01,13

Молекулярно-динамическое исследование влияния размера зерна нанокристаллического титана на интенсивность его растворения в алюминии

© Г.М. Полетаев[1], А.А. Ситников[1], В.Ю. Филимонов[1,2], В.И. Яковлев[1]

[1] Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
Барнаул, Россия
[2] Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Барнаул, Россия

E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 февраля 2025 г.
В окончательной редакции 1 марта 2025 г.
Принята к публикации 7 марта 2025 г.

С помощью молекулярно-динамического моделирования проведено исследование влияния размера зерна нанокристаллического титана на интенсивность его растворения в алюминии. Показано, что в случае зерен размером порядка нескольких нанометров в титане из-за высокой плотности границ зерен интенсивность взаимной диффузии на межфазной границе существенно выше, чем в случае монокристаллического титана. Высокая плотность границ зерен в титане, таким образом, может являться одной из причин, наряду с запасенной в результате деформации в дефектах энергией, снижения энергии активации реакции синтеза в системе Ti–Al после механообработки исходной смеси.

Ключевые слова: молекулярная динамика, титан, нанокристаллическая структура, размер зерна, граница зерен.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60540.30-25

1. Введение

Интерметаллические соединения системы Ti–Al и сплавы на их основе обладают сочетанием таких свойств, как высокий предел текучести при повышенных температурах и хорошая стойкость к окислению и коррозии одновременно с относительно низкой плотностью, что делает их перспективными для использования в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, в частности, для аэрокосмической и автомобильной отраслей [1–5]. Известно, что неравновесные методы обработки, включающие, например, интенсивную деформацию, механическое легирование, быструю закалку и т.д., позволяют создавать различные уникальные неравновесные микроструктуры, способные улучшить механические свойства интерметаллических сплавов [6–12]. Одним из перспективных методов получения интерметаллидов, в том числе интерметаллидов системы Ti–Al, является предварительная, перед стадией реакции высокотемпературного синтеза, механическая обработка исходных порошков металлов, например, путем их измельчения в планетарных шаровых мельницах [13–19]. В процессе такой механоактивации формируются, так называемые, механокомпозиты, представляющие собой матрицу из более пластичного компонента (в нашем случае алюминия), в объеме которой находятся наноразмерные частицы более хрупкого компонента смеси (титана) [18,19]. Механическое измельчение исходных порошков и полученные таким образом нанокомпозиты используются, в частности, в интенсивно развиваемом в настоящее время аддитивном производстве [18,20]. Такая система характеризуется высокой степенью неравновесности из-за высокой концентрации дефектов, поверхностей раздела, внутренних напряжений. Одним из наиболее интересных свойств таких неравновесных систем, состоящих из нанокомпозитов, является гораздо меньшая эффективная энергия активации реакции синтеза по сравнению с обычными порошками: реакция синтеза (воспламенение) начинается при температуре существенно ниже температуры плавления алюминия [13–19].

В настоящее время остается открытым вопрос относительно того что именно является главным фактором снижения температуры воспламенения и энергии активации реакции синтеза в механически активированных смесях. Среди причин обычно рассматриваются следующие: 1) предварительное смешение компонентов и значительное увеличение площади их контакта; 2) накопление в результате деформации избыточной энергии в виде различных структурных дефектов, которая может высвобождаться в виде дополнительного тепла при релаксации структуры; 3) снижение температуры плавления алюминия из-за наличия в нем высокой концентрации дефектов или даже аморфной фазы; 4) более интенсивная взаимная диффузия из-за наличия высокой плотности каналов облегченной диффузии в виде границ зерен преимущественно в титане.

Первая указанная причина, а именно увеличение площади контакта компонентов, иногда приводится в качестве основной причины снижения энергии активации реакции синтеза, часто в совокупности со второй, то есть с накоплением избыточной энергии в виде дефектов, как, например, в [21,22], где было проведено молекулярно-динамическое моделирование деформации круглых частиц металлов и начальный этап взаимной диффузии. Однако, строго говоря, увеличение только площади контакта компонентов не может привести к уменьшению энергии активации реакции синтеза и, соответственно, температуры воспламенения. Это приводит только к повышению интенсивности растворения, что, в частности, было показано нами при исследовании растворения круглой частицы титана в алюминии [23], а также при моделировании взаимной диффузии в случае плоской межфазной границы [24].

Отдельно следует рассмотреть вторую упомянутую причину, а именно накопление избыточной энергии в процессе деформации в виде формирования в структуре компонентов неравновесных дефектов: границ зерен, дислокаций и дисклинаций, точечных дефектов и их комплексов. Такую причину снижения энергии активации реакции синтеза указывают в качестве главной, например, в работах [25–27]. Действительно, избыточная, или накопленная, потенциальная энергия может быть выделена при нагреве вследствие частичного залечивания структуры и уменьшения плотности дефектов. В [28,29] нами, например, было показано, что при рекристаллизации металла с нанокристаллической структурой, характеризующейся очень высокой плотностью границ зерен по сравнению с обычными поликристаллами, высвобождение энергии и рост температуры могут быть значительными и существенно влиять на диффузионные процессы.

