

**Захаров П.В.¹, Маркидонов А.В.², Старостенков М.Д.³, Полетаев Г.М.³,
Ерёмин А.М.¹, Обидина О.В.⁴**

ВЛИЯНИЕ УДАРНЫХ ПОСЛЕКАСКАДНЫХ ВОЛН НА МЕЖФАЗНУЮ ГРАНИЦУ БИМЕТАЛЛОВ Ni-Al, Ni-Fe.

¹Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет, Бийск, Россия

²Филиал Кузбасского государственного технического университета, Новокузнецк, Россия

³Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия

⁴Белорусско-Российский университет, Могилев, Республика Беларусь

Методом молекулярной динамики исследуются структурные изменения границы биметаллов Ni-Al, Ni-Fe при прохождении ударных послекасадных волн. В зависимости от начальной скорости движения волны она может вызывать скольжение дислокаций несоответствия, их переползание, а также приводить к возникновению пор вблизи границы биметалла. Такие структурные изменения могут существенно влиять на физические и химические свойства биметаллических частиц.

Ключевые слова: биметалл, метод молекулярной динамики, ударная волна, дислокация несоответствия, пор, нелинейная динамика, краудион.

In this research by the method of molecular dynamics we study structural changes in the bimetal Ni-Al, Ni-Fe boundary during the passage of the shock post-cascade waves. The shock wave can cause slippage of misfit dislocations, their climbing, and also can lead to pores existence near the bimetal boundary, depending upon its initial velocity. These structural changes can substantially influence on the physical and chemical properties of bimetallic particles.

Keywords: bimetallic, molecular dynamics, the shock wave, misfit dislocations, pore, nonlinear dynamics, crowdion

Введение

Различные биметаллические соединения активно применяются во многих областях науки и техники. Износостойкие и инструментальные биметаллы находят все большее применение в деталях машин, подвергающихся сильному износу [1]. Антифрикционные биметаллы уже давно используются для производства подшипников скольжения. Активно применяются проводниковые и контактные биметаллы. Биметаллы для глубокой вытяжки сочетают в себе наряду с высокой прочностью и достаточной пластичностью хорошую теплопроводность и коррозионную стойкость [2, 3]. В свою очередь с переходом к нано-размерным материалам резко возрос теоретический и экспериментальный интерес к биметаллическим наночастицам. Уникальные физические и химические свойства биметаллических частиц связаны с их структурными, электронными и оптическими свойствами [4].

Структура биметаллических наночастиц определяется распределением в ней металлов. Частицы могут быть организованы в виде сплава произвольного состава либо иметь архитектуру типа «ядро-оболочка». Последний тип реализуется только на наноуровне и представляет собой частицы одного металла, покрытые другим. Такие материалы привлекают значительный исследовательский интерес в связи с их потенциальным применением в области гетерогенного катализа, так как они часто более активны по сравнению со своими монометаллическими аналогами. Улучшение свойств этих систем связывают со сложным взаимодействием электронов двух металлов и эффектами изменения параметров решетки в биметаллических сплавах или на межфазных границах двух металлов [4, 5]. Особый интерес вызывают соединения Ni-Al и Ni-Fe. Так биметаллические наночастицы Ni-Fe применяются при производстве газообразного водорода, являются хорошим катализатором, позволяющим значительно снизить уровень смол при меньшей площади поверхности [6, 7]. Биметаллические частицы Ni-Fe выступают в роли катализатора при производстве метана [8]. Биметаллические соединения Ni-Al применяются для получения многослойных углеродных нанотрубок из полипропилена [9] и других соединений [10].

Биметаллические соединения, в виду их применения в различных технологических процессах могут подвергаться различным интенсивным внешним воздействием, что может приводить к энергетическим и структурным трансформациям, которые в свою очередь влияют на свойства таких частиц. Таким образом, нам видится наиболее актуальным изучение воздействия потока высоко-энергетических частиц на твердое тело сопровождающееся образованием ударных послекаскадных волн, формирующихся в результате резкого расширения сильно разогретой каскадной области [11].

