

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ti, Ti₃Al, TiAl И TiAl₃ ОТ ИХ ДИАМЕТРА В ВАКУУМЕ И В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ

Г. М. Поletaев*, А. А. Ситников, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов

*Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова
656038, Барнаул, Россия*

Поступила в редакцию 5 октября 2021 г.,
после переработки 5 октября 2021 г.
Принята к публикации 7 октября 2021 г.

С помощью метода молекулярной динамики проведено исследование зависимости температуры плавления наночастиц Ti, Ti₃Al, TiAl и TiAl₃ от их диаметра в вакууме и в алюминиевой матрице. Для всех рассматриваемых наночастиц температура плавления снижалась по мере уменьшения их диаметра пропорционально отношению площади поверхности частицы к ее объему. При этом значения температуры плавления частиц Ti, Ti₃Al и TiAl в алюминиевой матрице оказались ниже, чем аналогичных частиц в вакууме, что объясняется размытием и разупорядочением границы раздела вследствие взаимной диффузии. Принципиально другой результат был получен для частиц TiAl₃ — оболочка из алюминия в этом случае почти не оказывала влияния на температуру плавления частицы. По мере увеличения размера частиц в вакууме и в алюминии значения их температуры плавления стремились к одной и той же величине, что объясняется снижением роли поверхности и ее размытия вследствие взаимной диффузии с ростом диаметра частицы.

DOI: 10.31857/S0044451022020079

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы и интерметаллические соединения системы Ti–Al обладают уникальным сочетанием эксплуатационных свойств, таких как малая плотность, высокий предел текучести при повышенных температурах, хорошая стойкость к окислению и коррозии [1–5]. Одним из перспективных методов их получения является предварительная механоактивационная обработка, позволяющая достичь предельной степени измельчения зерна в смеси до основной реакции синтеза [5–7]. В процессе механоактивации формируются так называемые механокомпози́ты, представляющие собой матрицу из более пластичного компонента (алюминия), в объеме которой находятся наноразмерные частицы более хрупкого компонента смеси [6, 7]. Такая система характеризуется высокой степенью неравновесности из-за высо-

кой концентрации дефектов, поверхностей раздела и внутренних напряжений. Отмечается, что начало реакции горения в такой неравновесной системе начинается при температурах существенно ниже температуры плавления алюминия [6, 7]. Кроме того, известно, что температура плавления наноразмерных частиц снижается из-за высокой доли поверхности по отношению к их объему [8–13]. Строго говоря, истинным фазовым переходом следует считать переход в бесконечно большой термодинамической системе, но, тем не менее, снижение температуры плавления наночастиц — экспериментально наблюдаемый феномен [9–11], который следует учитывать в моделях и технологических операциях.

В дореакционных механокомпози́тах Ti–Al малые частицы Ti и зародыши интерметаллидов находятся в матрице алюминия, что, очевидно, изменяет связь размера частиц и их температуры плавления по сравнению с нахождением в вакууме. При этом влияние матрицы может быть неоднозначным. С одной стороны, атомы алюминия, окружающие частицу, могут приводить к понижению потенциа-

* E-mail: gmpoletaev@mail.ru

ной энергии приповерхностных атомов частицы, т. е. тем самым снижать влияние поверхности на температуру плавления. Но, с другой стороны, из-за взаимной диффузии на границе раздела возможно ее размытие, что, напротив, приводит к образованию большего количества «приповерхностных» атомов с большей по сравнению с атомами в ядре частицы потенциальной энергией. Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики зависимости температуры плавления наночастиц Ti, Ti₃Al, TiAl и TiAl₃ от их диаметра в вакууме и в алюминиевой матрице.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Частица в модели создавалась путем вырезания шара соответствующего размера из идеального кристалла. При этом частицы интерметаллидов Ti₃Al, TiAl и TiAl₃ изначально имели сверхструктурную упаковку соответственно *D0*₁₉, *L1*₀ и *D0*₂₂. Пример частицы TiAl диаметром 9 нм изображен на рис. 1а. Для моделирования алюминиевой матрицы вокруг частицы создавалась оболочка, содержащая примерно столько же атомов, сколько содержала частица (рис. 1б). Изначально оболочка тоже вырезалась из кристалла алюминия. Данной толщины оболочки было достаточно, и дальнейшее ее увеличение не влияло на результаты. В работе [14] похожая модель использовалась для моделирования растворения частицы Ti в алюминиевой матрице.

