

2001). Композиционные и порошковые металлические материалы”, Барнаул: изд-во АГУ, 2001, с.218-222.

20. Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Пацева Ю.В. Диаграммы стабильности фаз для двумерных систем Ni-Al, Ni-Fe, Cu-Au// Тезисы VI международной школы-семинара “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование”, Барнаул, 2001, с.116.

21. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Patzeva J.V. Diagrams of phases stability for two-dimensional systems Ni-Al, Ni-Fe, Cu-Au// Book of Abstract of VI Inter. School-Seminar “Defect Structures Evolution in Condensed Matters. Computer Simulation”, Barnaul, 2001, p.27-28.

На правах рукописи

ПОЛЕТАЕВ ГЕННАДИЙ МИХАЙЛОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДИФФУЗИИ В ДВУМЕРНОЙ  
СИСТЕМЕ Ni-Al

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Барнаул – 2002



3. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справ. - М.: Машиностроение, 1975, 216 с.
4. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. - М.: Металлургия, 1989, 384 с.

*Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:*

1. Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Старостенков Д.М. Компьютерное моделирование СВС-реакции в биметаллической тонкой пленке Ni-Al// Тезисы V международной школы-семинара “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, Барнаул, 2000, с.55-56.
2. Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Старостенков Д.М. Модель образования дислокаций и дислокационных петель вблизи внедренных атомов в двумерной тонкой пленке Al// Тезисы V международной школы-семинара “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, Барнаул, 2000, с.79.
3. Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Старостенков Д.М. Стабильность структуры межфазной границы биметаллической тонкой пленки в зависимости от температуры и наличия вакансий// Тезисы V международной школы-семинара “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, Барнаул, 2000, с.119.
4. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. Computer simulation of SHS-reaction in bimetal thin film Ni-Al// Book of abstract of V International Seminar-School “Evolution of defects structures in condensed matters”, Barnaul, 2000, p.68.
5. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. The model of dislocations and dislocation loops formation near interstitial atoms in Al two-dimensional thin film// Book of abstract of V International Seminar-School “Evolution of defects structures in condensed matters”, Barnaul, 2000, p.68.
6. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. Stability of interphase boundary structure of bimetal thin film in the dependence on temperature and the presence of vacancies// Book of abstract of V International Seminar-School “Evolution of defects structures in condensed matters”, Barnaul, 2000, p.70-71.
7. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. Transformation of interstitial point defects after ion beam implantation in dislocation loops// Book of Abstracts XIIIth Inter. Conf. On Ion Implantation Technology (ИТ 2000), September 17-22, 2000. Alpbach, Austria, p.96.
8. Starostenkov M.D., Poletayev G.M., Starostenkov D.M. The mechanism of reconstruction of interstitial pairs of atoms into dislocation dipoles, dislocation loops in 2D lattice of Al// Book of Abstracts Inter. Conf. “Mass and Charge Transport in Inorganic Materials”, Venice, May 28 – June 2, 2000, p.23.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В основе многих явлений, протекающих в металлах и сплавах и оказывающих влияние на их свойства, лежит диффузионный механизм миграции атомов. Эта проблема, в связи с широким применением металлов и сплавов на практике, остается актуальной весьма продолжительное время. Основными задачами при исследовании диффузии в металлических системах являются, как правило, создание математических моделей, адекватно описывающих диффузионный процесс, и выявление способов его контролирования. При этом возникает необходимость иметь представление не только о макроскопических параметрах диффузии, но и о физике этого процесса на микроскопическом уровне. Многие исследования показывают, что в реальных металлических системах немаловажную, а порой и ведущую, роль в процессе диффузии, помимо точечных дефектов, играют такие дефекты структуры, как дислокации и дислокационные комплексы, границы зерен и границы фаз и т.д., механизмы диффузии с участием которых на данный момент до конца не изучены. В настоящее время существует большое число теоретических моделей диффузионных процессов с участием различных дефектов структуры, но они зачастую основываются на чисто гипотетических представлениях, вследствие чего возникают несоответствия и противоречия среди существующих моделей. Отсюда вытекает актуальность исследования диффузионных процессов в металлических системах на микроскопическом уровне. При этом одной из важнейших задач является выяснение роли дислокаций и свободного объема в механизме диффузии, поскольку, как считают многие авторы, в основном они определяют диффузионную проницаемость границ зерен, межфазных границ, а также металлов в условиях пластической деформации. Но проведение соответствующих экспериментов на практике весьма затруднительно, так как предполагает изучение динамики процесса на атомном уровне. Одним из решений этой проблемы является использование метода компьютерного моделирования.

В качестве металлической системы в настоящей работе взята система Ni-Al, что связано в первую очередь с высокой скоростью взаимной диффузии в этой системе при повышенных температурах. Кроме того, она является одной из систем, в которых возможно проведение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС является одним из перспективных в настоящее время технологических процессов. С его помощью в системе Ni-Al, как правило, получают интерметаллиды NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, обладающие исключительно высокой термостабильностью и жаростойкостью. Реакция СВС в системе Ni-Al на начальных стадиях протекает в режиме твердо-жидкофазного взаимодействия, которое к настоящему

времени является одним из наименее изученных диффузионных процессов. Помимо СВС, твердо-жидкофазное взаимодействие имеет место при таких технологических процессах, как сварка, пайка, кристаллизация из расплава и т.д.

Таким образом, представляется актуальным изучение диффузии в металлических системах на микроскопическом уровне при твердофазном и твердо-жидкофазном взаимодействиях.

**Целью работы** является изучение методом молекулярной динамики взаимной диффузии и растворения в двумерной системе Ni-Al.

**Научная новизна.** Изучен механизм взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al в случаях твердофазного и твердо-жидкофазного взаимодействий, предложен детальный атомистический механизм диффузии вблизи ядер дислокаций. Проведены исследования влияния на скорость взаимной диффузии взаимной ориентации фаз на границе, концентрации вакансий. Изучена взаимодиффузия в условиях деформации расчетной ячейки, а также в случае наличия границ зерен в фазе Ni. Разработана методика построения диаграмм стабильности кристаллических фаз в металлических системах при температурах, близких к 0 К. Построена и апробирована диаграмма стабильности для двумерной системы Ni-Al. Проведены исследования растворения округлой частицы Ni и частицы Ni неправильной формы в алюминиевой матрице, а также растворения алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni.