Отметим, что актуальность этого исследования обусловлена необходимостью создания радиационно-стойких конструкционных материалов, способных работать в экстремальных условиях без значительного изменения своих свойств. Размерная нестабильность, проявляющаяся в виде явлений радиационной ползучести или радиационного распухания, обусловлена развитием новой дефектной структуры в результате переползания дислокаций, а также роста пор. В работах [7-14] показано, что ударные послекаскадные волны могут непосредственно влиять на дислокационную структуру облученного материала, ускоряя взаимодействие отдельных дислокаций с точечными дефектами. Данные результаты свидетельствуют о значительном вкладе ударных волн, создаваемых при облучении материала, в перенос вещества на глубинах, превышающих пробеги ускоренных ионов.

Модель и методика эксперимента

Исследуемые в работе процессы отличает высокая скорость протекания, что затрудняет прямые наблюдения. Поэтому наиболее рациональным видится использование методов компьютерного моделирования. В качестве метода компьютерного моделирования был выбран метод молекулярной динамики, в связи с тем, что он позволяет проводить эксперименты с заданными скоростями атомов и описывать динамику исследуемых процессов в реальном времени. Данный метод хорошо себя зарекомендовал при изучении процессов на границе раздела фаз металлов [15-18].

Рассматриваемая модель представляла собой двумерный кристалл [19]. Выбор размерности системы обусловлен рядом факторов. В последнее время повышается интерес к двумерным системам в связи открытием двухмерных материалов и перспективами их использование. Также двухмерные модели позволяют более наглядно визуализировать процессы, протекающие в кристаллах. Кроме всего прочего требуется меньше машинного времени для проведения расчетов.

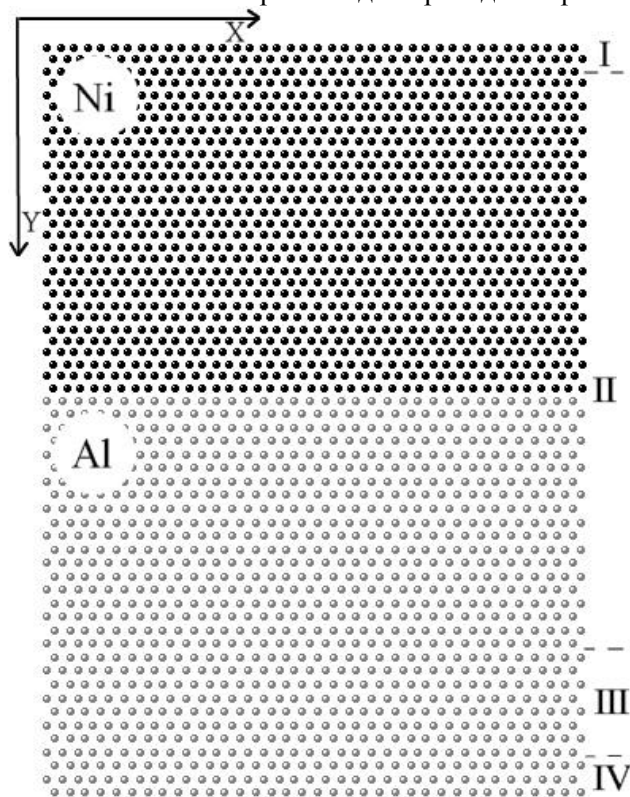


Рис. 1. Расчетная ячейка биметалла Ni-Al

В данной работе все эксперименты на двумерных моделях проводились для плоскости (111) ГЦК решетки. Выбор этой плоскости обусловлен тем, что данная плоскость является наиболее плотноупакованной и, следовательно, такая модель будет наиболее стабильной. Также известно, что диффузионные процессы, как правило, развиваются в плотноупакованных направлениях, которым соответствуют плоскости (111) в обычном ГЦК кристалле. Расчетная ячейка представляла

прямоугольник (рис. 1) со сторонами вдоль кристаллографических направлений $\langle 110 \rangle$ вдоль оси X и $\langle 112 \rangle$ вдоль оси Y в параметрах кристаллографии объемной ГЦК решетки. Число атомов в расчетной ячейке варьировалось от 1600 до 4500 в зависимости от эксперимента. Атомы взаимодействовали посредством парного потенциала Морзе:

$$\phi_{PQ}(r_{ij}) = D_{PQ} \beta_{PQ} \exp(-\alpha_{PQ} r_{ij}) (\beta_{PQ} \exp(-\alpha_{PQ} r_{ij}) - 2), \quad (1)$$

где D – энергия связи, соответствующая глубине потенциальной ямы, α – параметр, определяющий жесткость межатомных связей, r определяет равновесное межатомное расстояние. Параметры вычислялись по стандартной методике [20] из условий:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i \phi_{V=V_0} = E_s, \quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^z \eta_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{V=V_0} = 0, \quad -V_0 \cdot \left(\frac{\partial P_s}{\partial V} \right) = K_0. \quad (2)$$

Здесь E_s – энергия сублимации атомов кристалла при нулевой температуре, K_0 – объемный модуль упругости, V_0 – равновесный объем.

