

УДК 539.382.2

Яшин Олег Вячеславович, аспирант
(АлтГТУ, г.Барнаул)
Yashin Oleg Vyacheslavovich
(AltSTU, Barnaul)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОВОЛОКОН НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД

THE INVESTIGATION OF METAL NICKEL NANOFIBERS CONTAINING HYDROGEN

Аннотация

В работе описаны результаты исследований процессов, наблюдаемых во время деформации нановолокон ГЦК Ni, содержащих атомы водорода. Полученные результаты показали более высокое значение откольной прочности для нановолокон Ni, содержащих водород, в сравнении с результатами, полученными для нановолокон чистого Ni.

Abstract

In this study described results of process investigations, which observed during deformation FCC Ni nanofibers, containing hydrogen atoms. The results showed a higher value for tensile strength for Ni nanowires containing hydrogen as compared with the results for pure Ni nanowires.

В последние пять лет в научной литературе отмечается рост публикаций посвященных исследованию с привлечением ЭВМ структурно-энергетических превращений в процессе высокоскоростной деформации (10^8 - 10^{10} с⁻¹) нановолокон на основе чистых металлов, таких как золото, серебро, никель, алюминий и др. Однако, мало исследованными остаются свойства нановолокон металлов, имеющих кристаллическую структуру, с внедренными атомами водорода. В представленной работе с привлечением метода молекулярной динамики проведено исследование процессов структурно-энергетических превращений, наблюдаемых во время деформации нановолокон ГЦК Ni, содержащих атомы водорода в октаэдрических и тетраэдрических порах.

1. Методика компьютерного моделирования

В качестве объекта исследования в работе выступают нановолокна сплава чистого ГЦК металла Ni, с ориентацией осей растяжения в направлениях $\langle 100 \rangle$. Данный материал в упорядоченном состоянии имеют упаковку компонент, соответствующую сверхструктуре L1₂. Нановолокно Ni представляло собой параллелепипед размерами 4.05×4.05×7.57 нм, по

направлениям $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно, вдоль направления $\langle 100 \rangle$ по краям нановолокна располагались атомы, составляющие абсолютно жесткие захваты, толщина каждого захвата составляла четыре атомных плоскости (100). В октаэдрические и тетраэдрические поры волокна помещались атомы водорода. В представленной работе в нановолокнах заполнялись водородом 20% пор, по одному атому водорода в каждой поре. Соотношение количества атомов водорода в октаэдрических и тетраэдрических порах нановолокна соответствовало соотношению суммарного объема октаэдра и тетраэдров в элементарной ячейке.

Для расчета траектории движения атомов применен метод молекулярной динамики. Данный подход является наиболее информативным, так как позволяет получить картины состояний системы не только на начальном этапе не оптимального расположения атомов блока и после достижения системой минимума энергии, но и между этими моментами, что дает возможность изучить механизмы атомной перестройки в исследуемом материале. Метод молекулярной динамики применяется во многих задачах физики конденсированного состояния [1-4]. Суть данного метода заключается в получении искомым сведений временной эволюции системы при обработке ее фазовых траекторий, полученных путем прямого численного интегрирования уравнений движения для каждой из частиц (решение задачи Коши методом Эйлера с полушагом). Шаг интегрирования при решении системы дифференциальных уравнений движения частиц составлял 0,01 пс. Преимуществом данного метода является возможность получения детальной информации о структуре вещества и термодинамических характеристиках [5]. Отметим, что метод не моделирует квантовые эффекты, которые становятся существенными, когда де-бройлевская длина волны, соответствующая тепловому движению атомов, становится сравнимым с межатомным расстоянием [6]. Расчет взаимодействия между атомами производился с применением парных потенциалов Морзе заимствованных из работы [7].

При моделировании деформации в нановолокнах производилось периодически повторяющееся поступательное смещение атомов, составляющих абсолютно жесткие захваты вдоль оси растяжения нановолокна в противоположных направлениях друг от друга $\langle 100 \rangle$ и $\langle \bar{1}00 \rangle$. Недеформируемые абсолютно жесткие границы моделировали жесткие захваты, каждый из которых смещался на 0,001 нм через каждые 0,1 пс. Суммарная скорость движения захватов составляла 20 м/с и соответствовала скорости деформации порядка 10^9 с^{-1} , точное значение скорости деформации зависело от длины исследуемого нановолокна. Температура в компьютерном эксперименте устанавливалась равной 50 К, 300 К, 600 К, 900 К и 1200 К. В начале компьютерного эксперимента

температура задавалась через начальные скорости. При деформации нановолокна производилась термостабилизация в соответствии с алгоритмом Берендсена [8], время реакции термостата при термостабилизации соответствовало значению 0,01 пс. Нагрузка на абсолютно жесткие захваты прилагалась в течение 500 пс, этого времени в большинстве экспериментов было достаточно для разрушения (разделение на две части) нановолокна. После разрушения движение жестких захватов прекращалось. Расчеты в представленной работе выполнены с применением авторского программного продукта [9].

2. Результаты моделирования

В результате исследования структурно-энергетических превращений происходящих в нановолокнах ГЦК Ni с 20% заполненных водородом пор, в процессе высокоскоростной деформации растяжения выявлено четыре основных стадии деформации: квазиупругая (I), пластическая (II), течения (III) и разрушения (IV). Аналогичная картина выявлена в предшествующих работах по исследованию деформации нановолокон чистых металлов и сплавов, не содержащих водород [10-15]. На каждой стадии деформации реализовывались характерные для нее механизмы структурно-энергетических превращений в нановолокне.

При температуре 50 К на полученных графиках зависимости запасенной энергии деформации, приходящейся на один атом, и напряжения на захватах от времени эксперимента видны все четыре стадии деформации нановолокна. Откольная прочность нановолокна составила 22.8 ГПа на 44 пс эксперимента. В нановолокне вплоть до разрушения скопления атомов водорода не наблюдалось.

При температуре 300 К получены следующие графики зависимости запасенной энергии деформации (рис. 1) и напряжений на захватах (рис. 2) от времени эксперимента. Откольная прочность составила 21.9 ГПа (на 45 пс). В процессе деформации на второй стадии в нановолокне образовалось одно скопление атомов водорода глобулярной формы, состоящее из 12 атомов водорода.

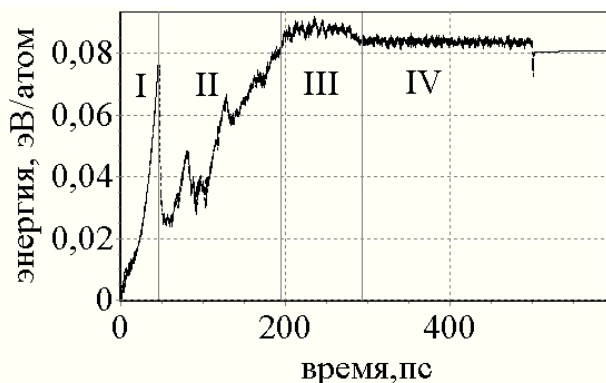


Рис. 1. Зависимость запасенной энергии деформации от времени эксперимента при температуре 300 К для нановолокна $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащего водород

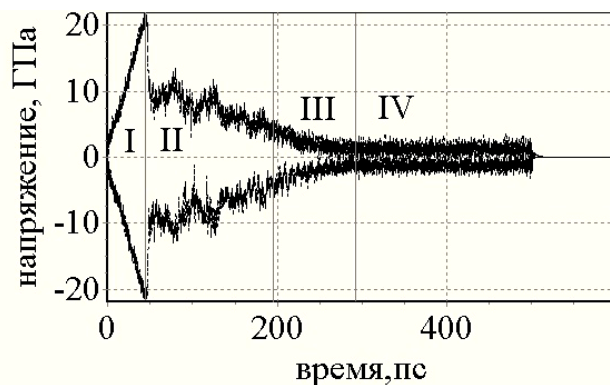


Рис. 2. Зависимость напряжения на захватах от времени эксперимента при температуре 300 К для нановолокна $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащего водород

Данное скопление образовалось в области, где в последующем происходило образование «шейки» и дальнейшее разрушение.

