

Summary. *N.V. Storozhuk. Competition between Kirkendall shift and backstress. The paper considers the competition of two effects (both compensating the difference of mobilities): lattice shift and backstress. The ratio of Kirkendall's velocity and backstress as a function of diffusion coordinate is found.*

Keywords: diffusion, lattice shift, backstress, non-equilibrium vacancies.

Одержано редакцією 23/07/2013

Прийнято до друку 05/08/2013

УДК 544.015, 517.958

PACS 81.15.-z, 02.70.Ns

В.М. Безпальчук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ НАПИЛЕННЯ В СИСТЕМІ NI-AL МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу напилення атомів нікелю на поверхню наноплівки з атомів алюмінію. Показано вплив початкових умов (температури, густини потоку) на сам процес напилення і формування структур на контакті. Комп'ютерне моделювання проводилось за допомогою класичного методу молекулярної динаміки з використанням EAM потенціалу міжатомної взаємодії.

Ключові слова: молекулярна динаміка, система Ni-Al, напилення, твердий розчин, наноплівка, метод зануреного атому, радіальна функція розподілу.

Вступ

Мультишарові фольги широко використовуються для реалізації екзотермічної реакції у процесах само поширюваного високотемпературного синтезу [1]. Самопоширюваний високотемпературний синтез є одним із найбільш перспективних напрямків в сучасному матеріалознавстві. Речовини, які синтезуються вказаним методом, характеризуються набором оптимальних і ефективних властивостей. Дані властивості досягаються наявністю в структурі речовин фаз, що взаємодоповнюються комплексами фізико-хімічних, механічних та інших параметрів. Основною задачею високотемпературного синтезу традиційно є отримання порошкових композитних матеріалів для їх використання в якості різноманітного захисного покриття, з використанням методів плазмового, магнетронного чи детонаційного напилення [2-4]. Тому існує необхідність розробки фізичної моделі, яка б адекватно і якісно описувала даний процес, а також процес фазоутворення на контакті наноплівок, дозволяла підбирати геометричні і дифузійні параметри нанорозмірних фольг.

Наноплівки для мультишарових нанофольг найчастіше формуються за допомогою методу напилення одного металу на інший. В процесі такого напилення на контакті можуть виникати різні структури, від появи або відсутності яких може змінюватись механізм утворення фаз на інтерфейсі металів. В даній роботі досліджується проблема

впливу температури, густини потоку на формування структур на контакті під час такого напилення.

Одним із шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напилення на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД). У свою чергу постає необхідність в аналізі та дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напилення, а також у поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті [5].

Комп'ютерне моделювання

Як показали нещодавно проведені молекулярно-динамічні експерименти Ф. Бараса і О. Політано [6-8], безпосередній контакт монокристалу Ni і монокристалу Al може призводити до появи неупорядкованої першої фази. Є підстави вважати, що ця перша фаза може бути рідкою. Однак, якщо попереднє створення мультишарового зразка призводить до утворення сполук у твердому розчині на інтерфейсі між 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 виникне або може виникнути на контакті Ni та Al у випадку напилення одного металу на інший. При цьому стан контакту зон Ni і Al сильно залежить від умов напилення (температура, густина потоку). Тому, як уже відмічено вище, є необхідність у дослідженні характеристик, що можуть впливати на результати напилення, а також у поясненні причин появи тих чи інших структур на контакті. Одним з шляхів вирішення окресленої проблеми є моделювання процесу напилення на атомному рівні методом молекулярної динаміки (МД).

Ця проблема аналізується методом МД з використанням потенціалу EAM (embedded-atom method – метод зануреного атому). EAM потенціал для методу МД, який ми використовуємо для системи Ni-Al, був розроблений Ю. Мішиним [9] для інтерметалічної сполуки B2-NiAl. Цей потенціал також широко використовується й для інших структур таких як: L12-Ni3Al, Ni, Al.

Моделювання процесу напилення здійснювалось за допомогою програмного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), який є вільно поширюваним програмним забезпеченням для моделювання методом молекулярної динаміки [10, 11].

На початковій стадії система складається з шару Ni, висота якого 6 атомних площин. Шар металу має напрямок $\langle 001 \rangle$ та тип ґратки FCC (ГЦК - гранецентрована кубічна решітка). Висота шару Al $h \approx 12.18 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 81.74 \text{ \AA}$, але при цьому для осей OX, OY застосовані періодичні граничні умови. В ході роботи було проведено ряд МД експериментів процесу напилення. В першому з них проводилось моделювання напилення 1280 атомів нікелю на підкладку з 4800 атомів алюмінію за час 32 нс, при температурі $T=290 \text{ K}$ для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. Для порівняння проводилось моделювання за тих же параметрів, але для температури $T = 900 \text{ K}$.

При напиленні атоми Ni з'являлися на висоті 6 нм від поверхні підкладки у випадковому місці в межах площини $[0, L_x, 0, L_y]$ з періодом в 25 пс. Початкова швидкість кожного атому Ni складала $v = 900\text{--}1000 \text{ м/с}$ і була перпендикулярно направлено до площини підкладки.

Після проведення моделювання було помічено ознаки утворення кристалічних структур Ni-Al на поверхні зразка, і для підтвердження цього, був здійснений пошук структурного параметру для ближнього порядку розташування атомів різного сорту в кристалічному сплаві. Ближній порядок означає впорядковане розташування біля випадково вибраного атома деякого числа його найближчих сусідів.