Иногда в качестве еще одной причины снижения температуры воспламенения механически активированных порошков рассматривается возможное снижение температуры плавления нанокристаллического алюминия по сравнению с обычным крупнокристаллическим алюминием. Известно, что температура начала реакции высокотемпературного синтеза в таких системах, как Ti–Al и Ni–Al, в случае обычных порошков совпадает с температурой плавления алюминия. В многочисленных исследованиях, выполненных преимущественно с помощью моделирования, действительно, было показано, что для наноматериалов характерным является, так называемый, „the size-dependent melting point depression phenomenon“, то есть зависимость температуры плавления наноматериалов от их эффективного размера: размера зерна, толщины пленки, диаметра наночастицы. Что касается материалов с нанокристаллической структурой, то в работах [30–35] с помощью молекулярно-динамического моделирования было показано, что плавление в них не является гомогенным процессом, оно начинается, как правило, со свободных поверхностей и границ зерен. Уменьшение среднего размера зерна приводило к уменьшению температуры плавления нанокристаллических Ag [31,32] и Al [33,34]. В [28,29] нами также наблюдалось уменьшение температуры плавления для наночастиц Ni, имеющих нанокристаллическую структуру, по сравнению с монокристаллическими частицами. Тем не менее, в другой нашей работе [23], посвященной исследованию растворения наночастицы титана в алюминии, было показано, что состояние структуры титана в гораздо большей степени влияет на интенсивность взаимной диффузии, чем состояние структуры алюминия, в связи с чем причина, связанная с возможным снижением температуры плавления алюминия, не видится первостепенной в случае снижения температуры начала реакции синтеза в порошках, подвергнутых механической активации.

Четвертая возможная причина, которой посвящена настоящая работа, заключается в образовании вследствие интенсивной деформации в титане высокой концентрации каналов ускоренной диффузии в виде границ зерен, дислокаций, пор. Роль этих дополнительных каналов (преимущественно границ зерен) видится нами одной из главных наряду с накопленной в дефектах энергией. Известно, что диффузия по границам зерен протекает на порядки интенсивнее диффузии по сравнению с диффузией в объеме зерен, а энергия активации зернограничной диффузии существенно ниже энергии активации вакансионной диффузии [36–38]. Более того, в нанокристаллических материалах вклад границ зерен и тройных стыков в их свойства, в том числе диффузионные, является определяющим, и возрастает по мере уменьшения среднего размера зерна [39,40]. Наличие высокой плотности границ зерен в титане, при определенном размере зерен, может привести к достаточно высокой скорости взаимной диффузии, соизмеримой с диффузией при температуре начала реакции, при которой инициируется фаза самораспространяющегося синтеза. Настоящая работа нацелена на проверку данного предположения и посвящена исследованию с помощью метода молекулярной динамики влияния размера зерна нанокристаллического титана на интенсивность его растворения в алюминии при разной температуре по сравнению с растворением монокристаллического титана.

Моделирование методом молекулярной динамики взаимной диффузии в системе Ti–Al, а также в других похожих системах, проводилось различными авторами. Например, в работах [21,22] была сделана попытка смоделировать интенсивную деформацию изначально круглых частиц Al и Ti, и последующую взаимную диффузию при разных значениях температуры. Указанные работы содержат интересные результаты, однако в них оказалось сложным выделить отдельные факторы, влияющие на интенсивность растворения компонентов. В [23,24] с помощью молекулярно-динамического моделирования мы стремились отдельно изучить влияние на интенсивность взаимной диффузии в системе Ti–Al

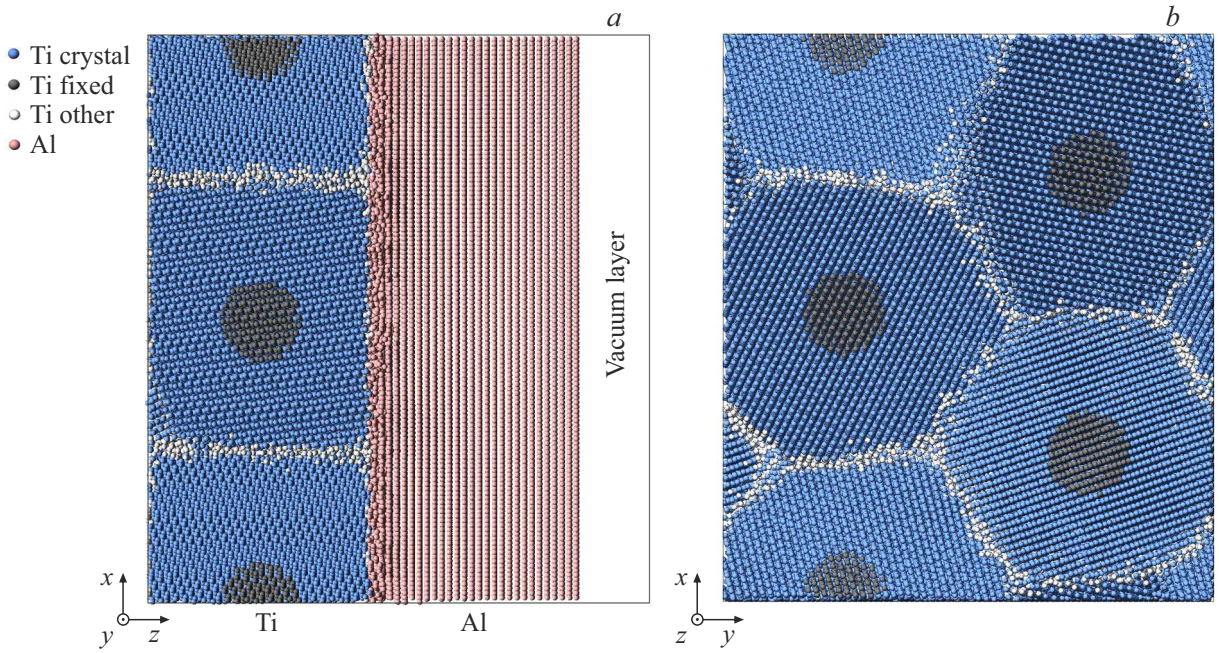

Рис. 1. Пример расчетной ячейки, содержащей границу раздела между алюминием и нанокристаллическим титаном со средним размером зерна 8.8 nm: *a*) сечение в плоскости xz; *b*) сечение титана в плоскости xy.

таких факторов, как ориентация межфазной границы относительно кристаллических решеток компонентов, размер частиц титана в алюминиевой матрице, состояние структуры частиц титана (кристаллическое или аморфное). В настоящей работе мы сосредоточимся на исследовании влияния на интенсивность взаимной диффузии среднего размера зерна и, соответственно, плотности границ зерен в нанокристаллическом титане.

2. Описание модели

Для описания межатомных взаимодействий в системе Ti–Al использовались EAM потенциалы из работы [41], где они были получены на основе сопоставления с экспериментальными данными и *ab initio* расчетами для различных свойств и структур металлов Ti, Al и интерметаллидов Ti_3Al и TiAl. Данные потенциалы хорошо зарекомендовали себя при проведении различных исследований и прошли успешную апробацию по широкому спектру механических и структурно-энергетических свойств сплавов системы Ti–Al [41–44].

Межфазная граница Ti–Al создавалась в центре моделируемой расчетной ячейки вдоль плоскости xy, как показано на рис. 1, *a*. Количество атомов Ti было приблизительно равно количеству атомов Al. Вдоль всех осей были наложены периодические граничные условия. При этом по оси Z, то есть параллельно межфазной границе, был создан вакуумный слой (рис. 1, *a*), предназначенный для того, чтобы биметалл мог свободно изменять объем в течение моделирования взаимной диффузии. При варьировании температуры учитывалось тепловое расширение металлов, размеры расчетной ячейки при этом соответственно корректировались. Размеры вдоль осей X и Y подбирались таким образом, чтобы они были кратны, с минимально возможным отклонением, периодам повторяемости одновременно кристаллических решеток Ti и Al. При этом учитывалось также неодинаковое тепловое расширение металлов для каждой конкретной температуры, при которой проводилось моделирование. Размеры ячейки вдоль всех осей составляли примерно 20–25 nm, а общее число атомов было равно примерно 300 тысяч. В модели, таким образом, использовался NPT канонический ансамбль. Для поддержания температуры постоянной применялся термостат Нозе–Гувера. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 fs.

В работах [23,24] ранее нами было выяснено, что на интенсивность взаимной диффузии на границе раздела Ti–Al основное влияние оказывает структура титана: наличие дефектов, ориентация межфазной границы относительно решетки титана и т. д. Структура алюминия гораздо легче трансформируется и вблизи межфазной границы стремится, как правило, подстроиться под ориентацию решетки титана [24]. При наличии у алюминия нанокристаллической или аморфной структуры, при температурах близких к его температуре плавления (которые рассматриваются в настоящей работе), происходила быстрая рекристаллизация, или кристаллизация в случае изначальной аморфной структуры, в связи с чем создание нанокристаллической структуры, помимо титана, еще в алюминии не имело смысл.

Нанокристаллическая структура титана с зернами изначально одинакового размера создавалась следующим образом. В идеальном кристалле титана, еще до этапа соединения с алюминием, в зависимости от заданного среднего размера зерен определялись центры будущих зерен, расположенные в расчетной ячейке в узлах сверхрешетки с гексагональной упаковкой в плоскости xy, параллельной плоскости межфазной границы (рис. 1, b). Структура вокруг каждого центра в сферах диаметром 0.8 от заданного размера зерна (ближайшего расстояния между центрами) поворачивалась в пространстве на случайные углы. При зафиксированной структуре внутри сфер остальная структура подвергалась плавлению и затем моделированию кристаллизации при выдерживании в течение 500 ps при температуре 1500 K. На заключительном этапе структура охлаждалась до 0 K.

Для предотвращения влияния на результаты рекристаллизации и роста зерен в течение моделирования, особенно для зерен малого размера, структура в центрах зерен в сферах диаметром 0.3 от среднего размера зерна оставалась в течение всего моделирования зафиксированной. Зафиксированные области в центрах зерен выделены на рис. 1, b темно-серым цветом. Это было сделано для того, чтобы заданный изначально размер зерен в течение моделирования не изменялся.

Средний размер зерна варьировался от 2.7 до 8.8 nm. На рис. 1, b с помощью визуализатора кристаллических фаз на основе метода CNA (Common Neighbor Analysis) [45] изображены сечения расчетных ячеек с зернами размером 8.8 nm. Синие атомы Ti — атомы, ближайшее окружение которых соответствует ГПУ кристаллической структуре, белые атомы — кристаллическая решетка не определена или соответствуют аморфной структуре, темно-серые атомы — атомы, которые оставались неподвижными в течение моделирования. Зерна в модели имели форму близкую к икосаэдру. Границы зерен в большинстве случаев были смешанного типа.

После этапа создания нанокристаллической структуры титана следовал этап создания слоя алюминия и соединения его с титаном. После этого еще раз проводилась релаксация структуры, но при невысокой стартовой температуре, с последующим охлаждением до температуры близкой к 0 K. Количество атомов алюминия примерно было равно количеству атомов титана.

Помимо границ раздела между нанокристаллическим титаном и алюминием для сравнения рассматривались границы между монокристаллическими титаном и алюминием. Рассматривалось две ориентации границы относительно кристаллических решеток Ti (ГПУ) и Al (ГЦК): $(0001):(111)$ и $(0011):(001)$.

3. Результаты и обсуждение

Для количественной оценки взаимной диффузии на межфазной границе в молекулярно-динамической модели использование традиционного коэффициента диффузии имеет ряд недостатков, связанных в основном с необходимостью и сложностью выделения только взаимной составляющей диффузии наряду, например, с самодиффузией и другими возможными перемещениями атомов в модели. В случае компьютерного моделирования имеется возможность использовать более точные и конкретные характеристики. В нашей работе для оценки растворения атомов одного металла в другом использовалась специальная характеристика . удельное количество растворенных атомов $\Delta N/S$, где ΔN — разность количества растворенных атомов рассматриваемого металла в текущий и начальный моменты времени, S — площадь межфазной границы. Растворенным атом рассматриваемого металла считался в том случае, если количество атомов другого металла в его ближайшем окружении превышало 50 %. Ближайшим окружением считался объем в пределах радиуса 0.37 nm, то есть включающий только первую координационную сферу.

