

УДК 539.22

DOI: 10.15372/PMTF202315303

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ СОУДАРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ С ПРЕГРАДОЙ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

О. В. Белай, С. П. Киселев*, В. П. Киселев*

Институт автоматки и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

* Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mails: obel@iae.nsk.su, kiselev@itam.nsc.ru, kiselevvp@itam.nsc.ru

Представлены результаты расчета соударения наночастицы с преградой, выполненного с использованием метода молекулярной динамики. Сначала решена задача о соударении наночастицы с преградой в условиях холодного газодинамического напыления, а затем задача о растяжении наночастицы, которая в результате соударения прилипает к преграде. Показано, что в результате соударения между наночастицей и преградой возникает химическая связь. При соударении наночастицы титана с преградой из алюминия имеет место более прочная связь, чем в случае соударения наночастицы алюминия с преградой из титана. Это обусловлено тем, что наночастица титана проникает в преграду из алюминия на большую глубину.

Ключевые слова: наночастица, соударение, преграда, метод молекулярной динамики, окисная пленка, холодное газодинамическое напыление

Введение. В настоящее время широкое распространение получил метод холодного газодинамического напыления (ХГН), в котором ускоренные газом микрочастицы соударяются с преградой и создают прочное покрытие [1, 2]. Имеется большое число работ, посвященных исследованию механизма прилипания микрочастиц к преграде при их соударении [3–5]. Тем не менее механизм прилипания металлических микрочастиц к металлической преграде изучен недостаточно. В работах [3–6] приводятся результаты математического моделирования соударения микрочастицы с преградой, выполненного на основе упругопластической модели Прандтля — Рейса. Однако в этих работах пренебрегается влиянием теплообмена на процесс соударения. В [7] методом сглаженных частиц (smoothed particle hydrodynamics (SPH)) решена задача о соударении микрочастицы алюминия (Al) с преградой из титана (Ti) с учетом теплопроводности. Показано, что температура в микрочастице Al вблизи поверхности ее контакта с пластиной из Ti увеличивается на 200 °С. В этом случае на контактной границе не происходит плавления материала, поэтому возникновение адгезии не может быть объяснено взаимной диффузией атомов микрочастицы и преграды. Основным недостатком данного подхода, основанного на уравнениях упругопластической

Работа частично выполнена в рамках государственного задания Института теоретической и прикладной механики СО РАН.

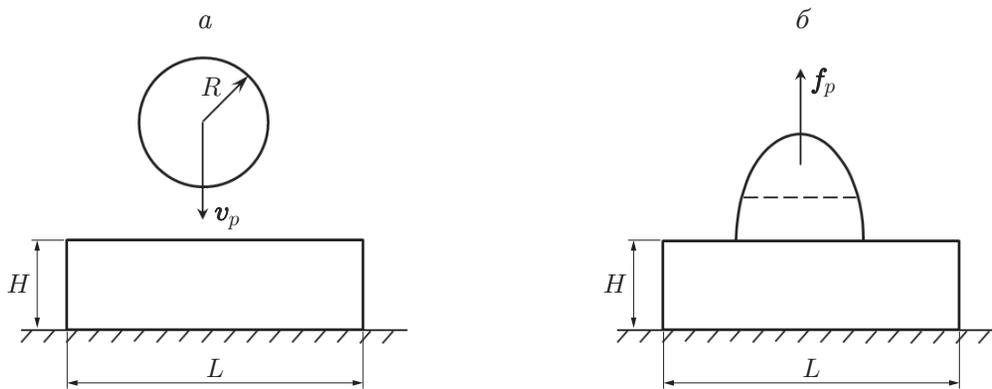


Рис. 1. Схемы соударения с преградой (а) и растяжения (б) наночастицы

модели Прандтля — Рейса, является невозможность расчета процесса прилипания частицы к преграде. Поскольку прилипание частицы происходит за счет взаимодействия атомов частицы и преграды, последовательный расчет этого процесса может быть выполнен методом молекулярной динамики (МД).