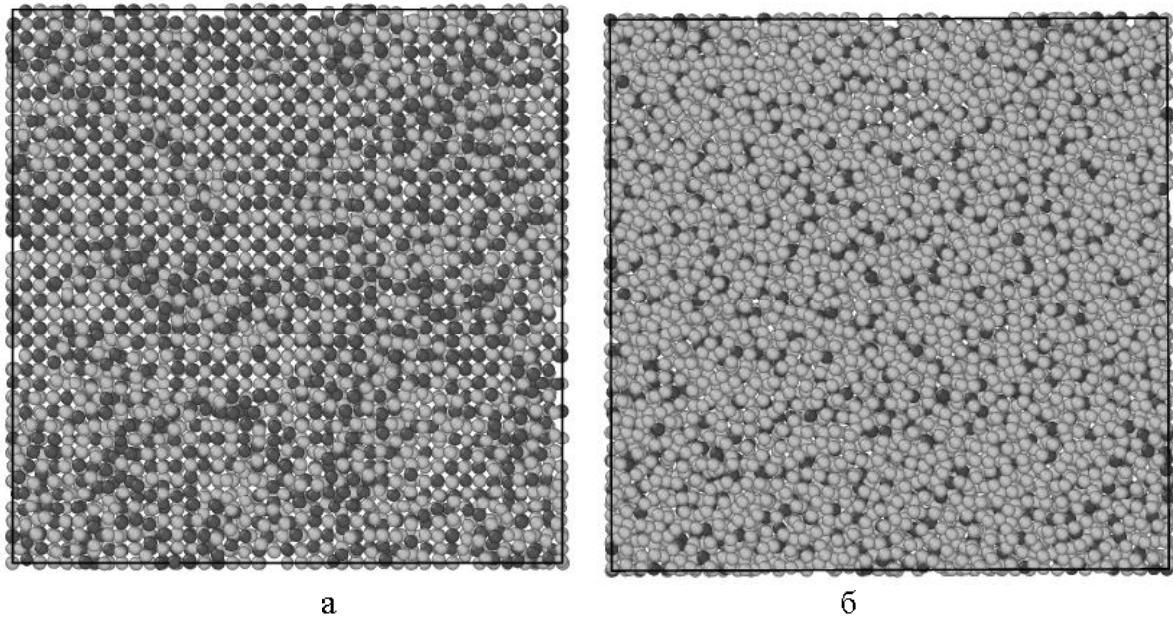


Рис. 1. Результати наплення атомів алюмінію на нікелеву поверхню:
(а) – $t = 32$ нс, $T = 290$ К; (б) – $t = 32$ нс, $T = 290$ К.

Атоми Ni і Al показані відповідно темно-сірими та світло-сірими сферами.

Розрахунки проводились для поверхневого прошарку атомів (в даному випадку поверхневими вважались атоми, що мають до 6 сусідів включно), для цього окремо обчислювались кількості пар атомів Al–Al, Ni–Ni, Al–Ni. Критерій ближнього порядку розраховувався за формулою

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

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. В результаті шуканий параметр становив $\varphi = 0.312$, а значення $N_{Al-Al} = 109$, $N_{Ni-Ni} = 48$, $N_{Al-Ni} = 158$, що може свідчити про наявність хоч і не дуже значного, але все ж упорядкування у промодельованому зразку, а отже і про можливість утворення структур Ni–Al в процесі наплення.

В другому випадку (рис.1 - б) була промодельована та ж сама система, але з іншою температурою ($T = 900$ К), при цьому можна бачити, що атоми Ni, які наплюються на поверхню, проникають глибше в шар Al, виштовхуючи атоми Al на поверхню, і вони тепер складають більшість поверхневих атомів у порівнянні з попереднім зразком.

В ході моделювання методом МД було проведено ряд експериментів процесу наплення при різних температурних режимах. На першому етапі наплення проводилось при підвищеній температурі, на іншому етапі наплення проводилось при кімнатній температурі з подальшим нагрівом. При порівнянні цих експериментів в моделі наплення з температурою 730 К, 830 К помічено утворення нової структури з ВСС (body-centered cubic – ОЦК – об'ємноцентрована кубічна) решіткою в зоні контакту, при цьому атоми алюмінію утворюють FCC (face-centered cubic – гранецентрована кубічна решітка). Дана структура залишається стійкою і після припинення наплення, при цьому можна припустити, що вона перешкоджає утворенню інших структур або ж рідини в цій зоні контакту. У випадку коли наплення велось при кімнатній температурі, кількість атомів у конфігураціях ОЦК-решітки порівняно незначна, і зі збільшенням температури після наплення не збільшується

(рис 4.). Для перевірки можливості утворення рідини у зоні контакту, що може характеризуватись значною кількістю неструктурованих атомів, модель була збільшена в розмірах. Для неї в подальшому були обраховані РФР.

Експерименти 1-2

На початковій стадії система складається з шару Al, висота якого 6 атомних площин. Шар Al має напрямок $\langle 001 \rangle$ та тип ґратки FCC (ГЦК). Висота шару Al $h \approx 16.2$ Å, довжини по осям $L_x = L_y = 36.45$ Å, але при цьому вздовж напрямку вісі OX та вісі OY застосовані періодичні граничні умови. В ході роботи було проведено моделювання наплення 1280 атомів нікелю на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання для першого випадку проводилось за час 55 нс, і температурі $T=730$ K для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось наплення протягом 35 нс, після цього (другий етап) підтримувалась постійна температура 730 K протягом 20 нс. В другому експерименті цей же зразок наплювався при температурі 830 K. Для обох випадків маємо утворення плівки Ni-Al, яка має ОЦК-структуру решітки. Кількість атомів, що належить даній структурі, росте з процесом наплення, але після певного періоду часу стабілізується і залишається сталою і після припинення наплення (рис. 3).