Для приближения к реальным кристаллам на ячейку накладывались граничные условия. Вдоль оси X накладывались периодические граничные условия. Вдоль оси Y граничные условия формировались следующим образом. Со стороны Ni (см. рис. 1.) – свободные граничные условия, с этой же стороны и происходило формирование ударной послекасадной волны, на рис. 1 эта область отмечена цифрой I. Цифрой II отмечена искусственно созданная граница раздела металлов, которая подвергалась процедуре релаксации, в течение которой граничные атомы занимали равновесное положение. В результате релаксации наблюдалось повышение температуры ячейки до нескольких десятков Кельвин. Время релаксации ячейки составило 100 пс, на этап охлаждения было отведено 50 пс. Таких временных рамок эксперимента достаточно для того, чтобы ячейка успела избавиться от лишнего свободного объема, который возникал на границе металлов при создании начальной структуры [21]. В итоге формировалась граница с характерными дислокациями несоответствия (рис. 2). Цифрой III отмечена буферная зона, предназначенная для гашения ударной волны, прошедшей границу раздела металлов и предотвращения формирования отраженной волны от границы расчетной ячейки. В данной области происходит уменьшение скорости атомов на 5% при каждом шаге интегрирования, т.е. это область охлаждения. Цифрой IV отмечена граница Al (Fe для Ni-Fe), которая представляла область с жесткими граничными условиями.

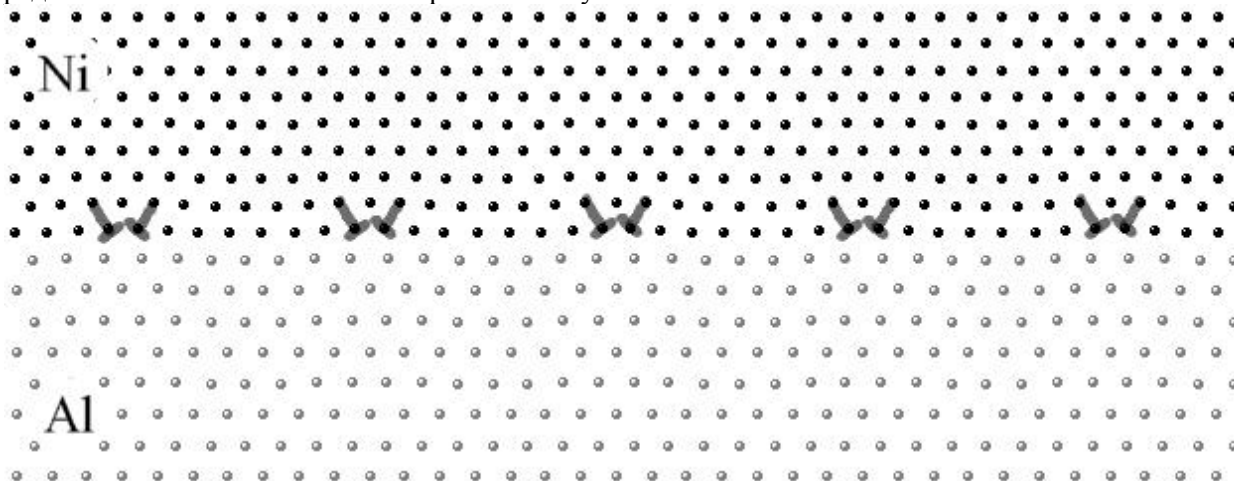


Рис. 2. Граница биметалла Ni-Al с сформированными дислокациями несоответствия.