Рассматривались частицы диаметром от 2.5 до 12 нм. После создания начальной структуры частицы проводилась первичная структурная релаксация при стартовой температуре 0 К, в конце которой частица охлаждалась. Частица находилась в расчетной ячейке в виде прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Для данной модели могут быть использованы и свободные условия, но мы использовали периодические, чтобы атомы, испаряющиеся при больших температурах с поверхности частицы, оставались в расчетной ячейке. Расстояние между стенками расчетной ячейки было достаточно большим для того, чтобы исключить взаимодействие частицы со своим виртуальным двойником.

Для описания межатомных взаимодействий в системе Ti–Al использовались потенциалы модели погруженного атома (embedded atom model, EAM) из работы [15], где они были получены на основе сопоставления с экспериментальными данными и *ab initio* расчетами для различных свойств и струк-

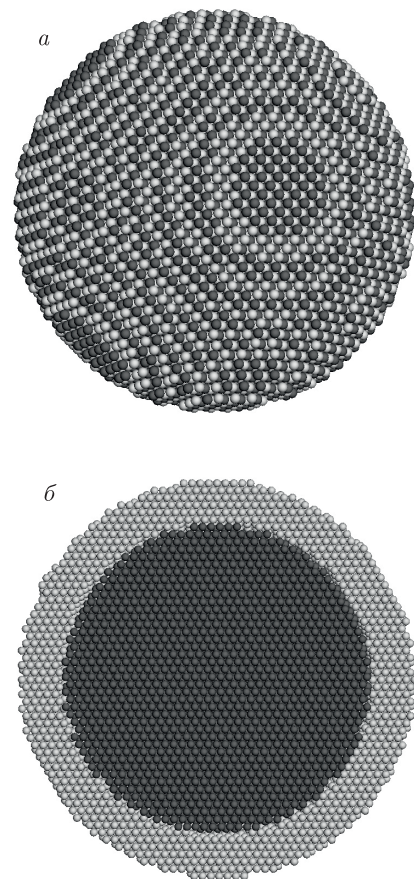


Рис. 1. Примеры начальных структур наночастиц: а — TiAl диаметром 9 нм; б — срез частицы Ti диаметром 11 нм в оболочке Al (Ti — темные атомы, Al — светлые атомы)

тур металлов Ti, Al и интерметаллидов Ti₃Al и TiAl. Они хорошо зарекомендовали себя при проведении различных исследований и прошли успешную апробацию по широкому спектру механических и структурно-энергетических свойств сплавов системы Ti–Al [15–19].

Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла с учетом теплового расширения. В связи с тем, что при высоких температурах диффузия на границе Ti–Al происходит активно и граница быстро размывается, метод поиска температуры плавления путем постепенного повышения температуры, как, например, в работах [12, 13], был исключен. В нашей работе мы начинали каждый эксперимент со структуры, полученной после первичной релаксации, задавая ту или иную температуру и поддерживая ее постоянной с помощью термостата Ноэе–Гувера. Один компьютерный эксперимент длился от 20 до 500 пс в зависимости от размера частицы и скоро-

сти фронта плавления. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики составлял 2 фс. Температура плавления частиц определялась по относительно резкому увеличению средней потенциальной энергии атомов (при исследовании частиц в алюминиевой матрице анализировалась энергия только атомов Ti). Кроме того, плавление, как будет показано на рисунках ниже, обычно хорошо видно визуально. Для приблизительной оценки температуры плавления сначала температура задавалась с шагом 50 К. Но вблизи точки плавления шаг изменения температуры уменьшался вплоть до 5 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плавление частиц начиналось с поверхности. При этом движение фронта плавления было хорошо видно визуально, особенно в случае сравнительно больших частиц. На рис. 2а изображена частица Ti диаметром 12 нм в момент движения фронта плавления от поверхности внутрь частицы. Скорость движения фронта зависела от температуры и возрастала с повышением температуры. Согласно работам [20, 21], фронт плавления-кристаллизации движется в металлах со скоростью порядка нескольких десятков м/с, уменьшаясь почти до нуля при температуре плавления. Скорость движения фронта плавления круглой частицы не была постоянной, а увеличивалась по мере уменьшения размера кристаллического ядра.

При температурах выше температуры плавления алюминиевой оболочки (примерно 1000 К в используемой модели) начиналась интенсивная взаимодиффузия на границе раздела частицы и алюминия, скорость которой, однако, в большинстве случаев была ниже скорости движения фронта плавления (рис. 2б). Распирающаяся диффузионная зона в значительной степени разрыхляла границу, нарушая ее кристаллическую структуру. При температурах, близких к температуре плавления частицы, диффузия интенсифицировалась еще больше из-за плавления приграничного слоя частицы. Проникающие в частицу атомы Al ускоряли движение фронта плавления, быстро занимая очередной разрушенный слой частицы.