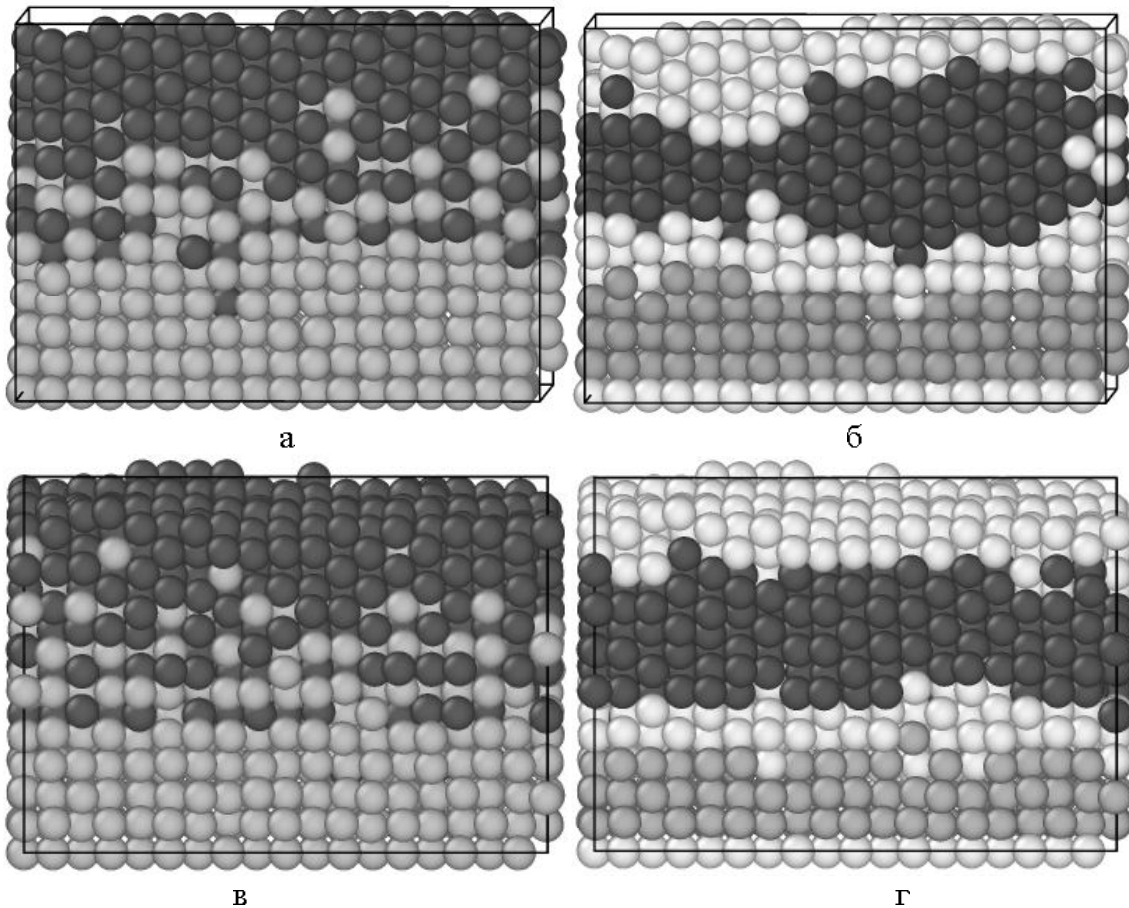


Рис.2 Результати наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY I. (а, б) – ($t = 55$ нс, $T=730$ K); (в, г) – ($t = 60$ нс, $T=830$ K).

II. (а, в) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б, г) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці СС, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

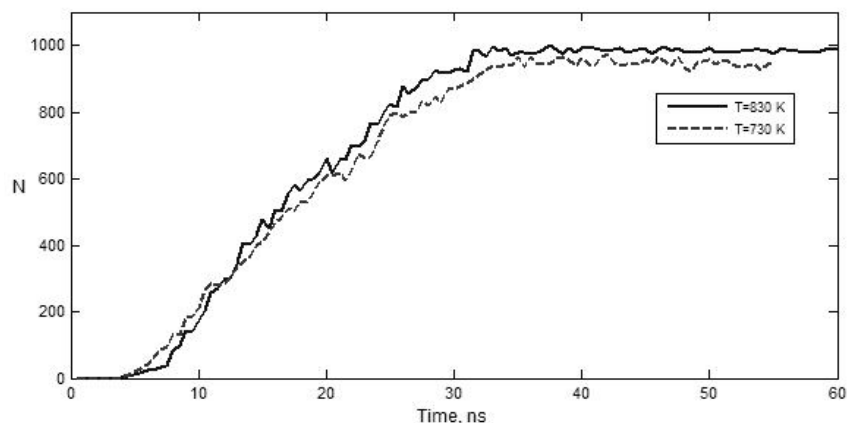


Рис. 3. Ріст кількості атомів, що належать решітці ВСС (ОЦК) у процесі наплення ($t = 55$ нс, $T = 730$ К (штрихова крива) і $t = 60$ нс, $T = 830$ К (суцільна крива)).