На рис. 2 представлены примеры зависимостей величины $\Delta N/S$ от времени компьютерного моделирования для случаев среднего размера зерна в титане 3 и 7.4 nm при постоянной температуре ниже и выше температуры плавления алюминия: 800 K (рис. 2, a) и 1100 K (рис. 2, b). Во всех случаях, как видно на рисунках, растворение сначала протекало интенсивно, затем скорость снижалась и в дальнейшем оставалась примерно постоянной. Такой же характер растворения наблюдался и другими исследователями, например в [46,47], а также нами в [23] при исследовании растворения наночастиц титана в алюминии, и объясняется образованием на первой стадии диффузионной зоны, насыщенной атомами обоих компонентов.

Как можно видеть по приведенным зависимостям, титан диффундирует в алюминий существенно интенсивнее, чем алюминий в титан. С ростом температуры, и особенно после плавления алюминия (рис. 2, b), эта разница только увеличивается. Это хорошо известное явление, которое в случае твердофазного контакта объясняется сравнительно меньшей подвижностью атомов в решетке титана, обусловленной в основном большей глубиной потенциальных ям, в которых находятся атомы титана. При плавлении алюминия диффузия в нем, как самодиффузия, так и диффузия атомов титана в жидком алюминии, существенно увеличиваются, тогда как титан остается по-прежнему в кристаллическом состоянии.

По графикам, приведенным на рис. 2, также видно, что диффузия, как атомов титана в алюминий, так и атомов алюминия в титан, в случае размера зерен 3 nm протекает значительно интенсивнее, чем в случае размера 7.4 nm. Это уже является качественным свидетельством того факта, что размер зерен, а точнее плотность границ зерен, в титане оказывает влияние на интенсивность взаимной диффузии.

Для более детального исследования данного вопроса нами были получены зависимости удельного количества растворенных атомов $\Delta N/S$ от температуры после компьютерного моделирования в течение 300 ps для всех

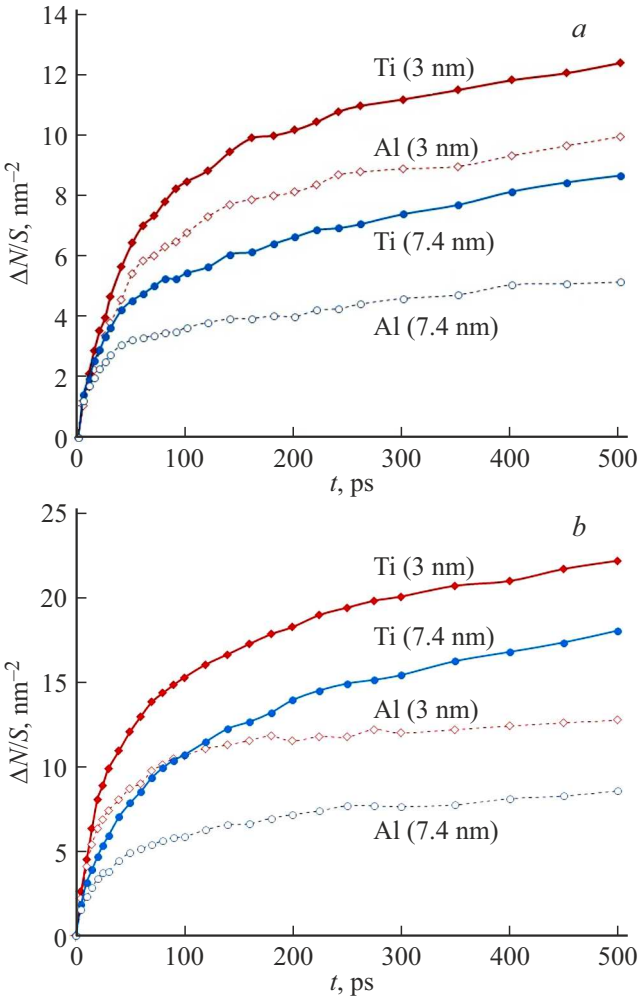

Рис. 2. Зависимости удельного количества растворенных атомов $\Delta N/S$ от времени компьютерного моделирования для случаев среднего размера зерна в титане 3 и 7.4 nm при постоянной температуре: *a*) 800 K, *b*) 1100 K.

рассматриваемых размеров зерен в титане (рис. 3). Температура в течение моделирования удерживалась постоянной. Рассматривались значения от 500 до 1200 K. Для сравнения также были получены аналогичные зависимости для случаев межфазной границы между монокристаллическими титаном и алюминием с ориентацией границы относительно кристаллических решеток Ti и Al (0001) : (111) и (0011) : (001) (нижние графики на рис. 3, выделенные красным цветом).

С ростом температуры интенсивность диффузии увеличивается, что согласуется с классическим уравнением Аррениуса для диффузии, согласно которому с ростом температуры экспоненциально возрастает вероятность совершения элементарных диффузионных актов. Вместе с тем, однако, следует понимать, что классическое уравнение Аррениуса предназначено для описания устоявшейся диффузии, то есть когда диффузионный поток и коэффициент диффузии остаются неизменными в течение рассматриваемого промежутка времени. В нашем же случае процесс диффузии сложнее: как было показано выше (рис. 2), он включает, как минимум, два этапа, отличающихся скоростью диффузии компонентов. Следует ожидать также и третий этап — постепенное замедление диффузии в связи с выравниванием концентрации компонентов в смеси.

С ростом температуры, как видно из рис. 3, интенсивность растворения титана в алюминии увеличивается быстрее, чем алюминия в титане, особенно после плавления алюминия. Титан во всем рассматриваемом диапазоне температур оставался в твердом состоянии — подвижность атомов в нем была существенно ниже подвижности атомов в алюминии.