**Практическая ценность работы.** Предложенный механизм взаимной диффузии, а также явления, связанные с диффузией и обнаруженные в настоящей работе, могут быть качественно перенесены на реальные трехмерные металлические системы и учтены при создании теоретических моделей диффузии. Результаты исследования растворения компонентов в системе Ni-Al могут быть использованы при решении проблемы снижения температуры активации СВС и увеличения скорости горения.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Роль дислокаций несоответствия в механизме взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al. Механизм диффузии атомов вблизи ядер дислокаций.
2. Влияние на скорость взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al взаимной ориентации фаз на межфазной границе, концентрации вакансий, плотности дислокаций.
3. Механизмы взаимной диффузии в области межфазной границы в двумерной системе Ni-Al в случаях твердофазного и твердо-жидкофазного взаимодействий.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: V международная школа-семинар “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах”, Барнаул (2000); Interna-

участием вакансии: атомы Ni отрываются от границы, а на их место встают атомы Al.

5. Ориентация фазы Ni относительно межфазной границы после плавления Al практически не оказывает влияния на скорость диффузии. Ведущую роль в этом случае играет транспорт атомов Al к межфазной границе, который связан со скоростью диффузии в объеме Al.

6. При увеличении 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.

7. В случае наличия в фазе Ni межзеренной границы, пересекающей межфазную, при больших углах разориентации зерен возможно образование вследствие полиморфизма возле межфазной границы четверного стыка двух зерен Ni и двух Al. Диффузия протекает наиболее интенсивно возле такого стыка.

8. Диффузия атомов Al с межзеренной границы в объем зерен Ni интенсифицируется за счет миграции границы и продвижения свободного объема вглубь зерен вследствие образования связей Ni-Al, имеющих иное межатомное расстояние, чем связь Ni-Ni.

9. В работе разработана методика построения диаграмм стабильности кристаллических фаз при температурах, близких к 0 К. Построена и апробирована диаграмма стабильности для двумерной системы Ni-Al.

10. При растворении компонентов в системе Ni-Al при твердофазном реагировании важную роль играют явления, связанные с полиморфной переориентацией кристаллических фаз. Наименьшая скорость растворения обнаружена для округлой частицы Ni, которая имеет способность разворачиваться относительно алюминиевой матрицы до совпадения кристаллических ориентаций фаз Ni и Al, уменьшая тем самым плотность дислокаций несоответствия. Наибольшая скорость растворения обнаруживается при растворении частицы Ni неправильной формы в алюминиевой матрице и при растворении алюминиевой прослойки между двумя разориентированными частицами Ni. В последнем случае высокая плотность дислокаций обусловлена наличием двух межфазных границ и фронта «встречного» полиморфизма в виде межзеренной границы в объеме Al.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горлов Н.В. Моделирование на ЭВМ плоских дефектов в упорядоченных сплавах типа  $A_3B$  и  $A_3B$  (С). Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Томск, 1987, 214 с.
2. Hung V.V., Hai N.T. Investigation of the elastic moduli of face and body-centered cubic crystals// Computational Materials Science, 1999, V.14, p. 261-266.

полиморфизма, возникшего в результате попытки Al повторить кристаллическую ориентацию обеих фаз Ni, разориентированных относительно друг друга на угол 30°. Фронт «встречного» полиморфизма представлял собой межзеренную границу в фазе Al, параллельную двум межфазным. Наиболее интенсивный рост температуры наблюдался при растворении алюминиевой прослойки. После растворения фазы Al произошло уменьшение скорости растворения Ni и роста температуры. Уменьшение скорости растворения было связано, в первую очередь, с уменьшением выигрыша в энергии при диффузионном перемещении атомов: число новых связей Ni-Al, образующихся при таком перемещении, становилось со временем меньше, чем в начале эксперимента. На уменьшение скорости растворения влияло также то, что в процессе растворения межфазная граница Ni и смеси Ni+Al удалялась от области повышенного свободного объема в центре расчетной ячейки. На расположение области повышенного свободного объема, в частности, оказывала влияние повышенная концентрация Al в этом месте.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Механизм взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al в области межфазной границы при твердофазном взаимодействии тесно связан с дислокациями несоответствия, ядра которых выступают в качестве областей локальной аморфизации. Ведущий механизм диффузии заключается в коррелированных скачках атомов «по вакансиям» вблизи ядер дислокаций, в результате чего происходит циклический обмен местами атомов Ni и Al. При этом скорость диффузии зависит от плотности дислокаций несоответствия.
2. При твердофазном контакте на границе фаз Ni и Al на скорость взаимной диффузии, где преимущественно диффундирует Ni в объем Al, помимо плотности дислокаций несоответствия, оказывает влияние ориентация фазы Ni относительно межфазной границы. Скорость взаимодиффузии тогда больше, когда у приграничных атомов Ni больше соседних атомов Al.
3. Интенсификация взаимодиффузии при твердофазном взаимодействии во многом обусловлена продвижением свободного объема в процессе диффузии в фазу Al (как более пластичную) вследствие образования связей Ni-Al, имеющих меньшее межатомное расстояние, чем связь Al-Al. Вместе с этим происходит «прорастание» дислокаций несоответствия в сторону фазы Al. Продвижение свободного объема может быть вызвано также движением фронта полиморфизма вглубь Al, при этом в Al образуется межзеренная граница.
4. При плавлении Al происходит ускорение диффузии, связанное с увеличением, вследствие аморфизации, свободного объема в Al. В этом случае на межфазной границе также преобладает обменный механизм диффузии с

tional Symp. Material Science and Technology, Harbin, China (2000); XIIIth International Conference IIT 2000, Alpbach, Austria (2000); International Conference “Mass and Charge Transport in Inorganic Materials”, Venice, Italy (2000); International Conference MRS-2001, California, San-Francisco, USA, (2001); European Material Conference E-MRS 2001, Strasbourg, France (2001); International Conference TMS 2001 “The Minerals, Metals and Materials Society”, San-Diego, USA (2001); China-Russia School-Seminar NEPTUC, Qinhuangdao, China (2001); X Российская конференция “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (МиШР-10), Екатеринбург (2001); Вторая международная научно-техническая конференция “Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред” (ЭМФ-2001), Барнаул (2001); VI международная школа-семинар “Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Компьютерное моделирование”, Барнаул (2001).

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 6 статьях в центральных и зарубежных изданиях и 15 тезисах докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 179 наименований. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 71 рисунок.