В системах $Ti_3Al+(Al)$ и $TiAl+(Al)$ (алюминиевая оболочка обозначена как (Al)) при тех же температурах диффузия протекала слабее, чем в системе $Ti+(Al)$, что объясняется сравнительно более крепкими межатомными связями в интерметаллидах. Но вблизи температуры плавления интерме-

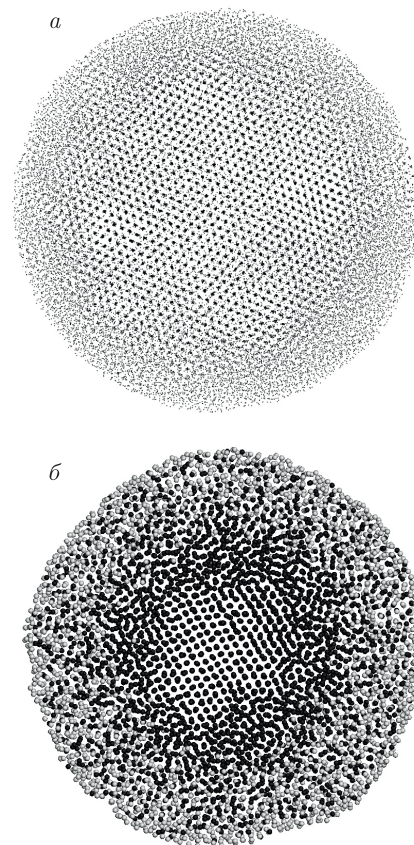


Рис. 2. Структура центрального слоя частицы в процессе плавления: а — фронт плавления, движущийся от свободной поверхности, в частице Ti диаметром 12 нм при температуре 2000 К в момент времени 150 пс; б — размытая в результате диффузии граница между Ti (черные атомы) и Al (белые атомы) в частице Ti диаметром 9 нм в оболочке Al при температуре 1970 К в момент времени 50 пс

таллических наночастиц возникала такая же ситуация, как в случае системы $Ti+(Al)$, — образующийся жидко-жидкофазный контакт на границе приводил к интенсивной диффузии и практически к такому же эффекту снижения температуры плавления частицы при наличии алюминиевой оболочки, как в случае частицы Ti.

На рис. 3 изображены полученные зависимости температур плавления частиц от их диаметра в вакууме и в алюминиевой матрице. На рисунках также штриховыми линиями приведены соответствующие аппроксимационные кривые, полученные из соображения, что снижение температуры плавления пропорционально отношению площади поверхности частицы к ее объему:

