

М.Д.Старостенков<sup>1</sup>, И.А.Дёмина<sup>2</sup>, Г.В.Попова<sup>3</sup>, Н.Ф.Денисова<sup>3</sup>, М.Г.Емельянова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.Ползунова, Барнаул, Россия;

<sup>2</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск;

<sup>3</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск  
(E-mail: irdyomina@mail.ru)

## Исследование стабильности межфазных границ в нанокристаллических композиционных материалах системы Ni–Al методом компьютерного моделирования

В статье методом молекулярной динамики исследованы структуры двумерных композитов системы Ni–Al. Конечная структура материала изучена с помощью определённого набора визуализаторов: анализа фазового состава, картины плотноупакованных атомных рядов при разных углах, начальной конфигурации с последующими атомными смещениями, изменением коэффициента диффузии в двух ориентациях. Показано, что композит второго типа структуры упаковки атомов, в отличие от композита первого типа, оказывается более стабильным. В первом случае разупорядочение наблюдается по межфазной границе, во втором — внутри фазы Ni<sub>3</sub>Al. Выявлены температурные интервалы начала процесса разупорядочения.

*Ключевые слова:* компьютерное моделирование, композиционные материалы, коэффициент диффузии, дислокации, фазовый состав, межфазная граница, разупорядоченная фаза, процесс разупорядочения.

В последнее время уделяется большое внимание исследованию наноструктурных тонкоплёночных материалов в связи с их использованием в качестве материалов наукоёмких технологий [1]. Упорядоченные сплавы и интерметаллиды применяются как конструкционные или жаропрочные сплавы. Интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al находит всевозрастающее применение в авиационной и космической промышленности из-за лёгкости, прочности и жаростойкости. Одна из самых главных особенностей этих сплавов является положительная температурная зависимость предела текучести, особенно это свойство проявляется в системе Ni–Al.

Для изучения кооперативных явлений в твёрдом теле широко используется метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить развитие явлений, протекающих с высокой скоростью, что практически невозможно сделать в реальном эксперименте. Метод компьютерного моделирования является простым методом, позволяющим изучать и анализировать процессы термоактивируемой структурной перестройки композитов [2]. На микроскопическом уровне проводятся исследования с помощью следующих методов: метода вариационной квазистатики, метода молекулярной динамики и метода Монте Карло (метод стохастических испытаний).

Метод молекулярной динамики базируется на численном интегрировании обыкновенных дифференциальных уравнений движения Ньютона с заданными характеристиками межчастичного взаимодействия. Это различного рода потенциалы межатомного, межмолекулярного взаимодействия. Среди парных потенциалов межатомного взаимодействия хорошо зарекомендовали себя потенциалы Морза, Леннард-Джонса и т.п. Молекулярно-динамические модели простых ГЦК металлов адекватно ведут себя при использовании парных потенциалов: кристаллическая структура стабильна, энергетические и силовые характеристики описываются с удовлетворительной точностью. Численное решение дифференциальных уравнений осуществляется на компьютере. Один из методов решения системы уравнений основан на применении метода Эйлера, где шаг интегрирования подбирается таким, чтобы он был на два порядка меньше периода колебаний атомов. Если требуется более высокая точность, то при решении применяется, например, метод Рунге-Кутты (метод четвёртого порядка точности). При использовании метода молекулярной динамики необходимо учитывать накопление ошибок различного рода при итерациях в течение больших интервалов времени. Методика проведения эксперимента описана в работах [3–6]. Эксперименты проводились с использованием программы [7].

Расчётный блок исследуемого двумерного металлического композита состоит из 1600 атомов, с упаковкой, соответствующей плоскости {111} ГЦК-решётки. За пределами расчётного блока кристалл повторяется с помощью периодических граничных условий.

В работе исследуются следующие структуры двумерных композитов системы Ni–Al: в матрицу интерметаллида  $Ni_3Al$  сверхструктуры  $\{L1_2\}$  по центру расчётного блока вкладывается 3 ряда атомов Al (рис. 1а); в расчётный блок вкладывается 3 ряда атомов Ni (рис. 1б).

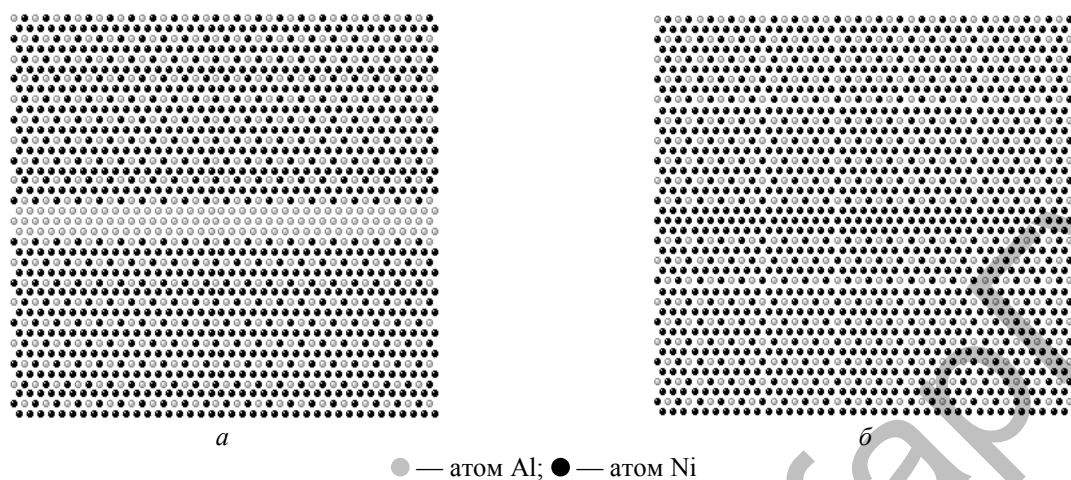


Рисунок 1. Структуры двумерных композитов системы Ni–Al

Конечная структура материала исследуется с помощью определённого набора визуализаторов: анализа фазового состава, картины плотноупакованных атомных рядов при разных углах ( $-30^\circ-30^\circ$ ,  $30^\circ-90^\circ$  и  $-90^\circ-150^\circ$ ), начальной конфигурации с последующими атомными смещениями, изменением коэффициента диффузии в двух ориентациях, графиков зависимости изменения температуры от времени протекания эксперимента.