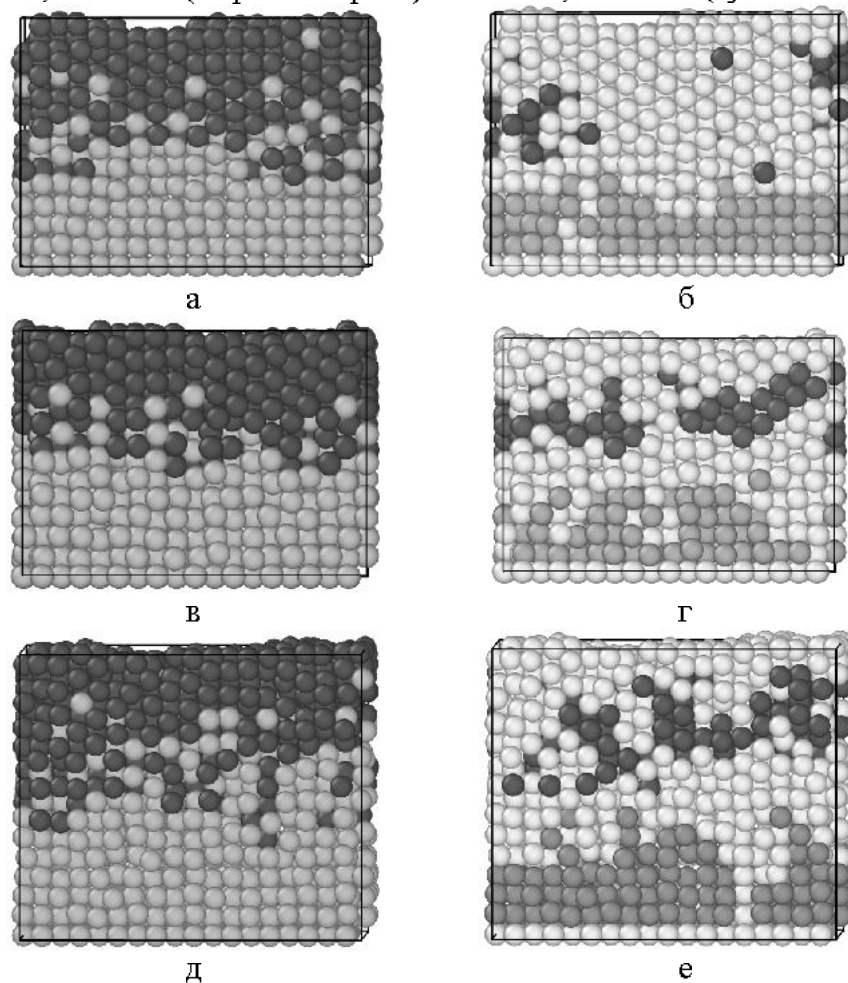


Рис.4 Результати наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню в перерізі по осі OY
 I. (а, б) – ($t = 36$ нс, $T = 290$ К наплення + $t = 10$ нс, $T = 700$ К нагрів); (в, г) – ($t = 36$ нс, $T = 290$ К наплення + $t = 20$ нс, $T = 900$ К нагрів), (д, е) – ($t = 36$ нс, $T = 290$ К наплення + $t = 20$ нс, $T = 1010$ К нагрів)

II. (а, в, д) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б, г, е) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці ВСС (ОЦК), білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Експеримент 3-5

В іншому випадку було промодельовано напилення для зразка з попередніми розмірами з такими ж граничними умовами по осях OX OY . В ході роботи 1300 атомів нікелю напилювались на поверхню з 1300 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 46 нс для мікроканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напилення протягом 36 нс при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 700 К і підтримувалась протягом 10 нс. В 4-му і 5-у експерименті температура підвищувалась після напилення, до 900 К і 1010 К відповідно. У 5-му експерименті модель мала трохи більші розміри: шар Al $h \approx 20.25 \text{ \AA}$, довжини по осям $L_x = L_y = 36.45 \text{ \AA}$, 1500 атомів нікелю напилювались на поверхню з 1620 атомів алюмінію (рис. 4).

Експеримент 6

В одному з експериментів проводилось дослідження напилення атомів алюмінію на підкладку з атомів нікелю. Результати такого напилення наведено нижче на рис. 5. Після проведеного моделювання можна побачити, що присутнє дуже низьке перемішування атомів різного сорту, навіть при температурі в 700 К. Атоми алюмінію, що осідають на підкладку, утворюють плівку з FCC решіткою, при цьому на контакті не спостерігається якихось структурних утворень. Це можна пояснити більшими розмірами атомів та міжатомних відстаней решітки атомів алюмінію в порівнянні з атомами нікелю

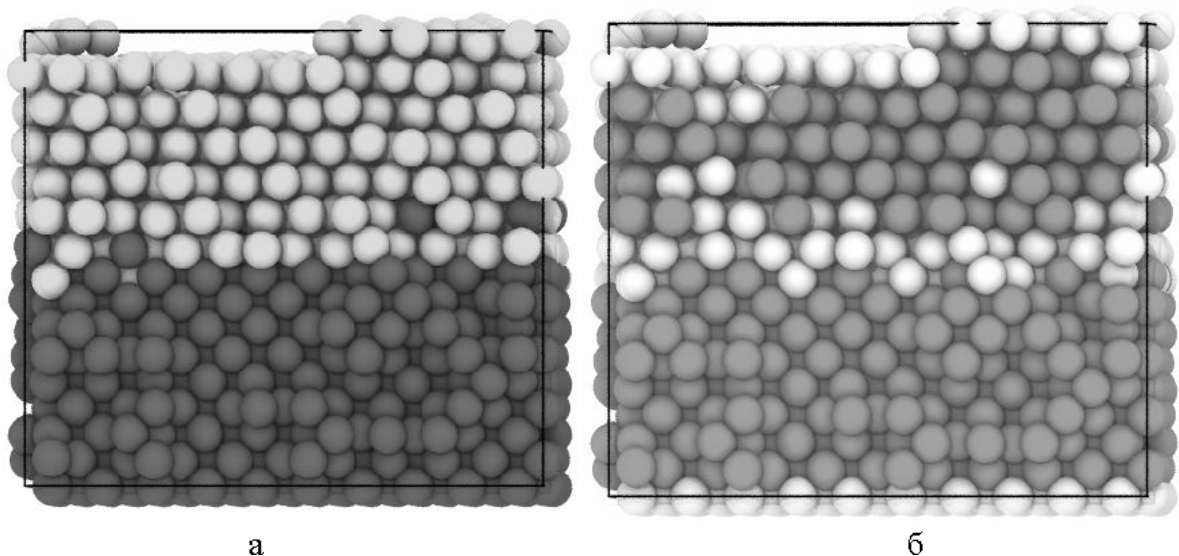


Рис. 5. Результати напилення атомів алюмінію на нікелеву поверхню в перерізі по осі OY

I. (а, б) – ($t = 27 \text{ нс}$, $T = 700 \text{ К}$).

II. (а) – темно-сірий колір це атоми Ni , світло-сірий колір це атоми Al ;
(б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий – атоми належать решітці FCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

Для перевірки можливості аморфізації або виникнення плавлення в зоні контакту напиленої плівки і підкладки було використано радіальну функцію розподілу (РФР, RDF).

