

Атомистическая динамика аморфного пористого нитинола

Г. А. Никифоров^{1,*}, Б. Н. Галимзянов^{1,2,†}, А. В. Мокшин^{1,2,‡}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Институт физики, кафедра вычислительной физики
Россия, 420000, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

²Удмуртский федеральный научный центр Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 426067, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34

(Статья поступила 18.06.2019; Подписана в печать 12.12.2019)

Благодаря уникальному сочетанию физико-механических характеристик никелид титана (нитинол) представляет большой прикладной интерес в различных отраслях промышленности. В настоящей работе рассматривается возможность получения нитинола с мезопористой структурой быстрым охлаждением расплавленного образца до комнатной температуры. На основе данных моделирования атомарной динамики показано, что быстрое охлаждение расплава нитинола приводит к образованию пористой структуры. Обнаружено, что внутренняя стенка пор формируется преимущественно атомами титана, которые обеспечивают биосовместимость нитинола. Установлено, что пористость нитинола слабо зависит от скорости охлаждения, в то время как пористость линейно возрастает с уменьшением плотности расплава.

PACS: 61.43.Fs, 61.43.Gt, 61.20.Ja, 61.82.Bg УДК: 539.5

Ключевые слова: пористый нитинол, мезопоры, охлаждение, аморфный сплав, моделирование атомарной динамики.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сплав титана и никеля (TiNi) благодаря своим уникальным физико-химическим и функциональным свойствам, в том числе, биологической инертности и эффекту памяти формы, находит широкое применение в медицине (создание искусственных костных тканей, протезирование), в автомобилестроении и в аэрокосмической отрасли (защитные термо- и ударостойкие покрытия, датчики) [1–5]. Здесь отдельное внимание уделяется нитинолу с пористой структурой, к свойствам которого также относятся более высокие звукоизоляция и теплоизоляция [6, 7]. Примечательно, что пористые модификации нитинола, механические свойства которого приближены к свойствам костной ткани, успешно применяются в качестве материала для изготовления имплантатов [8, 9].

При производстве пористых материалов, в том числе пористого нитинола, широко применяется метод спекания гранулированной или порошкообразной смеси, например, посредством лазерного плавления [10–12]. Очевидно, что структура и физико-механические свойства получаемого пористого образца будут определяться протоколом, в соответствии с которым этот образец готовился: от способа плавления и охлаждения. Так, образцы могут подвергаться воздействию чрезмерно высоких температур и быстрому охлаждению, что, в свою очередь, может привести к внутреннему напряжению и образованию в системе микропор (линейные размеры пор менее 2 нм) и мезопор (линейные размеры

пор от 2 нм до 50 нм). Так, например, при определенных термодинамических условиях пористая структура образуется в охлажденных металлических сплавах на основе алюминия [13, 14]. В случае нитинола, влияние условий нагрева и охлаждения на формирование пористой структуры до сих пор остается малоизученным. В настоящей работе представлены результаты моделирования атомарной динамики пористого аморфного нитинола.

1. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

В работе рассматривается сплав титана и никеля в пропорциях 50% и 50%. Ячейка моделирования содержит $N = 108\,000$ атомов, которые располагаются внутри кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями во всех направлениях. Взаимодействие атомов задается в рамках модифицированной модели погружённого атома (MEAM) [15] с потенциалом следующего вида

$$U(r) = \sum_i \left[F_i(f_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} S_{ij} \cdot \psi(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

где F_i — энергия, необходимая для перемещения i -го атома в электронное облако с плотностью f_i , S_{ij} и $\psi(r_{ij})$ — экранирующая функция и функция парного взаимодействия, r_{ij} — расстояние между атомами i и j . Этот потенциал достаточно корректно воспроизводит структурные свойства нитинола в широком температурном диапазоне. Моделирование осуществляется в изобарно-изотермическом ансамбле, где температура и давление контролируются термостатом и баростатом

*E-mail: nikiforov121998@mail.ru

†E-mail: bulatgnmail@gmail.com

‡E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

Нозе–Гувера [16]. Термостат Нозе–Гувера реализуется через введение искусственных координат и скоростей атомов. В результате происходит обмен энергией между системой и тепловым резервуаром. Отклонение от заданной температуры корректируется через параметр

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{Q_T} \left(\sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} - 3Nk_B T \right). \quad (2)$$

Здесь параметр Q_T определяет интенсивность взаимодействия термостата с системой, v_i — скорость движения i -го атома с массой m_i , k_B — постоянная Больцмана. Оптимальное значение этого параметра для трехмерной системы определяется через соотношение

$$Q_T \simeq 3Nk_B T \tau^2, \quad (3)$$

где τ — время структурной релаксации.

