

УДК 539.3+539.412

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПАКТИРОВАНИЯ СМЕСИ НАНОПОРОШКОВ МЕДИ — МОЛИБДЕН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

С. П. Киселев

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,  
630090 Новосибирск  
E-mail: kiselev@itam.nsc.ru

Методом молекулярной динамики решена задача о компактировании смеси нанопорошков меди и молибдена под действием внешней нагрузки, создаваемой сферическим поршнем. Расчет межатомного взаимодействия проведен с помощью многочастичного потенциала, полученного методом погруженного атома. Показано, что при компактировании в меди происходит значительная деформация, приводящая к потере кристаллической структуры, наночастицы меди расплавляются и заполняют все поровое пространство. Наночастицы молибдена деформируются значительно слабее, не разрушаются и сохраняют кристаллическую структуру. При больших нагрузках на стадии растяжения компакта в меди возникают поры, которые быстро растут и сливаются в одну большую пору, расположенную в центре наночаечки.

**Ключевые слова:** наночастицы, поры, медь, молибден, молекулярная динамика, давление, температура.

**Введение.** Одним из перспективных методов получения новых материалов является компактирование микро- и нанопорошков в ударных волнах [1–3]. Энергия, приложенная к системе на макроуровне, передается на наноуровень, где она трансформируется в энергию связи атомов, образующих компакт. Трудности, возникающие при математическом моделировании компактирования нанопорошков, обусловлены тем, что существенную роль в компактировании играют процессы, протекающие в широком диапазоне масштабов. В работах [4, 5] на примере компактирования нанопорошка меди предложена приближенная методика, позволяющая преодолеть эти трудности. Сначала методом молекулярной динамики решается задача о компактировании наночаечки под действием импульсной нагрузки. Полученное решение осредняется, и из него находят средние параметры, позволяющие определить структуру образующегося компакта. В настоящей работе данный подход обобщается на смесь порошков меди Cu и молибдена Mo. Выбор такого состава обусловлен тем, что композиты, полученные методом взрывного компактирования из смеси порошков Cu и Mo, обладают высокой эрозионной стойкостью и используются при изготовлении электродов [6, 7]. Кроме того, в работе [7] проведены подробные металлографические исследования структуры композита Cu–Mo, что позволяет сравнить результаты расчетов с данными эксперимента [7].

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-01-00108) и в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 106, заказного проекта Президиума СО РАН № 5, гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (№ НШ-4292.2008.1).

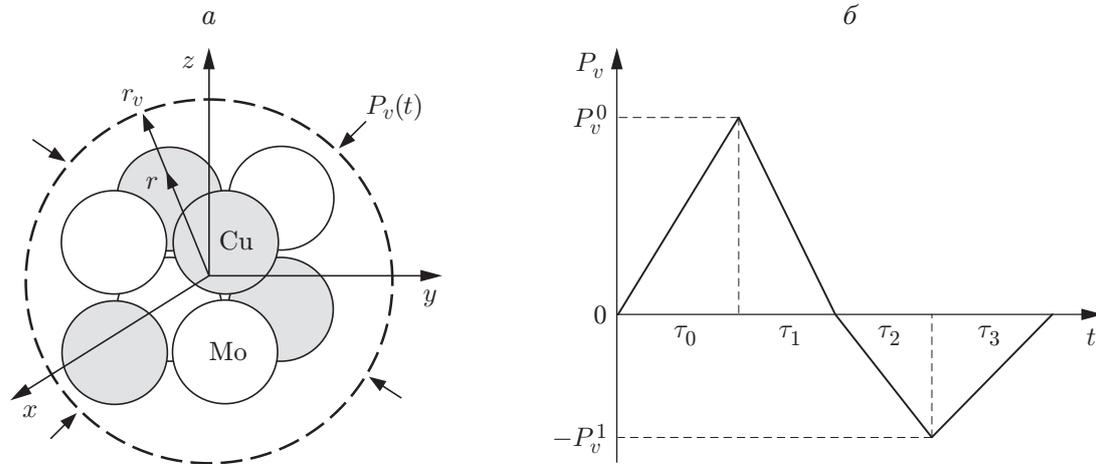


Рис. 1. Схема нагружения наночейки Cu–Mo импульсом давления  $P_v(t)$ :  
 а — наночейка; б — импульс давления; штриховая линия — сферический поршень;  
 стрелки — примененное внешнее давление  $P_v(t)$

**Постановка задачи.** Рассмотрим задачу о компактировании сферической наночейки под действием импульсной нагрузки, приложенной к внешней поверхности поршня (рис. 1). Передача импульсной нагрузки к наночейке происходит за счет взаимодействия внутренней поверхности поршня с атомами в наночейке. Наночейка состоит из четырех сферических наночастиц Cu и четырех наночастиц Mo радиусом  $R_p$ , которые образуют плотную кубическую упаковку. Центры наночастиц Cu и Mo расположены в вершинах куба с длиной ребра  $l$ . В центре наночейки и на боковых гранях куба находятся поры. Объем поры, расположенной на боковой грани куба, равен половине объема поры, находящейся в центре куба.

Для расчета деформации наночейки под действием сферического поршня будем использовать метод молекулярной динамики [8]. Движение атомов меди и молибдена описывается уравнениями Гамильтона [8] с гамильтонианом

$$H = K + \sum_{a=1}^N V_{ext}(x_{ai}) + U(x_{ai}), \quad K = \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^3 \frac{p_{ai}^2}{2m_a}, \quad (1)$$

где  $p_{ai}$ ,  $x_{ai}$  — импульсы и координаты атомов;  $K$  — кинетическая энергия;  $m_a$ ,  $N$  — масса и полное количество атомов;  $U$ ,  $V_{ext}$  — потенциалы межатомного взаимодействия и внешнего воздействия;  $a$  — номер атома;  $i$  — номер координаты. В качестве потенциала межатомного взаимодействия  $U$  выбран многочастичный потенциал Клери — Росато [9, 10], рассчитанный методом погруженного атома:

$$U = \sum_{a=1}^N F(\rho_a) + \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a}^N \varphi(r_{ab}), \quad \rho_a = \sum_{b \neq a}^N f(r_{ab}), \quad F(\rho_a) = -\sqrt{\rho_a}, \quad (2)$$

$$f(r_{ab}) = \xi^2 \exp(-2q(r_{ab}/r_0 - 1)), \quad \varphi(r_{ab}) = A \exp(-p(r_{ab}/r_0 - 1)).$$

Здесь  $\rho_a$  — электронная плотность в точке, где находится атом  $a$ ;  $r_{ab}$  — расстояние между атомами  $a$  и  $b$ . Первый член в правой части первого уравнения (2) описывает притяжение атомов за счет взаимодействия с электронным газом, а второй — отталкивание атомов, имеющих положительный заряд, за счет кулоновского взаимодействия. Второе уравнение в (2) определяет электронную плотность в атоме  $a$ , создаваемую остальными атомами.