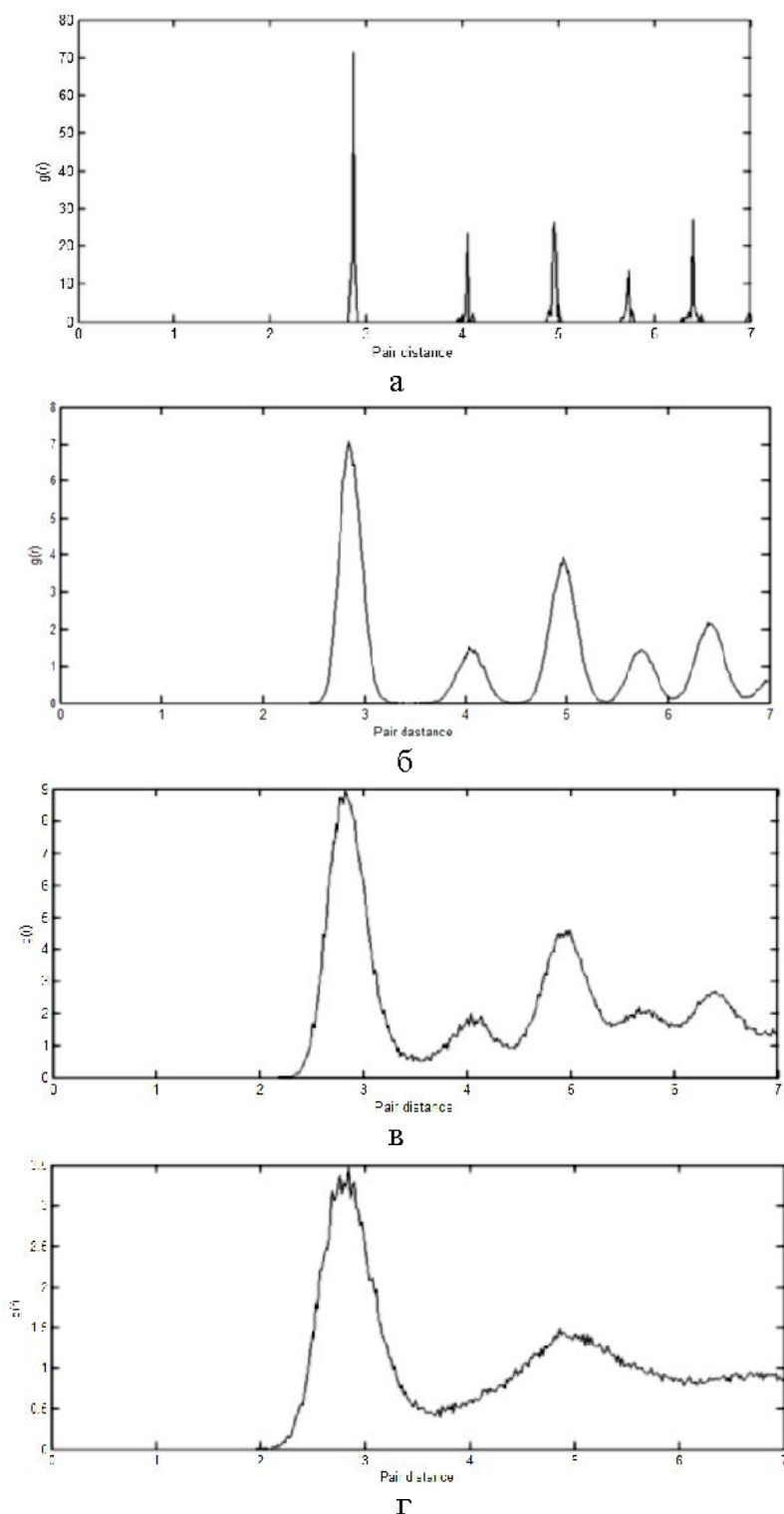


Рис.6. Радіальні функції розподілу для Al при різних температурах:
 (а) – $T=50$ K, (б) – $T=290$ K, (в) – $T=900$ K, (г) – $T=1090$ K

Функція RDF є кількісною характеристикою упорядкованості структурних елементів речовини і змінює форму графіку при різних ступенях упорядкованості. Дана функція описує ймовірність того, що дві частинки знаходяться на певній віддалі одна від іншої. Зазвичай радіальна функція розподілу позначається $G(r)$.

$$G(r) = \frac{\Delta N}{4\pi\rho r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

де ΔN – визначає число частинок (атомів чи молекул), що знаходиться в шарі товщиною Δr на відстані r від випадково вибраної частинки і $\rho = \frac{N}{V}$ – середня концентрація частинок на одиницю об'єму. По вигляду цієї функції можна визначити, в якому стані знаходиться система. Для кристалічних твердих тіл функція RDF (РФР) має яскраво виражені піки, а при переході у рідкий стан ці піки зливаються, і графік радіальної функції розподілу осцилює, із збільшенням відстані, осциляції поступово затухають, наближаючись до значення, рівного 1.

Для визначення RDF, що відповідає рідкому стану, було проведено моделювання плавлення чистого алюмінію, та побудовано графіки радіальної функції розподілу для різних температур. Моделювання проводилось методами МД та ЕАМ в пакеті LAMMPS, з використанням ЕАМ - потенціалу за 2009 рік розробленим Ю. Мішиним для системи В2-Ni-Al. При порівнянні графіків RDF була знайдена модельна температура плавлення для алюмінію, і вона становить $T \approx 1090$ К.

При підвищенні температури до 1090 К піки на графіку, крім першого, зливаються, можна помітити зникнення трьох найменших піків, а також розгладження третього по рахунку піку. При підвищенні температури графік стабілізується у своєму вигляді та далі не змінюється, а зі збільшення відстані графік наближається до значення 1, усе це характеризує рідкий стан системи.