После плавления алюминия (в модели температура плавления алюминия была равна примерно 1016 K) на графиках можно заметить скачок, который более четко проявлялся по мере увеличения среднего размера зерна. Наиболее резкая ступенька наблюдалась в случае монокристаллического титана (нижние графики на рис. 3). Это наглядно демонстрирует влияние на скорость диффузии агрегатного состояния алюминия: в случае монокристаллического состояния титана это влияние является решающим, однако в случае нанокристаллической структуры с размером зерен порядка нескольких нанометров это влияние существенно слабее, а для размеров зерен менее примерно 6 nm и вовсе почти не наблюдается.

Следует заметить, что авторы потенциала для Al получили значение его температуры плавления 1042 K [48]. Однако это значение было найдено в [48] для расчетных ячеек, не содержащих никаких дефектов, в том числе поверхности. В [35] нами было показано, что в случае наличия границ зерен или свободной поверхности плавление протекает гетерогенно и начинается от них, а температура плавления в модели получается ниже той, которую рассчитали авторы потенциала для бездефектного кристалла. В [35] было, например, показано, что температура плавления зависит от кристаллографической ориентации поверхности. Для алюминия в [35] были получены следующие значения: (110) — 990 K, (100) — 1004 K, (111) — 1016 K.

В [24] ранее нами было показано, что ориентация межфазной границы относительно решетки титана (относительно решетки алюминия — в значительно меньшей степени) оказывает влияние на интенсивность взаимной диффузии и, например, для рассмотренных в настоящей работе ориентаций больше в случае ориентации (0011) : (001) и меньше — в случае ориентации (0001) : (111), что хорошо заметно по графикам на рис. 3 (нижние графики). Это объясняется плотностью атомов в приповерхностном слое титана, а точнее в разнице глубин потенциальных ям, в которых они находятся. Для отрыва их от плоскости и увлечения в фазу алюминия в случае разных ориентаций требуются разные энергии.

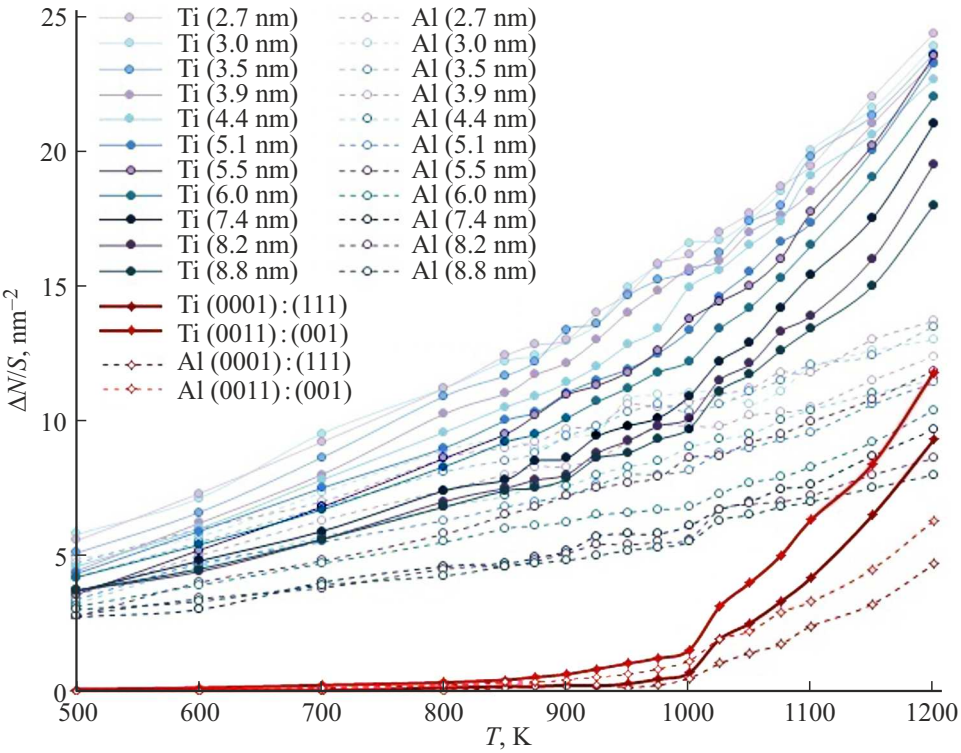

Рис. 3. Зависимости удельного количества растворенных атомов $\Delta N/S$ от температуры после компьютерного моделирования в течение 300 ps для различных размеров зерен в титане. Сплошные кривые — растворение титана в алюминии, штриховые — алюминия в титане.

Главный вывод, который следует сделать по графикам на рис. 3, заключается в критическом влиянии размера зерен в титане на интенсивность взаимного растворения компонентов. Действительно, как видно из рис. 3, по мере уменьшения среднего размера зерна и, соответственно плотности границ зерен в титане, удельное количество растворенных атомов $\Delta N/S$ существенно увеличивается. Особенно это заметно при сравнении значений величины $\Delta N/S$, полученных для монокристаллического титана (нижние красные графики на рис. 3) и для нанокристаллической структуры (верхние графики). Известно, что границы зерен являются своего рода каналами ускоренной диффузии, диффузия по границам зерен протекает на порядки быстрее, чем в объеме зерен [36–38]. По мере уменьшения среднего размера зерна плотность границ зерен растет. В нашем случае зерна имеют размер всего несколько нанометров, в связи с чем плотность границ зерен и вклад зернограничной диффузии сравнительно очень высокие.

Для наглядности, чтобы показать, что достаточно высокая плотность границ зерен в титане способна значительно снизить энергию активации реакции синтеза, на рис. 4 приведены зависимости величины $\Delta N/S$ от среднего размера зерна d в титане. Показаны три пары графиков для растворения титана и алюминия: для температур 800 и 1100 K, а также для сравнения пунктирными линиями показаны значения $\Delta N/S$ для случая монокристаллического титана с начальной ориентацией межфазной границы $(0011):(001)$ при температуре 1100 K (при данной температуре алюминий жидкий, поэтому его начальная ориентация не имеет значения).