При использовании баростата Нозе–Гувера в уравнения движения вводится дополнительный множитель ξ , для которого справедливо выражение

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V(t)}{Q_p} [p(t) - p], \quad (4)$$

где $V(t)$ и $p(t)$ — мгновенные значения объема и внутреннего давления системы, Q_p — параметр, определяющий интенсивность взаимодействия баростата с системой. При использовании баростата объем системы корректируется следующим образом:

$$\Delta V = 3\xi V \Delta t. \quad (5)$$

Здесь $\Delta t = 4$ фс — временной шаг интегрирования уравнений движения в моделировании атомарной динамики.

Оценка пористости получаемых образцов осуществляется с помощью известного соотношения [17]

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \times 100\%. \quad (6)$$

Здесь ρ — плотность аморфного пористого нитинола, $\rho_0 \simeq 6.24$ г/см³ — плотность кристаллического нитинола без пор при температуре $T = 300$ К. Параметр ϕ принимает значения в диапазоне от 0 до 100%, где значению $\phi = 0$ соответствует образец, не содержащий пор.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы кристаллического нитинола были нагреты от $T = 300$ К до $T = 8800$ К при давлении 1 атм и приведены в состояние термодинамического равновесия. При данном давлении температура плавления системы составляет $T_m \simeq 1600$ К. На рис. 1 приводится зависимость плотности нитинола ρ от температуры T , рассчитанная нами на основе данных моделирования. Из этого рисунка видно, что вблизи температуры

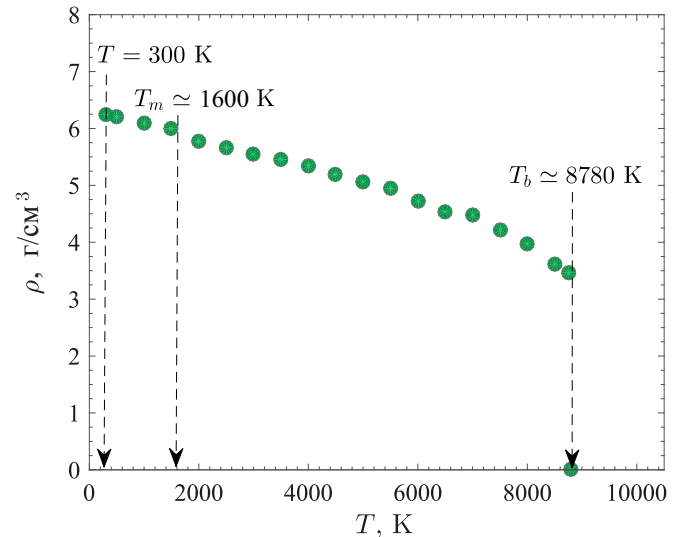


Рис. 1: Зависимость плотности нитинола ρ от температуры T , рассчитанная при давлении 1 атм

$T_b = 8780$ К происходит резкое уменьшение плотности образца, обусловленное переходом нитинола в газообразную фазу.

Далее нами выполнено охлаждение расплавленных образцов нитинола, нагретых до температур 2750 К, 4750 К, 5750 К, 6750 К, 7750 К и 8750 К, до комнатной температуры $T = 300$ К, что соответствует глубокому уровню переохлаждения со значением $(T_m - T)/T_m \simeq 0.81$. Охлаждение осуществлялось со скоростями $5 \cdot 10^{13}$ К/с, 10^{14} К/с и $5 \cdot 10^{14}$ К/с. Отметим, что скорости охлаждения порядка 10^{14} К/с в настоящее время является экспериментально осуществимыми [18]. При таких скоростях охлаждения расплав нитинола формирует аморфную фазу [19–21]. При таком быстром охлаждении тепловое сжатие системы оказывается незначительным. Поэтому, плотность охлажденных образцов, которую в настоящей работе мы будем обозначать через ρ_c , меньше плотности кристаллического нитинола ρ_0 ($\rho_0 > \rho_c > \rho$).