Рассмотрим композит 1-го типа структуры упаковки атомов (рис. 1а). В рассматриваемой модели наличие зародышей фаз определяется по ближайшему порядку в первом соседстве вокруг каждого атома, поэтому в центре слоя Al выделяется ряд, соответствующий фазе чистого Al. На рисунке 2 показан начальный фазовый состав исследуемой структуры.

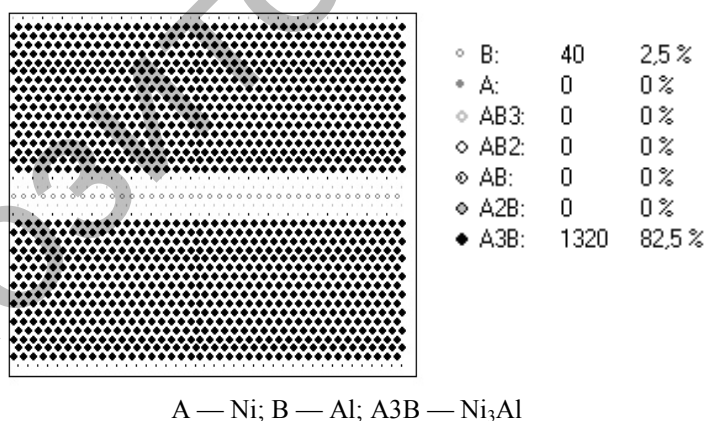


Рисунок 2. Начальный фазовый состав

В двух других рядах атомов Al ближний порядок, соответствующий определённой сверхструктуре, нарушен, поэтому на рисунке 3 эти ряды идентифицируются как области сверхструктурного разупорядочения. Картины распределения атомных рядов представлены на рисунке 3.

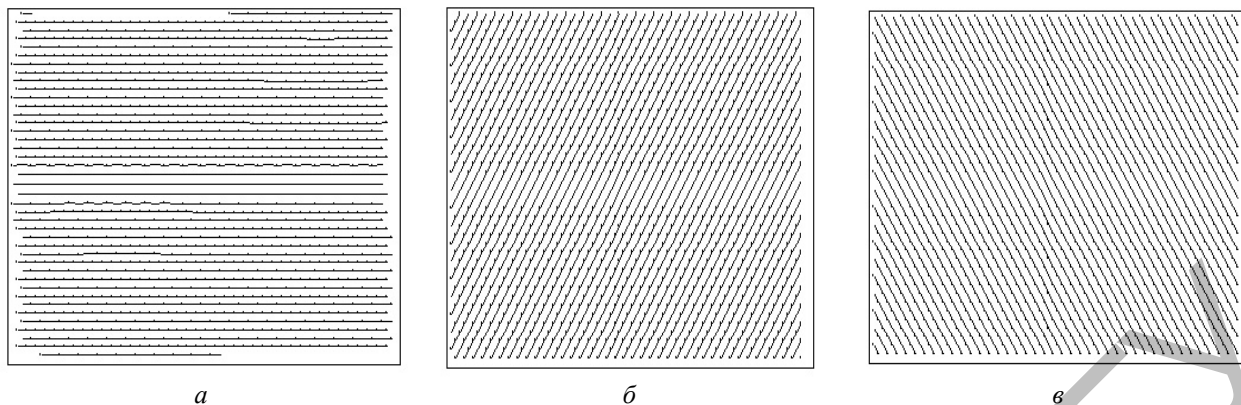


Рисунок 3. Распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 0 К

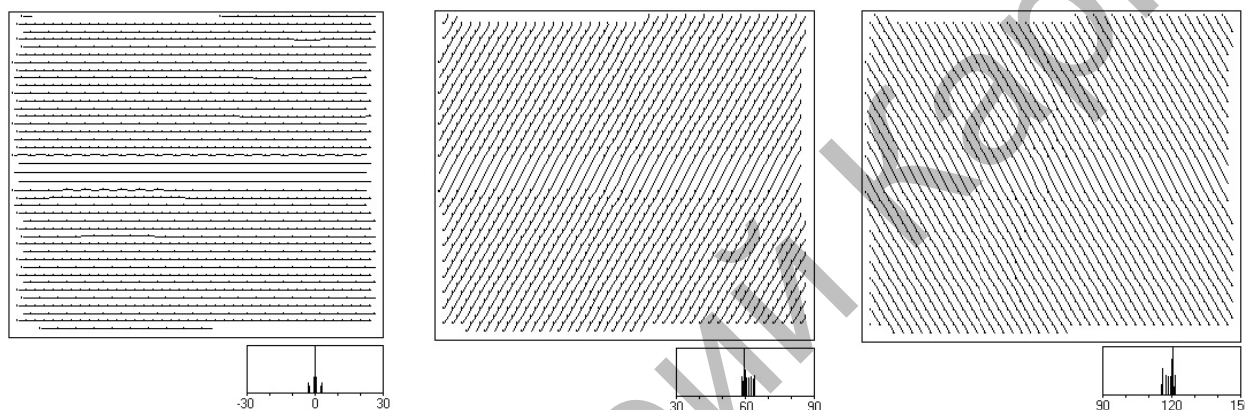
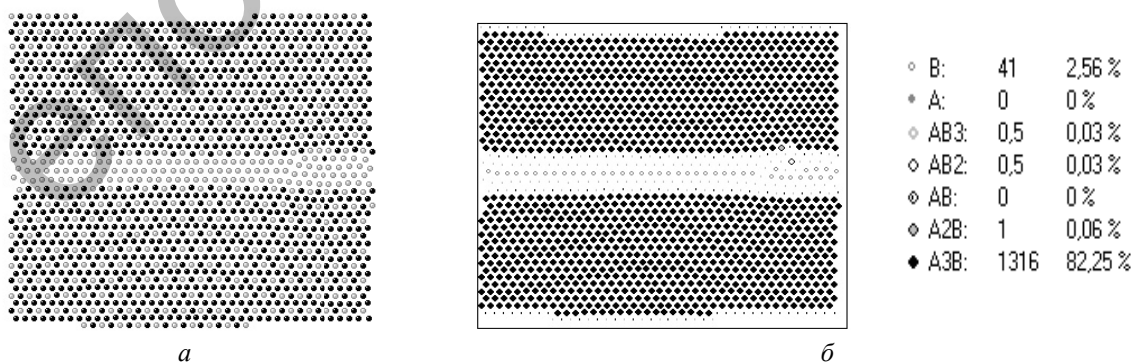