При температуре 600 К наблюдается качественно иная картина в поведении графиков зависимости запасенной энергии деформации (рис. 3) и графиков зависимости напряжений на абсолютно жестких захватах (рис. 4) от времени эксперимента.

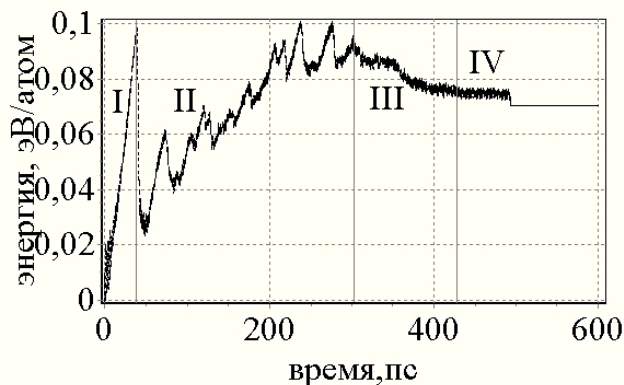


Рис. 3. Зависимость запасенной энергии деформации от времени эксперимента при температуре 600 К для нановолокна $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащего водород

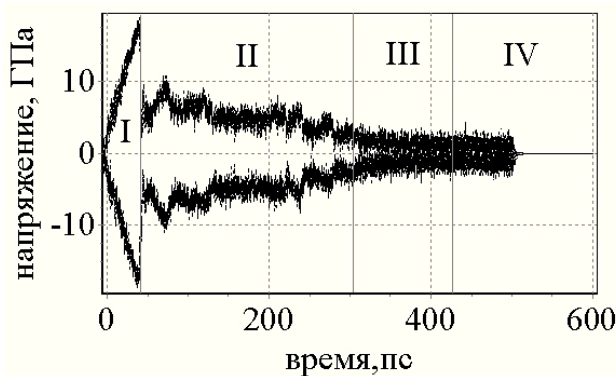


Рис. 4. Зависимость напряжения на захватах от времени эксперимента при температуре 600 К для нановолокна $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащего водород

На графиках (рис. 3 и 4) на стадии пластической деформации (II) видны периодически повторяющиеся пики. Данные пики появляются при движении краевых дислокаций, которое в ГЦК металлах осуществляется преимущественно путем скольжения участков нановолокна вдоль плоскостей семейства $\{111\}$. В ходе подобных смещений атомы водорода, равномерно распределенные по октаэдрическим и тетраэдрическим порам, объединяются в образования (рис. 5). Очевидно, что количество подобных глобулярных образований зависит от длительности второго этапа деформации и интенсивности образования дислокаций на данном этапе. В приведенном эксперименте на втором этапе образовалось восемь глобул из атомов водорода. Значение откольной прочности на 39 пс составило 18.8 ГПа.

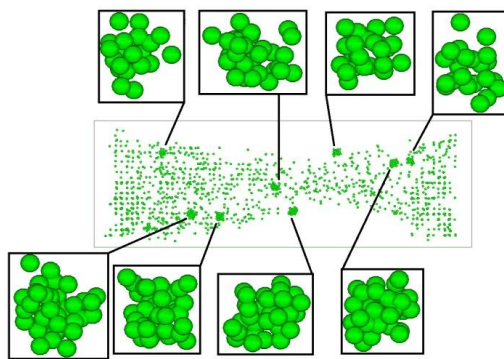


Рис. 5. Глобулярные образования, состоящие из атомов водорода на 230 пс эксперимента при температуре 600 К в нановолокне $\langle 100 \rangle$ Ni (на рисунке отображены только атомы водорода)

При температуре 900 К в нановолокне $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащем водород, наблюдалась картина во многом схожая наблюдаемой при температуре 600 К. Графики запасенной энергии деформации (рис. 6) и напряжения на захватах (рис. 7) на второй стадии содержали пики, характерные для движения краевых дислокаций. На второй и третьей стадии деформации образовалось 17 скоплений атомов водорода. Величина откольной прочности на 37 пс составила 16.6 ГПа.

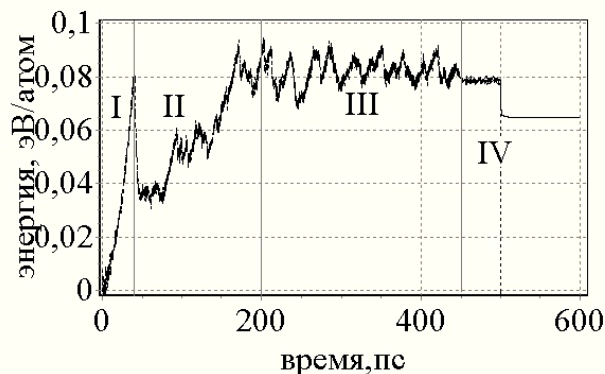


Рис. 6. Зависимость запасенной энергии деформации от времени эксперимента при температуре 900 К для нановолокна $\langle 100 \rangle$ Ni, содержащего водород

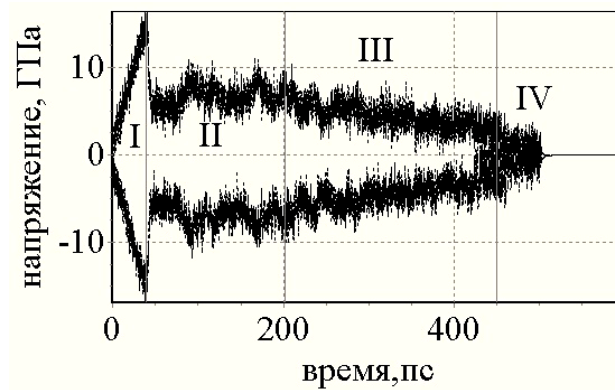


Рис. 7. Зависимость напряжения на захватах от времени эксперимента при температуре 900 К для нановолокна <100> Ni, содержащего водород

При температуре 1200 К в нановолокне <100> Ni, содержащем водород, наблюдалось испускание водорода с поверхности нановолокна, скоплений атомов водорода не образовывалось, значение откольной прочности на 31 пс составило 14,0 ГПа.

Полученные результаты показали более высокое значение откольной прочности для нановолокон Ni, содержащих водород, в сравнении с результатами полученными ранее для нановолокон Ni без водорода [16]. Как видно из рис. 8 значения откольной прочности отличаются на величину от 0.75 до 1.1 ГПа для всех температур, кроме температуры 1200 К, где разница значений не превышает 0.05 ГПа.

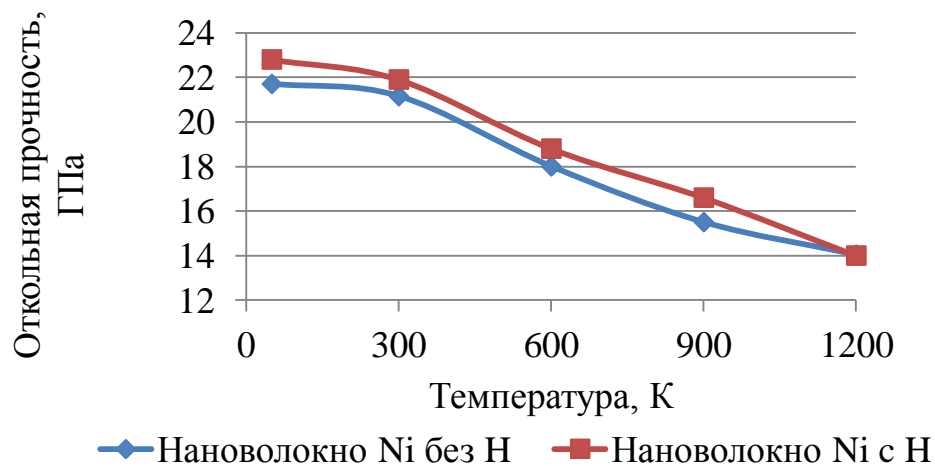


Рис. 8. График зависимости значения откольной прочности от температуры эксперимента для нановолокон <100> Ni, содержащих водород, и нановолокон <100> Ni без водорода

Очевидно, в случаях сверхбыстрых деформаций атомы водорода в ГЦК Ni играют роль в процессах структурно-энергетических превращений. Влияние включений из атомов водорода отражается более высоким пределом текучести, а также большей длительностью стадии пластической

деформации и течения, на которых наблюдается образование скоплений атомов водорода.