Особенностями ударной послекасадной волны (УПВ), отличающей ее от волн, получаемых другими методами, является большая амплитуда атомных смещений, а также малая ширина фронта, соизмеримая с параметром решетки кристалла [22]. Поэтому для создания волны атомам в приграничной области I (рис. 1) расчетной ячейки присваивалась скорость соизмеримая со скоростью звука в кристалле Ni, вдоль направления $\langle 112 \rangle$.

Результаты и обсуждение

В ряде работ [23-28] было показано, что динамические краудионы и волны солитонного типа могут приводить, как к скольжению дислокаций, так и их переползанию, а также к направленному дрейфу дефектов вблизи дислокаций несоответствия.

Моделируя прохождение УПВ через кристалл отслеживалось поведение атомов вблизи дислокаций несоответствия в зависимости от скорости движения волны. Скорости задавались в диапазоне 0,7 – 1,6 от скорости звука в Ni, для биметалла Ni-Al и 0,7 – 2 для биметалла Ni-Fe.

Рассмотрим эффекты, возникающие вблизи границы Ni-Al. В результате проведенных экспериментов было установлено, что при начальной скорости волны 0,7 – 1,1 скорости звука в никеле после ее прохождения границы раздела металлов наблюдалось скольжение дислокаций вдоль границы металлов, вызванное повышением температуры расчетной ячейки. При этом отметим, что фронт волны испытывает искажения при прохождении границы металлов. По сути, дислокации несоответствия становятся источниками вторичных волн, что приводит к их наложению (интерференции) и как следствие разрушению и выбросу энергии вблизи границы металлов в основном в решетку Al. При значениях скоростей 1,1 – 1,3 ударные волны приводили к переползанию дислокаций несоответствия в решетку Al, что в свою очередь приводит к затруднению скольжения дислокаций.

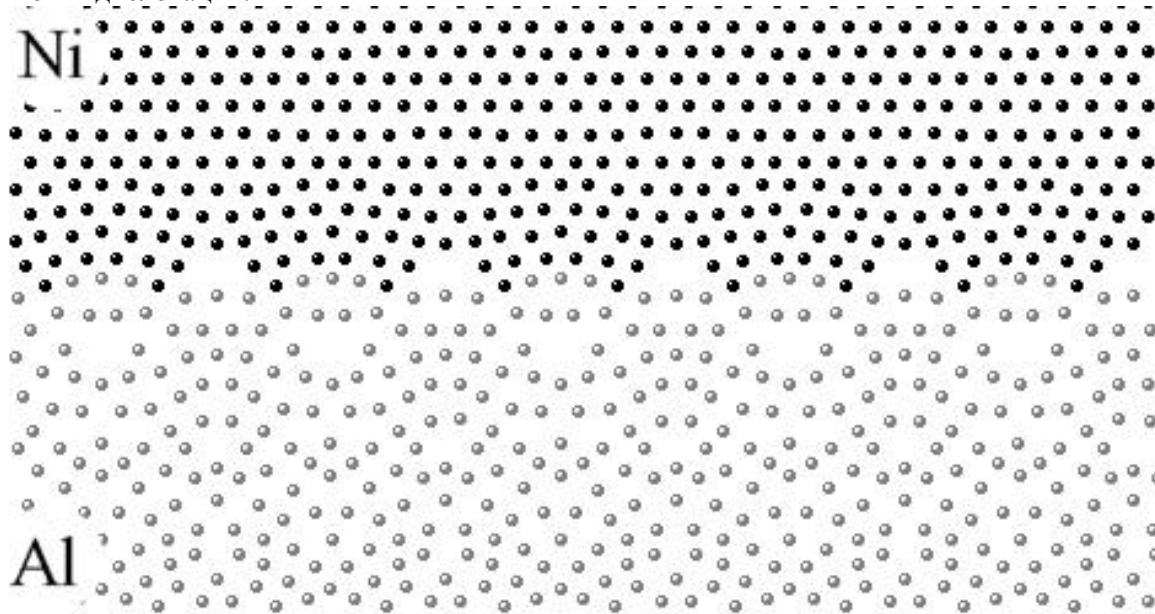


Рис. 3. Граница биметалла Ni-Al в момент прохождения ударной волны, с характерными областями сжатия и растяжения вблизи границы металлов.

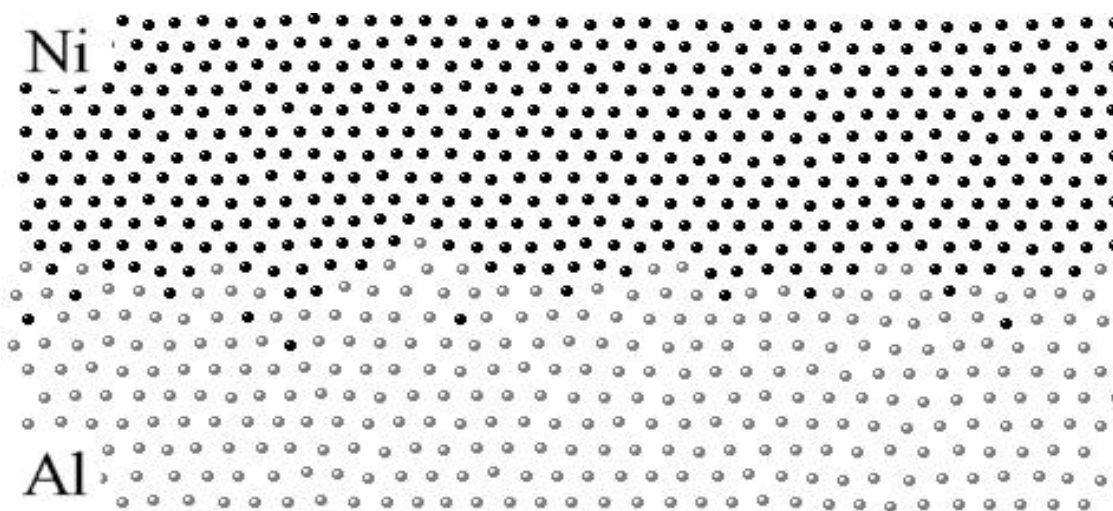


Рис.4. Структура границы биметалла Ni-Al после прохождения ударной волны со скоростью превышающей скорость звука в Ni в 1,4 раза.

Наиболее ярко явление интерференции вторичных волн после прохождения границы биметалла наблюдалось при начальных скоростях ударной волны 1,3 – 1,6 скорости звука в Ni. Это связано с уменьшением длины волны, а также с увеличением переносимой ей энергии. В результате прохождения черед дислокации несоответствия ударной волны в решетке алюминия формировались области с увеличенной концентрацией атомов и, соответственно, с уменьшенной концентрацией атомов (дифракционные максимумы и минимумы, рис. 3).

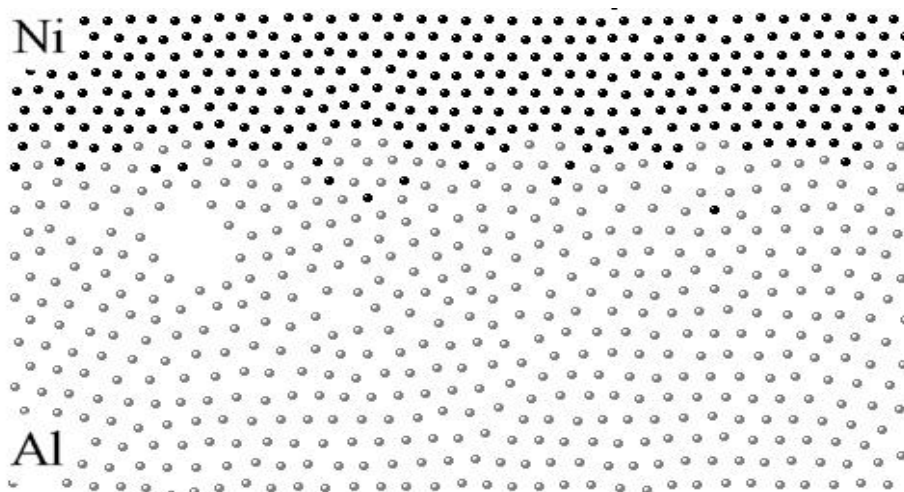


Рис.5. Формирование поры вблизи границы биметалла Ni-Al после прохождения ударной волны со скоростью превышающей скорость звука в Ni в 1,6 раза.

Выброс энергии в приграничной зоне биметалла приводил к разогреву решетки Al до температур близких к температуре плавления, в результате чего активизировались механизмы диффузии и формировалась характерная граница металлов, представленная на рис. 4. При скорости ударной волны 1,5 – 1,6 и более скорости звука в никеле, формировались зародыши пор в приграничной области со стороны Al (рис. 5). Зародыши чаще всего схлопывались с формированием дислокационной петли, либо могли перерасти в стабильно существующую пору.

Аналогичные эксперименты были проведены с биметаллом Ni-Fe. Для анализа различий в результатах проведенных экспериментов для Ni-Al и Ni-Fe некоторые их параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические характеристики биметаллов.

Тип биметалла	Отношение эффективных размеров атомов	Отношение эффективных масс компонент	Отношение упругих модулей компонент	Отношение температур плавления компонент
Ni – Al	0,87	2,17	2,87	1,85
Ni – Fe	0.9	1.05	0.99	0,95

В силу близости приведенных физических параметров Ni и Fe, эффекты которые ярко проявлялись для границы Ni и Al здесь были менее выражены. Так из-за меньших различий в параметре решетки плотность дислокаций несоответствия Ni-Fe была меньше, чем Ni-Al, это в свою очередь отражалось на количестве областей сжатия/растяжения вблизи границы и увеличивало расстояние между ними. Установлено, что для переползания дислокаций несоответствия в Ni-Fe необходима ударная волна со скоростью не менее 1,5 скорости звука в никеле, для образования зародышей пор 1,9 скорости звука в никеле и более. Такие зависимости обуславливаются и температурами плавления компонент биметалла. Если у Al температура плавления в 1,85 раза меньше, чем у Ni, то у железа она немногим больше чем у Ni. Энергия ударной волны при рассеивании вблизи границы биметалла приводит к локальному разогреву и в случае с Al к фактическому расплаву и перестройки дислокационной структуры, для железа требуется большее количество энергии для активации этих процессов.

Выводы

Проведенные исследования методом молекулярной динамики влияния ударных волн на структуру модельной границы биметаллов Ni-Al и Ni-Fe, показали, что в зависимости от начальной скорости движения волны она может вызывать скольжение дислокаций несоответствие, их переползание, а также приводить к возникновению пор вблизи границы биметалла. Такие структурные изменения могут отражаться на физических и химических свойствах биметаллических частиц. Результаты проведенного исследования могут быть полезны в радиационном материаловедении, нанотехнологическом конструировании материалов, а также при ультразвуковой обработке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-58-04033 Бел_мол_а и БРФФИ в рамках проекта № T15PM-090.