Существует большое количество работ, посвященных моделированию методом МД взаимодействия наночастиц и кластеров с поверхностью. В работах [8–11] методом МД моделируется соударение наночастиц с поверхностью в условиях ХГН. В [8, 9] методом МД исследовалось соударение медной и никелевой наночастиц с жесткой стенкой, которая моделировалась отрицательной ветвью потенциала Леннарда-Джонса. Показано, что плавление в наночастице происходит в пристенной области при скорости соударения более 1000 м/с. В работе [10] методом МД с использованием потенциала Леннарда-Джонса исследовалось соударение хрупкой наночастицы с преградой. Скорость удара варьировалась в диапазоне 300 ÷ 750 м/с. Из расчетов [10] следует, что прилипание хрупкой наночастицы к преграде происходит в случае, если диаметр наночастицы менее 260 нм. При соударении с поверхностью хрупких наночастиц большого размера происходит их хрупкое разрушение. В работе [11] методом МД изучалось соударение медной наночастицы с медной преградой с учетом влияния окисной пленки. Взаимодействие атомов окисной пленки моделировалось отрицательной ветвью потенциала Леннарда-Джонса. Показано, что наночастица прилипает к преграде при скорости соударения, превышающей 500 м/с, когда происходит разрушение окисной пленки. При скорости, большей 1500 м/с, наблюдаются разрушение наночастицы и образование кратера на поверхности преграды с эрозией ее материала. Заметим, что использование двухчастичного потенциала Леннарда-Джонса в работах [8–11] является грубым приближением и не позволяет определить характер связи между частицей и преградой.

В данной работе методом МД с использованием многочастичного потенциала [12] исследуется образование интерметаллидной химической связи при соударении наночастицы алюминия с преградой из титана и наночастицы титана с преградой из алюминия в условиях ХГН.

1. Постановка задачи о соударении наночастицы с преградой. Схема взаимодействия наночастицы с преградой представлена на рис. 1. Сначала решается задача о соударении наночастицы с преградой, лежащей на жестком основании (см. рис. 1, а). После окончания соударения наночастица и преграда охлаждаются до температуры, равной 30 °С. Затем к атомам, находящимся в верхней половине наночастицы, прикладывается сила f_p , направленная вверх и вызывающая отрыв наночастицы от преграды (см. рис. 1, б).

Для выполнения условий ХГН перед соударением наночастица нагревалась до температуры 230 °С. Скорость соударения наночастицы с преградой равна $v_p = 550$ м/с и направлена вниз перпендикулярно преграде (см. рис. 1,а).

Рассматривались два случая соударения наночастицы с преградой. В первом случае моделировалось соударение наночастицы алюминия с преградой из титана. Преграда представляла собой квадратную пластину с длиной стороны $L = 140$ Å и толщиной $H_s = 50$ Å. Жесткое основание под пластиной образовано двумя слоями атомов титана, скорость которых равна нулю. На расстоянии $h_p = 75$ Å от преграды задавалась наночастица алюминия диаметром $d_p = 100$ Å. Атомы алюминия размещались в узлах гранцентрированной кубической решетки с периодом $a = 4,05$ Å, число атомов в наночастице алюминия равно $N_{Al} = 31\,528$. Атомы титана размещались в узлах гексагональной плотноупакованной решетки с периодом $a = 2,951$ Å, число атомов титана в пластине равно $N_{Ti} = 53\,708$. Во втором случае моделировалось соударение наночастицы титана с преградой из алюминия. Преграда представляла собой квадратную пластину с длиной стороны $L = 200$ Å и толщиной $H_s = 80$ Å. Жесткое основание также было образовано двумя слоями покоящихся атомов титана. Наночастица титана диаметром $d_p = 100$ Å задавалась на таком же расстоянии $h_p = 75$ Å от преграды. Число атомов в наночастице титана равно $N_{Ti} = 29\,699$, число атомов в пластине из алюминия — $N_{Al} = 117\,612$.

Расчет траекторий атомов проводился с помощью пакета LAMMPS [13]. Решение задачи включало четыре этапа. На первом этапе ($0 < t < t_1$) проводился нагрев атомной системы Ti–Al до температуры $T = 500$ К. На втором этапе ($t_1 < t < t_2$) для атомов наночастицы задавалась скорость $v_p = 550$ м/с и проводился расчет процесса соударения наночастицы с преградой. На третьем этапе ($t_2 < t < t_3$) атомная система Ti–Al охлаждалась до температуры $T = 300$ К. На четвертом этапе ($t_3 < t < t_4$) осуществлялось растяжение наночастицы. Растягивающая сила прикладывалась к атомам, расположенным в верхней половине частицы, и увеличивалась со временем по линейному закону

$$f_p = f_0(t - t_3)/(t_4 - t_3). \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что при $t_3 < t < t_4$ растягивающая сила изменяется от нуля до максимального значения $f_0 = 0,04$ эВ/Å. В численных расчетах принимались значения $t_1 = 10$ пс, $t_2 = 30$ пс, $t_3 = 40$ пс, $t_4 = 50$ пс.