Рисунок 4. Распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 800 К

На рисунке 4 показаны картины распределения атомных рядов при температуре 800 К. Из рисунка видно, что с ростом температуры дополнительно к данной особенности добавляется искривление атомных рядов, ориентированных под углом 60° и 120° по отношению к межфазной границе. Искривления атомных рядов при переходе через межфазные границы в композите связаны с различием параметра решётки фазы чистого Al и интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al.

Вплоть до температуры порядка 830 К атомная структура исследуемого композиционного материала оказывается стабильной. При температуре 830 К межфазная граница начинает размываться, как видно из рисунка 5а. Атомы Ni начинают диффундировать в Al-ую фазу.



а — атомная структура; б — фазовый состав;  
 AB3 — NiAl<sub>3</sub>; AB2 — NiAl<sub>2</sub>; A2B — Ni<sub>2</sub>Al; A3B — Ni<sub>3</sub>Al

Рисунок 5. Картина структурной трансформации при  $T = 830$  К

Межфазная граница деформируется (рис. 5б), появляются зародыши фаз  $\text{NiAl}_3$  (0,03 %),  $\text{Ni}_2\text{Al}$  (0,06 %),  $\text{NiAl}_2$  (0,03 %).

Как видно из рисунка 6, структура атомных рядов трансформируется, по межфазной границе появляются дислокации, которые прорастают в глубь Al-вой фазы. Из рисунка 6 можно оценить плотность дислокаций и пронизывающую межфазную границу. Дислокации располагаются и внутри прослойки фазы Al. Траектории атомных смещений оказываются локализованы внутри и вблизи Al-вой прослойки. Коэффициент диффузии составляет  $3,65 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

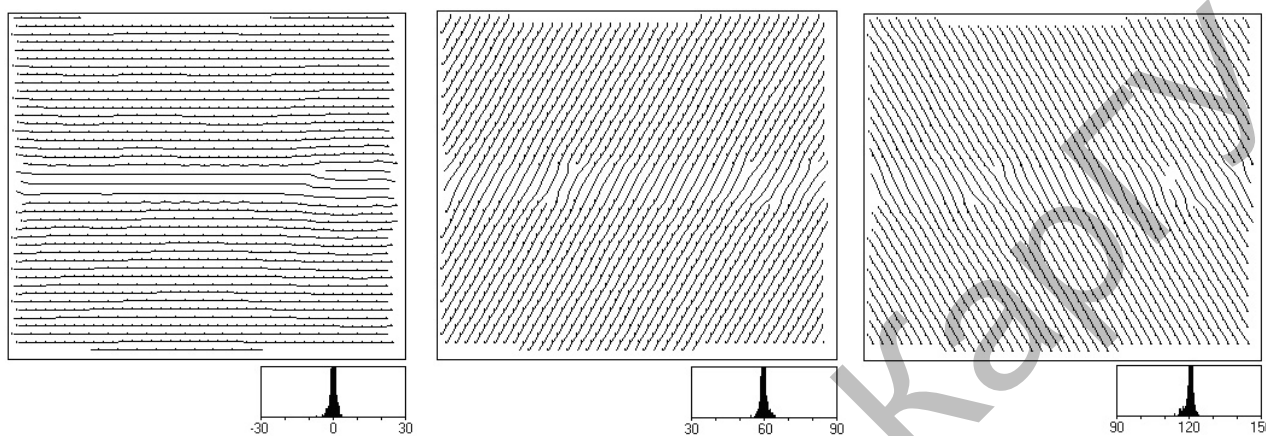


Рисунок 6. Распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 830 К

Картина перемещения атомов при  $T = 900 \text{ К}$  показана на рисунке 7а. Как видно из рисунка 7а, в области фазы Al обнаруживается кольцевой механизм миграции атомов. Плотность дислокаций ( $0,0625 \text{ см}^{-2}$ ) и глубина пронизывающих межфазных границ изменяются. Глубина их проникновения в структуру Al составляет одно межатомное расстояние. Состав зародышей новых фаз меняется по сравнению с температурой эксперимента 800 К. Это, по-видимому связано с элементами случайности, которые характеризуют термоактивируемую перестройку композита. Коэффициент диффузии составляет  $4,239 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ . При повышении температуры эксперимента до 1200 К атомы Ni начинают интенсивно диффундировать в область алюминиевой фазы, как показано на рисунке 7б. Вследствие движения вакансий вдоль плотноупакованных рядов под углом 60° к поверхности межфазной границы образуются следы разупорядочения. Межфазная граница продолжает размываться, возникают не только зародыши новых фаз, но и их кластеры.

