

PACS numbers: 02.70.Ns, 05.70.Ln, 68.35.Fx, 81.15.Aa, 81.30.Bx, 82.33.Pt, 82.60.Lf

## **Проблема вибору першої фази в реакції між наноплівками ніклю та алюмінію**

В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьов,  
А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,  
бульв. Шевченка, 81,  
18031 Черкаси, Україна*

Методами феноменологічного моделювання та молекулярної динаміки визначено фазу, яка має з'явитися першою при реакційній дифузії між наноплівками ніклю й алюмінію. Показано, що в разі безпосереднього контакту чистого ніклю та чистого алюмінію за температур вище 700 К першою проміжною фазою має бути рідкий розчин. Виконано пряме моделювання методом молекулярної динаміки, яке підтверджує зниження температури топлення алюмінію за розчинення в ньому ніклю. Представлено комп'ютерний модель процесу напорошення атомів Ніклю на поверхню наноплівки з атомів Алюмінію. Показано вплив температури й густини потоку на процес напорошення і формування структур в області контакту. Встановлено, що у випадку напорошення при достатній високій температурі в зоні контакту виникає впорядкована фаза з ОЦК-ґратницею, присутність якої запобігає контактному топленню.

Solid-state interaction between nanofilms of aluminium and nickel in multilayer formed by sequential deposition is considered. Phase-formation sequence during reaction is discussed. The first phase, which appears in reactional diffusion, is determined by means of the methods of phenomenological simulation and molecular dynamics. As shown, in case of direct contact of pure nickel and pure aluminium at the temperatures above 700 K, the first intermediate phase should be liquid solution. Such contact melting follows from the metastable phase diagram calculated under assumption of suppression of the intermetallic-phase nucleation. The direct MD simulation confirms the decrease of the melting temperature of aluminium due to the dissolution of nickel in it. The computer model of deposition of the nickel atoms onto the aluminium nanofoil is presented. The influence of temperature and density of flux on the deposition process and on structure formation in the contact region is demonstrated. If the deposition proceeds under quite high temperature, the ordered phase based on b.c.c. lattice appears in the process of deposition. Its presence makes contact melting impossible. If deposition

proceeds at room temperature, some partial ordering in the form of ordered 2D-islands in the contact zone is possible, but it does not prevent the contact melting. Possible influence of oxides is neglected within this model.

Методами феноменологического моделирования и молекулярной динамики определена фаза, которая должна появиться первой при реакционной диффузии между наноплёнками никеля и алюминия. Показано, что в случае непосредственного контакта чистого никеля и чистого алюминия при температуре свыше 700 К первой промежуточной фазой должен быть жидкий раствор. Выполнено прямое моделирование методом молекулярной динамики, которое подтверждает снижение температуры плавления алюминия при растворении в нём никеля. Представлена компьютерная модель процесса напыления атомов никеля на поверхность наноплёнки из атомов алюминия. Показано влияние температуры и плотности потока на процесс напыления и формирования структур в области контакта. Установлено, что в случае напыления при достаточно высокой температуре в зоне контакта возникает упорядоченная фаза с ОЦК-решёткой, присутствие которой делает контактное плавление невозможным.

**Ключові слова:** наноплівки, конкуренція фаз, метастабільна фазова діаграма, молекулярна динаміка, метода зануреного атома, CALPHAD.

*(Отримано 24 червня 2014 р.; остаточн. варіант — 29 вересня 2014 р.)*

## 1. ВСТУП

Дослідження, представлене в роботі, ініційоване задачами керування параметрами реакцій самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). СВС — це екзотермічна хемічна реакція, яка проходить в автохвильовому режимі і є наслідком утворення й впорядкування стопу на атомарному рівні. При цьому виділення тепла локалізується у вузькому прошарку та передається до інших шарів плівки за рахунок теплообміну [1–3]. Характерними величинами, які насамперед досліджують у даному процесі, є швидкість руху фронту та його температура. СВС використовується як джерело локального нагрівання в різних сферах (від паяних з'єднань мікросхем до розігрівання страв у польових умовах) та для створення цілої низки композитних матеріалів, у тому числі інтерметалідів, зокрема, алюмінідів. Експлуатаційні характеристики таких матеріалів дозволяють їх використовувати в багатьох галузях сучасної промисловості [4, 5].

Значні перспективи має використання СВС для зварювання інтерметалідів типу Ni–Al (наприклад, лопаток турбін реактивних двигунів), для оперативного «заліковування» ушкоджень в космічних орбітальних станціях тощо.

Використання СВС-реакцій нині істотно обмежується відсутністю надійного прогнозування кінетики реакції, фазового складу та

морфології продуктів реакції. Зокрема, відомо, що СВС-реакції в системі Ni–Al істотно залежать від умов приготування та подальшого зберігання фолії. Виникає запитання: як дані умови можуть вплинути на еволюційний шлях системи?