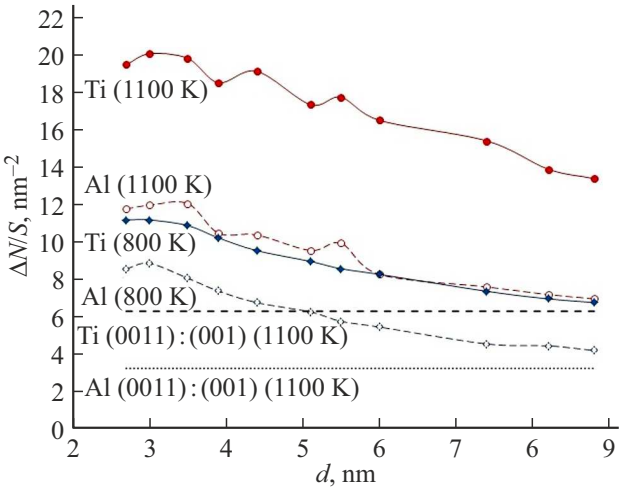

Рис. 4. Зависимости удельного количества растворенных атомов $\Delta N/S$ от среднего размера зерна d в титане при моделировании в течение 300 ps при температурах 800 и 1100 K. Для сравнения также штриховыми линиями показаны значения $\Delta N/S$ для случая монокристаллического титана с начальной ориентацией межфазной границы $(0011):(001)$ при температуре 1100 K.

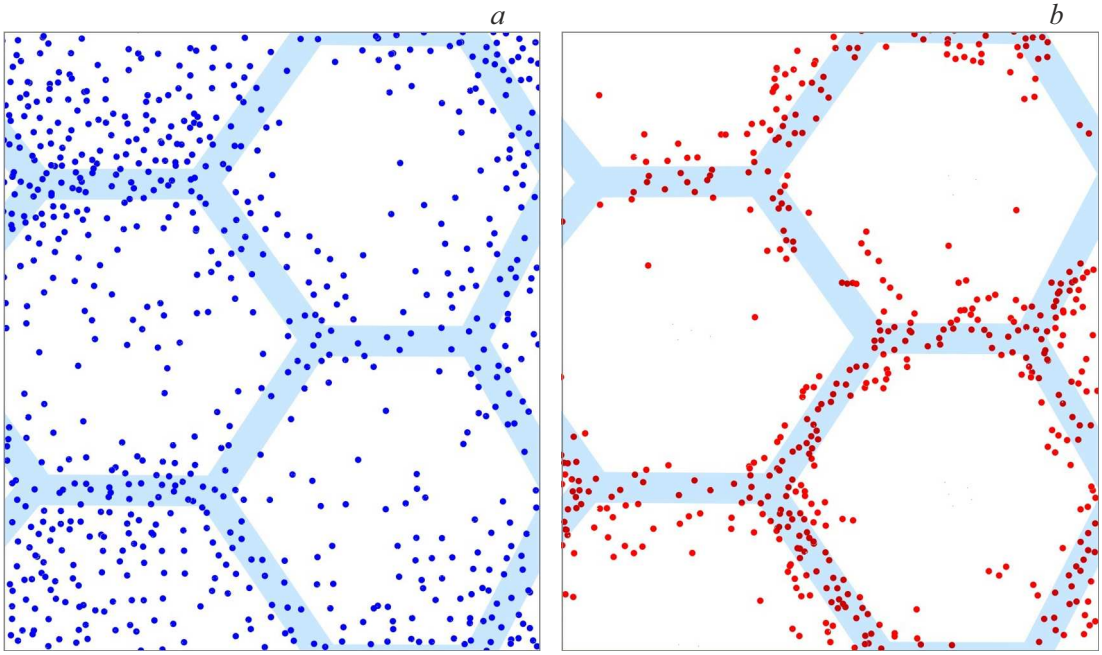

Рис. 5. Распределения атомов титана (a) и алюминия (b) в слое другого металла вблизи межфазной границы после моделирования при температуре 900 K в течение 500 ps. Средний размер зерна 7.4 nm. Атомы второго металла, в фазу которого диффундировали атомы, не изображены. Положение границ зерен в титане показано широкими голубыми линиями.

В случае ориентации (0011) растворение протекает быстрее, чем при ориентации границы (0001), поэтому для сравнения был выбран первый вариант.

По мере уменьшения среднего размера зерна d удельное количество растворенных атомов $\Delta N/S$ как титана, так и алюминия, повышается, что хорошо иллюстрирует влияние плотности границ зерен в титане на интенсивность взаимной диффузии. На рис. 4 хорошо также видно, что даже при температуре 800 K, то есть существенно ниже температуры плавления алюминия, для размеров зерен ниже 9 nm растворение более интенсивное, чем для случая монокристаллического титана при температуре 1100 K, что не только выше на 300 K, но и соответствует уже жидкому алюминию.

Чтобы показать, что границы зерен в модели, действительно, являлись каналами облегченной диффузии как для атомов алюминия, которые диффундировали в фазу титана, так и для атомов титана, которые интенсивнее мигрировали в алюминий с границ зерен, на рис. 5 приведен пример распределения атомов титана (рис. 5, a) и алюминия (рис. 5, b) в слое другого металла вблизи межфазной границы. Данные рисунки получены для среднего размера зерна 7.4 nm и моделирования после 500 ps при температуре 900 K, то есть ниже температуры плавления алюминия.

На рисунках, особенно в случае диффузии алюминия в титан (рис. 5, b), хорошо видно, что диффузия, действительно, протекает преимущественно по границам зерен (положение границ на рисунках показано голубыми широкими линиями). Интенсивность диффузии по разным границам, как можно заметить, отличалась. Очевидно, это было связано с характеристиками границ, влияющих на диффузионную проницаемость, в частности с их энергией и удельным свободным объемом [36–38].