Работа выполнена в соответствии с грантом РФФИ 02-02-17875

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

**В первой главе** приведен обзор теоретических представлений о механизмах диффузии в металлических системах. Особое внимание уделяется механизмам диффузии с участием дислокаций, которые являются определяющими при диффузии по границам зерен и границам фаз, в условиях пластической деформации металлов. Приводится также обзор литературы по проблеме СВС в системе Ni-Al. Подробно рассматриваются вопросы, касающиеся механизма инициации СВС и способов снижения температуры инициации. Кроме того, в первой главе описаны методы компьютерного моделирования, применяемые в физике конденсированного состояния. В конце главы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведено описание молекулярно-динамической модели взаимодействия в двумерной системе Ni-Al, обосновываются допущения, используемые в модели.

В методе молекулярной динамики поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой обыкновенных дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона, численное решение которых осуществляется на компьютере. Взаимодействие атомов предполагается зависящим лишь от межатомного расстояния.

Взаимодействия атомов в двухкомпонентной системе Ni-Al описывались парными центральными потенциалами межатомного взаимодействия Морза. Параметры потенциалов были взяты из работы [1], где для взаимодействия атомов одного сорта они определялись по значениям энергии сублимации, параметра решетки и объемного модуля упругости; при расчете параметров, описывающих взаимодействие Ni-Al, использовались значения энергий образования сдвиговых антифазных границ в интерметаллиде Ni<sub>3</sub>Al. Радиус действия потенциалов ограничивался расстоянием 8 Å, что соответствует 4 координационным сферам в двумерном кристалле Al и 5 в кристалле Ni при температуре 0 К. Как показал предварительный анализ, в этом случае относительно 10 координационных сфер (в двумерном кристалле) остаются неучтенными вклады по энергии связи: 0,71% для Al и 0,08% для Ni. Расчетная ячейка в экспериментах содержала от 2000 до 4200 атомов. Кристаллические фазы задавались с гексагональной упаковкой.

Во многих экспериментах стояла задача предварительного построения стартовой структуры расчетной ячейки, стабильной при температурах, близких к абсолютному нулю. Это обусловлено тем, что в основном эксперименте при нестабильной начальной конфигурации ячеек возможен излишний рост температуры в процессе динамической релаксации. Построение стартовой структуры включало: построение конфигурации расчетной ячейки, динамическую релаксацию до стабилизации кинетической энергии, сверхбыстрое охлаждение до минимально низкой температуры.

Построение конфигурации зависело от поставленной задачи и включало такие аспекты, как структура расчетной ячейки и граничные условия. В работе применялось четыре типа граничных условий: периодические, гибкие, свободные и жесткие. Периодические граничные условия применялись практически всегда. Остальные граничные условия использовались в комбинации с периодическими. Гибкие применялись при значительном изменении термодинамических параметров, позволяя расчетной ячейке менять объем вследствие изменения температуры или давления. Свободные условия накладывались в тех случаях, когда заострялось внимание на тепловом расширении расчетного блока. В некоторых задачах для удержания структуры расчетной ячейки применялись жесткие граничные условия, например, при удержании слишком высокой концентрации вакансий в расчетном блоке или для сохранения межзеренной границы в кристаллической структуре одного из компонентов биметалла.

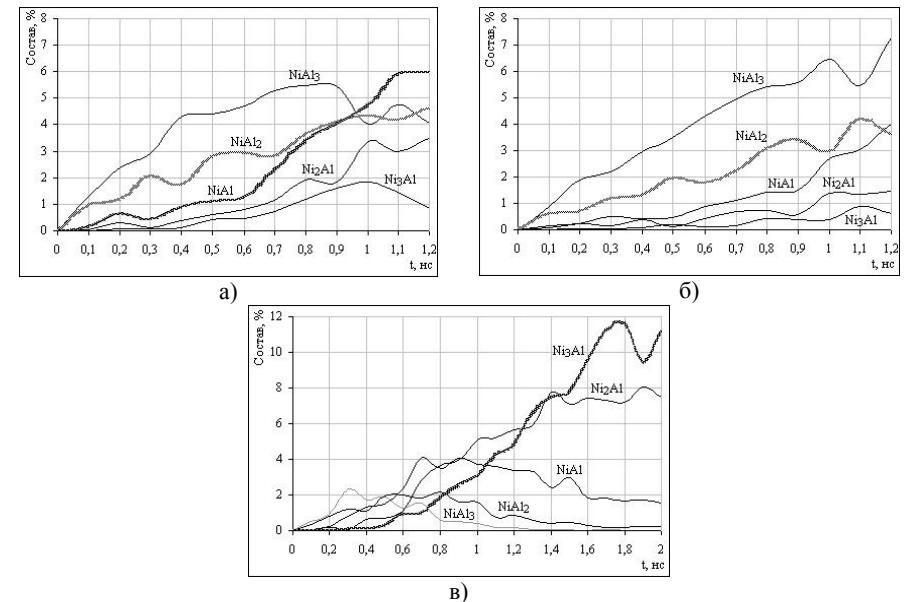


Рис.12. Изменение фазового состава в охлажденной на различных этапах эксперимента расчетной ячейке: а) при растворении округлой частицы Ni в алюминиевой матрице ( $C_{Ni}=41,46\%$ ); б) при растворении гантелеобразной частицы ( $C_{Ni}=29,9\%$ ); в) при растворении алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni ( $C_{Ni}=75\%$ ).

Отличительной особенностью растворения округлой частицы Ni в алюминиевой матрице являлось то, что при твердофазном контакте имел место поворот частицы относительно алюминиевой матрицы до совпадения кристаллических ориентаций фаз Ni и Al. Вследствие этого уменьшалась плотность дислокаций несоответствия на межфазной границе. Поворот гантелеобразной частицы Ni относительно алюминиевой матрицы не наблюдался. Плотность дислокаций, обусловленная несоответствием параметров решеток и ориентаций фаз Ni и Al, оставалась относительно постоянной. Скорость диффузии при растворении гантелеобразной частицы была выше (в условиях одинаковой температуры), процесс растворения наблюдался уже при температуре 850 К. Более высокая скорость растворения гантелеобразной частицы, по сравнению с округлой, была связана, кроме того, с более высокой долей межфазной границы относительно объема частицы.

В стартовой расчетной ячейке, содержащей алюминиевую прослойку между двумя частицами Ni, наблюдалась наибольшая плотность дислокаций по сравнению с двумя предыдущими опытами. Растворение наблюдалось при температуре 800 К. Высокая плотность дислокаций была обусловлена наличием двух межфазных границ и фронтом «встречного»

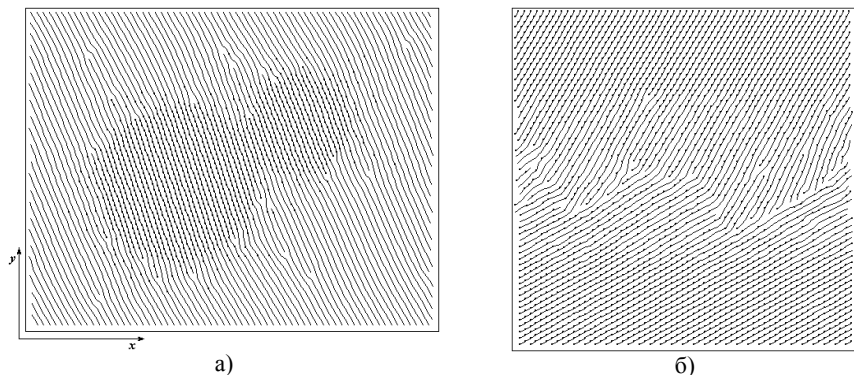


Рис.11. Картина атомных рядов охлажденной расчетной ячейки после эксперимента: а) по растворению гантелеобразной частицы Ni в алюминиевой матрице в течение 0,5 нс при начальной температуре 1000 К, угловой диапазон (относительно оси  $x$ )  $90^\circ$ - $150^\circ$ ; б) по растворению алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni в течение 0,7 нс при начальной температуре 1200 К, угловой диапазон  $30^\circ$ - $90^\circ$ . Точками на линиях обозначены положения атомов Ni.

В связи с возникновением градиента концентрации компонентов в зоне диффузии на начальных этапах растворения наблюдалось соответствующее распределение фаз: при охлаждении расчетных ячеек зародыши интерметаллических фаз  $Ni_3Al$ ,  $Ni_2Al$  и  $NiAl$  образовывались преимущественно возле межфазной границы Ni и смеси Ni+Al, когда как фазы  $NiAl_2$  и  $NiAl_3$  преобладали при удалении от этой границы в сторону фазы Al. Кроме того, во всех случаях на начальном этапе растворения доминировала фаза  $NiAl_3$ . Это связано с высокой диффузионной подвижностью атомов Ni в объеме Al, вследствие чего Ni быстро смешивался с Al и происходило образование фазы  $NiAl_3$ . При последующем растворении концентрация Ni в объеме Al увеличивалась и фаза  $NiAl_3$  сменялась другой доминирующей фазой уже с большим содержанием Ni. Фазовый состав, который наблюдался в охлажденной в конце эксперимента расчетной ячейке, во всех случаях соответствовал диаграмме стабильности (рис.12).

Динамическая релаксация, после построения конфигурации расчетной ячейки, проводилась с помощью молекулярной динамики. Начальные скорости атомов задавались равными нулю, что соответствовало начальной температуре 0 К. 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, приравнялись нулю до тех пор, пока атомы не занимали равновесных позиций и больше не наблюдался рост температуры. При запуске основного эксперимента считалось, что созданная структура расчетной ячейки стабильна при температурах, близких к абсолютному нулю. Начальная температура в основном эксперименте задавалась через начальные скорости атомов с помощью выражений

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

где  $\mathbf{x}_i$  - вектор скорости  $i$ -го атома,  $v_{кв}$  - среднеквадратичная скорость атома,  $\zeta$  - мерность системы,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $m_i$  - масса  $i$ -го атома,  $N$  - число атомов в расчетной ячейке.

В связи с тем, что исследования направлены на изучение взаимодействия в системе Ni-Al не только при твердофазном, но и при твердо-жидкофазном контакте, в работе была проведена апробация потенциалов межатомного взаимодействия на описание фазовых переходов твердое состояние - жидкость и теплового расширения двумерных металлов Al и Ni.

Температура плавления определялась по скрытой теплоте плавления. Для разрушения кристаллической структуры требуется некоторая энергия: при нагревании расчетной ячейки выше температуры плавления затраты энергии можно обнаружить по спаду температуры (кинетической энергии) расчетного блока. В результате молекулярно-динамических экспериментов было обнаружено, что при использовании потенциалов Морза температура плавления двумерного Al имеет значение  $\sim 1000$  К, двумерного Ni  $\sim 1750$  К. Хотя значения получены для двумерных металлов, они близки со значениями для трехмерных: 933 К для Al и 1726 К для Ni. Следует отметить, что для двумерного Al, взаимодействия атомов которого описывались потенциалом Леннарда-Джонса [2], температура плавления оказалась равной  $\sim 1250$  К.

Тепловое расширение двумерных металлов Ni и Al определялось двумя способами. В первом способе начальный параметр решетки соответствовал кристаллу при температуре 0 К, а начальная температура варьировалась от 0 до 2000 К. В процессе динамической релаксации расчетная ячейка быстро расширялась, после чего ее площадь колебалась относительно некоторого

среднего значения. При этом рассчитывалось среднее относительное изменение площади расчетной ячейки  $\Delta S = (S - S_0) / S_0$ . Во втором способе для каждой рассматриваемой температуры подбирался начальный параметр решетки таким образом, чтобы в ходе эксперимента колебания величины  $\Delta S$  были минимальны. По параметру решетки определялся температурный коэффициент линейного расширения. Второй способ является более точным, он не требует слишком долгой динамической релаксации и не приводит к резкому расширению расчетной ячейки, как это имеет место в первом способе. На рис. 1 изображены графики зависимостей температурного коэффициента линейного расширения от температуры для двумерных Al и Ni, определенные обоими способами. Для сравнения приводятся зависимости, взятые из справочников [3, 4] и соответствующие реальным трехмерным материалам.

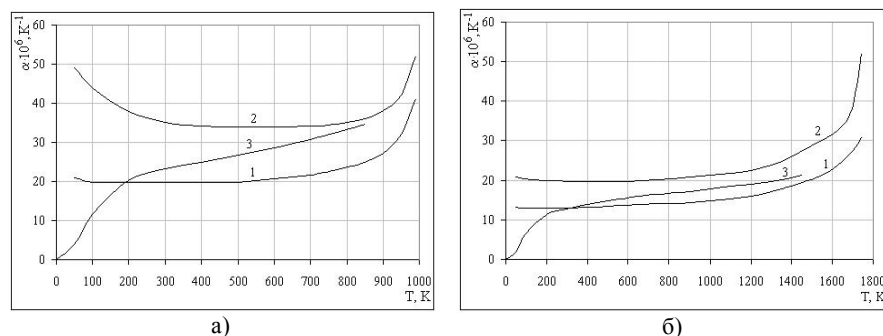


Рис. 1. Температурный коэффициент линейного расширения двумерных Al (а) и Ni (б) в зависимости от температуры: 1 – определенный по первому способу; 2 – по второму способу; 3 – справочные данные для трехмерных металлов [3, 4].