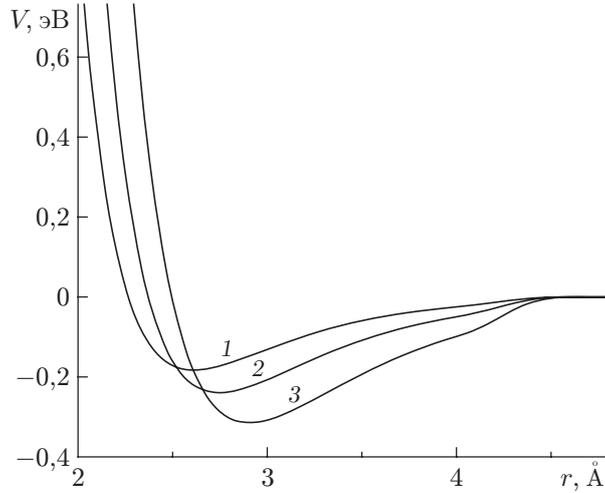


Рис. 2. Эффективные парные потенциалы Cu–Cu (1), Cu–Mo (2), Mo–Mo (3)

Взаимодействие атомов Cu и Mo также рассчитывалось по формулам (2), в которых для потенциалов использовалась аппроксимация [10, 11]

$$f_{\text{CuMo}}(r_{ab}) = \sqrt{f_{\text{Cu}}(r_{ab})f_{\text{Mo}}(r_{ab})}, \quad \varphi_{\text{CuMo}}(r_{ab}) = \sqrt{\varphi_{\text{Cu}}(r_{ab})\varphi_{\text{Mo}}(r_{ab})}.$$

Потенциал (2) обрезался таким образом, чтобы в точке обрезания  $r_c$  функции  $f$ ,  $\varphi$  и их первые производные были непрерывными. В расчетах учитывалось взаимодействие атомов, находящихся в трех координационных сферах, поэтому радиус обрезания  $r_c = 4,82 \text{ \AA}$ .

Разлагая в окрестности равновесного состояния функцию  $F(\rho_a)$  в ряд

$$F(\rho_a) \approx F(\rho_a^0) + \frac{1}{2\sqrt{\rho_a^0}} \sum_b f(r_{ab}) + \sum_{b,c} c_{bc} f(r_{ab})f(r_{ac}) + \dots$$

и оставляя члены, пропорциональные первой степени  $f$ , первое уравнение в (2) запишем в виде

$$U \approx \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a}^N V(r_{ab}) + \dots, \quad V(r_{ab}) \approx 2\varphi(r_{ab}) - \frac{f(r_{ab})}{\sqrt{\rho_a^0}},$$

где функция  $V(r_{ab})$  имеет смысл эффективного парного потенциала;  $\rho_a^0$  — электронная плотность в равновесном состоянии [10, 11]. В данной работе для атомов Cu и Mo использовались константы  $A$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $\xi$ ,  $r_0$  [10], по которым были рассчитаны соответствующие эффективные парные потенциалы (рис. 2). Видно, что минимум эффективного потенциала взаимодействия  $V(r_{\text{MoMo}})$  (кривая 3) между атомами молибдена находится ниже, чем для атомов меди  $V(r_{\text{CuCu}})$  (кривая 1), а минимум потенциала взаимодействия между атомами меди и молибдена  $V(r_{\text{CuMo}})$  (кривая 2) лежит между ними. Это означает, что связь между атомами молибдена является более прочной, чем между атомами меди, а связь между атомами меди и молибдена является промежуточной.

Взаимодействие атомов поршня  $x_v$  с атомами наноячейки  $x_a$  моделировалось внешним потенциалом, который выбирался в виде потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{LJ} = D(x^{-12} - 2x^{-6}), \quad x = R/d,$$

где  $R = \sqrt{(x_a^1 - x_v^1)^2 + (x_a^2 - x_v^2)^2 + (x_a^3 - x_v^3)^2}$  — расстояние между атомами;  $D$  — глубина потенциальной ямы;  $d$  — расстояние, на котором достигается минимум энергии.

Предположим, что поршень состоит из атомов Cu, занимающих долю единичного объема  $\omega_1$ , и атомов Mo, занимающих долю единичного объема  $\omega_2$ . Атомы Cu расположены в узлах ГЦК-решетки с постоянной решетки  $a_1$  и средней плотностью  $4/a_1^3$ , а атомы Mo — в узлах ОЦК-решетки с постоянной решетки  $a_2$  и средней плотностью  $2/a_2^3$ . Для того чтобы найти потенциал взаимодействия  $x_a$ -го атома наноячейки с поршнем  $V_{ext}$ , необходимо просуммировать  $V_{LJ}$  по всем  $x_v$  атомам поршня. Заменяя суммирование интегрированием, аналогично тому, как это сделано в [12], найдем

$$V_{ext,\alpha}(x_a) = \sum_{\beta=1}^2 A_{\alpha,\beta} \left( \left( \frac{d_{\alpha,\beta}}{s} \right)^9 - 15 \left( \frac{d_{\alpha,\beta}}{s} \right)^3 \right),$$

$$s = |r - r_v|, \quad r = \sqrt{(x_a^1)^2 + (x_a^2)^2 + (x_a^3)^2}, \quad (3)$$

$$A_{1,1} = \frac{\sqrt{2}\pi}{45} D_{1,1}\omega_1, \quad A_{1,2} = \frac{\sqrt{3}\pi}{60} D_{1,2}\omega_2, \quad A_{2,1} = \frac{\sqrt{2}\pi}{45} D_{1,2}\omega_1, \quad A_{2,2} = \frac{\sqrt{3}\pi}{60} D_{2,2}\omega_2,$$

где  $d_{\alpha,\beta}$ ,  $D_{\alpha,\beta}$  — координата минимума энергии взаимодействия и глубина потенциальной ямы для пар Cu–Cu, Cu–Mo, Mo–Mo, которые определялись по соответствующим кривым эффективных парных потенциалов (см. рис. 2). В настоящей работе  $\alpha = 1$  соответствует меди, а  $\alpha = 2$  — молибдену. Поскольку в потенциал (3) основной вклад вносят атомы, находящиеся вблизи поверхности поршня в тонком слое толщиной порядка  $r_c$ , много меньшей радиуса поршня ( $r_c \ll r_v$ ), при выводе (3) кривизной поршня пренебрегается. Радиус и скорость поршня  $r_v$ ,  $v_v$  находятся из уравнений движения

$$\frac{dp_v}{dt} = \sum_{a=1}^N \tilde{F}_a - 4\pi r_v^2 P_v(t), \quad \frac{dr_v}{dt} = v_v, \quad p_v = M_v v_v,$$

$$\tilde{F}_a = -\frac{\partial V_{ext}(s_a)}{\partial r_a}, \quad s_a = |r_a - r_v|,$$

где  $P_v(t)$  — давление;  $M_v = 4\pi(r_v^0)^2 h_v \rho_v$ ,  $\rho_v = 4\omega_1 m_1 / a_1^3 + 2\omega_2 m_2 / a_2^3$  — масса и плотность поршня.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений движения атомов и поршня решалась численно по схеме Верлета [8]. В результате решения определялись импульсы и координаты атомов, по которым находились средние давление  $P_\alpha$ , температура  $T_\alpha$ , плотность  $\rho_\alpha$  в компонентах ( $\alpha = 1, 2$ ) и в наноячейке:

$$P_\alpha = \frac{1}{3V} \sum_{a=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^3 (m_\alpha v'_{ai} v'_{ai} + F_a^i x_a^i), \quad T_\alpha = \frac{2}{3N_\alpha k_B} \sum_{a=1}^{N_\alpha} \sum_{i=1}^3 \frac{m_\alpha v'_{ai} v'_{ai}}{2}, \quad \rho_\alpha = \frac{M_\alpha}{V_\alpha},$$

$$P = P_1 + P_2, \quad T = c_1 T_1 + c_2 T_2, \quad \rho_s = \omega_1 \rho_1 + \omega_2 \rho_2, \quad \rho = M/(V + V_d), \quad M_\alpha = N_\alpha m_\alpha,$$

$$N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad M = M_1 + M_2, \quad c_\alpha = N_\alpha / N, \quad \omega_\alpha = V_\alpha / V,$$

$$v'_{ai} = v_{ai} - \langle v_{ai} \rangle, \quad \langle v_{ai} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N v_{ai}, \quad F_a^i = \sum_{b \neq a}^N F_{ab}^i, \quad x_{ab}^i = x_a^i - x_b^i, \quad F_{ab}^i = -\frac{\partial U}{\partial x_{ab}^i}.$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $V$  — объем, занимаемый атомами;  $V_d$  — объем, занимаемый пораами в наноячейке;  $\rho$  — средняя плотность пористого материала;  $\rho_s$  — средняя плотность сплошного материала;  $V_\alpha$ ,  $N_\alpha$ ,  $M_\alpha$  — объем, число атомов и масса  $\alpha$ -компонента. В процессе численного расчета контролировалась точность выполнения закона сохранения энергии. Работа, совершаемая внешним приложенным давлением:

$\Delta A_v = - \int_{V_0}^V P_v dV = 4\pi \int_{r_v}^{r_v^0} P_v r_v^2 dr_v$ , равна приращению полной энергии системы атомов и поршня  $\Delta E = E(t) - E(0)$ , где  $E = M_v v_v^2/2 + H$  (величина  $H$  определена в (1)). Точность выполнения закона сохранения энергии характеризуется величиной  $\delta E = \Delta E - \Delta A_v$ , относительное значение которой в численных расчетах, проводимых с шагом по времени 2,5 фс, не превышает  $\delta E/E \leq 0,5\%$ .

Перед нагружением наночейки импульсом давления в ней формировалась равновесная структура, которая является начальной при нагружении наночейки. Атомы меди располагались в узлах идеальной ГЦК-решетки с постоянной решетки  $a_1 = 3,62 \text{ \AA}$ , а атомы молибдена — в узлах идеальной ОЦК-решетки с постоянной решетки  $a_2 = 3,147 \text{ \AA}$ . В четырех наночастицах меди суммарное число атомов  $N_1 = 3900$ , а в четырех наночастицах молибдена  $N_2 = 2900$ . Радиусы наночастиц Cu и Mo равны:  $R_p = 1,4 \text{ нм}$ , расстояние между центрами соседних наночастиц  $l = 4 \text{ нм}$ . Минимальное расстояние между атомами из различных наночастиц превышало  $3,62 \text{ \AA}$ , что позволило исключить взаимодействие наночастиц на стадии подготовки начальной конфигурации. Затем проводился предварительный расчет, в котором под действием случайной силы температура в атомах наночейки увеличивалась до значения  $T_0 = 300 \text{ К}$ .

Нагружение наночейки проводилось с помощью сферического поршня, на внешнюю поверхность которого действовало давление  $P_v(t)$ . В начальный момент времени ( $t = 0$ ) сферический поршень покоился ( $v_v = 0$ ) и имел радиус  $r_v^0 = 47,3 \text{ \AA}$ . Масса поршня  $M_v$  в 1,5 раза превышала полную массу атомов  $M_s$  в наночейке ( $M_v/M_s = 1,49$ ).

**Обсуждение результатов численных расчетов.** На рис. 3, 4 приведены результаты расчетов деформирования наночейки при нагружении импульсом давления с параметрами:  $P_v^0 = 1 \text{ ГПа}$ ,  $P_v^1 = 0,3 \text{ ГПа}$ ,  $\tau_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ,  $\tau_1 = 8 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ,  $\tau_2 = 2 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ,  $\tau_3 = 3 \cdot 10^3 \text{ фс}$ . В этом случае средняя скорость деформации  $\dot{\epsilon} \approx (1 - r_v/r_v^0)/\Delta t \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

Процесс компактирования наночейки можно разделить на три стадии. На первой стадии ( $t \leq 2 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ) происходит уплотнение наночастиц до состояния плотной упаковки. Под действием поршня каждая наночастица начинает двигаться к центру, затем отражается и движется обратно к поршню, при этом наночастицы не деформируются (см. рис. 3,а). На второй стадии происходит затекание пор и образование компакта в системе Cu–Mo. Процесс затекания пор имеет колебательный характер. В результате сжатия наночейки давление в наночастицах увеличивается, и при достижении значения  $P \approx 1,5 \text{ ГПа}$  в наночастицах происходит пластическое деформирование, что приводит к изменению их формы (см. рис. 3,б) и релаксации давления в наночейке. Этот процесс повторяется до полного затекания пор, в результате чего возникает ряд пиков давления (см. рис. 4,б) в моменты времени  $t = 3 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^3, 5 \cdot 10^3 \text{ фс}$ . Наночастицы меди разрушаются, и атомы меди заполняют поровое пространство, наночастицы молибдена сильно деформируются, однако остаются компактными (см. рис. 3,в). На третьей стадии ( $t \geq 8 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ) в наночейке происходят медленно затухающие колебания с периодом  $\tau_v \approx 4 \cdot 10^3 \text{ фс}$  (см. рис. 4,а,б). Наночейка имеет сферическую форму, и пористость в ней отсутствует (см. рис. 3,в, рис. 4,е). Амплитуда колебаний определяется запасенной кинетической энергией наночастиц после затекания пор, а период — инерционными и упругими свойствами механической системы наночейка — поршень. Характерное время колебаний  $\tau_v$  приблизительно в три раза превышает характерное время распространения волн сжатия и разрежения в наночейке:  $\tau_c \approx 2R_s/c \approx 1,4 \cdot 10^3 \text{ фс}$  ( $R_s \approx 28 \text{ \AA}$  — радиус наночейки;  $c \approx 4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$  — объемная скорость звука в меди).