Експеримент 7

В 7-му випадку було промодельовано напилення для зразка з висотою шару Al $h \approx 70.5$ Å, довжини по осям $L_x = L_y = 52.245$ Å, періодичні граничні умови по осях ОХ ОУ. В ході роботи 5000 атомів нікелю напилювались на поверхню з 6448 атомів алюмінію. Моделювання проводилось за час 47 нс для мікροканонічного статистичного ансамблю NVT. На першому етапі відбувалось напилення протягом 40 нс при температурі 290 К, на другому етапі температура підвищувалась до 980 К і підтримувалась протягом 7 нс.

В ході моделювання напилення було побудовано для порівняння RDF функцій атомів трьох частин зразка:

- атомів алюмінію, що належать підкладці
- атомів з алюмінію та нікелю, що належать зоні контакту атомів нікелю, що осіли після напилення

В ході моделювання напилення було побудовано для порівняння РФР атомів трьох частин зразка:

- атомів алюмінію, що належать підкладці
- атомів з алюмінію та нікелю, що належать зоні контакту
- атомів нікелю, що осіли після напилення

При порівнянні отриманих RDF для температури 290 К і 980 К можна помітити зміну форми графіку RDF, що відповідає атомам у зоні контакту. При $t=980$ К (яка є нижчою за модельну температуру плавлення алюмінію) форма графіку RDF для зони NiAl близька до форми, яка відповідає рідкому стану упорядкованості атомів (рис. 8, 10).

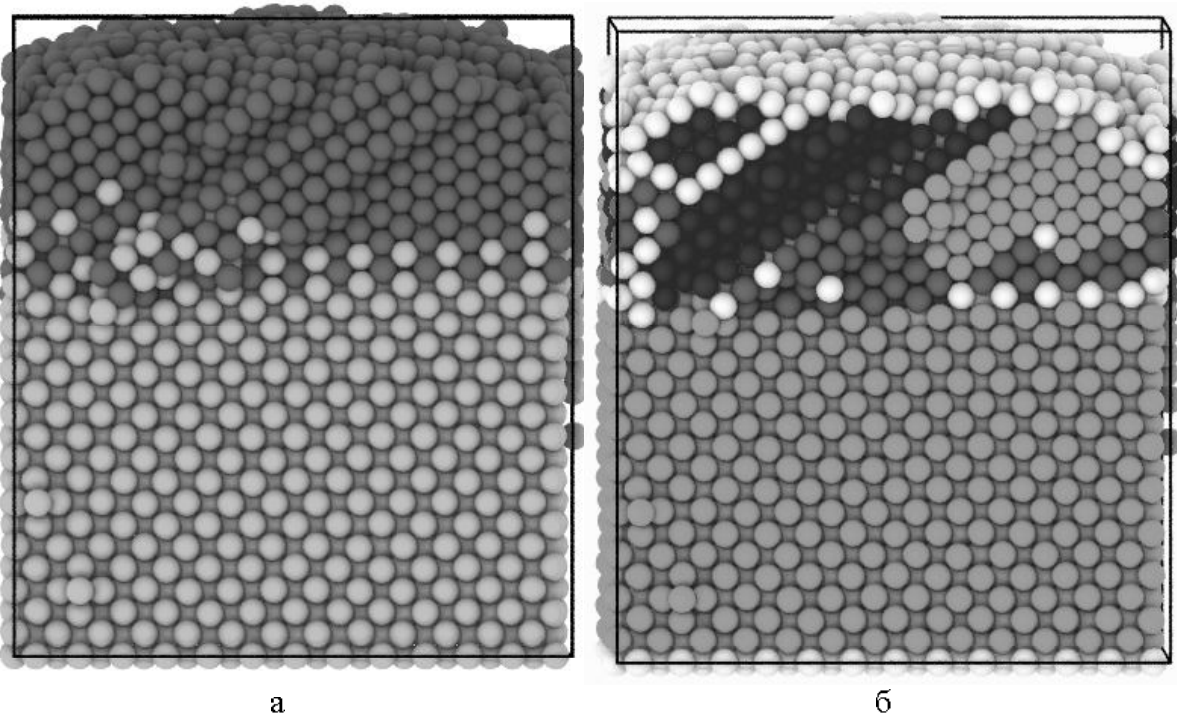


Рис. 7. Результати нагріву моделі при $t = 40$ нс, $T = 290$ К після наповнення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі OY

(а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий колір – атоми належать решітці BCC, чорний колір – атоми з HCP структурою, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

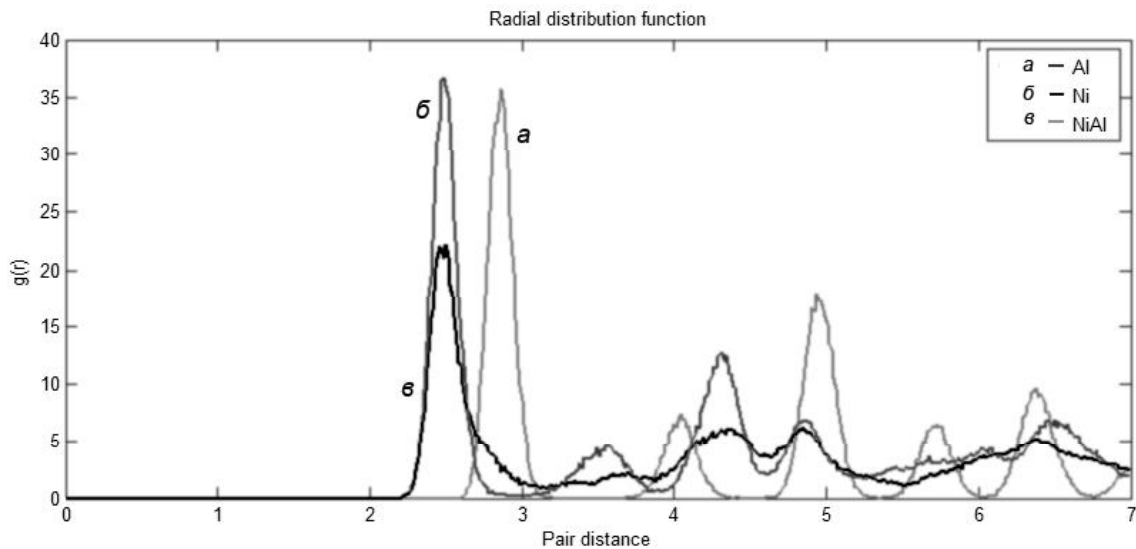


Рис. 8. Функції RDF для трьох частин зразка після наповнення ($t = 30$ нс, $T = 290$ К). а – зона атомів Al, б – зона атомів Ni, в – зона контакту атомів Al і Ni