В последующих экспериментах использовались результаты, полученные с помощью второго способа. Начальный параметр решетки задавался с учетом теплового расширения, соответствующего начальной температуре. Для анализа структуры во время основных экспериментов на различных этапах взаимодействия в системе Ni-Al использовалось сверхбыстрое охлаждение расчетных ячеек, включая случаи, когда в ячейке присутствовала жидкая фаза. В работе был проведен анализ, направленный на выяснение различий процесса сверхбыстрого охлаждения двумерных металлов от охлаждения трехмерных. Известно, что с помощью сверхбыстрого охлаждения реальных расплавов возможно получение так называемых металлических стекол, т.е. металлов в аморфном состоянии. В работе было обнаружено, что в используемой молекулярно-динамической модели двумерные металлы в твердом состоянии не могут иметь аморфного состояния (даже при скорости охлаждения  $\sim 10^{16}$  K/c), возможны лишь поликристаллическое и кристаллическое состояния. Это связано с тем, что ближний

частицы Ni в алюминиевой матрице и растворение алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni.

Стартовая расчетная ячейка, предназначенная для исследования растворения округлой частицы Ni в алюминиевой матрице, включала 3618 атомов, из них 1500 Ni (41,46%) и 2118 Al (58,54%). Диаметр частицы Ni составлял примерно 10 нм. Расчетная ячейка, предназначенная для исследования растворения гантелеобразной частицы Ni в алюминиевой матрице, содержала 4158 атомов, из них 1243 Ni (29,9%) и 2915 Al (70,1%). Гантелеобразная частица Ni представляла собой как бы две слипшиеся округлые частицы диаметром 8 нм и 5 нм. В наиболее узком месте (в месте слипания частиц) частица Ni имела размер 2,2 нм. Разориентация кристаллических фаз Ni и Al составляла  $19^\circ$ . В эксперименте по растворению алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni расчетная ячейка создавалась в виде прямоугольного блока, состоящего из трех кристаллических слоев Ni, Al, Ni. Слои Ni строились с разориентацией  $30^\circ$  относительно друг друга. Взаимная ориентация фаз  $\gamma/\theta$  на межфазных границах Ni-Al имела значения  $0^\circ/0^\circ$  и  $30^\circ/30^\circ$ . Расчетная ячейка содержала 3310 атомов, из них 2482 Ni (75%) и 828 Al (25%). Ширина алюминиевой прослойки составляла 4,7 нм.

Во всех случаях в процессе растворения наблюдалось “прорастание” дислокаций несоответствия в растворитель (рис. 11). Это было вызвано несоответствием межатомных расстояний в растворителе и образующейся смеси Ni+Al. При растворении происходило интенсивное тепловыделение вследствие образования новых энергетически более выгодных связей Ni-Al. При этом максимальная температура зависела от концентрации компонентов в системе. При растворении округлой частицы Ni в алюминиевой матрице при начальной температуре 1200 К к моменту полного растворения частицы (через 1,2 нс с начала эксперимента) температура ячейки поднялась до 1940 К. При растворении гантелеобразной – до 1750 К (1,2 нс с начала эксперимента). При растворении алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni к моменту времени 2 нс температура составляла 1900 К, при этом алюминиевая прослойка растворилась полностью, а Ni на 89,2%.



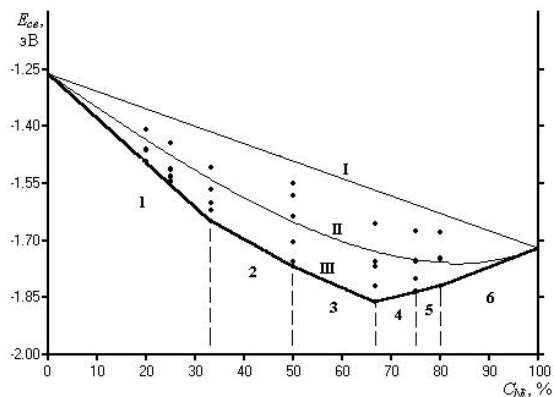


Рис.8. Диаграмма стабильности фаз для двумерной системы Ni-Al. I – энергия связи в системе Ni-Al, содержащей несмешанные фазы Ni и Al; II – разупорядоченного сплава; III – соответствующая стабильным упорядоченным фазам: 1) Al+NiAl<sub>2</sub>, 2) NiAl<sub>2</sub>+NiAl, 3) NiAl+Ni<sub>2</sub>Al, 4) Ni<sub>2</sub>Al+Ni<sub>3</sub>Al, 5) Ni<sub>3</sub>Al+Ni<sub>4</sub>Al, 6) Ni<sub>4</sub>Al+Ni. Точки на диаграмме – энергия связи, соответствующая различным вариантам сверхструктур для системы Ni-Al.

Среди рассмотренных сверхструктур наиболее стабильными оказались те, которые имеют наивысший порядок симметрии (рис.9). Сверхструктуры NiAl<sub>4</sub> и NiAl<sub>3</sub> не попали на кривую стабильности, но, по всей видимости, могут наблюдаться в системе Ni-Al как метастабильные фазы (рис.10).

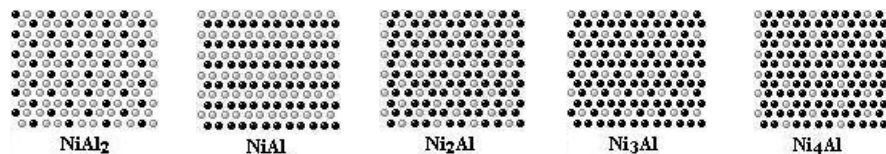


Рис.9. Стабильные сверхструктуры в двумерной системе Ni-Al.

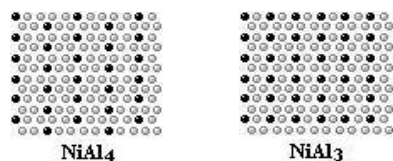


Рис.10. Наиболее вероятные метастабильные сверхструктуры.

В качестве сырья для СВС используют, как правило, смесь порошков компонентов. В начале реакции в системе Ni-Al при плавлении алюминия происходит обволакивание им более тугоплавких частиц Ni. Исходя из этого, для комплексного изучения явлений, сопровождающих растворение компонентов в системе Ni-Al, создавалась модель, имитирующая растворение

порядок, характерный для трехмерных металлических стекол, обусловлен, как считают многие авторы, метастабильной тетраэдрической упаковкой (с помощью которой нельзя заполнить трехмерное пространство), в то время как ближний порядок в двумерных металлах, как в жидком, так и в твердом состояниях, базируется на гексагональной упаковке.