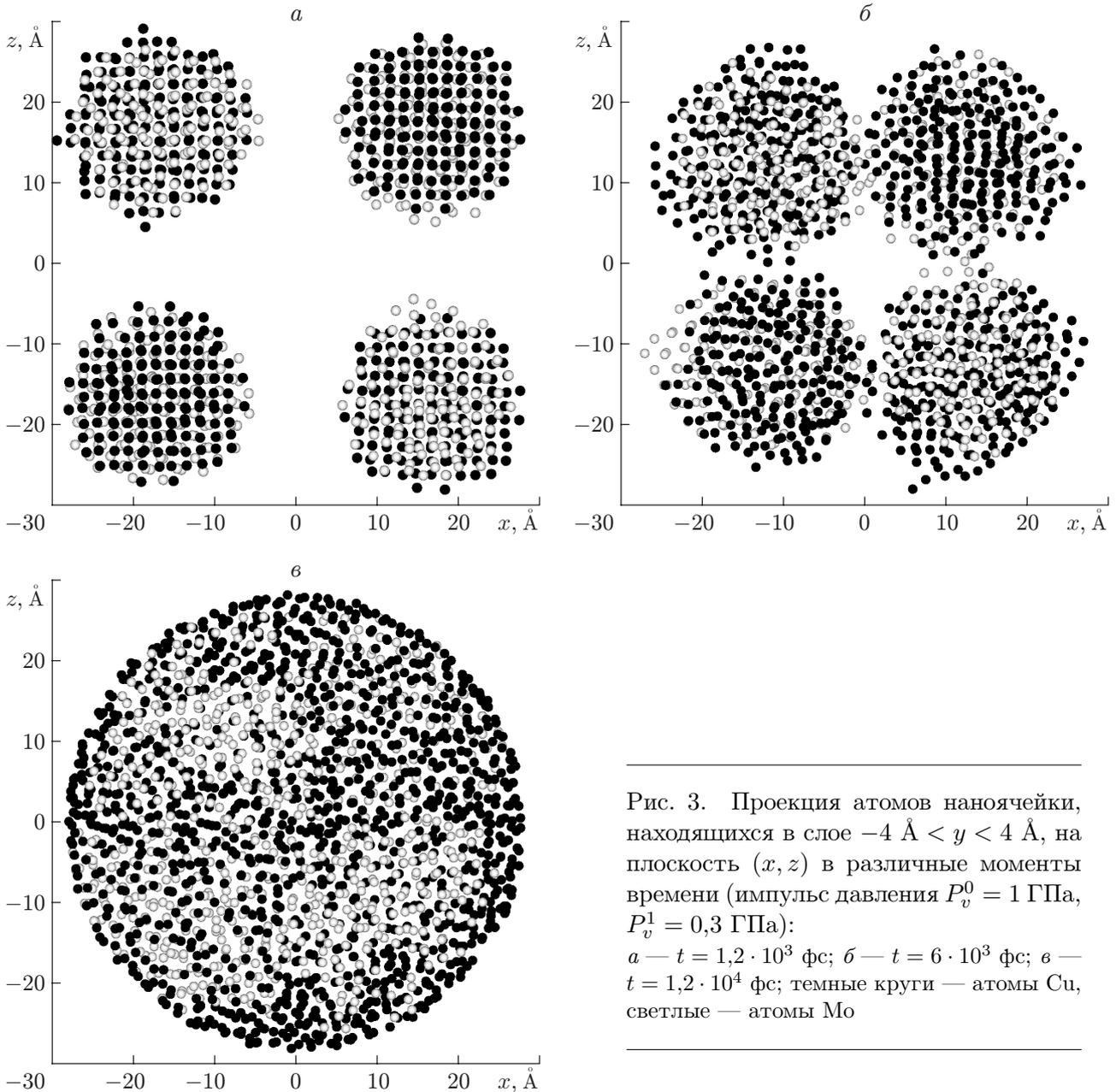


Рис. 3. Проекция атомов наночейки, находящихся в слое  $-4 \text{ \AA} < y < 4 \text{ \AA}$ , на плоскость  $(x, z)$  в различные моменты времени (импульс давления  $P_v^0 = 1 \text{ ГПа}$ ,  $P_v^1 = 0,3 \text{ ГПа}$ ):  
 $a$  —  $t = 1,2 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ;  $b$  —  $t = 6 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ;  $c$  —  $t = 1,2 \cdot 10^4 \text{ фс}$ ; темные круги — атомы Cu, светлые — атомы Mo

Рассмотрим более подробно первые две стадии компактирования. На рис. 4, в видно, что увеличение температуры в наночейке происходит на второй стадии и вызвано пластическими деформациями в наночастицах. В наночастицах Mo температура является монотонно возрастающей функцией времени, а в наночастицах Cu рост температуры имеет ступенчатый характер (см. рис. 4, в). Анализ атомных конфигураций показывает, что в наночастицах Cu наличие плоских участков на зависимости  $T_1(t)$  при  $t \leq 5 \cdot 10^3 \text{ фс}$  обусловлено возникновением аморфной структуры в областях, граничащих с поршнем и наночастицами. В этих областях происходит пластическая деформация, которая приводит к релаксации давления (см. рис. 4, б). В процессе затекания пор температура в наночастицах Cu (см. рис. 4, в) превышает температуру плавления Cu  $T_m = 1356 \text{ К}$ , поэтому на третьей стадии наночастицы Cu находятся в расплавленном состоянии, утрачивая

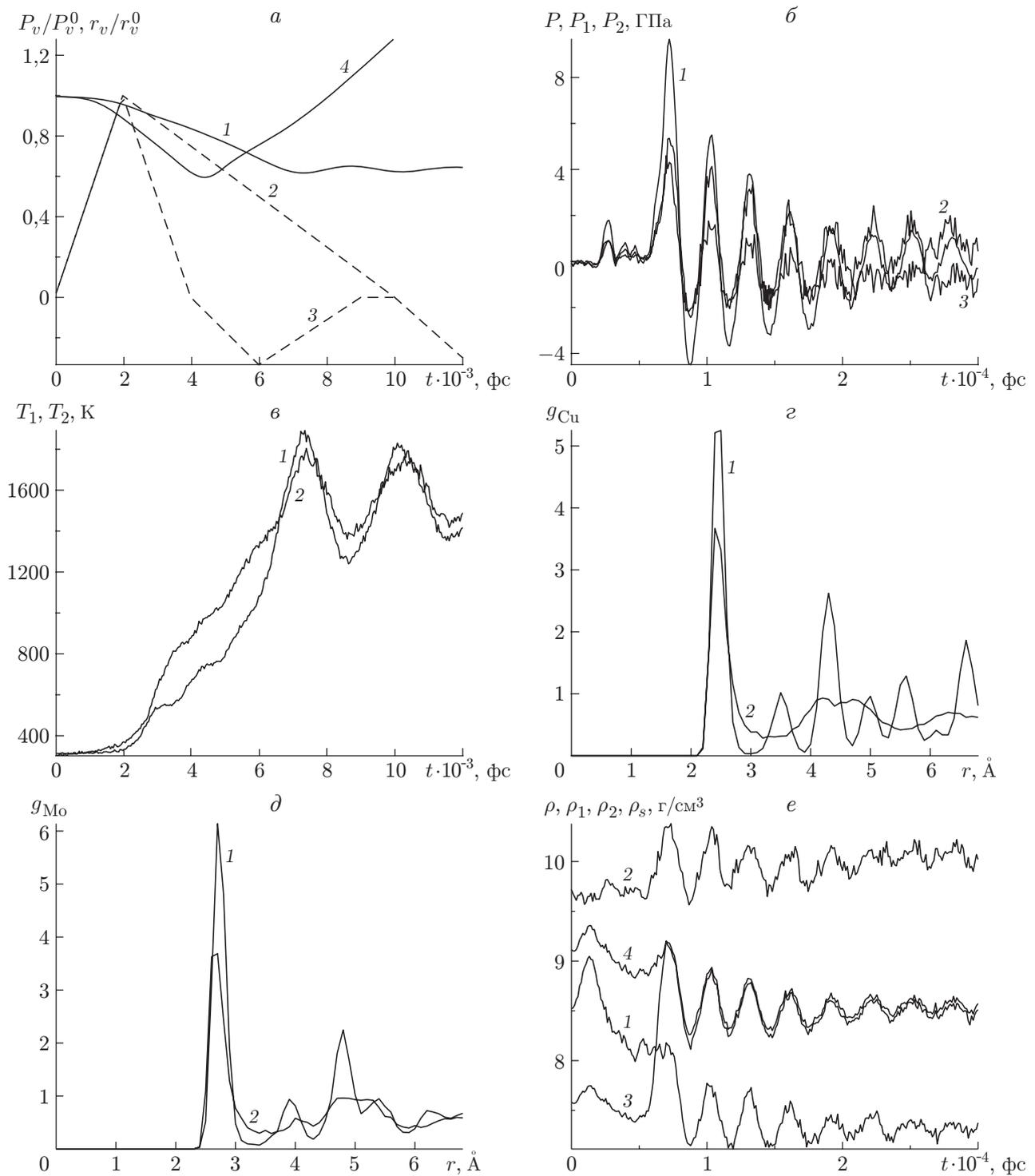


Рис. 4. Результаты расчета средних параметров наночастицы Cu–Mo:

*a* —  $r_v(t)/r_v^0$  (сплошные линии),  $P_v(t)/P_v^0$  (штриховые линии) (1, 2 — расчет с  $P_v^0 = 1$  ГПа,  $P_v^1 = 0,3$  ГПа; 3, 4 — расчет с  $P_v^0 = 3,6$  ГПа,  $P_v^1 = 1,2$  ГПа); *б-е* — расчет при нагружении наночастицы импульсом давления  $P_v^0 = 1$  ГПа,  $P_v^1 = 0,3$  ГПа (*б* —  $P(t)$  (1),  $P_1(t)$  (2),  $P_2(t)$  (3); *в* —  $T_1(t)$  (1),  $T_2(t)$  (2); *г* — радиальная функция распределения в Cu (1 —  $t = 1,2 \cdot 10^3$  фс, 2 —  $t = 1,2 \cdot 10^4$  фс и после охлаждения наночастицы); *д* — радиальная функция распределения в Mo (1 —  $t = 1,2 \cdot 10^3$  фс, 2 —  $t = 1,2 \cdot 10^4$  фс); *е* —  $\rho_1(t)$  (1),  $\rho_2(t)$  (2),  $\rho(t)$  (3),  $\rho_s(t)$  (4))

сферическую форму, и атомы Cu распределяются по всему объему наночастицы. Наночастицы Mo в течение всего времени нагружения остаются компактными. На рис. 4, *з, д* приведены радиальные функции распределения  $g_\alpha(r)$  в компонентах меди и молибдена ( $g_\alpha(r) = (dN_\alpha(r)/dr)/(4\pi r^2 N_\alpha n_\alpha)$ ), где  $r$  — расстояния между атомами;  $dN_\alpha(r)$  — число атомов, находящихся в шаровом слое ( $r, r + dr$ ) для двух моментов времени — в начале нагружения и после остывания наночастицы. Видно, что в процессе деформирования медь полностью утратила свою кристаллическую структуру и перешла в аморфное состояние. Радиальная функция распределения для молибдена после компактирования и охлаждения наночастицы имеет “размазанные” максимумы во второй и третьей координационных сферах, следовательно, в наночастицах Mo наряду с областями, имеющими аморфную структуру, остаются области, где сохраняется кристаллическая структура материала.

Следует отметить, что поведение плотности компонентов смеси Cu–Mo при компактировании является необычным. На рис. 4, *е* видно, что при сжатии наночастицы зависимость плотности компонента Mo от времени  $\rho_2(t)$  подобна зависимости  $P(t)$  (см. рис. 4, *б*), а зависимость плотности компоненты Cu от времени  $\rho_1(t)$  на первых двух стадиях сжатия обратная. С увеличением давления  $P$  плотность в компоненте меди уменьшается, на кривой зависимости  $\rho_1(t)$  наблюдается два скачка, которым соответствует уменьшение плотности. Первый скачок вызван возникновением при пластической деформации аморфной структуры, имеющей меньшую плотность. Второй скачок плотности меди обусловлен нагревом и плавлением меди при затекании пор. На третьей стадии происходят затухающие колебания плотности, обусловленные колебаниями давления. Несмотря на то что среднее давление в компоненте Cu больше, чем в компоненте Mo, средняя плотность в компоненте Cu меньше, чем в компоненте Mo. Это вызвано тем, что при одинаковой температуре в обоих компонентах (см. рис. 4, *б*) коэффициент теплового расширения меди в три раза больше коэффициента теплового расширения молибдена. Другой интересный эффект, наблюдаемый в расчетах (см. рис. 4, *б, в*), состоит в том, что после компактирования нанопорошка медь — молибден температуры в компонентах быстро выравниваются, а давления в компонентах продолжают различаться. Это обусловлено тем, что характерное время теплообмена между наночастицами меди и молибдена  $\tau_T \sim R_p^2$  значительно меньше характерного времени выравнивания давления  $\tau_c \sim R_s$ . Кроме того, давление в компонентах будет различаться за счет действия силы поверхностного натяжения, пропорциональной произведению коэффициента поверхностного натяжения на величину кривизны границы между компонентами.

Рассмотренные структурные закономерности динамического деформирования нанопорошка Cu–Mo согласуются с экспериментальными данными при взрывном компактировании смеси микропорошков меди и молибдена [7]. Анализ микроструктуры компакта Cu–Mo показал, что микрочастицы Cu испытывают большие деформации и утрачивают свою форму [7]. Микрочастицы Mo деформируются слабо, и наблюдается экструзия мягкой меди между микрочастицами Mo. Заметим, что в эксперименте [7] использовались микрочастицы, размер которых на три порядка больше, чем в настоящей работе, а давление при нагружении в два-три раза меньше, поэтому в [7] плавления микрочастиц меди не происходило.

При увеличении интенсивности нагружения в наночастице при ее растяжении происходят зарождение и рост пор. Для изучения этого явления проведены два расчета при более интенсивных импульсных нагрузках ( $P_v^0 = 2,6$  ГПа,  $P_v^1 = 0,6$  ГПа и  $P_v^0 = 3,6$  ГПа,  $P_v^1 = 1,2$  ГПа) и  $\tau_0 = \tau_1 = \tau_2 = 2 \cdot 10^3$  фс,  $\tau_1 = 1,5\tau_0$  (см. рис. 1). Картины, наблюдаемые в этих случаях, одинаковы. Взаимодействуя с наночастицей, поршень резко тормозит и отскакивает от ее поверхности (см. рис. 4, *а*). В результате в наночастице возникают сначала большие сжимающие, а затем растягивающие напряжения, которые приводят к

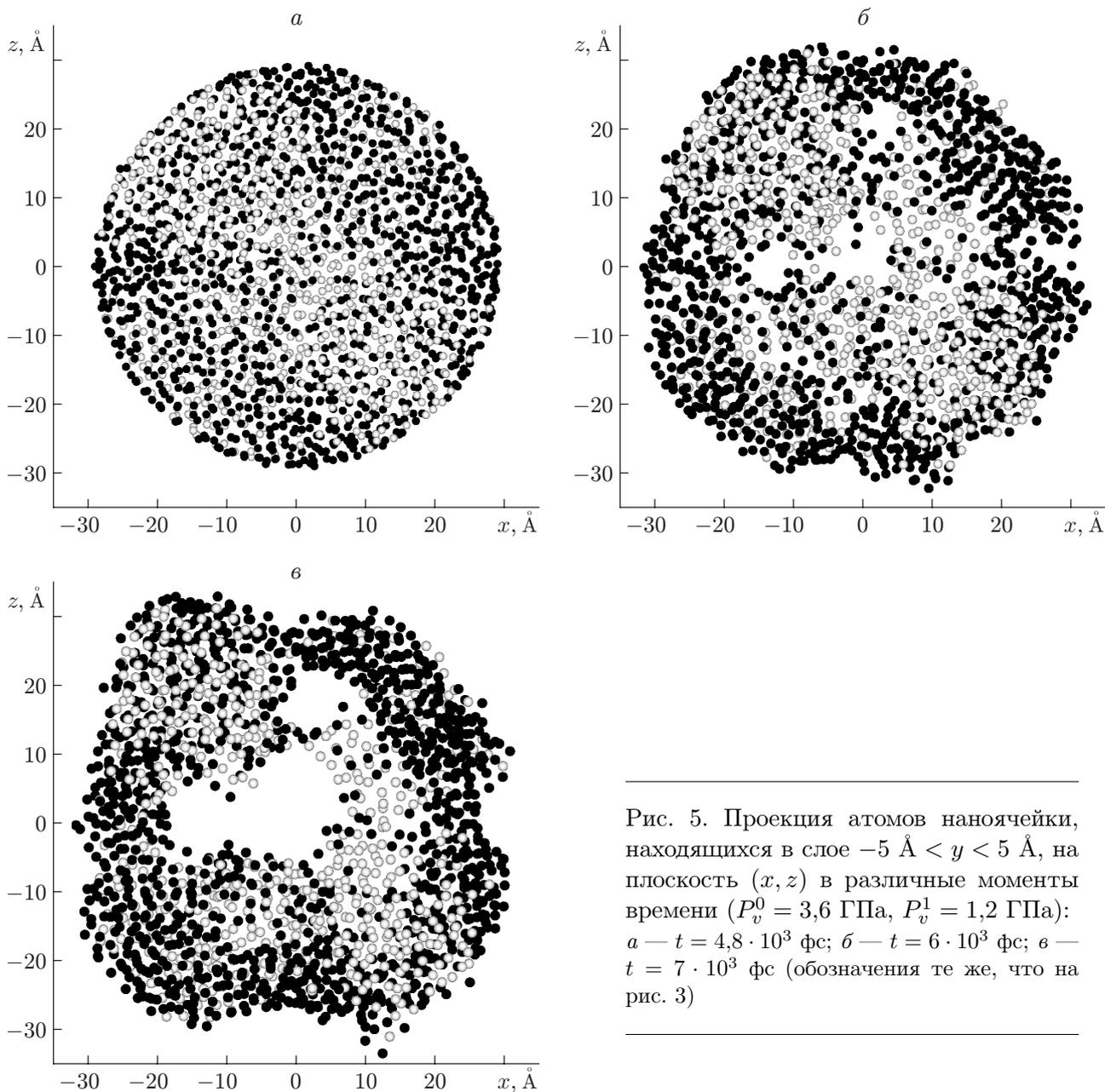


Рис. 5. Проекция атомов наночейки, находящихся в слое  $-5 \text{ \AA} < y < 5 \text{ \AA}$ , на плоскость  $(x, z)$  в различные моменты времени ( $P_v^0 = 3,6 \text{ ГПа}$ ,  $P_v^1 = 1,2 \text{ ГПа}$ ):  $a - t = 4,8 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ;  $b - t = 6 \cdot 10^3 \text{ фс}$ ;  $v - t = 7 \cdot 10^3 \text{ фс}$  (обозначения те же, что на рис. 3)

зарождению и росту пор. На рис. 5, 6 приведены результаты расчетов при нагружении наночейки импульсом давления ( $P_v^0 = 3,6 \text{ ГПа}$ ,  $P_v^1 = 1,2 \text{ ГПа}$ ). На рис. 5 показаны атомные конфигурации в слое толщиной  $\Delta y \approx 10 \text{ \AA}$  в моменты действия сжимающих (рис. 5,  $a$ ) и растягивающих (рис. 5,  $b, v$ ) напряжений. Видно, что процесс зарождения и роста пор происходит в медном компоненте, а наночастицы Мо остаются компактными (см. рис. 5,  $b$ ). В процессе расширения поршень отрывается от атомов наночейки (см. рис. 4,  $a$ , рис. 5,  $v$ ). Поскольку атомы Мо связаны с поршнем сильнее, чем атомы Cu, они отрываются от поршня позднее. Это приводит к возмущению поверхности наночейки, и она отклоняется от сферической формы. После отрыва поршня наночейка в течение некоторого времени продолжает расширяться по инерции. Поры сливаются, и в центре наночейки образуется одна большая пора, которая растет пропорционально увеличению объема наночейки.

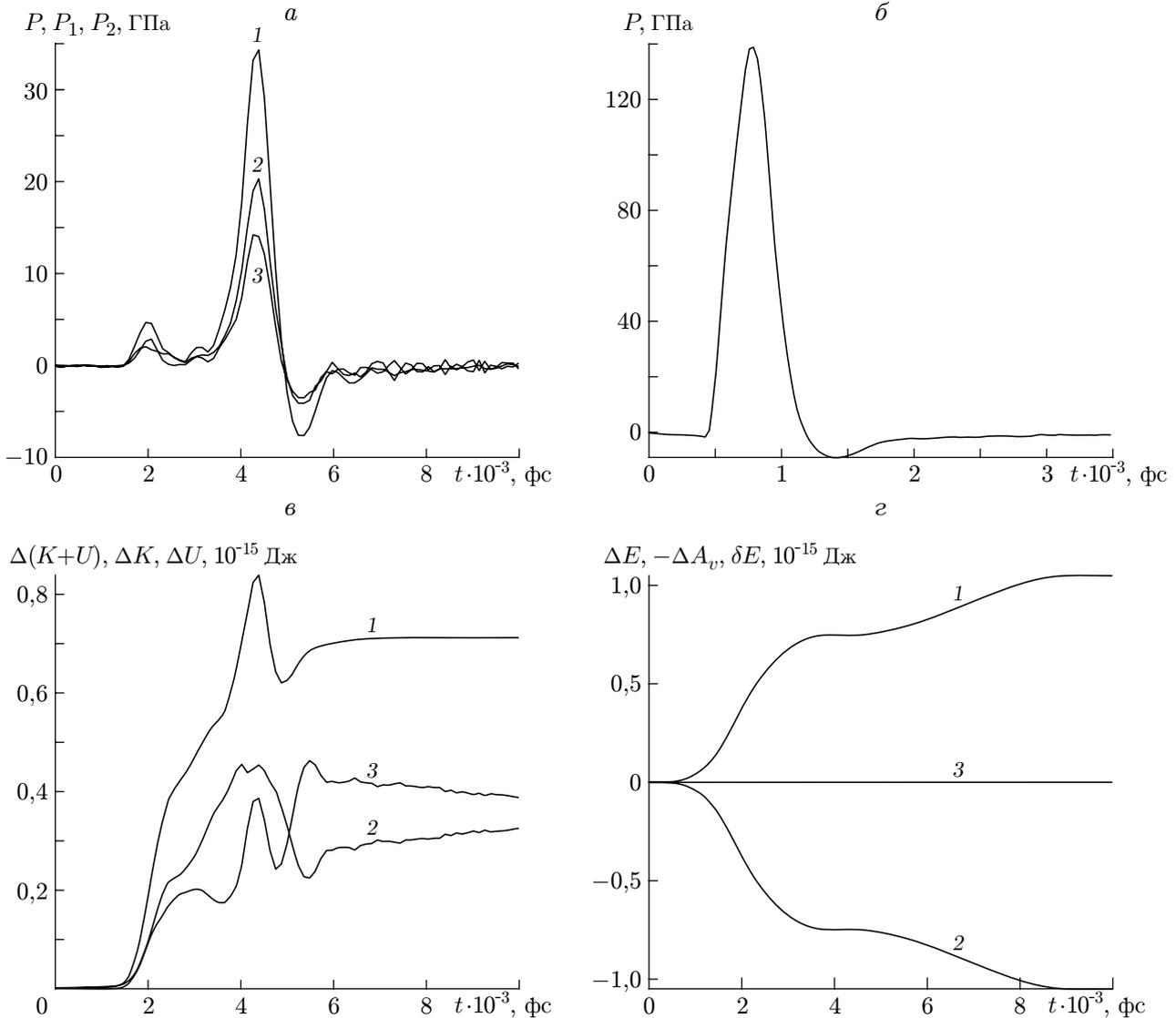


Рис. 6. Результаты расчета средних параметров при нагружении наноячейки Cu–Mo импульсом давления  $P_v^0 = 3,6$  ГПа,  $P_v^1 = 1,2$  ГПа:  
 а —  $P(t)$  (1),  $P_1(t)$  (2),  $P_2(t)$  (3); б —  $P(t)$  при нагружении импульсом давления наночастицы монокристалла Cu; в —  $\Delta(K(t) + U(t))$  (1),  $\Delta K(t) = K(t) - K(0)$  (2),  $\Delta U = U(t) - U(0)$  (3); г —  $\Delta E(t)$  (1),  $-\Delta A_v(t)$  (2),  $\delta E(t)$  (3)

Кроме того, со временем растут возмущения поверхности наноячейки (см. рис. 5, в). Для оценки влияния отрыва поршня на возникновение и рост пор проведены расчеты, в которых численные значения  $D_{\alpha,\beta}$  (константы в формулах для потенциала взаимодействия поршня с атомами наноячейки (3)) увеличивались в два раза. В этом случае зарождение и рост пор проходили также в наночастицах Cu. За время расчета поршень не отрывался от поверхности наноячейки, и она оставалась сферической. Заметим, что замена констант  $D_{\alpha,\beta}$  в формулах (3) слабо повлияла на зависимости средних параметров в наноячейке от времени. На рис. 6, а, где показана зависимость давления в наноячейке от времени, видно, что рост пор происходит при критическом растягивающем давлении  $P^* \approx -7,63$  ГПа. Аналогичный расчет компактирования наноячейки, состоящей из наночастиц Cu, показывает, что зарождение и рост пор происходят при  $P_{Cu}^* \approx -6,39$  ГПа, а в наноячейке из наночастиц Mo — при  $P_{Mo}^* \approx -10$  ГПа. Зарождение и рост пор в двухкомпонентной сме-

си материалов Cu–Mo происходят в более мягком медном материале. Однако критическое значение полного растягивающего давления в смеси Cu–Mo больше, чем в меди, и меньше, чем в молибдене:  $|P_{\text{Cu}}^*| < |P^*| < |P_{\text{Mo}}^*|$ . В результате аналогичного расчета при нагружении меньшим импульсом давления ( $P_v^0 = 2,6$  ГПа,  $P_v^1 = 0,6$  ГПа) получаем  $P_{\text{Cu}}^* \approx -6,86$  ГПа,  $P^* \approx -7,5$  ГПа,  $P_{\text{Mo}}^* \approx -10,6$  ГПа, незначительное увеличение  $P_{\text{Cu}}^*$  в этом случае может быть обусловлено меньшим нагревом компонента Cu при сжатии и компактировании наноячейки меди. При этом наблюдается та же закономерность: критическое значение полного растягивающего давления в смеси Cu–Mo по абсолютной величине больше, чем в меди, и меньше, чем в молибдене.

Различие  $P^*$  и  $P_{\text{Cu}}^*$  обусловлено упрочняющим влиянием компонента Mo. В смеси атомы меди взаимодействуют не только между собой, но и с атомами молибдена. Поскольку потенциальная яма для эффективного парного потенциала взаимодействия атомов Cu–Mo лежит ниже, чем для потенциала Cu–Cu (см. рис. 2), это приводит к увеличению прочности смеси Cu–Mo.

В работе [13] методом молекулярной динамики решена задача о высокоскоростном ( $\dot{\epsilon} = 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) всестороннем растяжении кубического монокристалла меди, предварительно нагретого до температуры  $T_0 = 300$  К. Рассмотрено два случая — идеальный монокристалл и монокристалл, содержащий в центре пору радиусом 1,9 нм. Показано, что в случае идеального монокристалла меди критическое значение давления, при котором происходят зарождение и рост пор,  $|P_{\text{Cu}}^{id}| \approx 10$  ГПа, а в случае кристалла с порой критическое значение давления, при котором происходит рост поры,  $|P_{\text{Cu}}^v| \approx 6$  ГПа. Видно, что значение  $|P_{\text{Cu}}^v|$  близко к критическим значениям давления, вычисленным в данной работе:  $|P_{\text{Cu}}^*| \approx 6,39 \div 6,86$  ГПа. Это обусловлено значительными деформациями в компоненте Cu при компактировании наноячейки Cu–Mo. При сжатии наноячейки происходит затекание пор, при котором кристаллическая структура компонента Cu нарушается и становится аморфной. Поэтому для зарождения пор в компоненте Cu при растяжении требуется меньшая упругая энергия, чем в идеальном монокристалле меди.

Для проверки данного предположения решена задача импульсного нагружения сферического монокристалла меди, предварительно нагретого до температуры  $T_0 = 300$  К. Физическая постановка задачи такая же, как на рис. 1, однако вместо восьми наночастиц Cu и Mo рассматривается нагружение одной наночастицы монокристалла Cu радиусом  $R_p = 2,7$  нм поршнем с радиусом  $r_v^0 = 3$  нм. К поршню прикладывался импульс давления с параметрами  $P_v^0 = 40$  ГПа,  $P_v^1 = 0,2$  ГПа,  $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^3$  фс,  $\tau_1 = 10^3$  фс,  $\tau_2 = 2 \cdot 10^3$  фс,  $\tau_3 = 0,2 \cdot 10^3$  фс. В этом случае средняя скорость деформации  $\dot{\epsilon} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитанная зависимость давления в наночастице Cu от времени показана на рис. 6,б. Зависимость радиуса поршня от времени аналогична зависимости, показанной линией 4 на рис. 4,а. Видно, что сначала происходит ускорение поршня, затем его торможение и отскок от поверхности наночастицы за счет взаимодействия с атомами Cu. В результате в наночастице Cu возникает ударная волна, которая распространяется к центру, отражается и выходит на поверхность наночастицы. В наночастице возникает область растягивающих напряжений, в которой зарождаются и растут поры, со временем сливающиеся в одну пору. На рис. 6,б видно, что в этом случае критическое значение давления, при котором в наночастице монокристалла меди происходит зарождение пор, равно  $|P_{\text{Cu}}^0| \approx 9,07$  ГПа. Небольшое отличие данного значения от соответствующего значения  $|P_{\text{Cu}}^{id}| \approx 10$  ГПа, полученного в работе [13], обусловлено, по-видимому, значительным нагревом ( $T \approx 2000$  К) наночастицы Cu при ее ударно-волновом нагружении.