Движение атомов описывалось уравнениями Гамильтона [13]. Взаимодействие атомов Ti и Al моделировалось ЕАМ-потенциалом (embedded atom model (EAM)) [12]. В процессе расчета вычислялась температура группы атомов по формуле

$$T = \frac{2}{3} \frac{E_k}{kN}, \quad (2)$$

где $E_k = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i'^2$ — кинетическая энергия группы атомов; N — число атомов в группе;

$v_i' = v_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i$ — скорость теплового движения i -го атома; v_i — скорость движения

i -го атома; k — постоянная Больцмана. Компоненты среднего тензора напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$ в объеме V_c определяются по формуле

$$\sigma^{\alpha\beta} = -\frac{1}{V_c} \left(\sum_{i \in V_c} m_i v_i'^{\alpha} v_i'^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \in V_c} \sum_{j \neq i} f_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \right), \quad (3)$$

где $\alpha = 1, 2, 3$, $\beta = 1, 2, 3$; $x_{ij}^{\alpha} = x_i^{\alpha} - x_j^{\alpha}$, $f_{ij}^{\alpha} = -f_{ji}^{\alpha}$ — расстояние и сила взаимодействия i -го и j -го атомов.

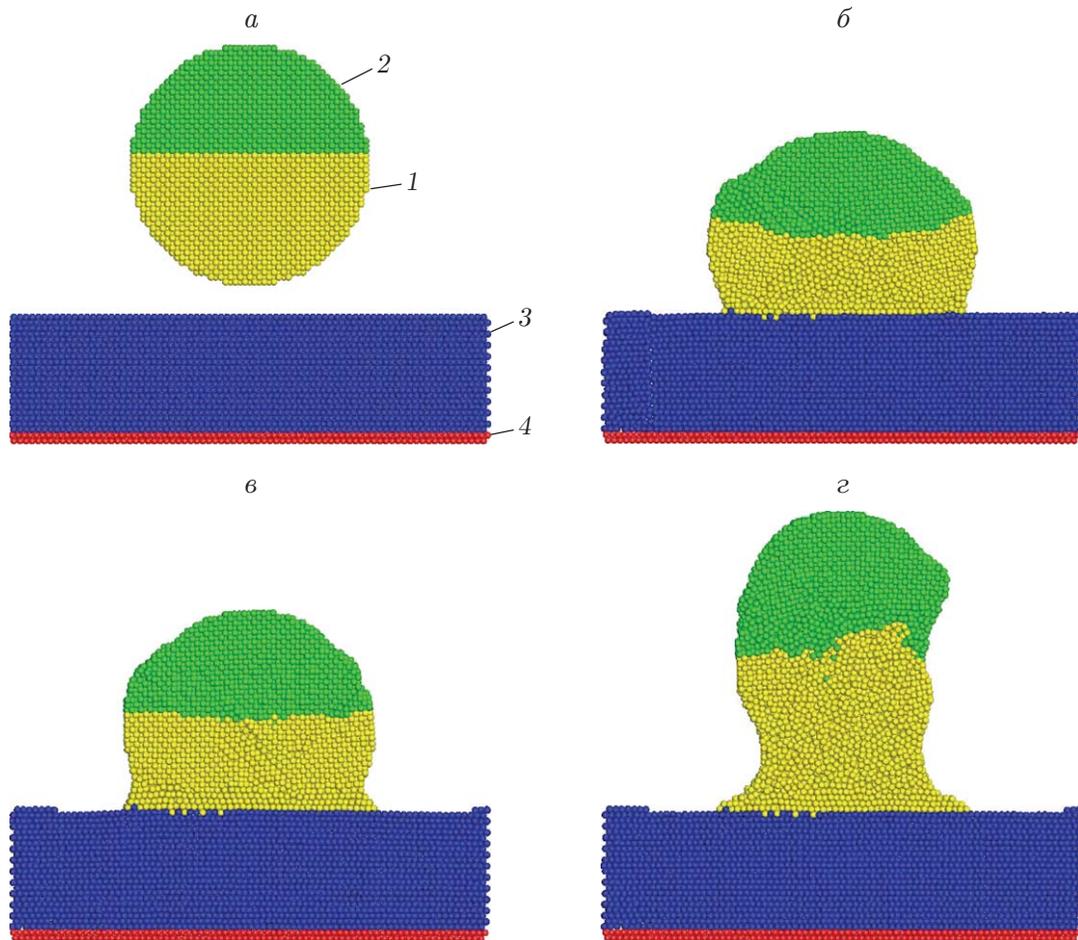


Рис. 2. Атомные конфигурации в наночастице Al и преграде из Ti в среднем сечении (y, z) в различные моменты времени:

$a - t = 0$, $б - t = 20$ пс, $в - t = 45$ пс, $z - t = 49$ пс; 1 — атомы алюминия в наночастице, 2 — атомы алюминия, к которым в интервале времени $t_3 < t < t_4$ была приложена растягивающая сила (1), 3 — атомы титана в преграде, 4 — два слоя покоящихся атомов титана, образующих жесткое основание

2. Обсуждение результатов расчетов. В результате расчета процесса соударения наночастицы алюминия с преградой из титана получены атомные конфигурации, сечения которых плоскостью (y, z) в различные моменты времени показаны на рис. 2.