$$T_m(d) = T_m^0 - \frac{A}{d - \delta}. \quad (1)$$

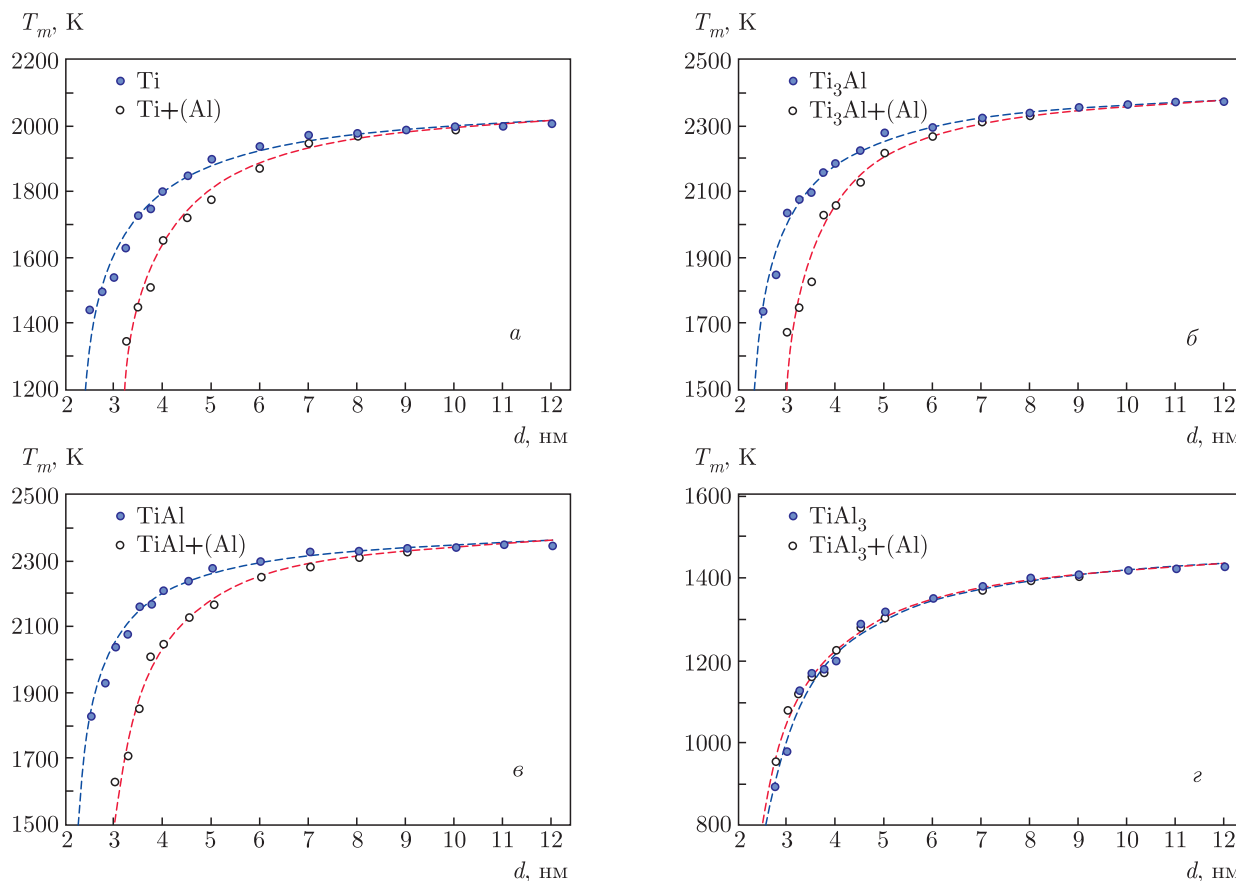


Рис. 3. Зависимости температуры плавления от диаметра частицы в вакууме (темные точки) и в алюминиевой матрице (светлые точки): а — Ti; б — Ti₃Al; в — TiAl; г — TiAl₃

Здесь T_m и T_m^0 — температуры плавления соответственно частицы и массивного материала, d — диаметр частицы, A — параметр, отвечающий за степень влияния поверхности частицы на ее плавление, δ — поправка, учитывающая толщину приповерхностного слоя частицы.

Согласно полученным данным, значительное снижение температуры плавления касается действительно очень малых частиц, имеющих диаметр порядка нескольких нанометров. Формула (1) хорошо описывает все найденные зависимости, что подтверждает известный факт о снижении температуры плавления наночастиц по мере уменьшения их диаметра [8–13]. В таблице приведены значения параметров A и δ , используемых в формуле (1).

Как видно из таблицы, для всех рассмотренных частиц в вакууме приходилось учитывать поправку $\delta = 1.6$ нм для их диаметра. Это говорит о том, что эффективная толщина приповерхностного слоя частицы, влияющая на снижение температуры плавления, равна примерно 0.8 нм. Для частиц в алюми-

Таблица. Значения параметров A и δ

	$A, \text{K} \cdot \text{нм}$	$\delta, \text{нм}$
Ti	680	1.6
Ti+(Al)	770	2.3
Ti ₃ Al	620	1.6
Ti ₃ Al+(Al)	660	2.3
TiAl	560	1.6
TiAl+(Al)	660	2.3
TiAl ₃	680	1.6
TiAl ₃ +(Al)	680	1.5

ниевой матрице поправка δ оказалась выше (2.3 нм) и также одинакова для всех рассмотренных частиц, кроме TiAl₃, что, очевидно, было вызвано размыти-

ем границы вследствие взаимной диффузии на границе частицы и жидкого алюминия. Принципиально другой результат был получен для частиц TiAl_3 — оболочка из алюминия не снижала, а в некоторых случаях даже немного повышала температуру плавления. Значения, полученные для частиц в вакууме и в алюминиевой матрице, на рис. 3г почти совпадают. По всей видимости, это связано с тем, что некоторые атомы Ti на поверхности частицы в этом случае, создавая относительно более крепкие связи по сравнению со связями атомов в алюминии, частично «укрепляют» поверхность, увеличивая эффективный диаметр частицы ($d - \delta$).