Зазвичай, за практичного застосування реакції нікелю з алюмінієм метою є (крім виділення тепла) одержання однієї з двох високо-температурних фаз NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, на основі яких виготовляються жаростійкі стопи, а також стопи з пам'яттю форми. Одне з перших систематичних досліджень реакцій в системі нікель–алюміній було зроблено в Технологічному університеті Ейндховена [6–8]. Згідно з результатами цих досліджень, за взаємодії нікелю з твердим алюмінієм (тобто нижче 660°C) першою виникає та швидко росте фаза NiAl<sub>3</sub>. У той самий час, при дослідженні методом тривимірної атомної томографії реакції між тонкими плівками нікелю та алюмінію на вістрі вольфрамової голки Шмітцем було встановлено, що першою виникає фаза зі структурою NiAl (B2), але зі значним відхиленням від стехіометричного складу в бік алюмінію [9]. У 2011 році опубліковано результати молекулярно-динамічного моделювання взаємодії нікелю з алюмінієм [10]. Згідно з цим дослідженням, першою фазою, яка виникає за контакту чистого нікелю з чистим алюмінієм без оксидної плівки, є неупорядкований стоп нікелю з алюмінієм, який автори роботи [10] вважали аморфним. Неопубліковані дослідження Ф. Барас, О. Політано та А. Гусака показали, що коефіцієнт дифузії в цій неупорядкованій фазі складає не менше 10<sup>-9</sup> м<sup>2</sup>/с. У зв'язку з цим виникає обґрунтоване припущення, що вказана неупорядкована фаза є рідкою, а реакція між чистим нікелем та алюмінієм починається з контактного топлення. Подібну гіпотезу було згодом опубліковано в роботі [11]. З іншого боку, експериментальні дані групи Устінова [12] вказують на те, що в їх зразках першою фазою була саме NiAl<sub>3</sub>. Зазначимо, що способи виготовлення мультишарової фолії в групах Рогачова, Вайса та Устінова були різними. Це свідчить про те, що послідовність виникнення фаз може істотно залежати від умов виготовлення фолії.

Вказані вище результати реальних і комп'ютерних експериментів стимулювали виконання систематичного дослідження конкуренції фаз і послідовності фазоутворення в системі нікель–алюміній. При цьому було перевірено валідність наступних гіпотез.

**Гіпотеза 1.** Якщо (з причин кінетичного пригнічення зародкоутворення і росту) проміжні впорядковані фази системи нікель–алюміній на початковій стадії реакції не утворюються, то взаємна дифузія між твердими нікелем та алюмінієм може спричинити утворення не твердого розчину, а рідкого. Для перевірки цієї гіпотези було побудовано метастабільну фазову діаграму нікель–алюміній без проміжних інтерметалідів та перевірено можливість метастабільного контактного топлення методом молекулярної ди-

наміки (МД).

**Гіпотеза 2.** Додавання нікелю в твердий алюміній полегшує його здатність до топлення. Цю гіпотезу було перевірено як за даними бази CALPHAD, так і безпосереднім методом МД.

**Гіпотеза 3.** Якщо напорошення алюмінію на нікель та нікелю на алюміній відбувається за низької (кімнатної) температури за відсутності оксидів, то як наслідок має спостерігатися контактне топлення в утвореному мультишарі за температури, нижчої температури топлення алюмінію.

**Гіпотеза 4.** Якщо напорошення виконується за підвищеної температури, то в процесі напорошення можливе утворення впорядкованого прошарку, який за подальшого відпалу системи може заважати контактному топленню, тобто в цьому разі буде спостерігатись нормальна реакційна дифузія.

## 2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТАСТАБІЛЬНИХ РІВНОВАГ У СИСТЕМІ Ni–Al ЗА ВІДСУТНОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ ФАЗ

Для розрахунку метастабільної фазової діаграми було використано метод CALPHAD. CALPHAD (Calculation of phase diagrams) — метод розрахунку фазових діаграм, який об'єднує всі експериментальні термодинамічні та теплофізичні дані про фазові рівноваги в системі. Потім набір термодинамічних даних окремої системи описується певною підгінною математичною моделлю, яка правильно описує поведінку системи. Потужність цього методу полягає в тому, що він дає можливість не тільки будувати фазові діаграми різноманітних систем, а й прогнозувати поведінку системи в областях, де ще не одержані експериментальні дані, передбачати появу, за певних умов, метастабільних фаз.

Оскільки як твердий нікель, так і твердий алюміній мають один тип ґратниці (ГЦК), хоч і з дуже різними параметрами, в методі CALPHAD використовується лише один твердий розчин нікель–алюміній за будь-якої концентрації нікелю. Гіббсів потенціал системи для рідкої і твердої фаз описується наступною залежністю:

$$G_0^{\text{liq. f.c.c.}} = c_{\text{Al}}^0 G_{\text{Al}}^0 + c_{\text{Ni}}^0 G_{\text{Ni}}^0 + RT(c_{\text{Al}} \ln c_{\text{Al}} + c_{\text{Ni}} \ln c_{\text{Ni}}) + c_{\text{Ni}} c_{\text{Al}} \left[ {}^0L + {}^1L(c_{\text{Al}} - c_{\text{Ni}}) + {}^2L(c_{\text{Al}} - c_{\text{Ni}})^2 \right] + RT \ln(B_0 + 1)g(\tau), \quad (1)$$

$c_{\text{Al}}$ ,  $c_{\text{Ni}}$  — відповідно мольна концентрація алюмінію та нікелю в системі,  $R$  — універсальна газова стала,  $T$  — абсолютна температура,  $B_0$  — середній магнетний момент на атом. Останній доданок у цій формулі відповідає за магнетний внесок до Гіббсового потенціалу в твердому стані. Для рідкої фази цей доданок вважається рівним нулеві. Явний вигляд функцій  ${}^{0,1,2}L$  та  $g(\tau)$  наведено в [13, 14]. Зокре-