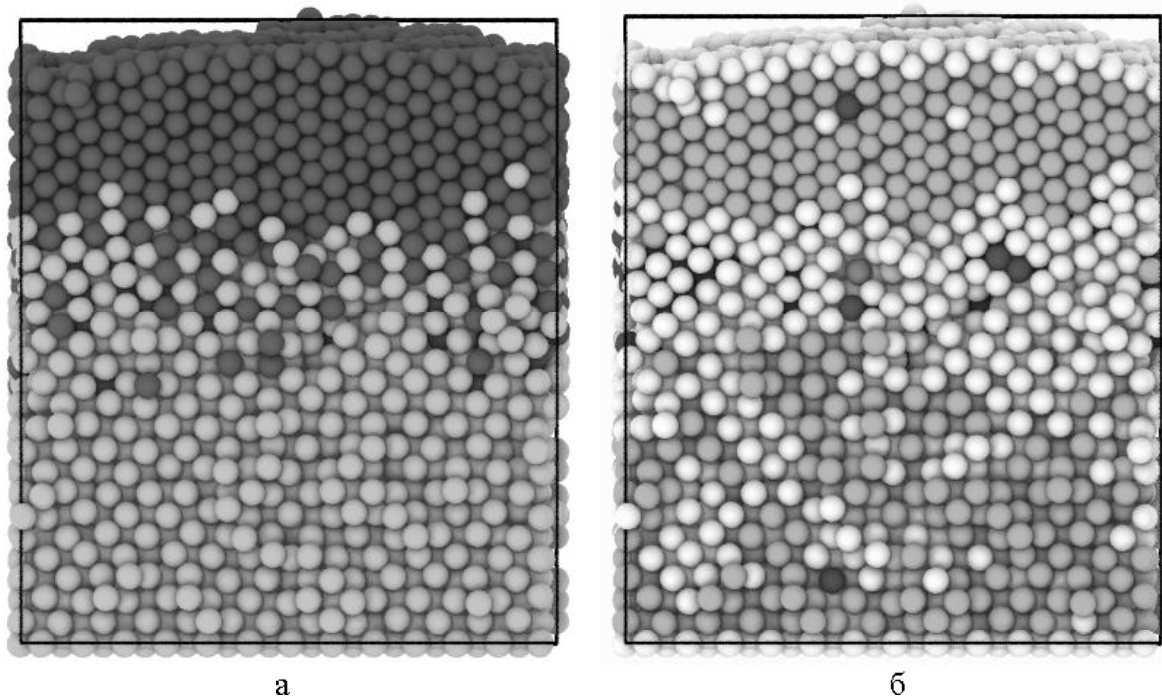


Рис. 9. Результати нагріву моделі при $t = 7$ нс, $T = 980$ К після наплення атомів нікелю на алюмінієву поверхню, в перерізі по осі OY
 (а) – темно-сірий колір це атоми Ni, світло-сірий колір це атоми Al; (б) – показана структура атомної решітки, де світло-сірий колір – атоми належать решітці FCC, темно-сірий – атоми належать решітці BCC, білий колір – атоми з невизначеною структурою.

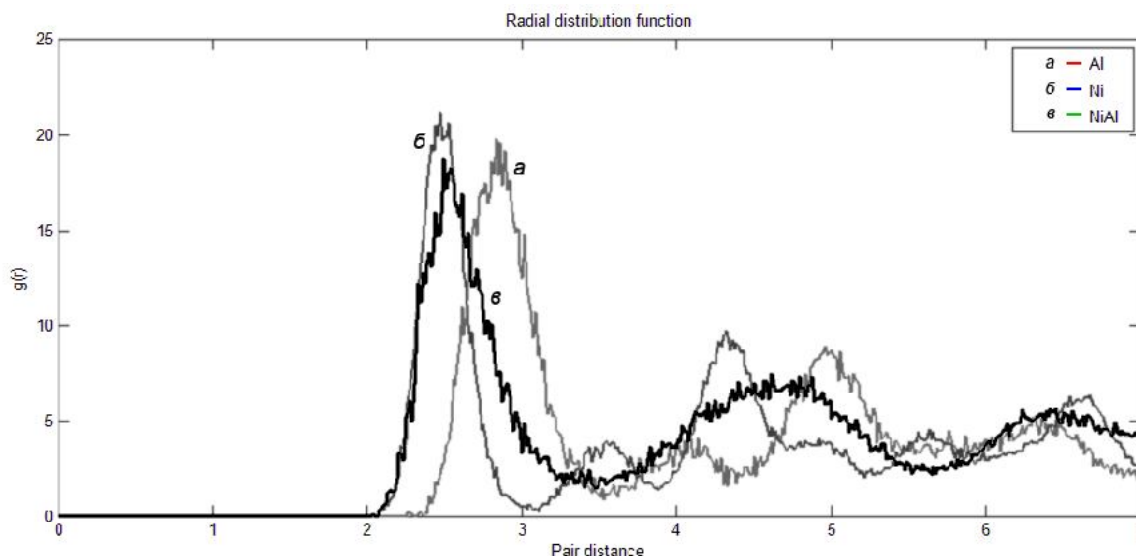


Рис. 10. Функції RDF для трьох частин зразка після нагріву ($t = 7$ нс, $T = 980$ К).
 а – зона атомів Al, б – зона атомів Ni, в – зона контакту атомів Al і Ni