На рис. 2 показаны мгновенные снимки нитинола с пористой структурой при температуре $T = 300$ К, полученные при различных скоростях охлаждения расплава. В качестве примера показаны образцы, полученные охлаждением расплава с плотностями $\rho = 5.61$ г/см³ (при $T = 2750$ К), $\rho = 4.51$ г/см³ (при $T = 6750$ К) и $\rho = 3.46$ г/см³ (при $T = 8750$ К). Механизм формирования пор заключается в том, что система при достаточно больших скоростях охлаждения не успевает образовать плотную структуру вследствие медленного и неравномерного теплового сжатия. Это приводит к гомогенному зарождению и росту пор в процессе охлаждения расплава. Вследствие чрезмерно высокой вязкости при температуре $T = 300$ К образовавшиеся поры находятся в замороженном состоянии на протяжении длительного периода времени.

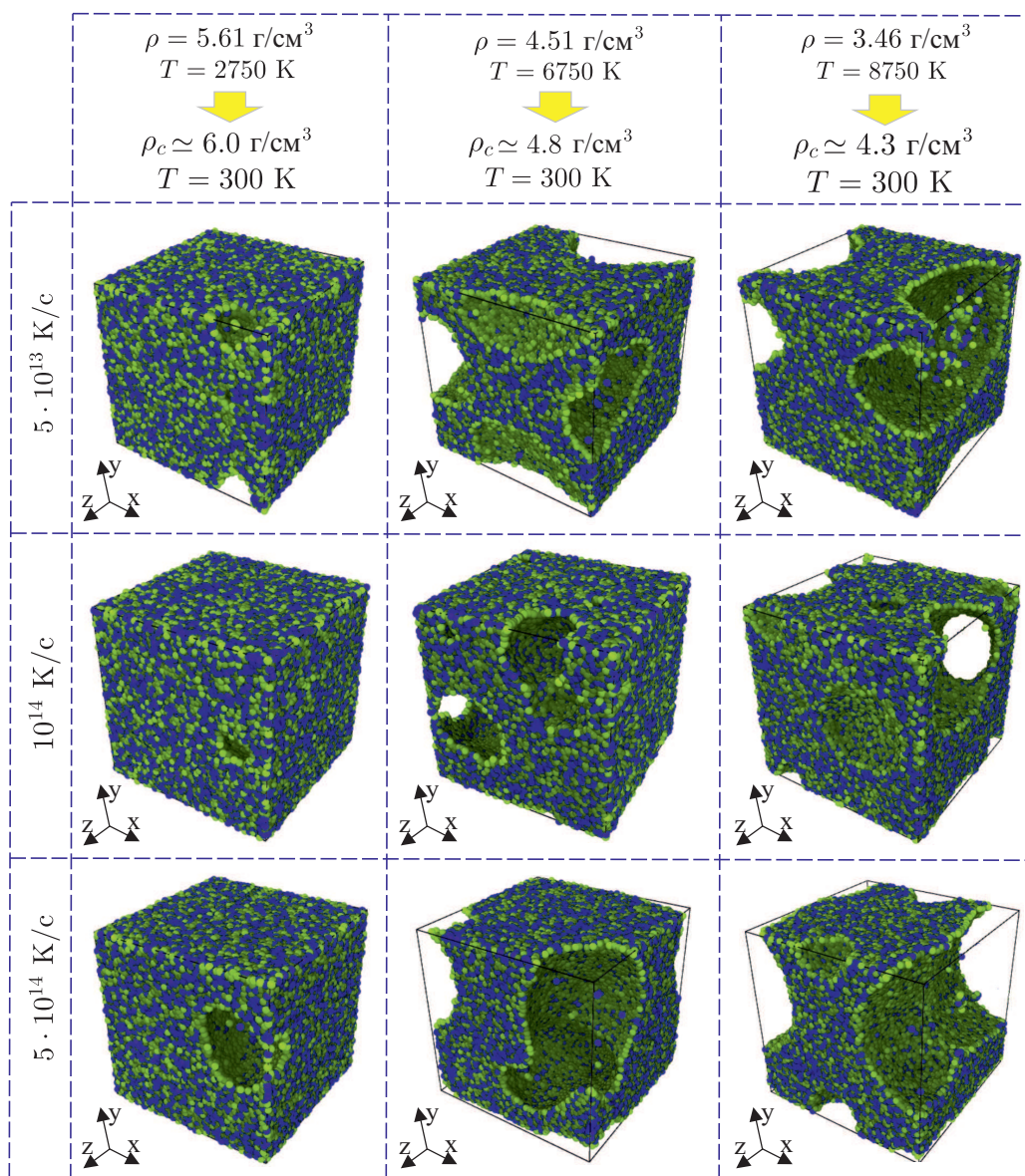


Рис. 2: Мгновенные снимки конфигурации нитинола с мезопористой структурой при температуре $T = 300$ К, полученные при различных скоростях охлаждения расплава с различными термодинамическими (ρ, T) -состояниями. Синие шары обозначают атомы никеля, в то время как зеленые шары — атомы титана