На рис. 2, *a* представлены наночастица и преграда до момента удара. Видно, что наночастица представляет собой идеальный кристалл алюминия, а преграда — идеальный кристалл титана. В момент удара (см. рис. 2, *б*) в наночастице происходит значительная пластическая деформация, а преграда остается недеформированной. После охлаждения происходит растяжение наночастицы алюминия, в результате чего она разрушается с образованием шейки (см. рис. 2, *в, z*). Следовательно, на поверхности пластины возникла химическая связь между атомами титана и алюминия, прочность которой больше прочности алюминия.

На рис. 3 показано сечение атомного слоя на поверхности пластины после разрушения. Видно, что на поверхности, имеющей более сложную по сравнению с идеальным кристаллом титана поликристаллическую структуру, образовалось несколько кристаллитов из интерметаллида Ti–Al.

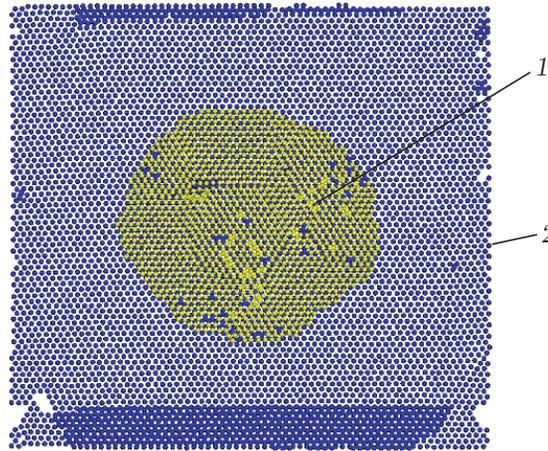


Рис. 3. Атомные конфигурации на границе области контакта наночастицы Al (1) и преграды из Ti (2) в сечении (x, y) в момент $t = 49$ пс

На рис. 4 показаны сечения плоскостью (y, z) атомных конфигураций, полученных в результате расчета процесса соударения наночастицы титана с преградой из алюминия, в различные моменты времени.

На рис. 4,а представлена атомная конфигурация в момент соударения $t = 20$ пс. Видно, что наночастица титана погрузилась в пластину из алюминия на большую глубину за счет пластической деформации алюминия. Наночастица титана практически не испытала пластической деформации и сохранила сферическую форму. На рис. 4,б показана атомная конфигурация в момент $t = 49$ пс, когда началось разрушение связи между наночастицей титана и пластиной из алюминия. Видно, что наночастица титана вытягивает из алюминиевой пластины шейку, в которой происходит пластическая деформация. В более поздние моменты времени $t = 53$ пс (см. рис. 4,в) и $t = 56$ пс (см. рис. 4,г) шейка из атомов алюминия вытягивается и ее поперечный размер уменьшается. Этот процесс заканчивается разрушением шейки и отрывом наночастицы от преграды.