В третьей главе приводятся результаты исследования с помощью метода молекулярной динамики взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al в области межфазной границы в случаях твердофазного и твердожидкофазного взаимодействий. Изучается влияние на скорость и механизм диффузии температуры, взаимной ориентации фаз на границе, концентрации вакансий; проводится исследование взаимодиффузии в условиях деформации расчетной ячейки, а также в случае наличия границ зерен в фазе Ni.

Для исследования влияния взаимной ориентации кристаллических фаз Ni и Al на скорость диффузии использовалось девять различных ориентаций. Взаимная ориентация обозначалась двойным углом  $\gamma/\theta$ , где  $\gamma$  – угол между линией межфазной границы и плотноупакованными атомными рядами кристалла Ni,  $\theta$  – угол разориентации кристаллов Al и Ni.

После динамической релаксации расчетных ячеек на межфазной границе наблюдались дислокации несоответствия, ориентированные сразу в двух из трех плотноупакованных направлений. Существование дислокаций парами – характерная особенность дислокаций в двумерных гексагональных кристаллах. Чаще всего такая пара имеет общее ядро ввиду энергетической выгоды. Парность обусловлена высоким порядком осевой симметрии: сдвиг в одном из плотноупакованных направлений вызывает смещение сразу двух плотноупакованных атомных рядов, угол между которыми составляет 60°. Плотность дислокаций несоответствия на межфазной границе определялась по формуле

$$\rho = \sum_{i=-1,0,1} \frac{|r_{Al} \cos(30^\circ - \gamma + 60^\circ i) - r_{Ni} \cos(30^\circ - \gamma - \theta + 60^\circ i)|}{r_{Al} r_{Ni} \sqrt{0,75}}, \quad (2)$$

где  $\rho$  – число дислокаций в единице длины межфазной границы,  $r_{Al}$  и  $r_{Ni}$  – радиусы первой координационной сферы в двумерных кристаллах Al и Ni. Формула (2) учитывает размерные несоответствия во всех трех плотноупакованных направлениях двумерной гексагональной упаковки. Из формулы (2) следует, что наименьшие плотности дислокаций соответствуют межфазным границам с одинаково ориентированными фазами Ni и Al ( $\theta=0$ ). Этот факт обуславливает тенденцию фазы Al к полиморфной переориентации: повторению кристаллической ориентации Ni, что неоднократно наблюдалось в экспериментах.

Для количественной оценки взаимной диффузии в данной модели был введен параметр  $\delta$  – средняя глубина проникновения диффундирующих атомов

одного компонента биметалла в область другого относительно начального положения межфазной границы:

$$\delta = \begin{cases} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i, & n \geq n_0; \\ \frac{1}{n_0} \sum_{i=1}^n r_i, & n < n_0, \end{cases} \quad (3)$$

где  $n$  – число атомов данного компонента, диффундировавших в область второго компонента;  $n_0$  – число атомов в приграничном атомном ряду данного компонента до начала эксперимента;  $r_i$  – расстояние между начальным положением приграничного атомного ряда и  $i$ -ым атомом данного компонента, диффундировавшим в область другого.

Температура активации взаимодиффузии  $T^*$ , т.е. температура, при которой происходит активация взаимодиффузии в используемой модели, определялась по зависимостям  $\delta(t)_T$ . Считалось, что начало процесса соответствует той температуре, при которой наблюдается постоянный рост  $\delta$  в ходе эксперимента (при  $T < T^*$   $\delta(t)_T \approx const$ ). В таблице 1 приведены значения температуры активации взаимодиффузии в двумерной системе Ni-Al при различной взаимной ориентации фаз. Продолжительность экспериментов по определению  $T^*$  составляла 0,3 нс. Кроме температуры активации, в таблице 1 приведены значения плотности дислокаций несоответствия, рассчитанные по формуле (2) для температур 0 К ( $\rho_0$ ) и 990 К ( $\rho$ ).

Как видно из таблицы 1, на температуру активации взаимодиффузии, помимо плотности дислокаций несоответствия, оказывает влияние ориентация фазы Ni относительно межфазной границы  $\gamma$ . По всей видимости, это связано с подвижностью приграничных атомов Ni. В случае ориентации  $\gamma=0^\circ$  приграничные атомы Ni находятся в более узкой потенциальной яме, имея по четыре соседних атома Ni, чем при  $\gamma=19^\circ$  и  $\gamma=30^\circ$ , когда приграничные атомы Ni имеют всего три атома Ni в первой координационной сфере. Следует отметить, что все значения  $T^*$ , найденные с помощью метода молекулярной динамики, близки к температуре плавления Al (1000 К в данной модели).

**Таблица 1**  
Температура активации взаимодиффузии в двумерной системе Ni-Al при различной взаимной ориентации фаз

$\gamma/\theta$	$\rho_0 \cdot 10, \text{A}^{-1}$	$\rho \cdot 10, \text{A}^{-1}$	$\sim T^*, \text{K}$
$0^\circ/0^\circ$	1,03	1,13	1000
$0^\circ/19^\circ$	2,65	2,69	1000
$0^\circ/30^\circ$	3,87	3,85	1000
$19^\circ/0^\circ$	1,16	1,28	1000
$19^\circ/11^\circ$	1,98	2,01	980

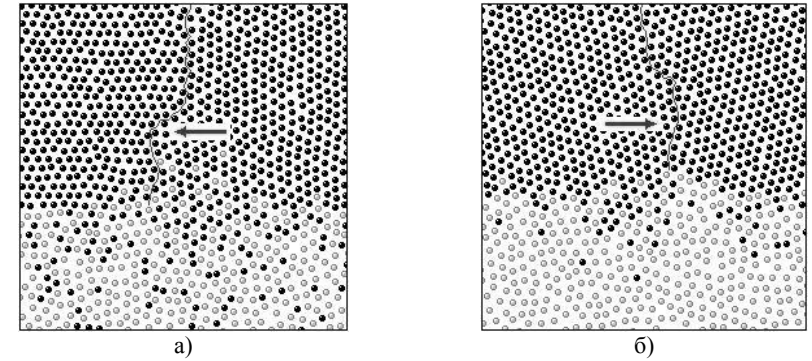


Рис.7. Миграция межзеренной границы в процессе эксперимента при температуре 1200 К: а) ориентация зерен  $30^\circ/30^\circ$ , продолжительность эксперимента 0,5 нс; б) ориентация  $11^\circ/22^\circ$ , продолжительность эксперимента 0,2 нс.

В четвертой главе приводятся результаты молекулярно-динамических экспериментов по растворению округлой и гантелеобразной частиц Ni в алюминиевой матрице, а также по растворению алюминиевой прослойки между двумя частицами Ni.

В эксперименте по растворению предполагалось изучение фазового состава после сверхбыстрого охлаждения расчетной ячейки на различных этапах процесса. Сверхбыстрое охлаждение проводилось для восстановления кристаллической структуры ячейки. Следует отметить, что фазы, образующиеся в двумерной системе Ni-Al, отличаются от фаз, характерных для трехмерной. В связи с этим, в первом разделе главы приводится описание возможных фаз в двумерной системе Ni-Al.

Термодинамическая стабильность фаз рассматривалась при температурах, близких к 0 К. Анализировались различные варианты сверхструктур для стехиометрических составов  $\text{AB}$ ,  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{A}_3\text{B}$ ,  $\text{A}_4\text{B}$ . Их стабильность определялась с помощью диаграммы, на которой отмечались значения энергии связи для возможных фазовых составов в зависимости от концентрации компонентов в расчетной ячейке. На диаграмме выделялись наименьшие значения энергии связи для соответствующих концентраций. Фазовый состав, соответствующий этим значениям, определялся как стабильный. На рис.8 представлена диаграмма стабильности фаз для двумерной системы Ni-Al при температурах, близких к 0 К. На диаграмме изображены три кривые: кривая стабильных фазовых составов; кривая, соответствующая разупорядоченному сплаву и кривая, соответствующая системе Ni-Al, содержащей чистые компоненты Ni и Al в несмешанном виде (без учета взаимодействия на межфазной границе).

плавления Al эта доля свободного объема становится относительно небольшой на фоне той, которая возникает при аморфизации Al.

В работе также были проведены исследования диффузии Al по межзеренным границам в фазе Ni. При больших значениях угла разориентации зерен  $\theta$  после первичной релаксации в структуре Al образовывалась межзеренная граница в области пересечения межзеренной границы в Ni и межфазной границы. Такое явление было вызвано полиморфизмом на межфазной границе, в результате которого в расчетной ячейке возникал четверной стык: двух зерен Ni и двух Al (рис.6). В этом случае межзеренная граница, пересекающая межфазную, представляла собой своеобразный “канал свободного объема”, обладающий повышенной диффузионной проницаемостью.

В ходе экспериментов наблюдалась более интенсивная диффузия атомов Ni в Al в области пересечения межзеренной и межфазной границ. Атомы Al также диффундировали по межзеренным границам в объем Ni, но менее интенсивно, чем атомы Ni в Al. Механизм диффузии в направлении между ядрами зернограницных дислокаций предположительно заключался в циклическом обмене местами атомов между ядрами с участием вакансий (аналогично механизму диффузии вблизи ядер дислокаций несоответствия), появление которых обуславливалось повышенным свободным объемом в ядрах, причем немаловажную роль при этом играло колебание вследствие тепловых флуктуаций местоположений самих ядер. Диффузия атомов Al с межзеренной границы в объем зерен Ni (так называемый отсос диффундирующих атомов), в данной модели был связан с колебанием положения (миграцией) межзеренной границы (рис.7) и продвижением свободного объема вглубь зерен вследствие образования связей Ni-Al, имеющих большее межатомное расстояние, чем связь Ni-Ni.

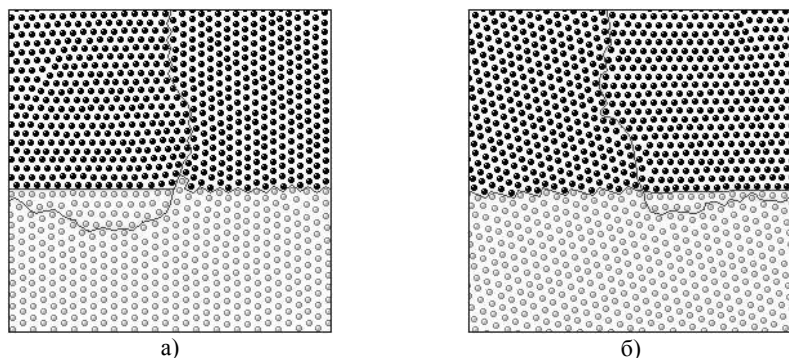


Рис.6. Четверной стык в расчетных ячейках с ориентациями зерен в фазе Ni 30°/30° (а) и 11°/19° (б).

19°/19°	2,95	2,95	950
30°/0°	1,19	1,30	980
30°/11°	1,94	1,95	950
30°/30°	4,46	4,37	900

Из наблюдения динамики системы в процессе эксперимента было обнаружено, что акт диффузии до температуры плавления Al состоит в основном из комбинации коррелированных скачков вакансии вблизи ядра дислокации несоответствия, в результате которых атом Al занимает прежнее место атома Ni (рис.2). Пустоты в ядрах дислокаций в процессе тепловых колебаний атомов могут вести себя подобно вакансиям при больших отклонениях соседних атомов. В такие моменты увеличивается вероятность занятия одним из соседних атомов прежнего положения вакансии. Скачки атомов “по вакансиям” происходят преимущественно вдоль плотноупакованных рядов, поскольку такой скачек имеет относительно меньшую энергию активации. Циклический обменный механизм с участием вакансии (рис.2) может включать и более трех атомов, но во всех случаях процесс активизируется вблизи областей локальной аморфизации.

Углубление диффундирующих атомов в фазу того или иного компонента связано с продвижением свободного объема, в данном случае в сторону Al (как более пластичного). В основном это обусловлено размерным несоответствием межатомных связей Ni-Al и Al-Al, вследствие чего появляются искажения решетки. Вместе с этим наблюдается “прорастание” дислокаций несоответствия в объем Al (рис.3а). Вторым фактором продвижения свободного объема может служить полиморфизм (рис.3б), распространяющийся вглубь более пластичного материала и создающий искажения решетки на фронте своего распространения, который, по сути, является межзеренной границей.