Температура плавления титана ($T_m = 1995$ К в модели) достаточно хорошо совпала со справочным значением ($T_m = 1943$ К), что является дополнительным подтверждением физической адекватности используемых потенциалов. Довольно близкими оказались значения для TiAl_3 : $T_m = 1520$ К в модели и $T_m = 1613$ К согласно фазовой диаграмме [1]. Однако для интерметаллидов Ti_3Al и TiAl потенциалы из работы [15] дают завышенное значение температуры плавления, для обоих интерметаллидов она оказалась выше 2300 К.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики проведено исследование зависимости температуры плавления наночастиц Ti, Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 от их диаметра в вакууме и в алюминиевой матрице. Для всех рассматриваемых наночастиц температура плавления снижалась по мере уменьшения их диаметра пропорционально отношению площади поверхности частицы к ее объему. Значительное снижение температуры плавления начиналось, как правило, при диаметре частиц менее примерно 7 нм. При этом температуры плавления частиц Ti, Ti_3Al и TiAl в алюминиевой матрице оказались ниже, чем аналогичных частиц в вакууме, что объясняется размытием и разупорядочением границы раздела вследствие взаимной диффузии. Принципиально другой результат был получен для частиц TiAl_3 — оболочка из алюминия в этом случае почти не оказывала влияния на температуру плавления частицы, что, по всей видимости, объясняется «укрепляющим» действием атомов Ti, находящихся на поверхности частицы. По мере увеличения размера частиц в вакууме и в алюминии, значения их температуры плавления стремились к одной и той же величине, что объясняется сниже-

нием роли поверхности и ее размытием вследствие взаимной диффузии с ростом диаметра частицы.

Плавление частиц начиналось с поверхности. Скорость движения фронта плавления зависела от температуры и возрастала с повышением температуры. В случае частиц, находящихся в матрице алюминия при температурах, близких к температуре плавления частицы, диффузия интенсифицировалась из-за плавления приграничного слоя частицы, что приводило к ускорению движения фронта плавления.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2020-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Григоренко, Г. М. Григоренко, О. М. Задорожнюк, *Современная электрометаллургия* **128**, 51 (2017).
2. J. Lapin, in *Proc. of the Conf. Metal 2009*, Vol. 19, No 21.5 (2009), pp. 2019–2031.
3. T. Tetsui, *Rare Metals* **30**, 294 (2011).
4. T. Voisin, J.-P. Monchoux, and A. Couret, in *Spark Plasma Sintering of Materials*, ed. by P. Cavaliere, Springer, Cham (2019), p. 713.
5. V. V. Boldyrev and K. Tkačová, *J. Mater. Synth. Process.* **8**(3), 121 (2000).
6. V. Y. Filimonov, M. V. Loginova, S. G. Ivanov, A. A. Sitnikov, V. I. Yakovlev, A. V. Sobachkin, A. Z. Negodyaev, and A. Y. Myasnikov, *Comb. Sci. Techn.* **192**(3), 457 (2020).
7. M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, V. Yu. Filimonov, A. A. Sitnikov, A. V. Sobachkin, S. G. Ivanov, and A. V. Gradoboev, *Lett. Mater.* **8**(2), 129 (2018).
8. Э. Л. Нагаев, *УФН* **162**(9), 49 (1992).
9. Ph. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
10. G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, *Thin Solid Films* **144**, 297 (1986).
11. T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, and R. P. Andres, *Phys. Rev. B* **42**, 8548 (1990).

12. V. M. Samsonov, S. S. Kharechkin, S. L. Gafner, L. V. Redel', and Yu. Ya. Gafner, *Crystallogr. Rep.* **54**, 526 (2009).
13. И. В. Чепкасов, Ю. Я. Гафнер, М. А. Высотин, Л. В. Редель, *ФТТ* **59**, 2050 (2017).
14. E. V. Levchenko, A. V. Evteev, T. Lorscheider, I. V. Belova, and G. E. Murch, *Comput. Mater. Sci.* **79**, 316 (2013).
15. R. R. Zope and Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **68**, 024102 (2003).
16. Y.-K. Kim, H.-K. Kim, W.-S. Jung, and B.-J. Lee, *Comput. Mater. Sci.* **119**, 1 (2016).
17. Q.-X. Pei, M. H. Jhon, S. S. Quek, and Z. Wu, *Comput. Mater. Sci.* **188**, 110239 (2021).
18. Г. М. Полетаев, *ЖЭТФ* **160**, 527 (2021).
19. Г. М. Полетаев, И. В. Зоря, *ЖЭТФ* **158**, 485 (2020).
20. W.-L. Chan, R. S. Averback, D. G. Cahill, and Y. Ashkenazy, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 095701 (2009).
21. M. I. Mendeleev, F. Zhang, H. Song, Y. Sun, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *J. Chem. Phys.* **148**, 214705 (2018).