На рис. 5,а приведена зависимость температуры от времени $T = T(t)$ в наночастицах алюминия и титана, рассчитанная для первого и второго случаев по формуле (2). Видно, что в процессе соударения температура в наночастицах увеличивается не более чем на $\Delta T = 100$ К, поэтому плавления в наночастицах не происходит. На рис. 5,б приведены зависимости напряжений в наночастицах алюминия и титана, рассчитанных по формуле (3), от времени $\sigma_{zz} = \sigma_{zz}(t)$. Штриховой линией показано напряжение в наночастице алюминия, возникающее при ее соударении с пластиной из титана, а сплошной — напряжение в наночастице титана при ее соударении с пластиной из алюминия. При соударении наночастиц с преградой в момент времени $t = 15$ пс возникает импульс сжатия. Максимальное напряжение сжатия в наночастице титана $\sigma_{zz}^{\text{Ti}} \approx -3$ ГПа больше напряжения в наночастице алюминия $\sigma_{zz}^{\text{Al}} \approx -1,5$ ГПа: $s = \sigma_{zz}^{\text{Ti}}/\sigma_{zz}^{\text{Al}} \approx 2$. Это различие обусловлено тем, что напряжение сжатия пропорционально плотности материала наночастицы: $\sigma_{zz} \approx \xi \rho v^2$. Отсюда следует грубая оценка для отношения напряжения в наночастице титана к напряжению в наночастице алюминия $s \approx \rho_{\text{Ti}}/\rho_{\text{Al}} = 1,68$.

При растяжении наночастицы в ней и преграде возникают растягивающие напряжения, которые приводят к разрушению и отрыву наночастицы от преграды. В первом случае при растяжении наночастицы алюминия максимальное напряжение $\sigma_{zz}^* = 3,2$ ГПа возникает в момент разрушения, а при формировании шейки и пластической деформации наночастицы резко уменьшается. Во втором случае при растяжении наночастицы