В случае диффузии атомов титана в фазу алюминия (рис. 5, a) наблюдается большее размытие, чем в случае диффузии атомов алюминия в титан, что связано, по всей видимости, с относительно более „рыхлой“ структурой алюминия и сравнительно большей подвижностью атомов титана в алюминии, чем наоборот.

Таким образом, исходя из полученных в настоящем исследовании результатов, а также опираясь на результаты предыдущих наших работ [23,24,28] и работ других авторов [25–27], из четырех перечисленных во введении вероятных факторов, которые могут оказывать влияние на снижение энергии активации реакции синтеза в системе Ti–Al после механообработки исходной смеси, можно заключить, что основной вклад вносят два из них: запасенная в дефектах энергия и высокая плотность границ зерен в титане. В первом случае в результате структурных превращений, часть энергии, запасенной в дефектах, созданных при интенсивной деформации, выделяется при нагревании и „залечивании“ структуры. Эта дополнительная энергия снижает величину энергии, которая необходима для инициации реакции синтеза. Во втором случае границы зерен в титане являются каналами ускоренной, или облегченной, диффузии. Повышение их плотности приводит к снижению эффективной (т. е. усредненной) энергии активации взаимной диффузии. Реакция синтеза интерметаллидов имеет

экзотермический характер, при некоторой интенсивности взаимного растворения компонентов и достаточном выделении тепла начинается этап самовоспламенения смеси (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), после которого дополнительный подвод тепла не нужен. В связи с этим снижение энергии активации диффузии за счет повышения плотности границ зерен в титане также может приводить к фактическому снижению температуры воспламенения.

4. Заключение

С помощью молекулярно-динамического моделирования проведено исследование влияния размера зерна нанокристаллического титана на интенсивность его растворения в алюминии при разной температуре по сравнению с растворением монокристаллического титана.

При моделировании взаимной диффузии было показано, что, независимо от размера зерна в титане, процесс диффузии включал две стадии. Сначала растворение компонентов протекало интенсивно, затем скорость растворения снижалась и в дальнейшем оставалась примерно постоянной. Такой характер растворения объясняется образованием на первой стадии диффузионной зоны, насыщенной атомами обоих компонентов. Следует ожидать и третий этап, который остался за рамками времени модели, — постепенное замедление диффузии в связи с выравниванием концентрации компонентов в смеси.

В нашей работе показано, что размер зерна в нанокристаллическом титане в значительной степени влияет на интенсивность взаимного растворения компонентов. Это объясняется тем, что границы зерен являются своего рода каналами ускоренной диффузии, диффузия по границам зерен протекает на порядки быстрее, чем в объеме зерен. По мере уменьшения среднего размера зерна плотность границ зерен растет. В случае зерен размером порядка нескольких нанометров плотность границ зерен и вклад зернограничной диффузии сравнительно очень высокие. Например, при температуре 800 K, то есть существенно ниже температуры плавления алюминия, для размеров зерен меньше 9 nm растворение в модели протекало более интенсивно, чем для случая монокристаллического титана при температуре 1100 K, что не только выше на 300 K, но и соответствует уже жидкому алюминию.

С ростом плотности границ зерен в титане снижается эффективная энергия активации взаимной диффузии, что приводит к снижению энергии активации реакции синтеза. Таким образом, нанокристаллическая структура и высокая плотность границ зерен в титане могут являться одной из причин, наряду с запасенной в результате деформации в дефектах энергией, снижения энергии активации реакции синтеза в системе Ti–Al после механообработки исходной смеси.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2023-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y.W. Kim. J. Miner. Met. Mater. Soc. **46**, 30 (1994). https://doi.org/10.1007/BF03220745
[2] F. Appel, P.A. Beaven, R. Wagner. Acta Metall. Mater. **41**, 1721 (1993). https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90191-T
[3] J. Lapin. In: Proceedings of the Metal. Tanger, Ostrava, Czech Republic (2009). V. 19, No. 21.5. P. 2019.
[4] T. Tetsui. Rare Metals **30**, 294 (2011). https://doi.org/10.1007/s12598-011-0288-3
[5] T. Voisin, J.-P. Monchoux, A. Couret. In: P. Cavaliere (Ed.), Spark Plasma Sintering of Materials. Springer, Cham (2019). P. 713. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_25
[6] M.A. Morris, M. Leboeuf. Mater. Sci. Eng. A **224**, 1 (1997). https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10532-3
[7] R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann. Intermetallics **9**, *7*, 559 (2001). https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00039-5
[8] M. Kambara, K. Uenishi, K.F. Kobayashi. J. Mater. Res. **35**, 2897 (2000). https://doi.org/10.1023/A:1004771808047
[9] H. Kimura. Phil. Mag. A **73**, *3*, 723 (1996). https://doi.org/10.1080/01418619608242993
[10] J.S. Benjamin. Sci. Am. **234**, 40 (1976). http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican0576-40
[11] В.В. Неверов, В.Н. Буров, П.П. Житников. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **5**, *12*, 54 (1983).
[12] H. Bakker, G.F. Zhou, H. Yang. Prog. Mater Sci. **39**, *3*, 159 (1995). https://doi.org/10.1016/0079-6425(95)00001-1
[13] V.V. Boldyrev, K. Tkacova. J. Mater. Synth. Process. **8**, 121 (2000). https://doi.org/10.1023/A:1011347706721
[14] A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, R. Chassagnon, N.V. Sachkova, O.D. Boyarchenko. Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. **22**, 210 (2013). https://doi.org/10.3103/S1061386213040067
[15] A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Nepapushev, A.S. Mukasyan. J. Alloys Compd. **577**, 600 (2013). http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.114
[16] C.E. Shuck, A.S. Mukasyan. J. Phys. Chem. A **121**, 1175 (2017). https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12314
[17] А.С. Рогачев. Успехи химии. **88**, 875 (2019). [A.S. Rogachev. Russ. Chem. Rev. **88**, 875 (2019).] https://doi.org/10.1070/RCR4884
[18] A.A. Nepapushev, D.O. Moskovskikh, V.S. Buinevich, S.G. Vadchenko, A.S. Rogachev. Metall. Mater. Trans. B **50**, 1241 (2019). https://doi.org/10.1007/s11663-019-01553-9
[19] V.Y. Filimonov, M.V. Loginova, S.G. Ivanov, A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev, A.V. Sobachkin, A.Z. Negodyaev, A.Y. Myasnikov. Combust. Sci. Technol. **192**, *3*, 457 (2020). https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1571053