3. Выводы

На основании проведенных расчетов можно сформулировать следующие выводы.

Полученные результаты показали более высокое значение откольной прочности для нановолокон Ni, содержащих водород, в сравнении с результатами полученными ранее для нановолокон Ni без водорода [16]. Особенности структурно-энергетических превращений в нановолокнах Ni, содержащих водород, является появление на стадии пластической деформации глобулярных образований из атомов водорода. Количество таких сфер увеличивается с ростом температуры: 0 сфер при 50 К, 1 - при 300 К, 8 – при 600 К, 17 – при 900 К. При температуре 1200 К после приложения деформирующей нагрузки наблюдался выход атомов водорода с поверхности нановолокна.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Старостенкову Михаилу Дмитриевичу.

Автор благодарит за финансовую поддержку гранты РФФИ 15-48-04127 р_сибирь_a, 14-08-90416 Укр_a, 15-58-04033 Бел_мол_a.

Список литературы

1. Харина Е.Г., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. Энергия активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона $\langle 111 \rangle$ в интерметаллиде Ni_3Al // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 5. С. 980-983.
2. Мартынов А.Н., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Атомный механизм диффузии по малоугловым границам кручения в ГЦК металлах // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 1. С. 43-46.
3. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем// монография / М. С. Жуковский [и др.] ; Алтайский гос. ун-т [и др.]. Томск, 2011 - 223 с.
4. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Ерёмин А.М., Маркидонов А.В. Поведение нелинейной локализованной моды вблизи комплексов вакансий в кристалле Pt_3Al // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 2. С. 260-265.
5. Товбин Ю.К. Метод молекулярной динамики в физической химии. - М.:Наука, 1996. – 334 с.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. V. Статистическая физика: Учеб. пособие. — 4-е изд., испр. и доп. — М.; Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987, 584 с. – на стр. 213

7. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т.13, №3, С. 411-418.
8. Berendsen H.J.C., et al. Molecular-dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. - 1984. – V. 81, № 8, P. 3684-3690.
9. Старостенков М.Д., Яшин О.В. Программа моделирования методом молекулярной динамики процессов структурно-энергетических превращений в нановолокнах, подвергнутых внешнему воздействию (Нановолокно). - Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016660024 от 02.09.2016 г.
10. Яшин А.В. Исследование особенностей и стадий деформации нановолокон ряда металлов и сплава Ni₃Al на основе ГЦК решетки // диссертация на соискание ученой степени / Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. Барнаул, 2010. – 221 с.
11. Старостенков М.Д., Сеница Н.В., Яшин А.В. Структурная перестройка в нановолокне Ni₃Al, содержащем парные неконсервативные антифазные границы, при высокоскоростной одноосной деформации растяжения // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010. Т. 15. № 3-1. С. 1072-1073.
12. Яшин А.В., Романовский С.А., Старостенков М.Д. Структурная перестройка в нановолокне CuAu I при одноосной деформации растяжения // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 4-2. С. 2011-2014.
13. Старостенков М.Д., Яшин А.В., Сеница Н.В. Структурная трансформация нановолокна CuAu I со сверхструктурой L1₀ тетрагональной симметрии при одноосной деформации растяжения // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 1 (9). С. 45-49.
14. Starostenkov M.D., Yashin O.V., Yashin A.V., Romanenko V.V. The investigation of the behavior yield strength for Ni₃Al nanowires, depending on the presence of planar defects // Book of the International seminar articles: Effect of external influences on the strength and plasticity of metals and alloys. Edition in Chief: Professor Sc. D., Starostenkov M.D. 2015. PP. 83-85.
15. Яшин А.В., Старостенков М.Д., Сосков А.А., Сеница Н.В. Структурная перестройка в нановолокне CuAu I при одноосной деформации растяжения в направлении <100> // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9. № 4-2. С. 640-645.
16. Старостенков М.Д., Сосков А.А., Яшин А.В., Яшин О.В. Исследование зависимости предела текучести от температуры на примере бездефектных нановолокон чистых металлов Ni и Al и интерметаллида Ni₃Al // Наноинженерия. 2015. № 1 (43). С. 30-33.