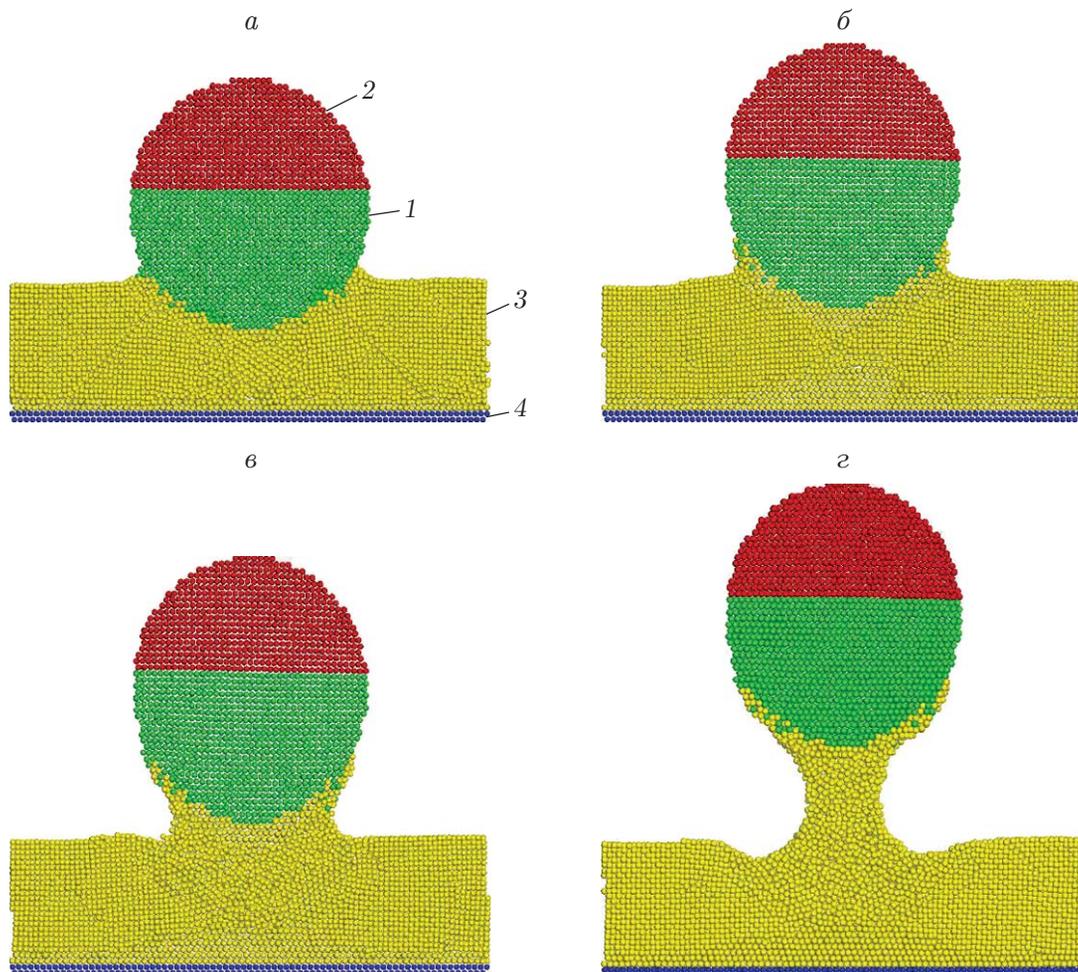


Рис. 4. Атомные конфигурации в наночастице Ti и преграде из Al в сечении (y, z) в различные моменты времени:

$a - t = 20$ пс, $б - t = 49$ пс, $в - t = 53$ пс, $г - t = 56$ пс; 1 — атомы титана в наночастице, 2 — атомы титана, к которым в интервале времени $t_3 < t < t_4$ была приложена растягивающая сила (1), 3 — атомы алюминия в преграде, 4 — атомы алюминия, образующие жесткое основание

титана разрушение начинается при значении напряжения в наночастице $\sigma_{zz}^* = 4,6$ ГПа, которое затем слабо меняется со временем. Различие характера изменения напряжения обусловлено различием прочностных характеристик наночастиц в рассматриваемых случаях. В первом случае наночастица алюминия не проникает в более прочную преграду из титана. На поверхности пластины между атомами титана и алюминия возникает интерметаллидная химическая связь, которая оказывается более прочной, чем связь между атомами алюминия. Поэтому при растяжении наночастицы алюминия пластическая деформация происходит в самой наночастице, которая меняет форму и разрушается. Во втором случае при соударении наночастицы титана происходит ее заглубление в преграду из алюминия. Между атомами титана и алюминия также образуется прочная химическая связь. Поскольку прочность титана больше прочности алюминия, при растяжении наночастицы титана пластическая деформация в ней отсутствует. Пластическая деформация происходит в пластине из алюминия, из которой наночастица титана вытягивает шейку, состоящую из атомов алюминия. Этот процесс требует большего напряжения, чем

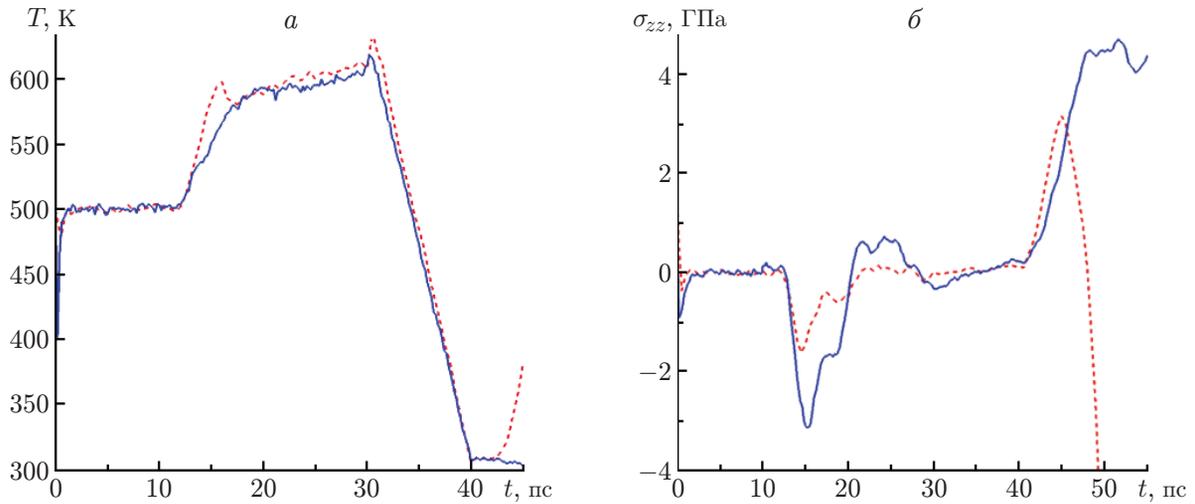


Рис. 5. Расчетные зависимости температуры (а) и напряжения (б) в наночастицах Ti (сплошные линии) и Al (штриховые линии)

пластическая деформация наночастицы алюминия в первом случае, поэтому связь между наночастицей и преградой во втором случае оказывается более прочной. Аналогичный эффект, по-видимому, будет наблюдаться при соударении микрочастицы титана с преградой из алюминия.