[20] Q. Nguyen, C. Huang, M. Schoenitz, K.T. Sullivan, E.L. Dreizin. Powder Technol. **327**, 368 (2018). https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.082
[21] A. Fourmont, O. Politano, S. Le Gallet, C. Desgranges, F. Baras. J. Appl. Phys. **129**, 065301 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0037397
[22] F. Baras, Q. Bizot, A. Fourmont, S. Le Gallet, O. Politano. Appl. Phys. A **127**, 555 (2021). https://doi.org/10.1007/s00339-021-04700-9
[23] G.M. Poletaev, Y.V. Bebikhov, A.S. Semenov, A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev. Mater. Phys. Mech. **51**, *5*, 9 (2023). http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5152023_2
[24] Г.М. Полетаев, Ю.В. Бебихов, А.С. Семенов, А.А. Ситников. ЖЭТФ **163**, *4*, 537 (2023). [G.M. Poletaev, Yu.V. Bebikhov, A.S. Semenov, A.A. Sitnikov. J. Exp. Theor. Phys. **136**, *4*, 477 (2023)]. https://doi.org/10.1134/S1063776123040118
[25] U. Hoffmann, C. Horst, E. Kunz. In: K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern (Eds.), Integrated Chemical Processes. Wiley-VCH, Weinheim (2005). P. 407. https://doi.org/10.1002/3527605738.ch14
[26] B.B. Khina. Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. **17**, 211 (2008). https://doi.org/10.3103/S1061386208040018
[27] A.S. Mukasyan, B.B. Khina, R.V. Reeves. Chem. Eng. J. **174**, 677 (2011). https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.028
[28] G.M. Poletaev, Y.V. Bebikhov, A.S. Semenov. Mater. Chem. Phys. **309**, 128358 (2023). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128358
[29] G.M. Poletaev, Y.Y. Gafner, S.L. Gafner. Lett. Mater. **13**, *4*, 298 (2023). https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-4-298-303
[30] S.R. Phillpot, J.F. Lutsko, D. Wolf, S. Yip. Phys. Rev. B **40**, 2831 (1989). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.2831
[31] S. Xiao, W. Hu, J. Yang. J. Phys. Chem. B **109**, *43*, 20339 (2005). https://doi.org/10.1021/jp054551t
[32] S. Xiao, W. Hu, J. Yang. J. Chem. Phys. **125**, *18*, 184504 (2006). https://doi.org/10.1063/1.2371112
[33] T. Wejrzanowski, M. Lewandowska, K. Sikorski, K.J. Kurzydlowski. J. Appl. Phys. **116**, *16*, 164302 (2014). https://doi.org/10.1063/1.4899240
[34] Z. Noori, M. Panjepour, M. Ahmadian. J. Mater. Res. **30**, 1648 (2015). https://doi.org/10.1557/jmr.2015.109
[35] G. Poletaev, R. Rakitin, Y. Bebikhov, A. Semenov. Phys. Scr. **100**, 015988 (2025). https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad9ef8
[36] C. Herzig, Y. Mishin. In: P. Heitjans, J. Karger (Eds.), Diffusion in Condensed Matter. Springer, Berlin (2005). https://doi.org/10.1007/3-540-30970-5_8
[37] C. Herzig, S.V. Divinski. Mater. Trans. **44**, *1*, 14 (2003). https://doi.org/10.2320/matertrans.44.14
[38] B. Bokstein, A. Rodin. Diffusion Foundations **1**, 99 (2014). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/df.1.99
[39] А.И. Гусев. УФН. **168**, *1*, 55 (1998). https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199801c.0055
[40] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev. Mater. Sci. Eng. A **540**, 1 (2012). https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.080
[41] R.R. Zope, Y. Mishin. Phys. Rev. B **68**, 024102 (2003). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.024102
[42] Y.-K. Kim, H.-K. Kim, W.-S. Jung, B.-J. Lee. Comput. Mater. Sci. **119**, 1 (2016). https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.03.038
[43] Q.-X. Pei, M.H. Jhon, S.S. Quek, Z. Wu. Comput. Mater. Sci. **188**, 110239 (2021). https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110239
[44] G.M. Poletaev, Yu.V. Bebikhov, A.S. Semenov, M.D. Starostenkov. Lett. Mater. **11**, *4*, 438 (2021). https://doi.org/10.22226/2410-3535-2021-4-438-441
[45] H. Tsuzuki, P.S. Branicio, J.P. Rino. Comput. Phys. Commun. **177**, 518 (2007). https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.05.018
[46] E.V. Levchenko, A.V. Evteev, T. Lorscheider, I.V. Belova, G.E. Murch. Comput. Mater. Sci. **79**, 316 (2013). https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.06.006
[47] M.J. Cherukara, T.P. Weihs, A. Strachan. Acta Mater. **96**, 1 (2015). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.008
[48] Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos. Phys. Rev. B **59**, *5*, 3393 (1999). https://doi.org/10.1103/physrevb.59.3393

Редактор Ю.Э. Китаев