Рассмотрим механизм перераспределения энергии в наноячейке в процессе ее компактирования поршнем. На рис. 6,в показаны зависимости изменения кинетической  $\Delta K$ , внутренней  $\Delta U$  и суммарной  $\Delta(K + U)$  энергий атомов Cu–Mo от времени. При сравне-

нии рис. 6,а и рис. 6,б видно, что в точке максимума давления все три кривые на рис. 6,б имеют соответствующие пики, причем на зависимости  $\Delta U(t)$  ширина пика в три раза меньше ширины пика на кривой  $\Delta K(t)$ . Это обусловлено тем, что перед пиком давления при  $t \approx 4,5 \cdot 10^3$  фс происходит интенсивное затекание пор, при котором внутренняя энергия атомов переходит в кинетическую энергию (см. рис. 6,в). После достижения пика давления происходит расширение наноячейки, которая производит работу над поршнем, в результате чего скорость поршня увеличивается (см. рис. 4,а), а энергия атомов в наноячейке уменьшается. В момент появления пор начинается упругая разгрузка, ведущая к увеличению внутренней энергии  $\Delta U$ . Кинетическая энергия продолжает уменьшаться до тех пор, пока не произойдет слияния пор, после чего она незначительно увеличивается за счет перехода внутренней энергии в кинетическую. На рис. 6,г показаны зависимости от времени обратной работы внешнего давления  $-\Delta A_v$ , изменения полной энергии системы  $\Delta E$  и численной невязки  $\delta E = \Delta E - \Delta A_v$ . Видно, что скорость приращения полной энергии имеет два максимума. Первый обусловлен сжатием наноячейки за счет затекания пор:  $\Delta E = -P\Delta V > 0$ ,  $P > 0$ ,  $\Delta V < 0$ , а второй — расширением наноячейки за счет роста пор:  $\Delta E = -P\Delta V > 0$ ,  $P < 0$ ,  $\Delta V > 0$ . Как отмечено выше, погрешность выполнения закона сохранения энергии в расчетах не превышает 0,5 %.

Для того чтобы определить влияние начальной температуры на процесс компактирования, проведены расчеты компактирования “холодной” наноячейки Cu–Mo. Перед компактированием температура атомов в “холодной” наноячейке равна  $T_0 = 0,1$  К. Полученные в расчетах качественные и количественные закономерности процесса компактирования в “холодной” и “нормальной” наноячейках существенно не различались. При компактировании “холодной” наноячейки за счет уменьшения поверхностной энергии [4, 5] температура атомов быстро увеличивается до  $T \approx T_0 = 300$  К, после чего процесс компактирования протекает так же, как в “нормальной” наноячейке.

Расчеты показали, что на процесс компактирования влияют размеры наноячейки. При одинаковых условиях нагружения уменьшение размеров наноячейки в два раза приводит к увеличению в два раза давления и температуры в наноячейке после компактирования. Наблюдаемый масштабный эффект обусловлен тем, что работа, совершаемая поршнем, пропорциональна площади наноячейки:  $\Delta A_v \approx P_v S \delta r_v$ , а значения температуры и давления обратно пропорциональны объему наноячейки:  $T \sim P \approx \Delta E/V$ . С учетом  $\Delta E = \Delta A_v$ ,  $S \approx l^2$ ,  $V \approx l^3$  можно показать, что после компактирования давление обратно пропорционально размеру наноячейки:  $P \approx P_v \delta r_v / l$ .

**Выводы.** Методом молекулярной динамики исследовано компактирование смеси нанопорошков Cu–Mo при нагружении импульсом давления. Показано, что компактирование происходит за счет медного компонента, заполняющего поры. Наночастицы Cu испытывают значительную деформацию и теряют свою форму, а наночастицы Mo деформируются слабо. Аналогичная закономерность наблюдалась в экспериментах при взрывном компактировании смеси микропорошков Cu–Mo [7]. На стадии затекания пор деформация в наночастицах Cu имеет прерывистый колебательный характер.

В случае интенсивной нагрузки при растяжении компакта Cu–Mo зарождение и рост пор происходят в компоненте Cu. Критическое напряжение, при котором происходит зарождение пор в компакте Cu–Mo, несколько выше, чем в компакте Cu, и меньше, чем в монокристалле Cu. Увеличение прочности компакта Cu–Mo по сравнению с прочностью компакта Cu обусловлено упрочнением компонента Cu за счет взаимодействия атомов меди с атомами молибдена. Уменьшение прочности компакта Cu–Mo по сравнению с прочностью монокристалла Cu обусловлено нарушением кристаллической структуры и образованием аморфной структуры компонента Cu при затекании пор в наноячейке Cu–Mo.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Shock waves in materials science** / Ed. by A. B. Sawaoka. Hong Kong; Barcelona; Budapest: Springer-Verlag, 1993.
2. **Прюммер Р.** Обработка порошковых материалов взрывом. М.: Мир, 1990.
3. **Иванов В. В., Котов Ю. А., Вихрев А. Н., Носкова Н. И.** Горячее динамическое компактирование наноразмерных порошков оксидов алюминия и титана // Докл. РАН. 1997. Т. 352, № 6. С. 759–761.
4. **Киселев С. П., Киселев В. П.** Компактирование нанопорошка меди в ударной волне // Физ. мезомеханика. 2006. Т. 9, № 6. С. 59–70.
5. **Киселев С. П.** Исследование процесса компактирования медного нанопорошка // ПМТФ. 2007. Т. 48, № 3. С. 133–141.
6. **Shvetsov G. A., Maly V. I., Anisimov A. G., et al.** High-current ARC erosion of explosively compacted Mo/Cu and W/Cu electrodes // IEEE Trans. Magnetics. 1997. V. 33, N 1. P. 410–412.
7. **Мали В. И., Тесленко Т. С.** Структура и свойства взрывных компактов медь — молибден // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 106–111.
8. **Allen M. P.** Computer simulation of liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. Oxford: Univ. Press, 1987.
9. **Cleri F., Rosato V.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 22.
10. **Karolewski M. A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // Radiat. Effects Defects Solids. 2001. V. 153. P. 229–235.
11. **Yan M., Vitek V., Chen S. P.** Many-body central force potentials and properties of grain boundaries in NiAl // Acta Mater. 1996. V. 44. P. 4351–4365.
12. **Болеста А. В.** Моделирование процессов на внутренних границах раздела в металлических наноструктурах: Дис. . . канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2002.
13. **Belak J.** On the nucleation and growth of voids at high strain-rates // J. Comput. Aided Mater. Design. 1998. V. 5. P. 193–206.

*Поступила в редакцию 30/VII 2007 г.*

---