ЗАМЕЧАНИЕ. В пакете LAMMPS при вычислении напряжений в i -м атоме используется формула

$$\sigma^{\alpha\beta} = -\left(mv^\alpha v^\beta + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_1^\alpha f_1^\beta + r_2^\alpha f_2^\beta)\right), \quad (4)$$

где v^α, v^β — α - и β -компоненты скорости i -го атома; r_1^α, r_2^α — координаты i -го и j -го атомов; f_1^β, f_2^β — сила взаимодействия i -го и j -го атомов; N_b — число соседних j -х атомов, взаимодействующих с i -м атомом. Вводя обозначения $\sigma_i^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta}, m_i = m, v_i^\alpha = v^\alpha, x_i^\alpha = r_1^\alpha, x_j^\alpha = r_2^\alpha, f_{ij}^\beta = f_1^\beta, f_{ji}^\beta = f_2^\beta, x_{ij}^\alpha = x_i^\alpha - x_j^\alpha$, с учетом $f_{ji}^\beta = -f_{ij}^\beta$ запишем формулу (4) в виде

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = -\left(m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N_b} f_{ij}^\beta x_{ij}^\alpha\right).$$

Проводя суммирование по группе атомов, получаем среднее напряжение в ней

$$\sigma^{\alpha\beta} = -\frac{1}{V_c} \left(\sum_{i \in V_c} m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i \in V_c} \sum_{j \neq i} f_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta \right). \quad (5)$$

Формула (5), используемая в пакете LAMMPS, отличается от формулы (3), которая используется в данной работе. Как отмечено выше, при расчете среднего напряжения в формуле (3) используется скорость теплового движения атомов v'_i , а в формуле (5) — полная скорость атомов v_i , которая помимо тепловой включает скорость движения группы атомов как целого.

На рис. 6 показана зависимость напряжения от времени $\sigma_{zz} = \sigma_{zz}(t)$ в наночастице алюминия при ее соударении с преградой из титана, вычисленная по формулам (3) (сплошная линия) и (5) (штриховая линия). Видно, что при расчете по формуле (5) напряжение в наночастице алюминия возникает в момент времени, когда ей сообщена скорость $v_p = 550$ м/с. Однако в этот момент времени наночастица находилась на большом

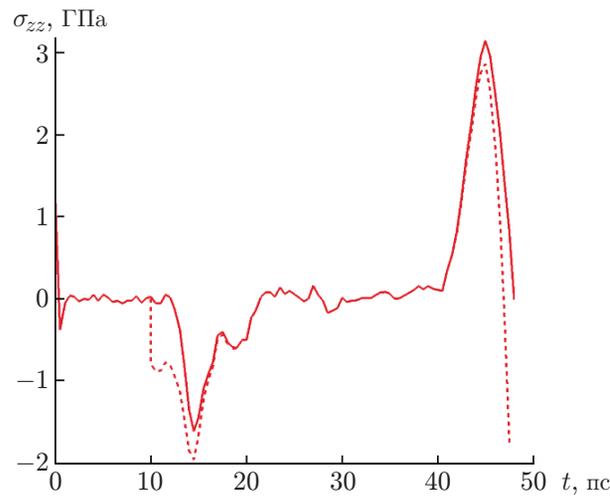


Рис. 6. Зависимость напряжения в наночастице Al, рассчитанного по формуле (3) (сплошная линия) и формуле (5) (штриховая линия), от времени

расстоянии от преграды и не взаимодействовала с ней, поэтому данное напряжение является нефизичным. Кроме того, на начальном этапе соударения наночастицы с преградой наблюдается значительное различие напряжений. Заметим, что формула (4) использовалась, например, в работе [14] при расчете в пакете LAMMPS напряжения в наночастице меди, возникающего при ее соударении с медной преградой. Как показано выше, непосредственное использование формул (4), (5) в задачах о соударении наночастицы с преградой приводит к погрешности при определении напряжения в наночастице, поэтому данные формулы нуждаются в корректировке.