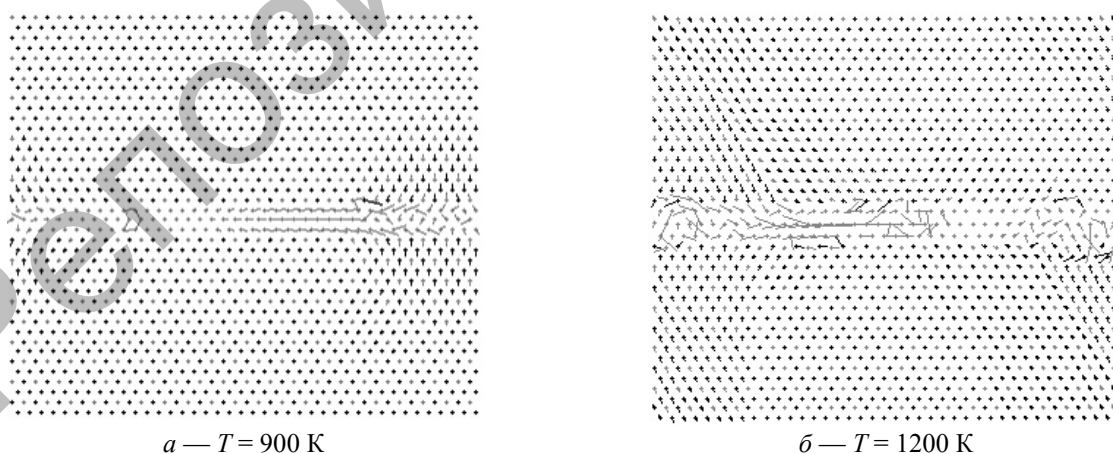


Рисунок 7. Картина перемещения атомов

На рисунке 8 показано изменение дислокационной картины при  $T = 1200 \text{ К}$ . Как следует из рисунка, плотность дислокации и глубина проникновения пронизывающих Al-вую фазу границ возрастает. Плотность дислокации составляет  $0,175 \text{ см}^{-2}$ .

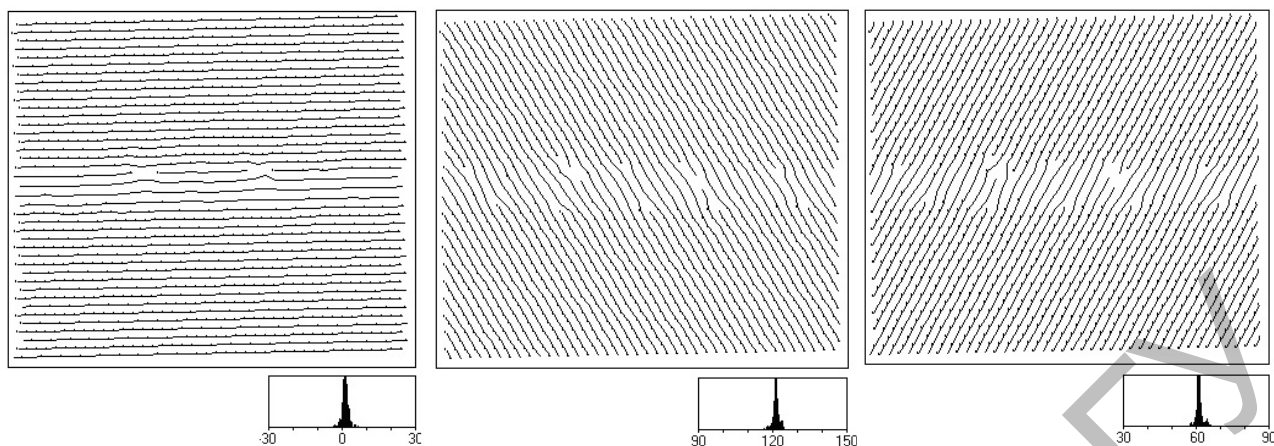
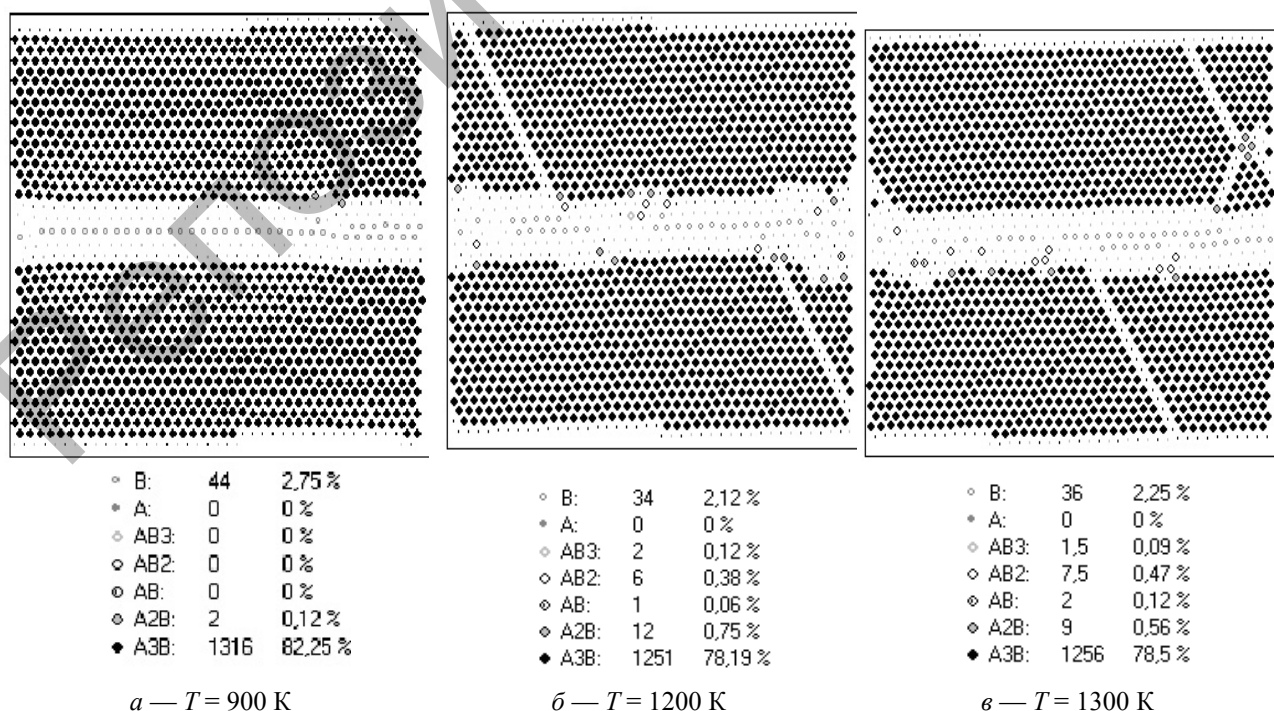