Список используемой литературы

1. Развитие производства биметаллов. Быков А.А. Металлург: научно-технический и производственный журнал. 2009 г. №9. С. 61-65.
2. Король В. К., Гильденгорн М.С. Основы технологии производства многослойных металлов. – М.: Металлургия, 1970. 264 с.
3. Павлов И.Н., Лебедев В.Н., Кобелев А.Г. и др. Слоистые композиции. – М.: металлургия. 1986. 216 с.
4. Бондарчук И.С., Aires F.J.C.S. Биметаллические нанесенные Pd-Ag катализаторы // XI Международная конференция студентов и молодых ученых «перспективы развития фундаментальных наук» С. 311 – 313.
5. Sanyal, U., Therese, D., Balaji, R. Jagirdar Bimetallic core-shell nanocomposites using weak reducing agent and their transformation to alloy nanostructures // Dalton Trans. 2013. Issue 19. V. 42. P. 7147–7157.
6. Eliana Misi S.E., Ramli A. and Rahman F.H. Characterization of the Structure Feature of Bimetallic Fe-Ni Catalysts // Journal of Applied Sciences. 2011. 11. P. 1297-1302.
7. Asadullah M., T. Miyazawa, S. Ito, K. Kunitomi and K. Tomishige. Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst // Applied Catal. A: Gen. 2013. 246. P. 103-116.
8. Dayong Tian, Zhihong Liu, Dandan Li, Huiliang Shi, Weixiong Pan, Yi Cheng Bimetallic Ni-Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure // Fuel. V. 104. February 2013. P. 224–229
9. Yinlong Shen, Weiguang Gong, Baicun Zheng, Lei Gao Ni-Al bimetallic catalysts for preparation of multiwalled carbon nanotubes from polypropylene: Influence of the ratio of Ni-Al // Applied Catalysis B: Environmental. V 181. February 2016, Pages 769–778
10. Fabien Massicot, Raphaël Schneider, Yves Fort', Sandra Illy-Cherrey, Olivier Tillement Synergistic Effect in Bimetallic Ni-Al Clusters. Application to Efficient Catalytic Reductive Dehalogenation of Polychlorinated Arenes // Tetrahedron Volume 56, Issue 27. 30 June 2000, P. 4765–4768
11. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. т.178. №9. С. 991-1001
12. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Захаров П.В., Обидина О.В. Изучение влияния ударной послекаскадной волны на динамику краевой дислокации с возможным ускорением диффузии// Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2015. Т. 12. № 4. С. 464-471
13. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. Эффект дальнего действия и перенос энергии в твердых телах при ионной бомбардировке // Неорганические материалы. 1998. т.34. №9. С. 1142-1144.
14. Калиниченко А.И., Стрельницкий В.Е. Упругие волны, возбуждаемые при ионной имплантации, и их влияние на процессы в облучаемом материале // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (88). 2005. №5. С. 159-163.
15. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. т.178. №9. С. 991-1001.
16. Санников А.В., Полетаев Г.М., Сосков А.А., Старостенков М.Д. Взаимодействие точечных дефектов с когерентными межфазными границами Ni-Al (100) и (111) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т.11, №3. С. 317-321.
17. Санников А.В., Полетаев Г.М., Микрюков В.Р., Старостенков М.Д., Сосков А.А. Атомная структура и диффузионная проницаемость межфазных границ Ni-Al, Cu-Au, Ni-γFe // Известия вузов. Черная металлургия. 2014. Т.57, №8. С. 56-59.
18. Poletaev G.M., Sannikov A.V., Berdychenko A.A., Starostenkov M.D. Molecular dynamics study of plastic deformation mechanisms near the interphase boundary in two-dimensional bimetallic systems // Materials Physics and Mechanics. 2015. V.22. №1. P. 15-19.
19. Полетаев, Г.М. Моделирование методом молекулярной динамики структурно-энергетических превращений в двумерных металлах и сплавах (MD2) / РОСПАТЕНТ свидетельство № 2008610486 от 25 января 2008.
20. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф. и др. // ФММ. 1984. Т.58, №2. С. 336-343.
21. Полетаев Г.М. Исследование процессов взаимной диффузии в двумерной системе Ni-Al: Дис. канд. физ.- мат. наук: 01.04.07. – Барнаул. 2002. 186 с.

22. Zhukov V.P., Boldin A.A. Elastic-wave generation in the evolution of displacement peaks // Atomic Energy. 1987. V.68. P. 884-889.
23. Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н., Маркидонов А.В., Ерёмин А.М., Сосков А.А., Микрюков В.Р. Особенности процесса массопереноса в различных биметаллах при наличии комплексов вакансий в поле дислокаций несоответствия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 2. С. 245-250.
24. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Маркидонов А.В., Ерёмин А.М. Роль комплексов вакансий в поле дислокаций несоответствия при массопереносе на межфазной границе биметаллов / В сборнике: Сборник научных статей международной молодежной школы-семинара "Ломоносовские чтения на Алтае", Барнаул, 5-8 ноября, 2013 в 6 частях. Под редакцией Родионова Е.Д.. Барнаул, 2013. С. 287-292.
25. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Маркидонов А.В. Моделирование кооперативных процессов на границе биметалла Pt-Al при наличии дефектов / В сборнике: XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов - молодых ученых Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Научно-образовательный центр «Новые металлосодержащие материалы и технологии металлургии»; Институт физики металлов УрО РАН. Екатеринбург. 2013. С. 222-224.
26. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н., Маркидонов А.В., Обидина О.В. Кооперативное поведение межузельных атомов в поле дислокаций несоответствия на границе биметалла Ni-Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4. С. 431-435.
27. Захаров П.В., Медведев Н.Н., Старостенков М.Д. Эффекты самоорганизации вещества на атомном уровне при прохождении уединенной поперечной волны через границу биметалла Ni-Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 1. С. 46-49.
28. Старостенков М.Д., Захаров П.В., Медведев Н.Н. Взаимодействие краудина с границей биметалла Ni-Al в 2D модели // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 4. С. 238-240.