ма, значення параметрів наступні:

$$G_{Al}^{f.c.c.} = -7976,15 + 137,093038 T - 24,3671976 T \ln T - 1,884662 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,877664 \cdot 10^{-6} T^3 + 74092 T^{-1} \quad (298,15 < T < 700),$$

$$G_{Al}^{f.c.c.} = -11276,24 + 223,048446 T - 38,5844296 T \ln T + 18,531982 \times 10^{-3} T^2 - 5,764227 \cdot 10^{-6} T^3 + 74092 T^{-1} \quad (700 < T < 933,47),$$

$$G_{Al}^{f.c.c.} = -11278,378 + 188,684153 T - 31,748192 T \ln T - 1230,524 \cdot 10^{25} T^{-9} \quad (933,47 < T < 2900),$$

$$G_{Al}^{liq} = 3028,879 + 125,251171 T - 24,3671976 T \ln T - 1,884662 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,877664 \cdot 10^{-6} T^3 + 74092 T^{-1} + 79,337 \cdot 10^{-21} T^7 \quad (298,15 < T < 700),$$

$$G_{Al}^{liq} = -271,21 + 211,206579 T - 38,5844296 T \ln T + 18,531982 \cdot 10^{-3} T^2 - 5,764227 \cdot 10^{-6} T^3 + 74092 T^{-1} + 79,337 \cdot 10^{-21} T^7 \quad (700 < T < 933,47),$$

$$G_{Al}^{liq} = -795,996 + 177,430178 T - 31,748192 T \ln T \quad (933,47 < T < 2900),$$

$$G_{Ni}^{f.c.c.} = -5179,159 + 117,854 T - 22,096 T \ln T - 4,8407 \cdot 10^{-3} T^2 \quad (298,15 < T < 1728),$$

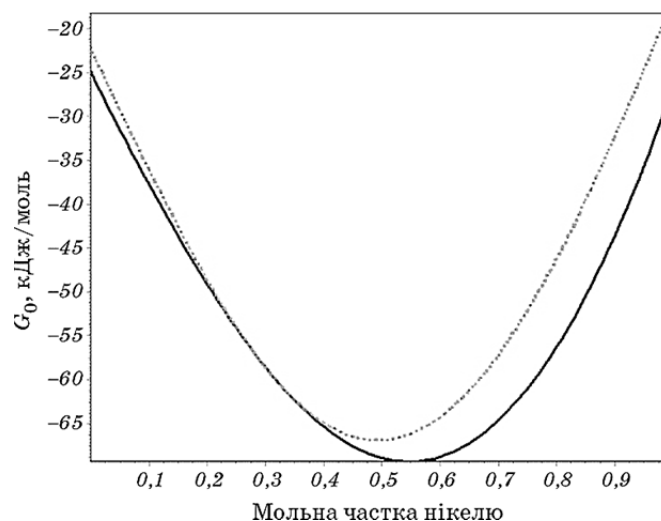
$$G_{Ni}^{liq} = 11235,527 + 108,457 T - 22,096 T \ln T - 4,8407 \cdot 10^{-3} T^2 - 382,318 \cdot 10^{-23} T^7 \quad (298,15 < T < 1728).$$

За температури 600 К не можна спостерігати явища контактного топлення, тобто пониження температури топлення чистого алюмінію на контакті нікель–алюмінієвої пари, оскільки крива Гіббсового потенціалу для рідкої фази проходить всюди вище кривої Гіббсового потенціалу твердого розчину.

На рисунках 1, 2 побудовано криві залежності Гіббсового потенціалу від концентрації ніклю.

Одержані залежності свідчать, що, починаючи з температури 700 К, крива залежності Гіббсового потенціалу для рідкої фази (пунктирна лінія) в певному концентраційному інтервалі лежить нижче за криву потенціалу для твердого розчину (суцільна лінія). Це означає, що виникнення рідкої фази за температур вище 700 К у відповідних інтервалах концентрацій є вигіднішим, ніж існування тільки твердого розчину.

Отже, якщо на момент контакту ніклю з алюмінієм між ними не

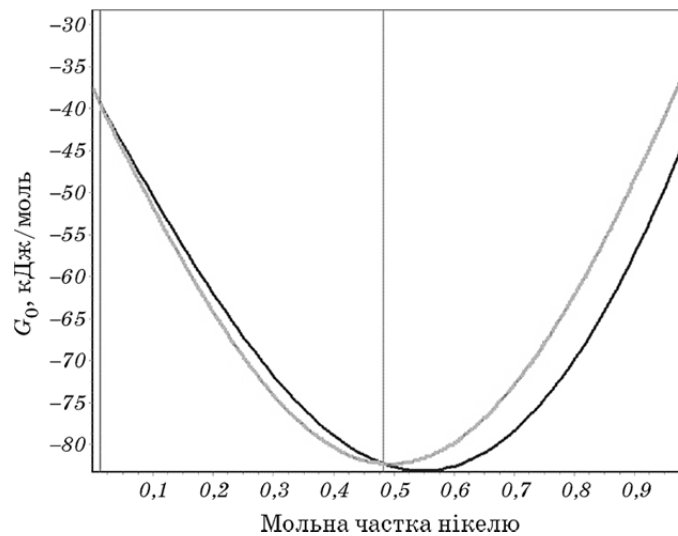


**Рис. 1.** Залежність Гіббсового потенціалу системи (на один моль) від концентрації нікелю за температури 700 К, пунктирна крива відповідає рідкому розчину, суцільна крива — твердому розчину.

існує ані прошарків проміжних фаз, ані окисної плівки, то в області контакту слід очікувати на появу рідкого прошарку, товщина якого має зростати із часом (контактне топлення). Тому практично йдеться про метастабільну евтектику для системи нікель–алюміній. Евтектична температура виявилася рівною приблизно 700 К, а евтектична концентрація нікелю — рівною  $0,3 \pm 0,02$ . Тобто, додавання нікелю до чистого алюмінію знижує температуру топлення останнього на 233 К (звичайно, за вищих температур належить розрізняти солідус і ліквідус). Цей факт слід враховувати при дослідженні реакції нікель–алюміній. За таких температур різниця між коефіцієнтами дифузії в рідкій фазі та в твердому розчині складає близько 9 порядків, що є додатковим аргументом до припущення, що першою виникає саме рідка фаза, хоча з термодинамічної точки зору, вигіднішим є виникнення фази  $\text{NiAl}$  або  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

В роботі побудовано метастабільну фазову діаграму на основі правила спільної дотичної, тобто чисельним розв'язанням наступної системи рівнянь із наведеними вище молярними Гіббсовими потенціалами:

$$\begin{cases} \frac{\partial G_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial G_\beta(c_\beta)}{\partial c_\beta}, \\ \frac{\partial G_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{G_\beta(c_\beta) - G_\alpha(c_\alpha)}{c_\beta - c_\alpha}. \end{cases} \quad (2)$$



**Рис. 2.** Залежність Гіббсового потенціалу (на один моль) від концентрації нікелю за температури 930 К. Вертикальні лінії вказують інтервал термодинамічної вигідності рідкої фази.