Заключение. В работе представлены результаты расчета процесса соударения наночастицы с преградой методом молекулярной динамики. Сначала решена задача о соударении наночастицы с преградой в условиях ХГН, а затем задача о растяжении наночастицы, которая в результате соударения прилипает к преграде. Рассмотрены два случая соударения наночастицы с преградой. В первом случае моделировалось соударение наночастицы алюминия с преградой из титана, во втором случае — соударение наночастицы титана с преградой из алюминия. Показано, что в обоих случаях на поверхности пластины в результате соударения возникает химическая связь между атомами титана и алюминия. Решение задачи о растяжении наночастицы показало, что в обоих случаях разрушение происходит в алюминии. Однако при соударении наночастицы титана с преградой из алюминия напряжение разрушения больше, чем в случае, когда наночастица алюминия соударяется с преградой из титана. Это обусловлено тем, что в первом случае наночастица алюминия при соударении не проникает в преграду из титана. При растяжении наночастицы алюминия пластическая деформация происходит в самой наночастице и приводит к образованию в ней шейки. Во втором случае наночастица титана при соударении проникает в преграду из алюминия на большую глубину. При растяжении наночастица титана не деформируется и вытягивает шейку из алюминиевой преграды. Этот процесс требует больших напряжений, поэтому во втором случае связь между наночастицей и преградой оказывается более прочной. Показано, что при непосредственном использовании формулы для напряжения, приведенной в пакете LAMMPS, при определении напряжения в наночастице возникает погрешность. Для проведения корректного расчета в формуле, используемой в пакете LAMMPS, нужно заменить полную скорость атомов на скорость их теплового движения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алхимов А. П.** Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика / А. П. Алхимов, С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин. М.: Физматлит, 2010.
2. **Papyrin A.** Cold spray technology / A. Papyrin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkhimov, V. Fomin. Amsterdam: Elsevier, 2007.
3. **Assadi H., Gartner F., Stoltenhoff T., Kreye H.** Bonding mechanism in cold gas spraying // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4379–4394.
4. **Schmidt T., Gartner F., Assadi H., Kreye H.** Development of a generalized parameter window for cold spray deposition // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 729–742.
5. **Grujicic M., Saylor J. R., Beasley D. E., et al.** Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and substrate in the cold-gas dynamic-spray process // Appl. Surface Sci. 2003. V. 219. P. 211–227.
6. **Manap A., Nooririnah O., Misran H., et al.** Experimental and SPH study of cold spray impact between similar and dissimilar metals // Surface Engng. 2014. V. 30, N 5. P. 335–341.
7. **Киселев С. П., Киселев В. П., Ворожцов Е. В.** Численное моделирование методом сглаженных частиц процесса соударения частицы алюминия с преградой из титана // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 6. С. 150–165.
8. **Болеста А. В., Головнев И. Ф., Фомин В. М.** Исследование процесса столкновения сферического кластера меди с жесткой стенкой методом молекулярной динамики // Физ. мезомеханика. 2000. Т. 3, № 5. С. 39–46.
9. **Болеста А. В., Головнев И. Ф., Фомин В. М.** Плавление на контакте при соударении кластера никеля с жесткой стенкой // Физ. мезомеханика. 2001. Т. 4, № 1. С. 5–10.
10. **Daneshian B., Assadi H.** Impact behavior of intrinsically brittle nanoparticles: a molecular dynamics perspective // J. Thermal Spray Technol. 2014. V. 23, N 3. P. 541–550.
11. **Киселев С. П., Киселев В. П.** Численное моделирование методом молекулярной динамики соударения наночастицы с преградой с учетом влияния окисной пленки // Физ. мезомеханика. 2015. Т. 18, № 6. С. 50–56.
12. **Zope R. R., Mishin Y.** Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al systems // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. 024102.
13. **Plimpton S. J.** Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117, N 1. P. 1–19.
14. **Rahmati S., Zúñiga A., Jodoin B., Veiga R. G. A.** Deformation of copper particles upon impact: A molecular dynamics study of cold spray // Comput. Materials Sci. 2020. V. 171. 109218.

*Поступила в редакцию 17/V 2023 г.,
после доработки — 17/V 2023 г.
Принята к публикации 29/V 2023 г.*