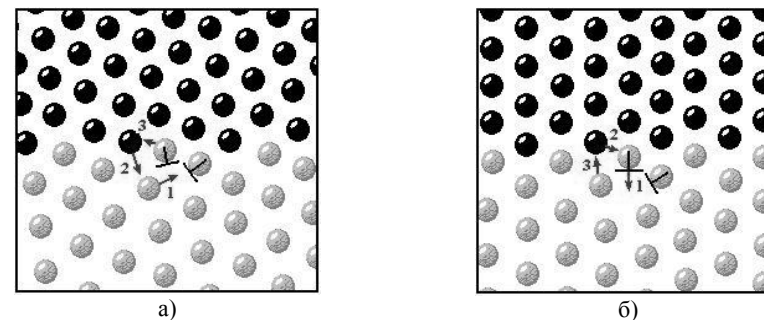


Рис.2. Примеры актов диффузии на межфазных границах с взаимной ориентацией фаз 19°/0° (а) и 30°/0° (б). Атомы Ni - черные, Al – серые.

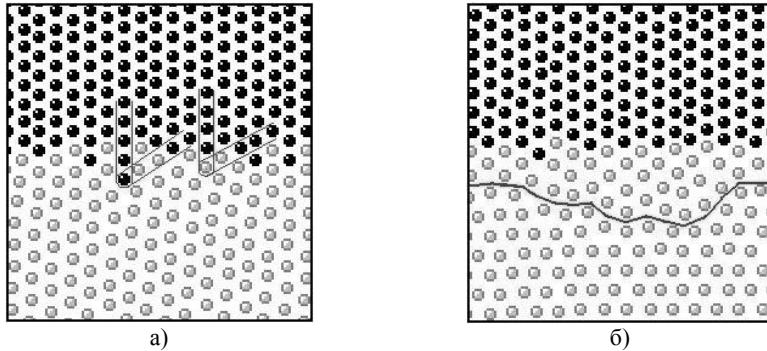


Рис.3. Продвижение свободного объема в Al: а) “прорастание” дислокаций несоответствия; б) движение фронта полиморфизма.

При температурах выше температуры плавления Al на межфазной границе также преобладает обменный механизм диффузии с участием вакансий: более подвижным атомам жидкого Al проще занять прежнее положение диффундировавшего атома Ni, чем никелю пустить в объем кристалла вакансию. На этом этапе можно было бы предположить, что Ni должен диффундировать интенсивней при  $\gamma=30^\circ$ , чем при  $\gamma=0^\circ$ , за счет большей подвижности приграничных атомов. Но, как оказалось, влияние угла ориентации фазы Ni относительно границы незначительно и практически не меняет вид концентрационной зависимости в диффузионной зоне (рис.4). По-видимому, главную роль в данном случае играет транспорт атомов Al к межфазной границе, который определяется скоростью диффузии в объеме Al.

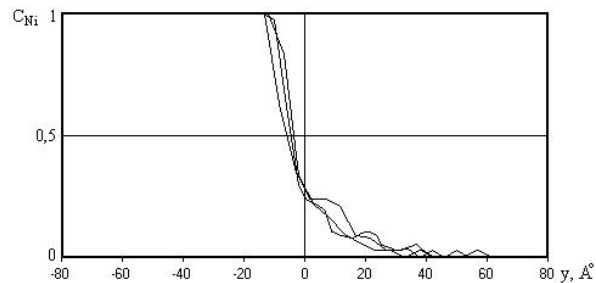


Рис.4. Концентрационные зависимости  $C_{Ni}(y)$  после эксперимента при температуре 1250 К в течение 0,5 нс при начальных ориентациях фаз  $0^\circ/0^\circ$ ,  $19^\circ/0^\circ$  и  $30^\circ/0^\circ$ . Значение  $y=0$  соответствует начальному положению межфазной границы.

Как видно из рис.4, межфазная граница в процессе взаимной диффузии смещается в сторону Ni. Это связано с тем, что атомы Ni диффундируют в Al значительно интенсивней, чем атомы Al в Ni. Коэффициенты диффузии,

рассчитанные для приведенных зависимостей по методу Матано:  $D_{Ni} \approx 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $C_{Ni}=0,1$ );  $D_{Al} \approx 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $C_{Ni}=0,6$ ).

При увеличении свободного объема в расчетной ячейке справедливо ожидать увеличения скорости диффузии, но, с другой стороны, при высоких значениях концентрации вакансий возможно образование пор и блокирование ими диффузионной зоны. При исследовании зависимости скорости диффузии от концентрации вакансий  $C_B$  диффузия характеризовалась средней глубиной проникновения диффундирующих атомов  $\delta$  (3). Эксперимент проводился при одной и той же температуре для различных концентраций вакансий. На рис.5 приведены зависимости параметров  $\delta_{Ni}(C_B)$  и  $\delta_{Al}(C_B)$  в момент времени 0,1 нс при температуре 1400 К. Рассматривались две начальные ориентации фаз:  $0^\circ/0^\circ$  и  $30^\circ/0^\circ$ .

Из рис.5 видно, что зависимость  $\delta_{Ni}(C_B)$  для обеих ориентаций  $0^\circ/0^\circ$  и  $30^\circ/0^\circ$  имеет максимум в области концентраций вакансий 8%. При  $C_B \approx 8\%$  в используемой модели вакансии начинали объединяться в поры, которые располагались преимущественно в приграничной области фазы Al и частично блокировали диффузионную зону. Диффузия протекала по каналам между порами, которые сужались при увеличении размеров пор. При  $C_B > \sim 25\%$  наблюдалось практически полное блокирование зоны диффузии порами – величина  $\delta$  со временем не изменялась.

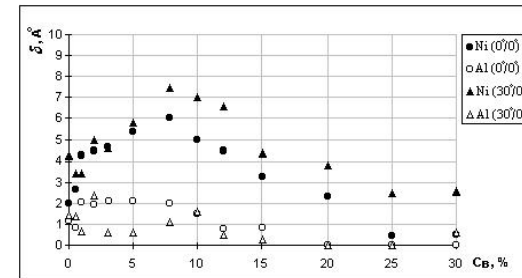


Рис.5. Зависимость средней глубины проникновения атомов  $\delta$  в момент времени 0,1 нс от концентрации вакансий при температуре 1400 К.

При пластической деформации расчетных ячеек вдоль межфазной границы имело место искривление границы и появление высокой плотности дислокаций. Температура активации взаимодиффузии при одноосной деформации  $\epsilon = -10\%$  оказалась ниже почти на 100 К для ориентации фаз  $30^\circ/0^\circ$  (850 К) и на 50 К для  $0^\circ/0^\circ$  (950 К) по сравнению с температурой активации в недеформированных расчетных ячейках. Однако увеличение свободного объема вследствие пластической деформации, оказывает значительное влияние на скорость диффузии лишь до температуры плавления Al. После