Побудовану метастабільну діаграму (вперше, наскільки нам відомо) наведено на рис. 3.

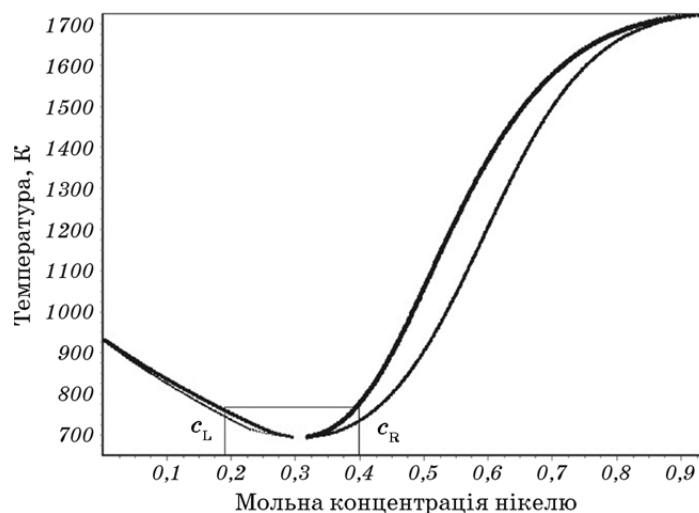
Пригнічення всіх інтерметалідних фаз означає, що на ранніх стадіях зародкоутворення в даній системі присутні тільки тверді фази нікелю та алюмінію, а також рідка фаза.

Фазову діаграму побудовано для інтервалу температур від 700 К до 1728 К, позаяк за цієї температури можна спостерігати явище контактного топлення.

Якщо першою фазою в системі нікель–алюміній є рідкий розчин, то для прогнозування другої — важливо знати концентрацію нікелю в рідкій фазі на момент вичерпання одного із вихідних компонентів системи (твердого нікелю або алюмінію). Оскільки дифузія в рідкій фазі відбувається набагато швидше, то друга фаза може виникнути не в результаті реакційної дифузії, а в результаті випадання з пересиченого рідкого розчину. Якщо нехтувати дифузійними потоками алюмінію в твердому нікелі та нікелю в твердому алюмінії, а вважати ненульовими лише потоки компонентів у рідкому прошарку, то кінетику росту рідкого прошарку можна описати за стандартною формулою дифузійно-контрольованої реакційної дифузії:

$$\Delta x^{\text{liq}}(t) \cong \sqrt{\frac{2D_{\text{melt}}(c_{\text{R}} - c_{\text{L}})}{c_{\text{k}}(1 - c_{\text{k}})}} \sqrt{t}, \quad c_{\text{k}} = \frac{c_{\text{R}} + c_{\text{L}}}{2}, \quad (3)$$

$c_{\text{L}}$ ,  $c_{\text{R}}$  — концентрації нікелю у рідкій фазі в рівновазі з твердими ро-



**Рис. 3.** Метастабільна фазова діаграма Ni–Al за умови відсутності (пригнічення) всіх інтерметалідних фаз.  $c_L$ ,  $c_R$  — концентрації нікелю, які відповідають рівновазі рідкої фази відповідно із твердим розчином Ni в Al та твердим розчином Al в Ni.

зчинами алюмінію в нікелі (R) та нікелю в алюмінії (L), які позначені на рис. 3.

Якщо середня концентрація нікелю у фользі рівна 50 ат.% (а саме таку концентрацію підбирають для одержання, зрештою, тугоплавкої фази NiAl), то, скоріше за все, слід очікувати, що першим буде поглинуто весь чистий алюміній. Тобто наприкінці стадії контактного топлення система складатиметься із залишків нікелю та рідкого розчину на основі алюмінію з концентрацією нікелю порядку 30%. Поведінку системи після цього буде розглянуто в подальшому.

### 3. ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІКЛЮ В АЛЮМІНІЇ НА ЗДАТНІСТЬ ДО ТОПЛЕННЯ (В РАЗІ ПРИГНІЧЕННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ) — МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

За дослідження топлення бінарного стопу слід враховувати, що власне поняття «точка топлення» застосовується лише для чистих компонентів і для з'єднань з конгруентною точкою топлення. У всіх інших випадках маємо певний інтервал температур топлення — від солідусу до ліквідусу. Це, зокрема, означає, що топлення бінарного твердого розчину пов'язане не лише зі зміною порядку в системі, але також і з просторовим перерозподілом компонентів (дифузією). В методі молекулярної динаміки за обмежений час можна дочекатись перерозподілу компонентів у рідині, але практично нереально



дочекатись зміни концентрації у всьому об'ємі твердої фази, необхідної для фазової рівноваги. Тому нижче розглянемо лише тенденції — полегшення чи утруднення топлення.