Результати

У процесі моделювання було помічено, що при напленні достатньої кількості атомів та невеликому потоці на інтерфейсі виникає часткове впорядкування. В ході моделювання було досліджено взаємопроникнення атомів нікелю в новоутвореній наноплівці та підкладці з атомів алюмінію. Було встановлено, що після певного початкового періоду наплення в контактній зоні починає формуватися нова фаза з об'ємноцентрованою кубічною (BCC) решіткою. Була знайдена залежність кількості

атомів, що належать новоутвореній фазі з ВСС решіткою, від температури і густини потоку. Встановлено, що в процесі напилення виникає контактне плавлення при температурі нижче температури плавлення.

Подяки

Автор вдячний проф. А.М. Гусаку та доц. О.О. Богатирьову за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Література

1. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
2. Hwang S.-F., Shun-Fa Hwang, Yi-Hung Li, Zheng-Han Hong. Molecular dynamic simulation for Cu cluster deposition on Si substrate // Computational Materials Science. – 2012. – V. 56. – p.85-94.
3. Kim S.-P., Lee K.-R., Chung Y.-C., Doiand M. Sahashi M. // Molecular Dynamics Study of the Deposition and the Diffusion Behaviors of Al on a Cu Surface // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – V. 52, No. 4. – С. 1240-1245.
4. Moarrefzadeh A. Simulation and Modeling of Physical Vapor Deposition (PVD) Process // WSEAS transactions on applied and theoretical mechanics. – 2012. – Issue 2, V. 7. – С. 106-111.
5. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion // Philosophical Magazine. – 2013. – V. 93. – С. 1999-2012.
6. Baras F., Politano O. Molecular dynamics simulations of nanometric metallic multilayers: Reactivity of the Ni-Al system // Physical Review B84. – 2011. – P. 024113.
7. Politano O., Baras F., Mukasyan A. S., Vadchenko S. G., Rogachev A. S. Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni–Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations // Surface & Coatings Technology. – 2013. – V. 215 – p.485-492.
8. Rogachev A. S., Vadchenkova S. G., Baras F., Politano O., Rouvimov S., Sachkova N. V., Mukasyan A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils // Acta Materialia. – 2014. – V. 66. – p.86-96.
9. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. Embedded-atom potential for B2-NiAl // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 224114.
10. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. – NY: Cambridge University Press, 2004. – 564 p.
11. Frenkel D., Smith B. Understanding Molecular Simulation. – San Diego: Computational Science Series Academic Press, 2002. – 658 p.

Аннотация. *В.Н. Безпальчук. Моделирование процесса напиления в системе Ni-Al методом молекулярной динамики. В работе представлена компьютерная модель процесса напиления атомов никеля на поверхность нанопленки из атомов алюминия. Показано влияние начальных условий (температуры, плотности потока) на процесс напиления и формирования структур на контакте. Компьютерное моделирование было проведено с помощью классического метода молекулярной динамики с использованием EAM потенциала межатомного взаимодействия.*

Ключевые слова: молекулярная динамика, система Ni-Al, напиление, твердый раствор, нанопленка, модель погружённого атома, радиальная функция распределения.

Summary. *V.M. Bezpalchuk. Molecular dynamics simulations of deposition in Ni-Al system. The paper presents a numeric model of the deposition by means of molecular dynamics simulations, using embedded-atom method (EAM) type potential. Simulation for Ni deposition on Al substrate was investigated in this work. The state dependence of the contact zones of Ni and Al on the deposition conditions (temperature, flux density) are found.*

Keywords: molecular dynamics, Ni-Al system, deposition, solid solution, nanometric metallic layer, embedded atom model, radial distribution function.

Одержано редакцією 26/07/2013

Прийнято до друку 08/08/2013

УДК 538.9

PACS 68.35 bd

С.В. Марченко

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІКЕЛЮ У СИСТЕМІ NI-AL НА ЇЇ ІНТЕРВАЛ ПЛАВЛЕННЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

У роботі представлена комп'ютерна модель процесу плавлення системи Ni-Al із заданими концентраціями компонентів. Показано вплив концентрації нікелю на точку температурний інтервал плавлення даної системи. Запропоновано модель для встановлення точки умов плавлення системи Ni-Al.

Ключові слова: молекулярна динаміка, бінарна система, плавлення, LAMMPS.

Вступ

У зв'язку з дешевизною та високою продуктивністю самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), використовується для створення цілого ряду композитних матеріалів, у тому числі алюмінідів та інтерметалідів. Експлуатаційні характеристики таких матеріалів дозволяють їх використання у багатьох галузях сучасної промисловості [1,2,3]. Широка сфера технологічного застосування інтерметалічних алюмінідів пояснюється їх механічними властивостями, в першу чергу, високим опором оксидизації та корозії. Також маючи відносно низьку густину, такі структури здатні зберігати міцність та жорсткість при високих температурах [4].

Відомо, що СВС-реакції в системі Ni-Al суттєво залежать від умов приготування та подальшого зберігання фольг. Виникає питання, як дані умови можуть вплинути на термодинамічні характеристики отриманого зразка, зокрема, на інтервал температур плавлення системи.

Найбільш популярним підходом для моделювання процесу плавлення та відстежування інтервалу плавлення бінарної системи є використання так званих «сандвіч»-систем. Наприклад, в [5] розглядається система «solid-liquid-solid», а в [6] – система «liquid-solid-liquid» (рис. 1а). Завдяки періодичним умовам за всіма напрямками отримується нескінченна мультишарова система. На початку кожен прошарок релаксує при відповідних температурах (нижче та вище точки плавлення).