Из рис. 2 видно, что линейные размеры и характер распределения пор в большей степени зависят от (ρ, T) -состояния исходного расплава, нежели от скорости охлаждения. При охлаждении расплавленных образцов с плотностью $\rho < 5.0$ г/см³ линейный размер пор составляет несколько десятка нанометров, в то время как охлаждение более плотных расплавов приводит к формированию изолированных друг от друга пор с линейными размерами всего до 5 нм. Поэтому в менее плотных образцах поры срастаются образуя пустотные тоннели, пронизывающие всю систему. Примечательно, что внутреннюю стенку пор во всех рассмотренных случаях образуют преимущественно атомы титана (см. рисунок ??). Найденный результат может

иметь важное практическое значение для медицины, так как именно атомы титана обеспечивают биологическую инертность нитинола [22, 23].

На рис. 3 приводится зависимость пористости нитинола ϕ от плотности исходного расплава ρ , которая рассчитана для систем, полученных при различных скоростях охлаждения. Значение параметра ϕ оценивается через выражение 6. Из рисунка ?? видно, что ρ -зависимость параметра ϕ является линейной, и этот результат слабо зависит от скорости охлаждения. В случае охлаждения образцов, нагретых до температур вблизи точки кипения, пористость составляет $\phi \approx 31 \pm 3\%$. Это значение сопоставимо с пористостью нитинола, получаемого методами лазерного спекания

порошковой смеси TiNi [11, 24].

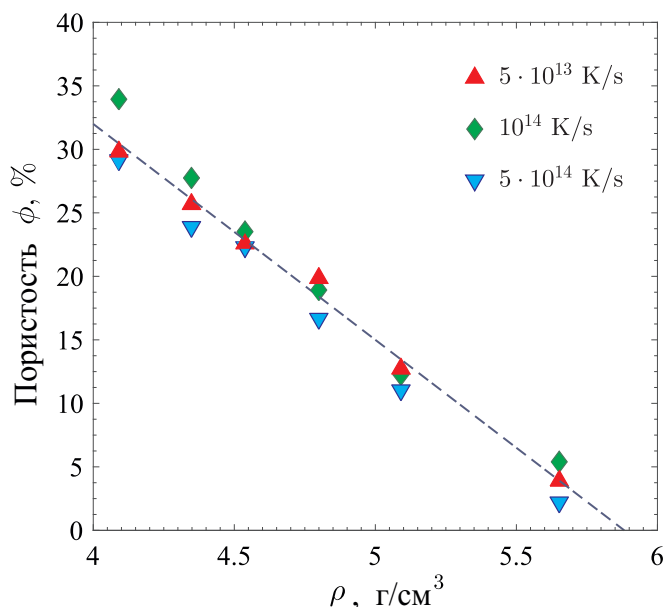


Рис. 3: Зависимость коэффициента пористости нитинола ϕ от плотности расплава ρ , рассчитанная при различных скоростях охлаждения этого расплава. Пунктирная прямая отображает линейную зависимость $\phi = (1 - A\rho) \times 100\%$, где параметр $A \approx 0.17$ зависит от физических свойств системы

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе данных моделирования атомарной динамики мы показали возможность получения аморфного нитинола с мезопористой структурой быстрым охлаждением расплава. Полученные результаты указывают на то, что термодинамическое состояние расплава оказывает большее влияние на пористость нитинола по сравнению с скоростью охлаждения. При этом обнаружено, что зависимость между плотностью расплава и пористостью нитинола является линейной. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов получения материалов с заданной пористостью.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета и РФФИ (гранты 18-32-00021 и 18-02-00407). Крупномасштабные атомарно-динамические расчеты выполнены на вычислительных кластерах Казанского (Приволжского) федерального университета.