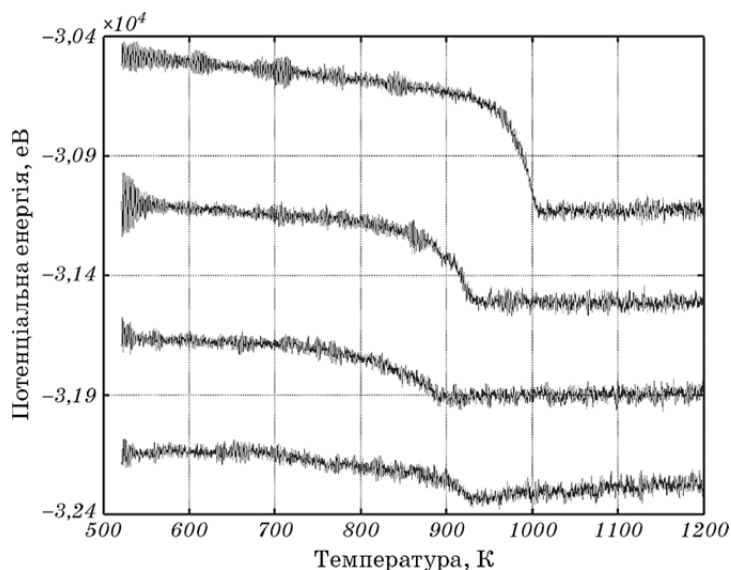
Найбільш популярним підходом для моделювання процесу топлення та відстеження інтервалу топлення бінарної системи є використання так званих «сендвіч»-систем. Наприклад, в [15] розглядається система «тверда-рідка-тверда», а в [16] — система «рідка-тверда-рідка». Завдяки періодичним умовам, за всіма напрямками одержується нескінченна мультишарова система. На початку кожен прошарок релаксує за відповідних температур (нижче та вище інтервалу топлення). Використовується ансамбль зі сталою температурою: канонічний (*NVT*) або ізотермічно-ізобарний (*NPT*). Потім прошарки інтегруються в єдину «сендвіч»-систему, яка врівноважується за допомогою мікροканонічного *NVE*-ансамблю.

З іншого боку, в [17] розглядається альтернативний підхід. Він передбачає створення ґратниці, сорт атомів у вузлах якої випадково визначається відповідно до заданої концентрації. Параметр ґратниці визначається за Вегардовим правилом. Саме такий підхід використано в нашому моделюванні.

Для якісного встановлення факту зниження температури топлення системи Ni-Al залежно від концентрації нікелю в ній, виконано моделювання методом молекулярної динаміки за допомогою програмного пакета LAMMPS. Розглядається зразок із розмірами  $20 \times 10 \times 10$  елементарних комірок, атоми якого знаходяться у вузлах ГЦК-ґратниці, а сорт атома у відповідному вузлі встановлюється випадковим чином залежно від заданої концентрації нікелю.

Періодичні крайові умови використовуються в напрямках OX та OY. По вісі OZ встановлено вільну (у термінології LAMMPS — shrink-wrapped) крайову умову. Її сутність зводиться до того, щоб охопити всі атоми в напрямку OZ, незалежно від того, на якій відстані вони перебувають. Відбувається поступовий нагрів системи в *NVT*-ансамблі від 500 K до 1200 K протягом 500 пс, у процесі якого спостерігається різкий стрибок потенціальної енергії системи, що було використано для визначення зміни її фазового стану (рис. 4).

На рисунку 4 представлено залежність потенціальної енергії від температури зразка для різних концентрацій нікелю. Як свідчать графіки, відбувається поступове пониження інтервалу температур топлення за підвищення концентрації нікелю до 30%. При подальшому зростанні частки Ni спостерігається підвищення усередненої температури топлення, що узгоджується з феноменологічними оцінками контактного топлення для відповідного фазового складу (див. рис. 4). Також слід звернути увагу, що абсолютні значення інтервалів топлення не відповідають експериментальним даним і оцінкам за методом CALPHAD, але така ситуація є типовою практично для всіх методів МД.



**Рис. 4.** Залежність потенціальної енергії системи від температури (за сталої швидкості нагріву у 1,4 К/пс) для різних концентрацій нікелю. На графіках згори донизу концентрація нікелю — 10%, 20%, 30% і 40% відповідно.

Таким чином, було встановлено ефект зниження температури топлення системи Ni–Al за зростання вмісту нікелевого компонента в ній до 30%.

#### 4. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ НАПОРОШЕННЯ В СИСТЕМІ Ni–Al МЕТОДОЮ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Як зазначено вище, якщо процес утворення мультишарового зразка призводить до формування сполук у твердому розчині на поверхні розмежування Ni та Al, то шлях подальшої еволюції може значно змінитись. Якщо рідкий розчин не виникне як перша фаза, то зміниться механізм зародкоутворення і наступної фази. Тому дуже важливо дослідити, яка структура може виникнути в області контакту Ni та Al за різних способів нанесення одного металу на інший. При цьому стан контактної зони істотно залежить від умов напорошення (температура, густина потоку). Одним із шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напорошення на атомному рівні методом молекулярної динаміки з використанням ЕАМ-потенціалу для сполуки  $B2\text{-NiAl}$  [18]. Даний потенціал також широко використовується і для інших структур, таких як:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Ni, Al. Моделювання процесу напорошення здійснювалося за допо-

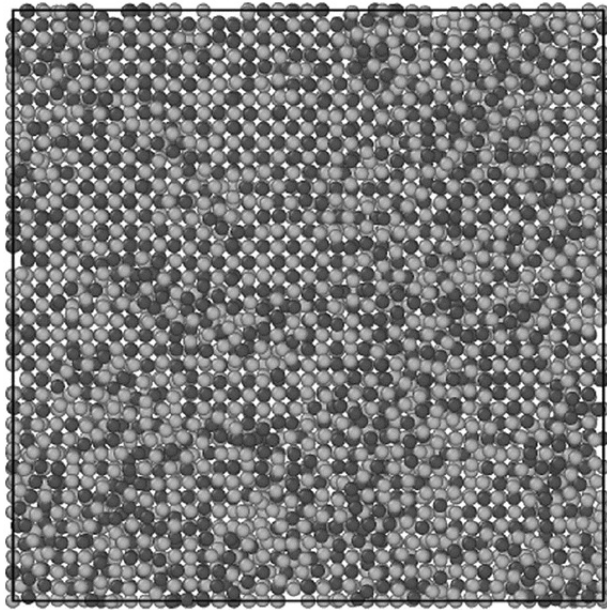
могою програмного пакета LAMMPS.

**Експеримент 1.** У першому комп'ютерному експерименті моделювався процес напорошення з невеликою густиною потоку. На підложжя з атомів алюмінію висотою 6 атомних площин ( $h \cong 12,18 \text{ \AA}$ ) та орієнтацією  $\langle 001 \rangle$  напорошували атоми ніклю. Довжина і ширина підложжя відповідно дорівнюють  $L_x = L_y = 81,74 \text{ \AA}$ . В напрямках OX та OY були застосовані періодичні крайові умови. Моделювання виконувалось для ансамблю  $NVT$  при температурі  $T = 290 \text{ K}$  протягом 32 нс. За напорошення атоми Ni з'являлися на висоті 6 нм від поверхні підложжя у випадковому місці в межах площини  $[0, L_x; 0, L_y]$  з періодом в 25 пс. Початкова швидкість кожного атома Ni складала  $v = 900\text{--}1000 \text{ м/с}$  і була спрямована перпендикулярно до площини підложжя.

Візуальний аналіз надав змогу помітити ознаки утворення кристалічних структур Ni–Al на поверхні одержаного зразка (див. рис. 5).

Для поверхневого шару атомів (поверхневими вважались атоми, що мають  $\leq 6$  сусідів) було обчислено критерій близького порядку, який розраховувався за формулою

$$\phi = \frac{N_{AB} - 2N_p C_A C_B}{N_p (1 - 2C_A C_B)}, \quad (4)$$



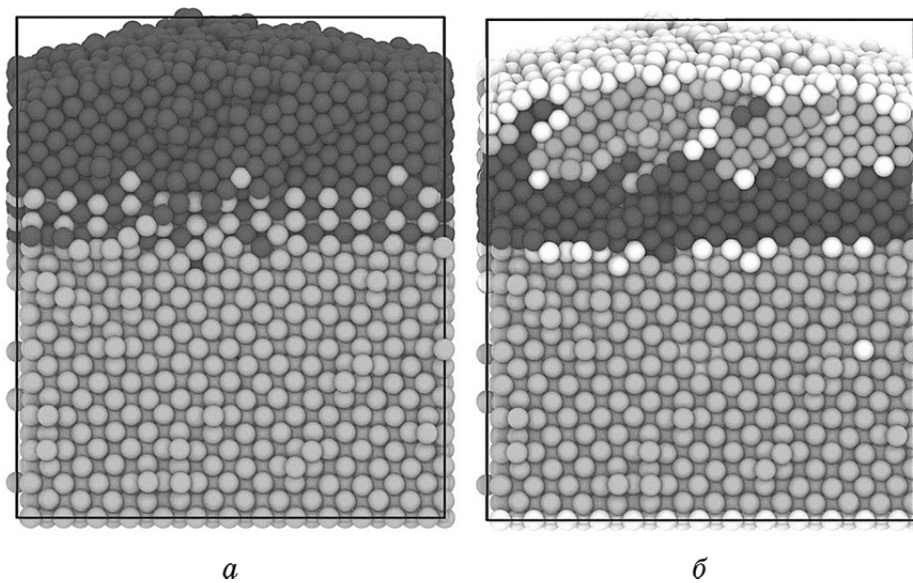
**Рис. 5.** Утворення періодичних структур у поверхневому шарі. Атоми Ni і Al показані відповідно темно-сірими та світло-сірими сферами.

де  $C_A$ ,  $C_B$  — концентрації атомів типу А і типу В,  $N_{AB}$  — кількість пар атомів різного типу,  $N_p$  — загальна кількість пар атомів. Шуканий параметр становив  $\phi = 0,312$ ;  $\phi \in [-1, 1]$ , що може свідчити про наявність упорядкування, а отже, і про можливість утворення структур Ni–Al у ході напорошення.

Цей експеримент було повторено за температури 900 К. В даному випадку впорядкування в поверхневому шарі атомів не спостерігалось, оскільки атоми Ni, яких напорошували на поверхню, проникли глибше в шар підложжя, виштовхуючи атоми Al на поверхню. **Експеримент 2.** Попередні результати було одержано для випадку, коли кількість напорошених атомів набагато менша за кількість атомів на підложжі. Для реалістичнішого моделювання процесу утворення нанофолії було виконано низку експериментів процесу напорошення за різних температурних режимів зі значно більшою кількістю атомів. В основному напорошували нікель на алюміній, оскільки за напорошення алюмінію на нікель помітних структурних змін не спостерігалось. Виконані нами комп'ютерні експерименти можна розділити на дві групи: 1) напорошення на гаряче підложжя, 2) напорошення на холодне підложжя з подальшим відпадом. В експериментах першої групи з температурами підложжя 730 К та 830 К було помічено утворення нової структури з ОЦК-ґратницею в зоні контакту. Дана структура залишалась стабільною і після припинення напорошення. Отже, можна припустити, що вона перешкоджає утворенню інших структур або рідини в зоні контакту. У другому випадку, коли напорошення моделювалось за кімнатної температури, кількість атомів у ОЦК-конфігурації була порівняно незначною і з підвищенням температури після напорошення не зростала.

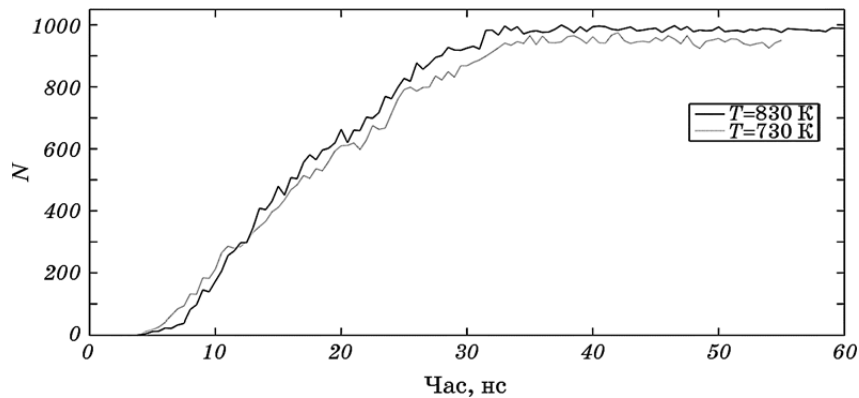
В експерименті 2 здійснювалось напорошення на гаряче підложжя з подальшим відпадом. Підложжя з Al першого зразка мало наступні параметри: тип ґратниці — ГЦК, орієнтація —  $\langle 001 \rangle$ , висота  $h \cong 16,2 \text{ \AA}$ , довжини  $L_x = L_y = 36,45 \text{ \AA}$ . В напрямках ОХ та ОУ було застосовано періодичні крайові умови. Моделювання виконувалося в умовах  $NVT$ -ансамблю за температури 730 К. Спочатку протягом 35 нс відбувалось напорошення (перший етап), після цього протягом 20 нс підтримувалася постійна температура 730 К (другий етап). Цей експеримент було повторено також за температури 830 К. Для другого зразка було обрано інші параметри: висота підложжя  $h \cong 16,2 \text{ \AA}$ , довжини за осями  $L_x = L_y = 52,245 \text{ \AA}$ , температура  $T = 790 \text{ К}$ . Для обох випадків спостерігалось утворення прошарку NiAl з ОЦК-ґратницею (рис. 6). Кількість атомів, які складають дану структуру, росте в ході напорошення, але згодом стабілізується і не змінюється під час відпалу (див. рис. 7).

**Експеримент 3.** В експерименті 3 моделювалось напорошення на холодне підложжя з подальшим відпадом.

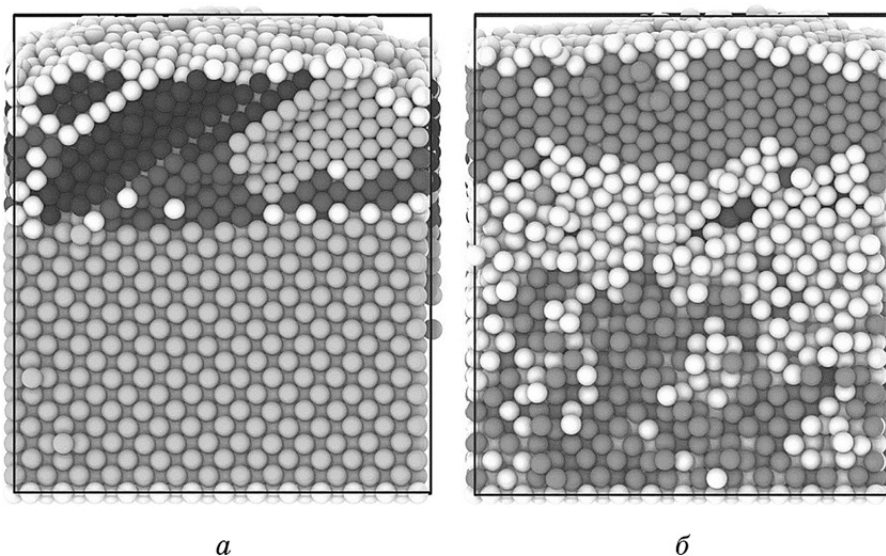


**Рис. 6.** Переріз зразка після напорошення та відпалу ( $T = 790$  К): темно-сірі сфери — атоми Ni, світло-сірі — атоми Al (а); структурний аналіз: світло-сірі сфери — атоми належать ГЦК-ґратниці, темно-сірі — атоми належать ОЦК-ґратниці, білі — атоми з невизначеною структурою (б).

На першому етапі протягом 80 нс відбувалося напорошення за температури 290 К, на другому — температуру підвищували до 980 К і підтримували протягом 7 нс. Підложжя Al мало висоту  $h \cong 70,5$  Å, довжини  $L_x = L_y = 52,245$  Å, застосовувалися періодичні крайові умови в напрямках OX та OY. В ході експерименту 5000 атомів нікелю напорошували на поверхню з 6448 атомів алюмінію.



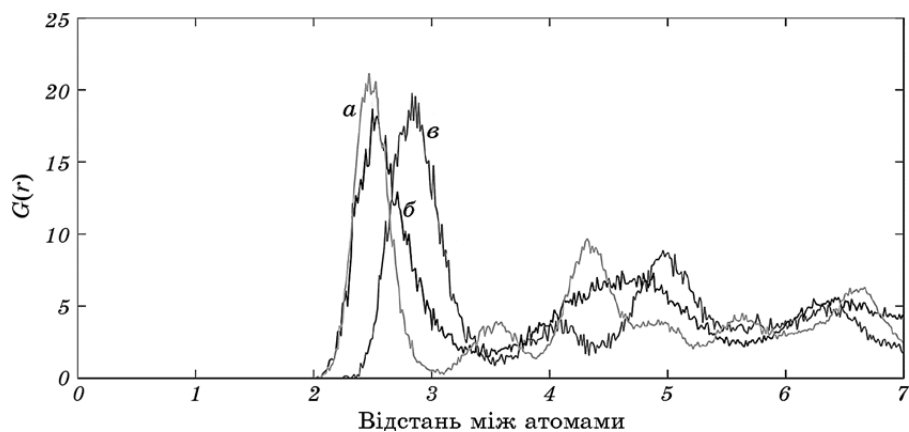
**Рис. 7.** Часова залежність кількості атомів, що належать ОЦК-ґратниці.



**Рис. 8.** Структурний аналіз зразка після 80 нс напорощення за  $T = 290$  К (*a*), додатково 7 нс відпалювання за  $T = 980$  К (*б*); світло-сірі сфери — атоми належать ГЦК-ґратниці, темно-сірі — ОЦК-ґратниці, білі — атоми з невизначеної ґратниці.

Моделювання виконувалося для канонічного статистичного ансамблю  $NVT$ . Результати моделювання наведено на рис. 8.

Для перевірки аморфізації або топлення в зоні контакту напоро-



**Рис. 9.** Радіальні функції розподілу для трьох прошарків зразка після 80 нс напорощення за  $T = 290$  К та додаткового відпалювання впродовж 7 нс за  $T = 980$  К: верхньої зони (*a*), контактної зони (*б*) та нижньої зони (підложжя) (*в*).

шеної плівки і підложжя було використано радіальну функцію розподілу (РФР). РФР обчислювалася для трьох зон зразка (рис. 9): нижня зона, яка містить атоми алюмінію, що належать підложжю; контактна зона, що складається з атомів алюмінію та ніклю; верхня зона, яка містить атоми ніклю, що осіли наприкінці напорошення.

При порівнянні РФР для температур 290 К та 980 К було помічено зміну форми графіка для середнього прошарку (атоми у зоні контакту). При температурі 980 К, яка є істотно нижчою за модельну температуру топлення алюмінію, форма графіка РФР для контактної зони близька до форми, яка відповідає рідкому станові (див. рис. 9).

## 5. ВИСНОВКИ

У даній роботі було перевірено гіпотезу про можливість контактного топлення в системі Ni–Al. На основі методу CALPHAD побудовано метастабільну фазову діаграму, за побудови якої вважалося, що стабільні інтерметалідні фази на початку пригнічені. Температура метастабільної евтектики, вище якої починається контактне топлення, встановлена рівною 700 К, а відповідна евтектична концентрація ніклю — 30%.

Результати молекулярної динаміки корелюють із результатами феноменологічного моделювання. Зокрема, методом ЕАМ показано, що додавання ніклю в алюміній в межах від нуля до 30% знижує температури ліквідусу і солідусу, тобто полегшує процес топлення. Ті ж самі результати вказують на можливість контактного топлення, починаючи приблизно з 900 К. Подібне завищення температури топлення методом ЕАМ є типовим, давно відомим з літератури.

У процесі моделювання було помічено, що за напорошення достатньої кількості атомів та невеликому потоці на поверхні розмежування виникає часткове впорядкування. В ході моделювання було досліджено взаємопроникнення атомів ніклю в новоутвореній наноплівці та підложжі з атомів алюмінію. Було встановлено, що після певного початкового періоду напорошення в контактній зоні починає формуватися нова фаза з ОЦК-ґратницею. Кількість атомів ОЦК-фази спочатку зростає, а потім виходить на асимптоту. Це означає, що утворений прошарок ОЦК-фази слугує бар'єром, який заважає контактному топленню.

Отже, можна прогнозувати, що послідовність фазоутворення за взаємодії ніклю з алюмінієм істотно залежить від умов утворення контакту. При забезпеченні контакту чистих матеріалів за температур вище 700 К першою фазою може бути рідкий розчин. В разі попереднього напорошення на гаряче підложжя першою фазою

може бути ОЦК-фаза NiAl. Проте, можливі й інші варіанти. Проблему другої фази, пов'язану з кінетикою зародкоутворення, буде розглянуто окремо.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. G. Merzhanov and A. S. Mukasyan, *Tverdoplamennoe Gorenje [Solid-Flaming Burning]* (Moscow: Torus Press: 2007) (in Russian).
2. A. Ustinov, L. Olikhovska, T. Melnichenko, and A. Shyshkin, *Surf. Coat. Tech.*, **202**: 3832 (2008).
3. P. E. Specht, N. N. Thadhani, and T. P. Weihs, *J. Appl. Phys.*, **111**: 073527 (2012).
4. S. Shiomo, M. Miyake, T. Hirato, and A. Sato, *Mater. Trans.*, **6**: 1216 (2011).
5. K. G. Kumar, Sivarao, and T. J. Sahaya Anand, *IJET-IJENS*, **11**, No. 1: 208 (2011).
6. M. M. P. Janssen and G. D. Rieck, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239**: 1372 (1967).
7. M. M. P. Janssen, *Metall. Trans.*, **4**: 1623 (1973).
8. A. Paul, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, *Acta Mater.*, **52**: 4041 (2004).
9. T. Jeske, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Mat. Sci. Eng. A.*, **270**, No. 1: 64 (1999).
10. F. Baras and O. Politano, *Phys. Rev. B*, **84**: 024113 (2011).
11. A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimov, N. V. Sachkova, and A. S. Mukasyan, *Acta Mater.*, **66**: 86 (2014).
12. T. V. Zaporozhets, A. M. Gusak, Ya. D. Korol, and A. I. Ustinov, *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis*, **22**, No. 4: 222 (2013).
13. W. Huang and Y. A. Chang, *Intermetallics*, **6**, No. 6: 487 (1998).
14. A. T. Dinsdale, *CALPHAD*, **15**, No. 4: 317 (1991).
15. Yang Hong, Lü Yong Jun, Chen Min, and Guo Zeng Yuan, *Science in China. Series G: Physics, Mechanics & Astronomy*, **50**, No. 4: 407 (2007).
16. G. P. Purja Pun and Y. Mishin, *Philos. Mag.*, **89**: 3245 (2009).
17. Chen Gang, Zhang Peng, and Liu Hong Wei, *Journal of Nanomaterials*, **2013**, Article ID 486527, 7 p. (2013); doi:10.1155/2013/486527.
18. Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B*, **65**: 224114 (2002).