Рисунок 8. Распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 1200 К

При  $T = 1300$  К продолжается движение межфазной границы в сторону фазы  $Ni_3Al$ . В процессе диффузии по вакансионному механизму вдоль плотноупакованных участвуют атомы Al,двигающиеся вдоль плотноупакованных рядов под углами 60° и 120° к поверхности межфазных границ. В результате диффузии атомов Al внутри фазы сверхструктуры  $Ni_3Al$  образуется кластер фазы  $Ni_2Al$ , в зоне чистого Al образуются зародыши других фаз. Плотность дислокации и глубина проникновения пронизывающих Al-вую фазу границ возрастают. Коэффициент диффузии повышается до величины  $10,163 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. При  $T = 1400$  К коэффициент диффузии увеличился до величины  $18,125 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. При  $T = 1600$  К продолжается процесс размытия межфазной границы. В результате диффузии образуются кластеры новых фаз  $Ni_2Al$ ,  $NiAl_2$ , зародыши фаз  $NiAl$ ,  $NiAl_3$ . Коэффициент диффузии увеличился до величины  $30,903 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с. Плотность дислокаций и глубина проникновения пронизывающих Al-вую фазу границ изменяются незначительно, вследствие флуктуационного характера разрушения межфазных границ.

На рисунке 9 показано изменение фазового состава интерметаллида  $Ni_3Al$  при различных температурах.

На рисунке 10 представлена диаграмма изменения процентного содержания фаз от температуры первого типа композита. Общее процентное содержание фаз 85 % (рис. 9a), доля разупорядоченной фазы составляет  $100 - 85 = 15$  %.



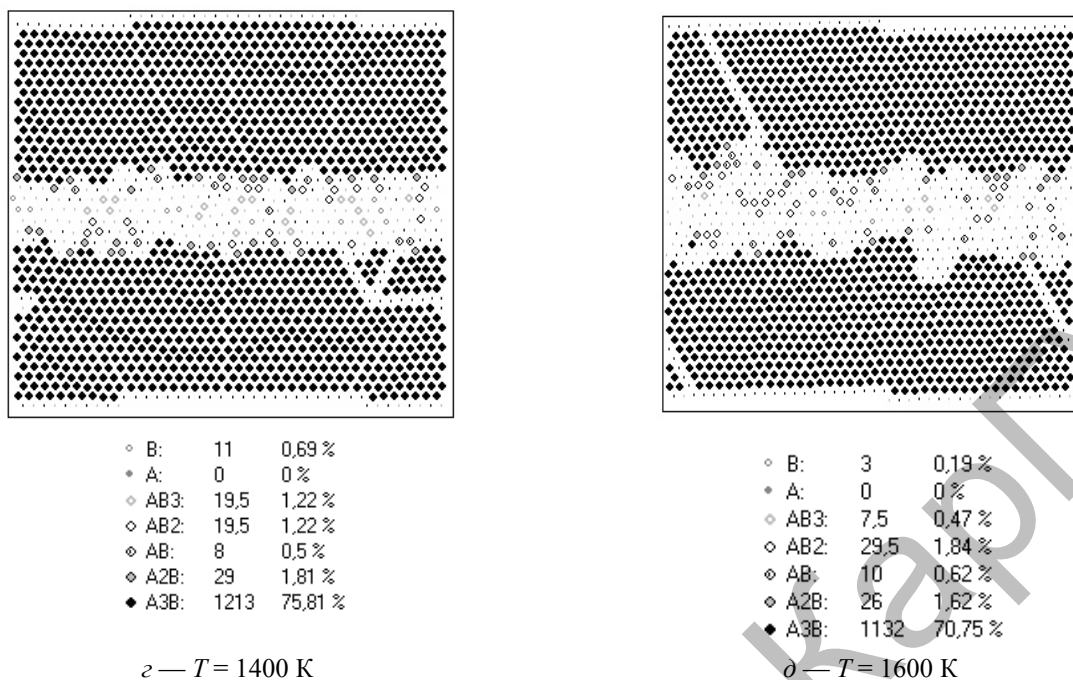


Рисунок 9. Фазовый состав при различных температурах

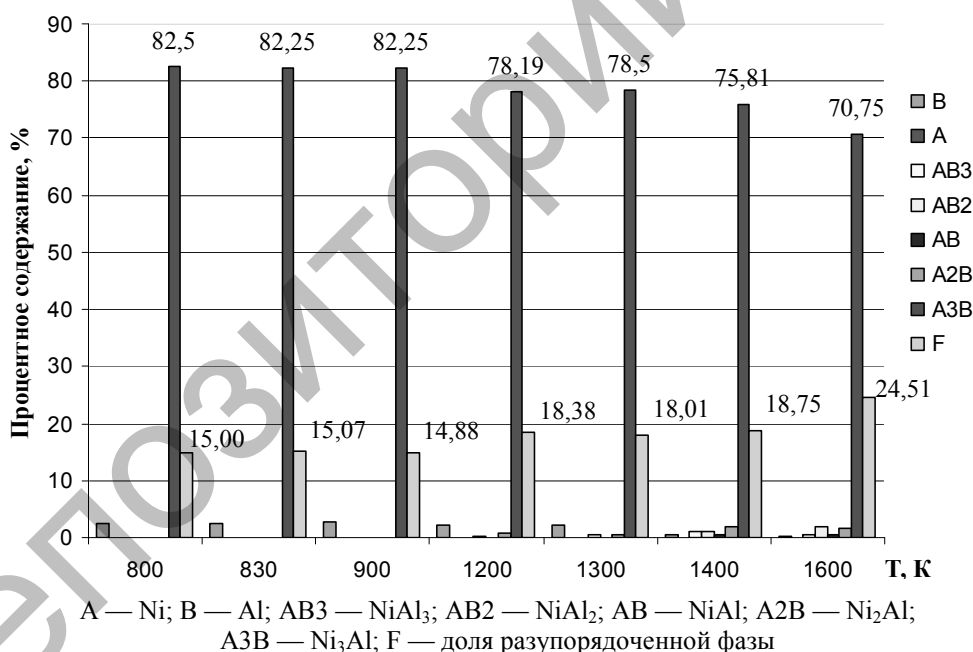


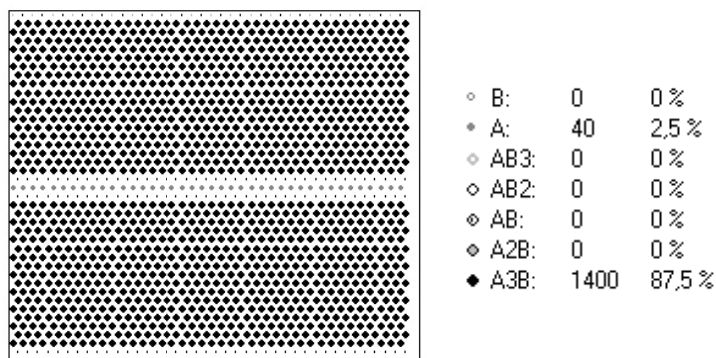
Рисунок 10. Диаграмма изменения процентного содержания фаз от температуры первого типа композита

Как видно из рисунка 10, с ростом температуры возрастает доля разупорядоченной фазы от 15 до 24,51 %. Некоторые флуктуации на графике связаны с тем, что наряду с процессом разупорядочения, за счёт диффузии начинается формирование зародышей упорядоченных фаз.

Таким образом, в результате компьютерного эксперимента было показано, что металлический композит, состоящий из матриц Ni<sub>3</sub>Al и прослойки Al, оказывается стабильным в интервале от 0 К до 830 К. При более высоких температурах процесс разрушения композиционного материала происходит более интенсивно.

Начальный фазовый состав композита 2-го типа структуры упаковки атомов представлен на рисунке 11. В центре слоя Ni выделяется ряд, соответствующий фазе чистого Ni. В двух других рядах

атомов Ni ближний порядок, соответствующий определённой сверхструктуре, нарушен, поэтому на рисунке 11 эти ряды идентифицируются как области сверхструктурного разупорядочения.



A — Ni; A3B — Ni<sub>3</sub>Al

Рисунок 11. Начальный фазовый состав

Вплоть до температуры порядка 1750 К атомная структура исследуемого композиционного материала оказывается стабильной. При температуре 1750 К межфазная граница начинает размываться, как видно из рисунка 12.

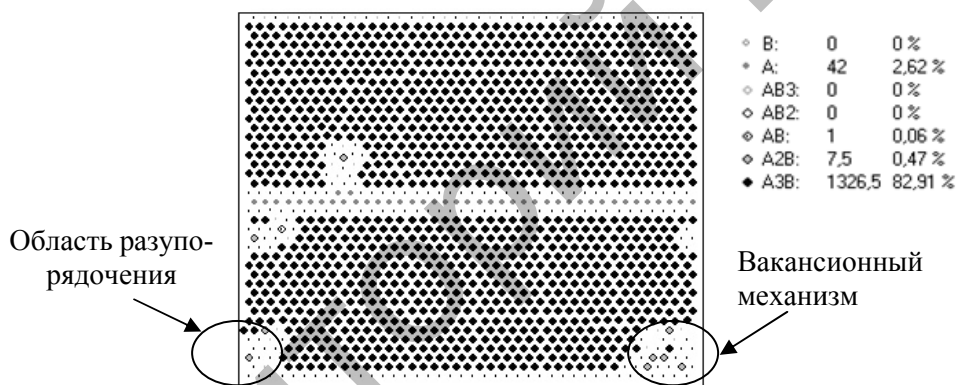


Рисунок 12. Фазовый состав при температуре 1750 К

Разупорядоченная фаза Ni<sub>3</sub>Al продвигается в глубь Ni-вой матрицы. Выделяются зародыши фаз NiAl, Ni<sub>2</sub>Al. Внутри фазы Ni<sub>3</sub>Al наблюдается образование вакансий и смещённого в междоузлие атома. Данный дефект соответствует дефекту Френкеля.

На рисунке 13 показано распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 1750 К.

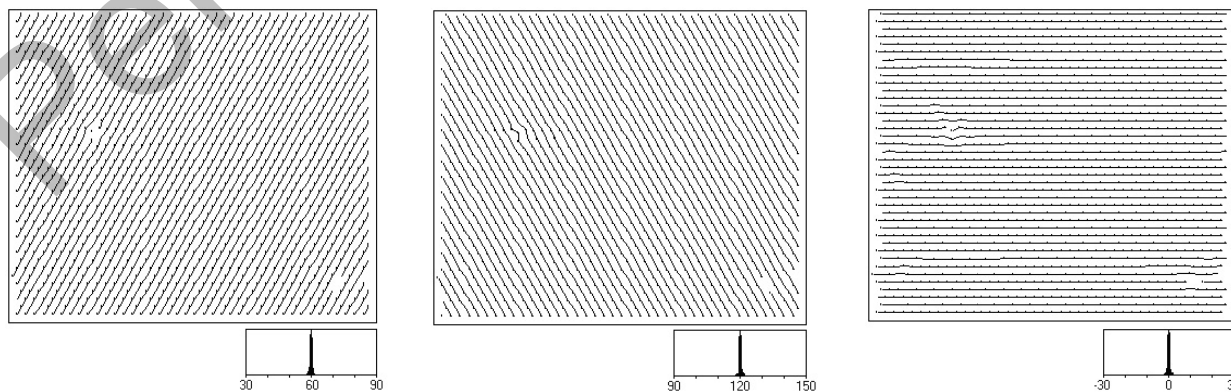


Рисунок 13. Распределение атомных рядов в ориентациях 0, 60° и 120° при температуре 1750 К

Как видно из рисунка 13, структура атомных рядов трансформируется. Внутри фазы Ni<sub>3</sub>Al появляются дислокационный диполь вблизи смещённого на междоузлие атома и дислокационная петля в месте образовавшейся вакансии.

При увеличении температуры до 1800 К наблюдается продолжение процесса разупорядочения фазы Ni<sub>3</sub>Al. Коэффициент диффузии при данной температуре эксперимента составляет  $2,565 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ . В результате термоактивации в одной из частей кристалла Ni<sub>3</sub>Al образуется вакансия, в другой части — междоузлие, представляющее собой пару смещённых атомов в подрешётке Ni интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al.

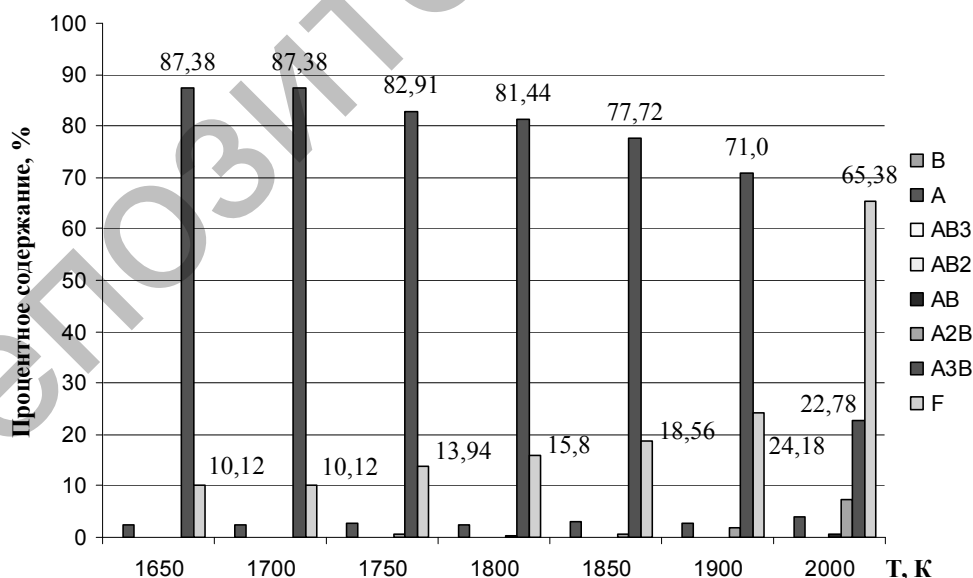
Динамика смещений атомов при  $T = 1800 \text{ К}$  включает кольцевой механизм миграции, пронизывающий фазу Ni<sub>3</sub>Al и Ni. Присутствует кольцевой механизм миграции и в структуре кристалла Ni<sub>3</sub>Al. Вблизи вакансий и дефектов внедрения действует краудинный механизм миграции атомов. В результате работы всех перечисленных механизмов внутри интерметаллида образуются области разупорядочения. При этом, в отличие от композита, содержащего Al-вую прослойку, межфазная граница в основном сохраняется. Её размытие наблюдается только в отдельной области.

В эксперименте, проведенном при  $T = 1850 \text{ К}$ , образование дефектов типа «вакансия» и «межузельный атом» не наблюдается. Подобные отклонения могут быть объяснены флуктуационным характером образования точечных дефектов и малым временем выдержки кристалла при импульсном разогреве. В рассматриваемой системе начинают образовываться зародыши и кластеры фазы Ni<sub>2</sub>Al. Дислокаций в системе не обнаружено, так как отсутствуют такие точечные дефекты, как вакансии и межузельный атом. Коэффициент диффузии возрастает до величины  $5,977 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

При температуре эксперимента, составляющей 1900 К, в кристалле вновь обнаруживаются вакансии и межузельный атом, располагающиеся в кристалле Ni<sub>3</sub>Al. Коэффициент диффузии при данной температуре эксперимента составляет  $7,239 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

При температуре 2000 К после охлаждения в структуре прослеживается наличие разориентированных субзёрен, что свидетельствует о том, что кристалл был расплавлен в течение 30 пс времени компьютерного эксперимента. Дислокационная структура оказывается чрезвычайно плотной вследствие разбиения кристалла на отдельные субзёрна. Картина радиального распределения рядов показывает, что конечная структура оказалась аморфизированной.

На рисунке 14 показана диаграмма изменения процентного содержания фаз от температуры для второго типа структуры композита.



A — Ni; B — Al; AB<sub>3</sub> — NiAl<sub>3</sub>; AB<sub>2</sub> — NiAl<sub>2</sub>; AB — NiAl;  
A<sub>2</sub>B — Ni<sub>2</sub>Al; A<sub>3</sub>B — Ni<sub>3</sub>Al; F — доля разупорядоченной фазы

Рисунок 14. Диаграмма изменения процентного содержания фаз от температуры для второго типа композита

Из рисунка 14 видно, что в результате эксперимента наблюдается увеличение доли разупорядоченной фазы при повышении температуры от 10,12 до 65,38 %. Реальная температура плавления системы, известная из экспериментальных данных, значительно меньше температуры компьютерного эксперимента и составляет для интерметаллида  $Ni_3Al$  — 1385 °С, для чистого Ni — 1455 °С, Al — 660 °С [9].

В работе компьютерный эксперимент выполнялся в течение малого отрезка времени — 30 пс, при котором процессы перехода кристаллической фазы в расплав не были реализованы.

Таким образом, композит второго типа структуры упаковки атомов в отличие от композита первого типа, оказывается более стабильным. В первом случае разупорядочение наблюдается по межфазной границе, во втором — внутри фазы  $Ni_3Al$ . Процесс разупорядочения в первом случае начинается вблизи температуры 830 К, во втором — 1750 К. Во втором случае межфазная граница в основном сохраняется, её размытие наблюдается только в отдельной области.

### Список литературы

- 1 Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. А.И.Потекаева. — Томск: Изд-во НТЛ, 2004. — 356 с.
- 2 Старостенков М.Д., Денисова Н.Ф., Полетаев Г.М., Холодова Н.Б., Попова Г.В. Компьютерный эксперимент: его место, методы, проблемы, некоторые достижения в физике твёрдого тела // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2005. — № 4(40). — С. 101–113.
- 3 Полетаев Г.М. Исследование процессов взаимодиффузии в двумерной системе Ni–Al: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Барнаул, 2002. — 186 с.
- 4 Попова Г.В. Стабильность межфазных границ композиционных материалов системы NiAl: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Барнаул, 2006. — 142 с.
- 5 Дёмина И.А. Компьютерное моделирование термоактивируемого фазового превращения «порядок-беспорядок» в упорядочивающихся сплавах со сверхструктурой  $L1_2$ : Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Алматы, 2006. — 159 с.
- 6 Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н., Дёмина И.А., Попова Г.В. Исследование зависимости скорости массопереноса от расстояния между межузельным атомом и дислокацией несоответствия на модельной границе биметалла Ni–Al // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2012. — № 1(65). — С. 40–44.
- 7 Старостенков М.Д., Обидина О.В., Захаров П.В., Маркидонов А.В., Дёмина И.А., Попова Г.В. Кооперативные смещения комплексов атомов на границе раздела биметаллов Ni–Al, Ni–Fe и Pt–Al // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2013. — № 2(70). — С. 11–19.
- 8 Полетаев Г.М. Моделирование методом молекулярной динамики структурно-энергетических превращений в двумерных металлах и сплавах (MD2) / Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2008610486 от 25.01.2008 г.
- 9 Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник. — М.: Металлургия, 1980. — 447 с.

М.Д.Старостенков, И.А.Дёмина, Г.В.Попова, Н.Ф.Денисова, М.Г.Емельянова

### **Компьютерлік үлгілеу әдісімен Ni–Al жүйенің нанокристалдық композициялық материалдарында фазааралық шекарада тұрақтылықты зерттеу**

Мақалада Ni–Al жүйенің екі өлшемді композиттерінің құрылымы молекулярлық динамика әдісімен зерттелген. Материалдың соңғы құрылымы анықталған визуализаторлар жиыны көмегімен анықталды: фазалық құрамның талдауы, тығыз буылған атомдық қатарлардың алуан түрлі бұрыштағы суреті, кейінгі атомдық жылжытулардың алғашқы конфигурациясы, екі бағыттағы диффузиялық коэффициенттің өзгеруі. Екінші типті атомдардың буылған құрылымының композиті бірінші типтен тұрақтылау екендігі көрсетілген. Бірінші жағдайда реттеу тәртібінің бұзылуы фазааралық шекарада, ал екінші жағдайда  $Ni_3Al$  фазаның ішінде байқалады. Реттеу тәртібінің бұзылу үрдісі басталуының температуралық аралықтары айқындалды.

M.D.Starostenkov, I.A.Dyemina, G.V.Popova, N.F.Denisova, M.G.Emel'yanova

## Research of stability of interphase borders in nanocrystal composite materials of Ni–Al system the method of computer modelling

The real work is devoted to research by a method of molecular dynamics of structure of two-dimensional composites of Ni–Al system. The final structure of a material is investigated by means of a certain set of visualizers: the analysis of phase structure, picture of densely packed nuclear ranks at different corners, an initial configuration with the subsequent nuclear shifts, change of coefficient of diffusion in two orientations. It is shown that the composite of the second type of structure of packing of atoms unlike a composite of the first type of structure of packing of atoms appears stabler. In the first case the disordering is observed on interphase border, in the second case in the phase Ni<sub>3</sub>Al. Temperature intervals of the beginning of process of a disordering are revealed.

### References

- 1 *Structural and phase states and properties of metallic systems*, Ed. by A.I.Potekaev, Tomsk: NTL, 2004, 356 p.
- 2 Starostenkov M.D., Denisova N.F., Poletaev G.M., Kholodova N.B., Popova G.V. *Bulletin of Karaganda University, Ser. Physics*, 2005, 4(40), p. 101–114.
- 3 Poletaev G.M. *Research of mutual diffusion processes in two-dimensional system Ni-Al*, Dis. on competition of degree of the candidate of phys.-math. sciences, Barnaul, 2002, 186 p.
- 4 Popova G.V. *The stability of interfaces of composite materials of Ni-Al*, Dis. on competition of degree of the candidate of phys.-math. sciences, Barnaul, 2006, 202 p.
- 5 Dyomina I.A. *Computer modeling of thermally activated phase transformation «order-disorder» in ordered alloys with a superstructure L1<sub>2</sub>*, Dis. on competition of degree of the candidate of phys.-math. sciences, Almaty, 2006, 159 p.
- 6 Starostenkov M.D., Zakharov P.V., Medvedev N.N., Dyemina I.A., Popova G.V. *Bulletin of Karaganda University, Ser. Physics*, 2012, 1(65), p. 40–44.
- 7 Starostenkov M.D., Obidina O.V., Zakharov P.V., Markidonov A.V., Dyemina I.A., Popova G.V. *Bulletin of Karaganda University, Ser. Physics*, 2013, 2(70), p. 11–19.
- 8 Poletaev G.M. *Molecular dynamics simulations of structural and energy transformations in two-dimensional metals and alloys (MD2)*, Certificate of state. registration of the computer number 2008610486 from 25.01.2008.
- 9 Smitlz C.J. *Metals*, Handbook, Moscow: Metallurgiya, 1980, 447 p.