- [1] Dukhan N. // Metal Foams: Fundamentals and Applications, DEStech Publications, Inc, 2013.
- [2] Wen C. // Metallic Foam Bone: Processing, Modification and Characterization and Properties, Woodhead Publishing, 2016.
- [3] Shabalovskaya S.A. // Bio-Medical Materials and Engineering. 2002. **12**. P. 69.
- [4] Hartl D.J., Lagoudas D.C. // Aerospace applications of shape memory alloys. SAGE journal. 2007. **221**. P. 535.
- [5] Liu P.S., Chen G.F. // Porous Materials Processing and Applications. 1st ed. Elsevier Ltd., Oxford, UK, 2014.
- [6] Itin V.I., Gyunter E., Shabalovskaya S.A., Sachdeva R.L.C. // Materials Characterization. 1994. **32**. P. 179.
- [7] Taheri Andani M., Saedi S., Turabi A.S., Karamooz M.R., Haberland C., Karaca H.E., Elahinia M. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2017. **68**. P. 224.
- [8] Kapoor D. // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. **61**. P. 66.
- [9] Elahinia M.H., Hashemi M., Tabesh M., Bhaduri S.B. // Progress in Materials Science. 2012. **57**. P. 911.
- [10] Gokuldoss P.K., Kolla S., Eckert J. // Materials. 2017. **10**. P. 672.
- [11] Chekotu J.C., Groarke R., O'Toole K., Brabazon D. // Materials. 2019. **12**. P. 809.
- [12] Jeon T.J., Hwang T.W., Yun H.J., VanTyne C.J. and Moon Y.H. // Appl. Sci. 2018. **8**. P. 2573.
- [13] Nagami H. // Science and Technology of Advanced Materials. 2001. **2**. P. 49.
- [14] Rodríguez-Parra J.M., Moreno R., Nieto M.I. // J. Serb. Chem. Soc. 2012. **77**. P. 1775.
- [15] Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. // Phys. Rev. B. 2015. **92**. P. 134107.
- [16] Braga C., Travis K.P. // J. Chem. Phys. 2005. **123**. P. 134101.
- [17] Dullien F.A.L. // Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure, Academic Press, 1992.
- [18] Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S.X. // Nature. 2014. **512**. P. 177.
- [19] Mokshin A.V. and Galimzyanov B.N. // J. Chem. Phys. 2015. **142**. P. 104502.
- [20] Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. **19**. P. 11340.
- [21] Galimzyanov B.N., Yarullin D.T., Mokshin A.V. // Acta Materialia. 2019. **169**. P. 184.
- [22] Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X., Li Y. // Materials. 2014. **7**. P. 1709.
- [23] Prasad K., Bazaka O., Chua M., Rochford M., Fedrick L., Spoor J., Symes R., Tieppo M., Collins C., Cao A., Markwell D., Ostrikov K., Bazaka K. // Materials. 2017. **10**. P. 884.
- [24] Shishkovsky I.V., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. **19**. P. 157.

Atomistic dynamics of amorphous porous nitinol**G. A. Nikiforov^{1,a}, B. N. Galimzyanov^{1,2,b}, A. V. Mokshin^{1,2,c}**¹*Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia*²*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 426067 Izhevsk, Russia**E-mail: ^anikiforov121998@mail.ru, ^bbulatgnmail@gmail.com, ^canatolii.mokshin@mail.ru*

Due to the unique combination of physico-mechanical characteristics, titanium nickelide (nitinol) is of great applied interest in various industries. In the present work, the possibility of obtaining of nitinol with a mesoporous structure by rapidly cooling of molten sample to room temperature is considered. Based on the atomistic dynamics simulations data, it was shown that the rapid cooling of the nitinol melt leads to the formation of a porous structure. It has been found that the inner wall of pores is formed predominantly by titanium atoms, which ensure the biocompatibility of nitinol. It is established that the nitinol porosity depends weakly on the cooling rate, whereas the porosity increases linearly with decreasing melt density.

PACS: 61.43.Fs, 61.43.Gt, 61.20.Ja, 61.82.Bg

Keywords: porous nitinol, mesoporous, cooling, amorphous alloy, atomistic dynamics simulation.*Received 18 June 2019.***Сведения об авторах**

1. Никифоров Георгий Андреевич — студент, Институт физики Казанского федерального университета; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: nikiforov121998@mail.ru.
2. Галимзянов Булат Наилевич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры вычислительной физики, Институт физики Казанского федерального университета; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: bulatgnmail@gmail.com.
3. Мокшин Анатолий Васильевич — докт. физ.-мат. наук, зав. кафедрой вычислительной физики, Институт физики Казанского федерального университета; тел.: (843) 233-77-37, e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru.