов, приравнивались 0 до тех пор, пока атомы не занимали равновесных позиций, и больше не наблюдался рост температуры, связанный с релаксационными явлениями. При запуске основного эксперимента считалось, что созданная структура расчетной ячейки стабильна при температурах близких к абсолютному 0.

На следующем этапе проводили импульсный разогрев кристалла композита до некоторой температуры с последующей выдержкой в течение времени компьютерного эксперимента, составляющего 0,1 нс. Затем кристалл быстро охлаждали до температуры -0К.

Важным элементом компьютерного моделирования является подбор соответствующих критериев и параметров, по которым должен происходить анализ результатов компьютерного эксперимента. Конечную структуру материала исследовали с помощью определенного набора визуализаторов: анализа фазового состава, картины плотноупакованных атомных рядов при разных углах ( $-30^0-30^0$ ,  $30^0-90^0$  и  $-90^0-150^0$ ), начальной конфигурации с последующими атомными смещениями, изменения коэффициентов диффузии в двух ориентациях [4].

### **Результаты компьютерного эксперимента**

С помощью метода молекулярной динамики выявлены температурные интервалы стабильности двумерных металлических композитов, состоящих из матрицы интерметаллида  $Ni_3Al$  и  $Ni$  – ых включений, а также матрицы  $Ni$  и включений  $Ni_3Al$ .

Интерметаллид  $Ni_3Al$  имеет несколько больший параметр решетки по сравнению с чистым  $Ni$ , поэтому при включении прослоек  $Ni$  в интерметаллид  $Ni_3Al$  должны быть преимущественно локальные деформации сжатия на границе фаз.

Температура начала структурной перестройки при включении рядов  $Ni$  в направлениях  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$  в интерметаллид  $Ni_3Al$ , а также при включении рядов  $Ni_3Al$  в матрицу  $Ni$  близка к тестовым температурам плавления чистого  $Ni_3Al$  и  $Ni$ . При включении рядов в направлении  $\langle 110 \rangle$ , она приблизительно на 70-100К выше, чем при включении рядов в ориентации  $\langle 112 \rangle$ . Во всех случаях структурная перестройка композиционных материалов характеризуется действием кольцевых механизмов миграции атомов, с увеличением температуры импульсного разогрева весомый вклад в диффузионные процессы вносят динамические пары Френкеля. В матрице интерметаллида диффузионные процессы заметны ранее, чем внутри прослоек  $Ni$ . Температура начала структурной перестройки в таких композиционных материалах незначительно зависит от количества рядов, первые разрушения материала начинаются в зоне интерметаллида, вблизи межфазной границы, при увеличении температуры импульсного разогрева наблюдаются разрушения межфазной границы, появляются области разупорядочения как в матрице, так и внутри прослойки. В

качестве примера приведены структурные характеристики системы, состоящей из матрицы  $Ni_3Al$  и трех рядов  $Ni$  после импульсного разогрева до 1900К и закалки.

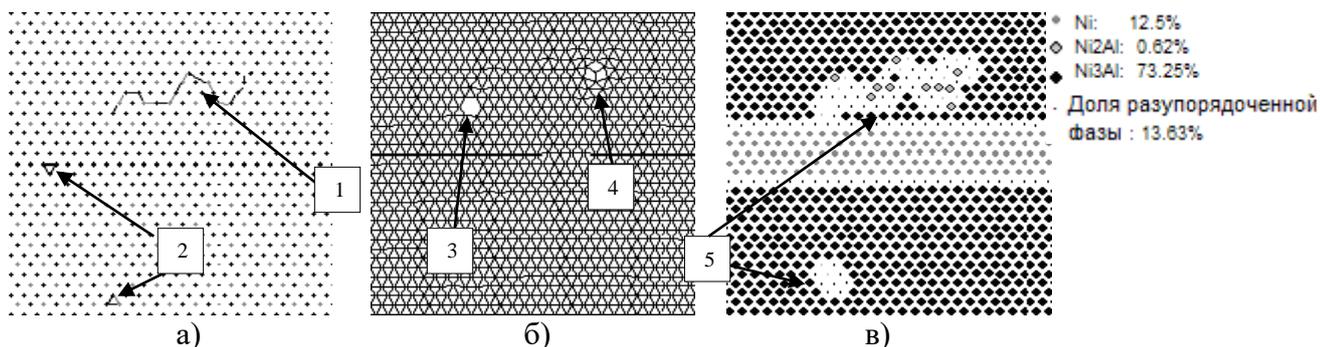


Рис. 1. Структурные характеристики системы, состоящей из матрицы  $Ni_3Al$  и трех рядов  $Ni$  после импульсного разогрева до 1900К и закалки: а) атомные перемещения; б) распределения атомных рядов в трех направлениях; в) изменение фазового состава (1 – длинная ломаная, соответствующая паре Френкеля; 2 – кольцевые механизмы диффузии; 3 – свободный объем, соответствующий расположению вакансии; 4 – область, соответствующая межузельному атому, которую можно прокомментировать как наличие дислокаций; 5 – области разупорядочения)

Диффузия реализуется как за счет кольцевых механизмов перемещений атомов, так и вследствие образования динамических пар Френкеля (рис.1(а, б)), при этом происходит разрушение не только сверхструктурного порядка матрицы интерметаллида, но и на межфазной границе. Наряду с областями разупорядочения возникают кластеры и сегрегации, соответствующие одиночным зародышам фазы типа  $Ni_2Al$ . (рис.1.(в)).

Температура начала диффузионной перестройки в слоистой упаковке с использованием матричного материала  $Ni_3Al$  и включений  $Ni$  достигает значения 1800К, что на 100К выше тестовой температуры плавления интерметаллида  $Ni_3Al$ . Это можно объяснить различием в параметре решеток, компонент, формирующих композит, вследствие теплового расширения. Структурная перестройка происходит за счет действия кольцевых и краудсионных механизмов диффузии, возникающих как внутри прослоек  $Ni$ , так и внутри матрицы интерметаллида.

При внедрении в  $Ni_3Al$  прослойки  $Ni$  в виде ромба температура начала процесса диффузии также соответствует 1800К, по – видимому, по причине наличия на границе локальной области деформации сжатия. В случае прослоек  $Ni_3Al$  в виде ромба в  $Ni$ , температура начала структурной перестройки кристалла композита ниже на 100К тестовой температуры плавления  $Ni$ , что может быть связано с возникновением областей локального «размягчения» границы и из-за внедрения в матрицу материала с меньшим параметром решетки. Механизмы диффузии во всех случаях – кольцевые, а также образования и рекомбинации пар Френкеля, возникающие вблизи межфазной границы, вносящие определенный вклад в процесс разупорядочения композиционного материала. Разрушения начинаются, как правило, вблизи излома межфазной границы (рис.2 (а)). В этих местах отмечаются наиболее сложные картины атомных смещений (рис.2(б,в)), а следовательно и локальных деформаций.

Эксперимент по сетчатой упаковке показал, что при включении  $Ni$  в матрицу  $Ni_3Al$  температура начала структурной перестройки ниже на 100-150К, чем при включении прослойки  $Ni_3Al$  в матрицу  $Ni$  и близка к тестовой температуре плавления чистого  $Ni_3Al$ . Исследование сетчатой упаковки кристалла композита  $Ni-Ni_3Al$  показало, что температура начала структурной перестройки ниже температуры плавления  $Ni$  на 100-150К. Здесь, по-видимому, может вносить вклад фактор анизотропии упругих свойств системы в

направлениях  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 112 \rangle$ . Диффузионные механизмы реализуются вблизи межфазной границе и представлены, как кольцевыми механизмами миграции атомов, так и парами Френкеля.

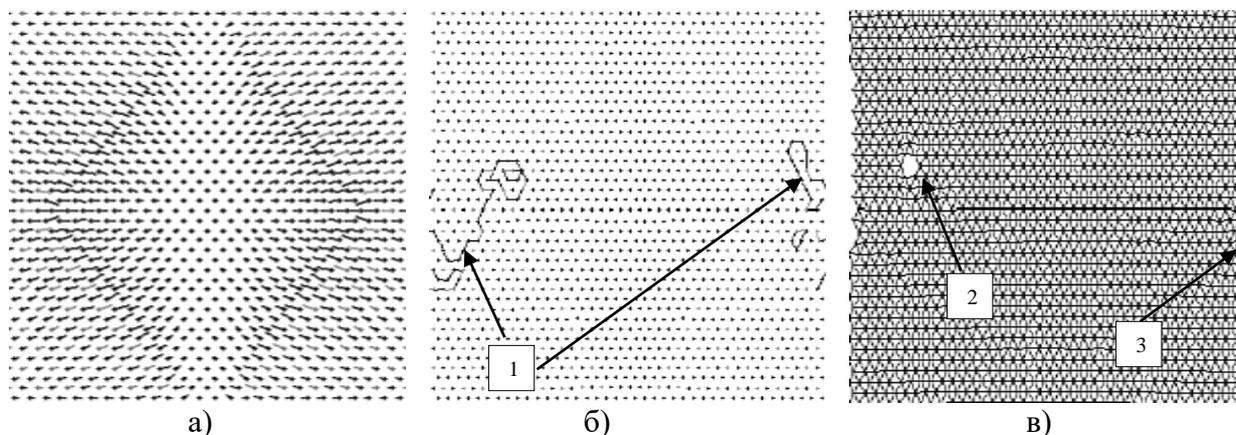


Рис. 2 Структурные характеристики системы, состоящей из матрицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и прослоек  $\text{Ni}$  в виде ромба: а) атомные смещения после релаксации системы (М 1:50); б) атомные смещения; в) фазовый состав после импульсного разогрева до 1840К и закалки (1 – сложные ломаные траектории атомов, соответствующие долгоживущим парам Френкеля; 2- свободный объем; 3- область, соответствующая межузельному атому)

Если сравнивать температуры начала диффузионных процессов в чистых  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{Ni}$  (гл.2) они составляют для  $\text{Ni}_3\text{Al}$  1700К, для  $\text{Ni}$  - 1920К. В случае построения композитов на основе данных материалов наблюдается корреляция с данными температурами.

### Заключение

1. Показано, что механизмы диффузионных превращений зависят от структуры композиционного материала, температуры импульсного разогрева и времени компьютерного эксперимента. Структурная перестройка в композиционных материалах  $\text{Ni-Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$  осуществляется за счет действия кольцевых и краудинных механизмов диффузии. При повышении температуры импульсного разогрева появляются и рекомбинируют динамические пары Френкеля, вносящие весомый вклад в процесс разупорядочения композиционного материала..

2. Установлено, что точечные дефекты значительно снижают температуру начала диффузионных процессов в исследуемых композиционных материалах.

3. Температура начала структурной перестройки в композитах, состоящих из матрицы  $\text{Ni}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -ых включений, а также из матрицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и включений  $\text{Ni}$  близка к температурам плавления матрицы. Форма включений в этом случае играет незначительную роль. Наиболее стабильными являются композиты, составленные в виде матрицы и включений, представленных одним или несколькими рядами в направлении  $\langle 110 \rangle$ .

### Литература

1. Старостенков М.Д., Козлов Э.В., Андрухова О.В., Ломских Н.В., Гурова Н.М., Моделирование фазовых переходов порядок-беспорядок// г. Барнаул, АлГТУ им. Ползунова, Ползуновский Альманах №1, 1999 г. с.45-57

2. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. Метод молекулярной динамики в статической физике // УФН 1978. Т.125, №3 с.409-448

3. Старостенков М.Д., Горлов Н.В.// Изв. СО АН СССР. Серия технические науки. 1987. Т. 14. №6 С.91-93.

4. Полетаев Г.М. Исследование процессов взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al. Дисс. на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Барнаул, 2002, 186 с.

### **Ni-Al ЖҮЙЕСІНДЕГІ НАНОКРИСТАЛДЫ ҚҰРАМА МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ТҮРАҚТЫЛЫҒЫН ЗЕРТТЕУ БОЙЫНША КОМПЬЮТЕРЛІК ТӘЖІРІБЕ**

**Г.В. Попова, М.Д. Старостенков**

Бұл мақалада Ni-Al жүйесіндегі металаралық қоспалардың тұрақтылығын зерттеу үшін молекулярлық динамика әдісін қолдану мүмкіндігі қарастырылады. Ni-Al жүйесіндегі атомдық реттелу үрдісін жобалайтын компьютерлік эксперимент нәтижелеріне талдау жасалынған.

### **COMPUTER EXPERIMENTS ON SEARCHING THE STABLENESS OF NANO-CRISTAL COMPOSITION MATERIALS OF Ni-Al SYSTEM**

**G.V. Popova, M.D. Starostenkov**

The article deals with the opportunities of using the method of molecular dynamics for the investigation of the stability in the intermetallic combinations of the system Ni-Al. The article analyses the results of the computer simulation in the process of the atom regulating in the system Ni-Al.